

Abschlussbericht zum FuE-Projekt
Prozessentwicklung zur Lithiumrückgewinnung aus Li-Ionen-
Batterien für die Rohstoffsicherung von Morgen (ProLiMo)
- Phase 1 -

Aktenzeichen: 35845/02
Laufzeit: 01.11.2021 – 30.04.2023

Fördermittelgeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Bewilligungsempfänger: K-UTEC AG Salt Technologies
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen

Sondershausen, den 31. Juli 2023

Dr. Christoph Ney
Projektbearbeiter K-UTEC

Jeraldiny Becker
Projektbearbeiter IME

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	7
2	Einleitung	8
3	Hauptteil	11
3.1	Lithium-Laugung.....	11
3.1.1	Generelles.....	11
3.1.2	Analyse der verwendeten Schwarzsasse	11
3.1.3	Bestimmung der Auslaugungseffizienz	13
3.1.4	Auslaugversuche von unbehandelten Proben.....	14
3.1.5	Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Gips und Calciumcarbonat - Vorversuche.....	18
3.1.5.1	Einfluss der thermischen Vorbehandlung.....	18
3.1.5.2	Einfluss der Auslaugungsparameter	22
3.1.6	Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Gips und Calciumcarbonat - Optimierung	25
3.1.6.1	Materialien.....	26
3.1.6.2	Methodik.....	26
3.1.6.3	Design of Experiments.....	27
3.1.6.4	Experimenteller Ablauf.....	29
3.1.6.5	Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage	29
3.1.6.6	Zersetzung von CaCO ₃ , CaSO ₄ , MnO, Li ₂ CO ₃ und LiF	32
3.1.7	Statistische Analyse - Effekte und Wechselwirkungen	33
3.1.8	Selektivität gegenüber anderen Elementen	36
3.1.8.1	Vergleich des Einflusses von CaSO ₄ und CaCO ₃ auf andere Elemente.....	37
3.1.9	Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Ammoniumsalzen.....	39
3.1.10	Auslaugungsversuche an vorbehandelten Proben durch saures Brennen	42
3.2	Kohlenstoff-Rückgewinnung	45
3.2.1	Flotation.....	45
3.3	Flotation des Materials AP1	46
3.4	Flotation des Materials AP4.....	48
3.4.1	Nachreinigung	50
3.5	Nachreinigung nach Flotation des pyrolisierten und gelaugten Material.....	51
3.6	Nachreinigung nach Röstung-Laugung.....	52
3.7	Nachreinigung nach Laugung der pyrolisierten Proben.....	52
4	Fazit und Ausblick	53
5	Literaturverzeichnis	55
6	Appendix	58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Pyrolyse-Prozesses zur Aufbereitung von Schwarzmassen	9
Abbildung 2. (a) Initiale schwarze Massenprobe (b) Siebaufbau (c) Feinfraktion (d) Grobfraktion.....	11
Abbildung 3. Partikelgrößenanalyse der Schwarzmasse-Feinfraktion (nach Siebung).....	12
Abbildung 4. XRD-Analyse der anfänglichen schwarzen Massenprobe.....	13
Abbildung 5. Einfluss der Auslaugungstemperatur auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe	15
Abbildung 6: Einfluss der Auslaugungszeit auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe.....	15
Abbildung 7. Einfluss des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe.....	16
Abbildung 8. Auslaugungsrückstand XRD einer unbehandelten Probe, ausgelaugt bei 25 °C, 60 Minuten und einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 20 mL/g.....	17
Abbildung 9. Einfluss der Temperatur auf die Auslaugungseffizienz einer thermischen vorbehandelten Probe	19
Abbildung 10. Einfluss der Vorbehandlungszeit auf die Auslaugungseffizienz der vorbehandelten Probe	19
Abbildung 11. Einfluss des Additivverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz der thermisch vorbehandelten Probe	20
Abbildung 12. XRD einer thermisch vorbehandelten Probe bei 750 °C, 30 Minuten, Massenverhältnis 2 : 1 : 1	21
Abbildung 13. Einfluss der Auslaugungstemperatur auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat).....	23
Abbildung 14. Einfluss der Auslaugungszeit auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat).....	23
Abbildung 15. Einfluss des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat)	24
Abbildung 16. Produkte nach dem Rösten (a) im Carbolite-Drehrohrofen (b) im Nabertherm-Drehrohrofen (c) im Thermo-Start (in einem Reaktor) (d) im statischen Nabertherm-Ofen.....	26
Abbildung 17. Schematische Darstellung des experimentellen Verfahrens zur Rückgewinnung von Li aus dem Material AP4	27
Abbildung 18. Aufbau der Sulfatierungsröstung	29
Abbildung 19. Eingangsmaterialien mit möglichen Ausgangskomponenten nach der thermischen Behandlung	30
Abbildung 20. Molarer Anteil 0,5	31
Abbildung 21. Molarer Anteil 1	31
Abbildung 22. Pareto Chat der standardisierten Effekte	34
Abbildung 23. Varianzanalyse nach endgültiger Modellreduktion mit Li LE als Antwort	34
Abbildung 24. Haupteffekte bei der Lithiumgewinnung durch Sulfatröstung	35

Abbildung 25. Interaktionsdiagramm der Faktoren Zeit und Molarfraktion mit Li LE als Antwort	36
Abbildung 26. Durchschnittliche Menge (in %) der einzelnen Elemente in allen Versuchen, sortiert nach Molarer Fraktion, im Filtrat.....	38
Abbildung 27. Durchschnittliche Menge (in %) der einzelnen Elemente in allen Versuchen, sortiert nach Molarer Fraktion, im Filterkuchen	38
Abbildung 28. Auslaugungseffizienz von Metallen mit thermischer Vorbehandlung mit Ammoniumsulfat.....	40
Abbildung 29. Auslaugungseffizienz von Metallen mit thermischer Vorbehandlung mit Ammoniumchlorid.....	41
Abbildung 30. Dampfunterstützte thermische Reduktion mit Ammoniumsulfat	41
Abbildung 31. Einfluss der Schwefelsäuremenge auf die Laugungseffizienz von Metallen	43
Abbildung 32. Einfluss der Backtemperatur auf die Auslaugungseffizienz von Metallen	44
Abbildung 33. Schema des Ablaufs der Flotationsversuche	45
Abbildung 34. Massenverteilung im Flotationsprozess des Materials AP1.....	47
Abbildung 35. Massenverteilung im Flotationsprozess des Materials AP4.....	49
Abbildung 36. (a) Nachreinigung und (b) Filterkuchen der pyrolysierten und gelaugten Proben	50

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Elementarzusammensetzung der schwarzen Massenprobe vor und nach dem Sieben	12
Tabelle 2. Die Auslaugungsparameter variierten für unbehandelte schwarze Massenproben (Einzelheiten in Tabelle A 2).....	14
Tabelle 3. Bedingungen der thermischen Vorbehandlung (Einzelheiten in Tabelle A 3)	18
Tabelle 4 Variationen der Auslaugungsparameter. Thermische Vorbehandlungsbedingungen: Temperatur von 750 °C, Zeit von 30 Minuten und Massenverhältnis ^a von 2 : 1 : 1	22
Tabelle 5. Vergleich der vorgestellten Öfen.....	25
Tabelle 6. Parameter für die Sulfatröstungstests.....	27
Tabelle 7. Versuchsplanung in Minitab 18.....	28
Tabelle 8. Ergebnisse der Effizienz der Laugung von Lithium und anderen Elementen.....	32
Tabelle 9. SF für jeden Hauptversuch für die Elemente S, F und Ca, sortiert nach molarem Anteil.....	36
Tabelle 10. Varianten der thermischen Vorbehandlung mit Ammoniumsalzen (Einzelheiten in Tabelle A 5, Tabelle A 6).....	39
Tabelle 11. Bedingungen für die dampfunterstützte thermische Vorbehandlung mit Ammoniumsulfat (Einzelheiten in Tabelle A 7).....	40
Tabelle 12. Saure Backbedingungen (Einzelheiten in Tabelle A 8)	43
Tabelle 13. Experimentelle Bedingungen für die Flotation von Aktivmasse	46

Tabelle 14.	Rückgewinnung von C des Materials AP1 nach Flotation der Feststofffraktionen	46
Tabelle 15.	Li-Rückgewinnung nach Flotation von pyrolysiertem Material.....	47
Tabelle 16.	Rückgewinnung C nach Flotation des Materials AP4.....	48
Tabelle 17.	Li-Verteilung in der wässrigen Phase nach der Flotation	49
Tabelle 18.	Experimentelle Laugungsbedingungen für das zuvor flotierte Material	51
Tabelle 19.	C-Rückgewinnung nach Flotationskonzentration mit anschließender Säurelaugung	51
Tabelle 20.	Ergebnisse von Nachreinigung nach Röstung und Neutrollaugung.....	52
Tabelle 21.	Chemische Analyse des Filterkuchens nach saurer Laugung	52
Tabelle 22.	Experimentelle Bedingungen der Nachlaugung der pyrolysierten und gelaugten Proben.....	53
Tabelle 23.	Rückgewinnung von C nach Säurelaugung von Proben mit thermischer Behandlung (Röstung, aber ohne Pyrolyse) und Laugung	53

Liste der wichtigsten verwendeten Reaktiven und Salzen

CaCO_3	Kalziumkarbonat
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gips; Calciumsulfat-Dihydrat
CO_2	Kohlendioxid
HCl	Salzsäure
HNO_3	Salpetersäure
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Spodumen
LiCoO_2	LCO; Lithiumkobaltoxid
Li_2CO_3	Lithiumcarbonat
LiH	Lithiumhydrid
LiMnO_2	Lithium-Mangandioxid
LiMn_2O_4	LMO; Lithiummangan(III,IV)-oxid
Li_2MnO_3	Lithiummangan(IV)-oxid
LiOH	Lithiumhydroxid

Li_2SO_4	Lithiumsulfat
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lithiumsulfat-Monohydrat
NH_3	Ammoniak
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NH_4HSO_4	Ammoniumhydrogensulfat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat
SO_3	Schwefeltrioxid

1 Zusammenfassung

Ziel des ProLiMo-Projektes (Phase I) ist die Rückgewinnung von Lithium und Kohlenstoff mit einer Rückgewinnungsrate von 80 % oder höher. Um dies zu bewerkstelligen wird die Auslaugung der untersuchten Wertstoffe durchgeführt, bevor die anderen enthaltenen Wertstoffe wie Co oder Ni, ausgelaugt werden, um eine Verschleppung von Lithium während des vorgelagerten Prozesses zu vermeiden. Ziel ist es ebenso eine möglichst selektive Auslaugung des Lithiums zu erreichen, um den Produktionsprozess des lithiumhaltigen Produktes möglichst gering zu halten und weitere Verluste in der Rückgewinnung zu vermeiden. Da der vorliegende Bericht nur Phase 1 betrifft, welche sich nur auf die Auslaugung fokussiert, wird dieses Ziel zunächst auf eine Auslaugungseffizienz von 80 % oder höhere reduziert.

Für den Kohlenstoff wird eine Rückgewinnung mittels Flotation untersucht, sowohl vor als auch nach einer thermischen Behandlung und nachfolgenden Lithiumlaugung. Für die Lithiumlaugung wurden verschiedene thermische Vorbehandlungsschritte unter Variation der thermischen Parameter und der verwendeten Zuschlagsstoffe. Der Prozess wurde hierbei an die Kalzinierungsprozesse angepasst, welche bei der thermischen Vorbehandlung lithiumhaltiger Erze verwendet wird.

Als Zuschlagsstoffe wurden $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl und H_2SO_4 verwendet. Für die Route mit den Ca-haltigen Zuschlägen wurden Temperaturen im Bereich von 550 °C bis 1050 °C untersucht, während für die restlichen Routen niedrigere Temperaturen von 200 °C bis 300 °C untersucht wurden.

Die thermisch vorbehandelten Proben wurden danach ausgelaugt und auf ihre Auslaugungseffizienz untersucht und mit der Rückgewinnungsrate der unbehandelten Probe verglichen. Diese ist mit 69 % vergleichsweise hoch, da sich in der verwendeten Schwarzmasse ein ungewöhnlich hoher Anteil an Li_2CO_3 befand.

Sowohl für die Auslaugung unter Verwendung ammonischer Salze, als auch der calciumhaltigen Zuschlagsstoffe konnten aber Rückgewinnungsraten von 80 – 90 % erreicht werden. Für die Ammoniumsalze war dies jedoch mit einer Abnahme der Selektivität auf 79 % verbunden. Für den Zuschlag von Gips konnten Rückgewinnungsrate von 80 % oder erreicht werden, unter Beibehaltung gleich hoher Selektivitäten. Diese Prozessroute ist jedoch mit einem größeren thermischen und materiellen Aufwand verbunden.

Leichte Abstriche mussten bei der Rückgewinnung des Kohlenstoffs gemacht werden, welche im Rahmen der Versuche nur 70 % erreichte.

2 Einleitung

Bedingt unter anderem durch die voranschreitende E-Mobilität wird die Nachfrage nach Batterien mit hoher Leistungsdichte, wie die Li-Ionenbatterien, in den nächsten Jahren weiter zunehmen. Damit verbunden ist am Ende des Lebenszyklus (EoL) der Batterien auch mit entsprechenden Mengen an Batterieschrott zu rechnen. Bedingt durch die natürliche Ressourcenknappheit in Europa, sowie die Schaffung von Wertschöpfungsketten gesteigerter Nachhaltigkeit gilt es diese EoL-Batterien zu recyceln und als sekundäre Rohstoffe zu verwenden. Rechtlich ist dies im European Battery Act verankert [1], welche bestimmte Recyclingquoten für die verschiedenen Bestandteile vorgibt.

Abgesehen von der ökologischen und strategischen Wichtigkeit der Recyclingprozesse müssen dies aber auch ökonomisch tragfähig sein. Gegenwärtig erfolgt dies hauptsächlich über die Rückgewinnung der in Batterien enthaltenen Energiemetalle wie Cobalt und Nickel. Aus Gründen der Ressourcenunabhängigkeit, sowie der Toxizität der enthaltenen Energiemetalle bewegt sich die Forschung jedoch zunehmend hin zu billigeren und umweltverträglichen Alternativen und einer Reduktion oder gar Vermeidung der momentan hochpreisigen enthaltenen Energiemetalle. Für die entwickelten und existierende Prozesse, deren Fokus auf den Energiemetallen liegt bedeutet dies zwangsläufig eine Abnahme der wirtschaftlichen Attraktivität. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass Prozesse sich im Wesentlichen über das einzig gesicherte Element einer Li-Ionenbatterie finanzieren müssen: Lithium. Das dies nicht unrealistisch ist, zeigt ein Vergleich der Schwarzmasse mit Li-haltigen Erzen.

Der Prozess des Batterierecyclings beginnt mit der Demontage und der mechanischen Aufbereitung der Batterien, bei der sich der wertmetallhaltige Strom in der Feinfraktion als sogenannte "Schwarzmasse" (Aktivmasse) ansammelt [2]. Diese aktive Masse enthält Li-Konzentrationen von bis zu 3 - 6,5 % [3]. Im Vergleich dazu haben Spodumenkonzentrate in der Regel einen Li-Gehalt von etwa 2,5 – 3,3 % [4] und sind somit durchaus vergleichbar. Ähnliches Interesse und Potential für eine Rückgewinnung hat der Graphit. Selbst mit Reduktion der enthaltenen Energiemetalle sollte sich daher ein wirtschaftlicher Prozess bewerkstelligen lassen. Darauf aufbauend kann ein umfassendes Recycling von Batteriekomponenten und Verwendung als sekundäre Rohstoffquelle von zentraler Bedeutung sein, um die Materialversorgung für eine neue Batterieproduktion und damit den Übergang zu einer klimaneutralen Wirtschaft sicherzustellen [1], sowie die Rohstoffabhängigkeit zu verringern.

Allzu oft ist die Rückgewinnung von Lithium aber ein nachgeschalteter Gedanke und untergeordneter Bedeutung. So wurden im Bereich des Batterierecyclings seit einigen Jahren Forschungsprojekte durchgeführt, die sich sowohl mit einzelnen als auch mit kombinierten mechanischen, pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Verfahren sowie der Pyrolyse zur

Rückgewinnung von Batteriekomponenten beschäftigen [5], [6], [7]. Der Fokus liegt jedoch vor allem auf kritischen und wertvollen Metallen. Dies zeigt sich auch in den Zielvorgaben des zuvor erwähnten European Battery Act. Während die ambitionierten Ziele für die Energiemetalle bei 95 % liegen, sind die Vorgaben für Lithium mit 70 % deutlich geringer.

Derzeit wird nur ein Prozent des Lithiums aus sekundären Quellen recycelt [8], [9]. Bei pyrometallurgischen Prozessen wird Lithium in die Schlackenphase überführt, die entweder an die Zementindustrie als Baumaterial verkauft oder einer weiteren hydrometallurgischen Behandlung unterzogen werden kann [10]. Als Beispiel soll hier das Ultrahochtemperaturverfahren von Umicore in Hoboken, Belgien, genannt werden. Dieses hat eine Kapazität von 7.000 Tonnen pro Jahr und ist in erster Linie auf die Herstellung von Co-Ni-Cu-Metalllegierungen ausgerichtet, mit der Option, Lithium und andere wertvolle Metalle aus der Schlacke und dem Feinstaub zu gewinnen (siehe Abbildung 1).

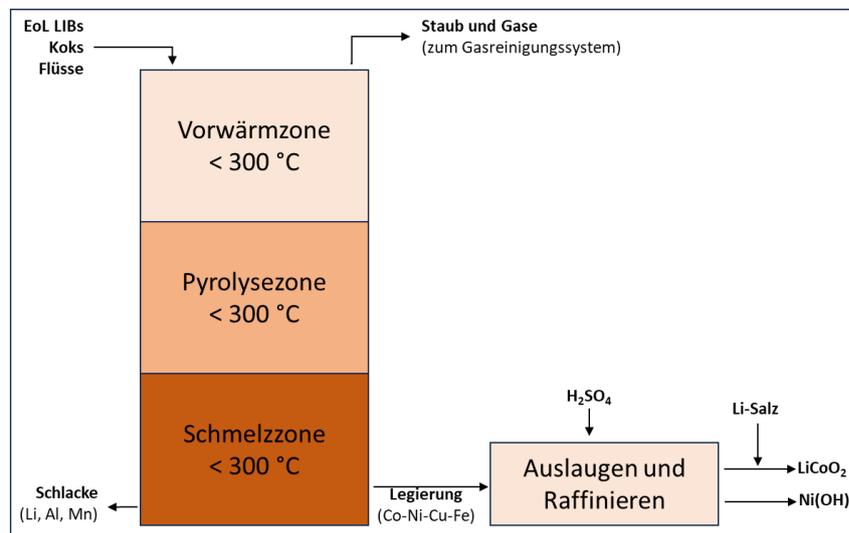


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Pyrolyse-Prozesses zur Aufbereitung von Schwarzmassen

Die EoL-Batterien werden ohne nennenswerte Vorbehandlung zusammen mit Zusatzstoffen wie Koks und Schlackenbildnern [10], [11] in den Schachtofen gegeben. Der Ofen ist in drei Zonen unterteilt. Dazu gehören die obere Vorwärmzone, in der der Elektrolyt bei etwa 300 °C verdampft wird, um das Explosionsrisiko zu verringern, die mittlere Pyrolysezone, in der die Kunststoffkomponenten bei etwa 700 °C pyrolysiert werden, und schließlich die untere Schmelzzone, in der die wertvollen Metalle bei etwa 1200 - 1450 °C zu einer Co-Ni-Cu-Fe-Legierung reduziert werden. Die Metalllegierung wird durch nachgeschaltete hydrometallurgische Verfahren (Schwefelsäurelaugung und Lösungsmittelextraktion) weiter veredelt, um durch Zugabe von Lithiumsalz aus externen Quellen neue Batteriematerialien herzustellen [12]. Die lithium-, mangan-

und aluminiumhaltige Schlacke wird in der Bauindustrie als Betonzuschlagstoff verwendet, da es unwirtschaftlich ist, diese Metalle aus der Schlacke zu gewinnen. Das Abgas wird gereinigt, um die Freisetzung giftiger flüchtiger organischer Verbindungen zu vermeiden, während der Staub auf einer Deponie entsorgt wird [10]. Das Umicore-Verfahren eignet sich besonders gut für Batterien mit Kathoden, die einen hohen Anteil an Kobalt und Nickel enthalten. Angesichts der aktuellen Umstellung auf eine Batteriechemie mit geringem Kobaltgehalt könnte die wirtschaftliche Rentabilität des Verfahrens in Zukunft jedoch in Frage gestellt werden.

Das geringere Interesse am Recycling des Lithiums ist jedoch nicht ausschließlich wirtschaftlichen Gründen geschuldet. Ein weiterer Grund findet sich in der geringen Löslichkeit vieler Lithiumsalze. In der Regel bedeutet dies, dass die Rückgewinnung von Lithium (in hydrometallurgischen Prozessen) oftmals am Ende der Prozesskette steht, wodurch es zu Verschleppungen in vorherigen Stoffströmen, in Form von Haftlauge oder Co-Kristallisation kommt. Dadurch wird die Rückgewinnungsrate deutlich gesenkt, woraus sich dann auch die Zielvorgaben des European Battery Act von 70 % erklären ließe.

An diesem Punkt setzt dann auch folgerichtig die Zielsetzung des ProLiMo-Projektes an. Hydrometallurgische Prozesse beginnen oftmals mit einem Aufschluss wie zum Beispiel der Laugung mit konzentrierten Säuren. Dies führt dazu, dass alle Metalle in Lösung übergehen, wodurch die zuvor erwähnte Problematik auftritt. Ziel des ProLiMo-Projektes ist daher die Rückgewinnung von Lithium und Graphit vor der Aufbereitung mit einer Rückgewinnungsrate von 80 % oder höher. Des Weiteren ist es Ziel die Li-Laugung als Neutrallaugung durchzuführen, sprich unter Verwendung von Wasser als Laugungsmittel und ohne weitere Zuschlagsstoffe. Dies soll durch eine selektive Aktivierung der gewünschten Bestandteile erfolgen. Idealerweise lassen sich auch die restlichen Bestandteile durch diesen Aktivierungsprozess beeinflussen, so dass die darauffolgenden Laugungsschritte mit einem geringeren Chemikalieneinsatz auskommen, da oftmals im Überschuss gearbeitet wird.

Der vorliegende Abschlussbericht konzentriert sich ausschließlich auf die Fragestellung der Lithium- und Graphitrückgewinnung, welche die sogenannte Phase 1 des Projektes darstellen. Der anschließende Prozess zur Rückgewinnung der restlichen Metalle ist Bestandteil von Phase 2. Für Phase 1 gibt es zwei grundlegende Fragestellungen. Die erste bezieht sich auf die Prozessreihenfolge für die Rückgewinnung von Graphit und Lithium, namentlich welches der beiden Elemente zuerst zurückgewonnen werden sollte. Die zweite Fragestellung bezieht sich auf die Aktivierung des Lithiums. Hierfür sollen verschiedene Methoden untersucht werden. Angelehnt an die Aufbereitung Li-haltiger Erze sollen entsprechende Verfahren auf die Schwarzmassen adaptiert und optimiert werden. Temperatur, Verweilzeit, sowie die Art und Menge der Zuschlagsstoffe sollen hierbei variiert werden.

3 Hauptteil

3.1 Lithium-Laugung

3.1.1 Generelles

Die in diesem Projekt betrachteten Versuche zur Li-Laugen basieren im Wesentlichen alle auf einer Adaption des Prozesses zur Behandlung von lithiumhaltigen Erzen basiert, welcher im Wesentlichen aus vier Schritten besteht (in Klammern angegeben sind Variationen dieser Prozessschritte):

1. Siebung
2. Beimengung von Zuschlagsstoffen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$, H_2SO_4)
3. Thermische Behandlung (Temperatur, Dauer))
4. Neutrallaugung (Temperatur, Dauer, Wasser/Feststoff-Verhältnis)

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden auch Versuche durchgeführt ohne Beimengung von Zuschlagsstoffen und/oder ohne thermische Behandlung. Relevante Versuchsparmeter werden bei Betrachtung der Laugungsraten angegeben. In dieser Forschungsarbeit wurden in der Regel 50 g der Probe in jedem der Versuche verwendet.

3.1.2 Analyse der verwendeten Schwarzmasse

Ebenso wurden für die Versuche immer die gleiche „Sorte“ an Schwarzmasse verwendet, welche initial analysiert wurde. Die Probe stammte von der Promesa GmbH, jetzt Ecobat (erworben im Jahr 2021). Sie enthielt einige Metallstücke, die bei der physischen Inspektion mit dem Auge erkennbar waren (Abbildung 2a), welche mittels eines Siebturms (Abbildung 2b) in eine feine und eine grobe Fraktion getrennt wurden (Abbildung 2d). Die erste Fraktion wurde für alle folgenden Versuche verwendet.

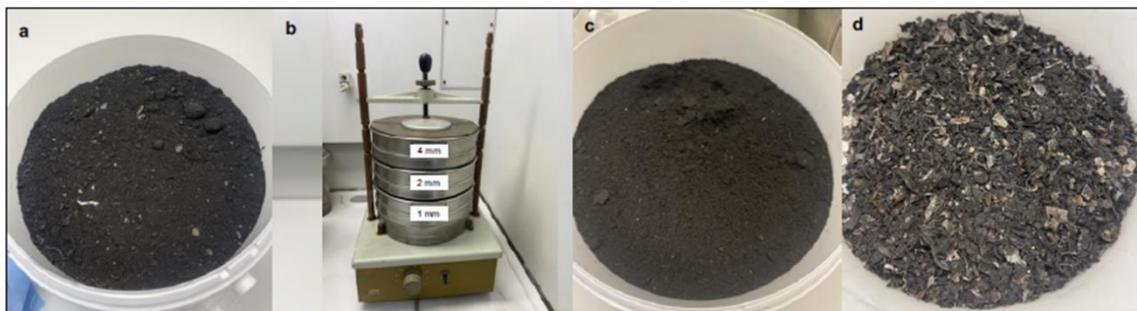


Abbildung 2. (a) Initiale schwarze Massenprobe (b) Siebaufbau (c) Feinfraktion (d) Grobfraktion

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels LPA bestimmt. Die kumulative Verteilung der Feinfraktion der Schwarzmasse sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Laserpartikelanalyse (LPA) zeigt, dass die

meisten Partikel der Schwarzmasse im Bereich von 10 bis 1000 µm liegen, was etwa 94 Volumenprozent entspricht. Darüber hinaus liegen die d_{50} - und d_{90} -Werte bei 184,0 bzw. 702,0 µm.

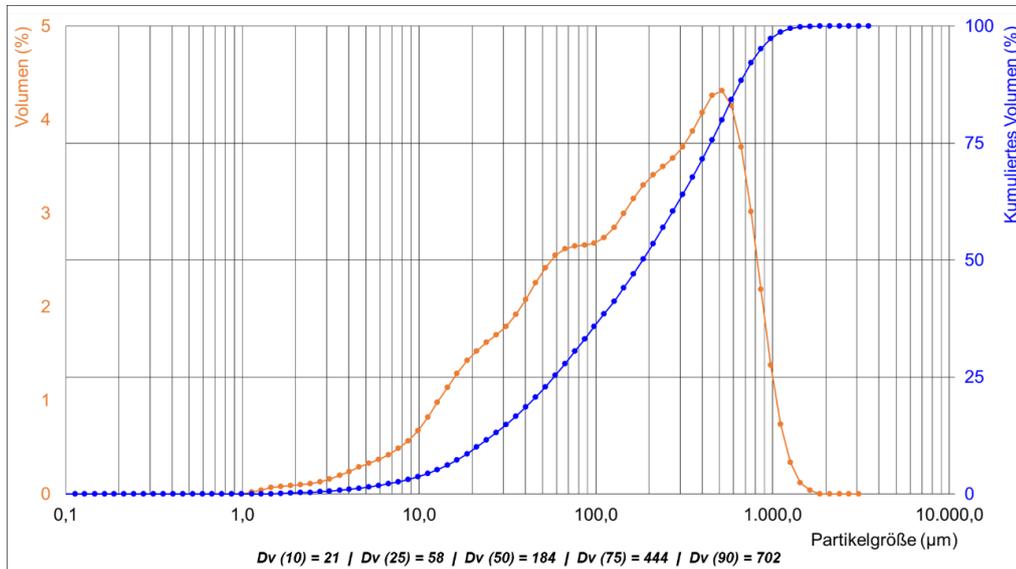


Abbildung 3. Partikelgrößenanalyse der Schwarzmasse-Feinfraktion (nach Siebung)

Die chemische Analyse der verwendeten Proben wurde mittels ICP-OES gemäß DIN EN ISO 11885 : 2009-09 durchgeführt, wobei feste Proben zuvor mit Königswasser aufgeschlossen wurden. Die ICP-OES-Analyse fokussierten sich auf die Kationen Die Messung des Gesamtkohlenstoffs wurde gemäß DIN EN 13137 : 2012-01 durchgeführt.

Die quantitative Analyse der in der Ausgangsprobe der Schwarzmasse enthaltenen Elemente ist in Tabelle 1 dargestellt Obwohl die in dieser Untersuchung verwendete Schwarzmasse eine Mischung aus mehreren Kathodentypen ist, zeigt die ICP-OES-Analyse, dass Mangan das dominierende Metall in der Schwarzmasse ist, was darauf hindeutet, dass ein hoher Anteil der Probe aus der LIB-Kategorie Lithium-Mangan-Oxid (LMO) besteht Der Lithiumgehalt der Feinfraktion der Schwarzmasse beträgt 3,9 Gew.-%, während der Anteil an Mangan, Nickel und Kobalt 33,0, 1,4 bzw. 0,7 Gew.-% beträgt Die Spuren von Kupfer und Aluminium stammen aus den Stromabnehmern, während das Eisen vermutlich aus dem Stahlgehäuse der Batterie stammt. Kohlenstoff ist ebenso präsent, welcher vermutlich vom Anoden-Material stammt.

Tabelle 1. Elementarzusammensetzung der schwarzen Massenprobe vor und nach dem Sieben

Element	Li	Mn	Ni	Co	Cu	Al	Fe	C	Andere
Vor dem Sieben (Gew%)	4,2	36,9	1,4	0,7	1,4	0,7	1,3	-	53,4
Feinfraktion (Gew%)	3,9	33,0	1,4	0,7	0,7	0,4	1,3	12,3	46,3
Grobfraktion (Gew%)	4,1	24,7	1,4	0,6	2,5	1,1	6,0	11,3	48,3

Wesentlichster Unterschied durch das Sieben zeigt sich in den Kupfer- und Eisen-Konzentrationen, bedingt durch die Abtrennung der zuvor beobachteten Metallsplitter in die Grobfraktion.

Abschließend wurde eine Phasenanalyse mittel Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt, welche in Abbildung 3 dargestellt ist. Die intensivste mineralische Phase ist Graphit aus dem aktiven Anodenmaterial. Lithium ist in der schwarzen Masseprobe als Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Lithiummangan(III,IV)-oxid (LiMn_2O_4) vorhanden. Der dem Lithiumhydrid (LiH) zugeordnete Peak im XRD ist vermutlich ein Fehler, da LiH eine sehr reaktive Verbindung ist, die in Luft oder Wasser instabil ist [13]. Ebenso sind verschiedene Manganoxide zu erkennen, welche bestätigen, dass LMO der vorherrschende LIB-Typ in der Schwarzmasse ist. Die Schwarzmasse enthält auch Spuren von Kupfer und Aluminium. Ihr Vorhandensein erklärt sich durch den unzureichenden Ernteprozess der aktiven Materialien von Anode und Kathode aus den Stromabnehmern.

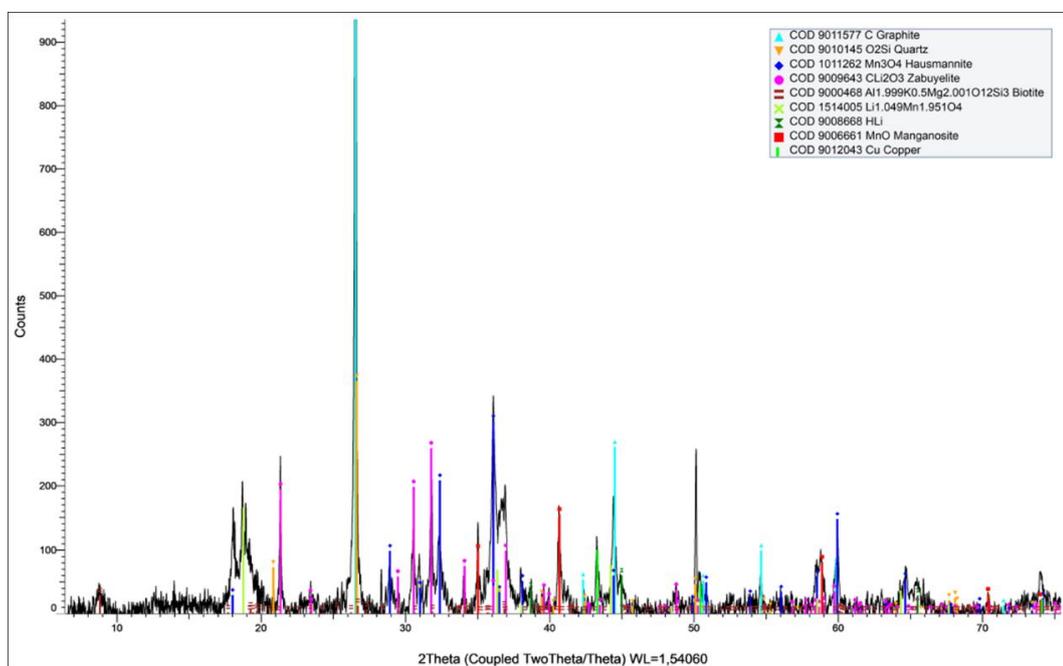


Abbildung 4. XRD-Analyse der anfänglichen schwarzen Massenprobe

3.1.3 Bestimmung der Auslaugungseffizienz

Die Auslaugungseffizienz ist die maßgebende Größe um die Wirksamkeit der thermischen Vorbehandlung und des Auslaugungsprozesses zu bewerten. Sie wurde nach Gleichung (1) berechnet.

$$\text{Auslaugungseffizienz (\%)} = \left[\frac{C_{i,LS} \cdot V_{LS}}{w_{i,LR} \cdot m_{LR} + C_{i,LS} \cdot V_{LS}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

Dabei ist $C_{i,LS}$ die Konzentration des Elements "i" in der Laugenlösung [g/L]

V_{LS} ist das Volumen der Laugenlösung [L]

$w_{i,LR}$ ist der Massenanteil des Elements "i" in der Laugenlösung [wt%]

m_{LR} ist die Masse des Laugenrückstandes [g]

Zusätzlich zur Auslaugungseffizienz ist es wichtig, die Selektivität jedes Versuchslaufs für Lithium zu betrachten, da dies der Hauptschwerpunkt dieser Forschungsstudie ist (d. h. die Selektivität des Prozesses für Lithium). Die Selektivität für Lithium kann gemäß Gleichung (2) bewertet werden. Es ist erwünscht, dass Mn, Ni, Co, Cu, Fe und Al im Laugungsrückstand für die folgenden Laugungsprozesse verbleiben. Aus diesem Grund wird die Lithiumkonzentration nur durch die Summe der Konzentrationen dieser Metalle dividiert.

$$\text{Lithium – Selektivität (\%)} = \left[\frac{C_{Li}}{\sum C_M} \right] * 100 \quad (2)$$

Dabei ist C_{Li} die Konzentration von Lithium in der Laugenlösung [g/L]

C_M ist die Konzentration von Mn, Ni, Co, Cu, Fe, Al und Li in der Laugenlösung [g/L]

3.1.4 Auslaugversuche von unbehandelten Proben

Als Bewertungsgrundlage für die Wirksamkeit der in der Studie eingesetzten thermischen Vorbehandlungsverfahren wurde die schwarze Masseprobe ohne thermische Vorbehandlung und ohne Zusatzstoffe direkt mit deionisiertem Wasser ausgelaugt. Unter Verwendung eines Magnetheizrührers wurde das Auslaugungsmittel – Wasser – zuerst auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann bei konstanter Drehzahl von 250 U/min betrieben, um sicherzustellen, dass sich kein Feststoff am Boden des Glasreaktors ansammelt. Nach der Auslaugung unter den gewünschten Bedingungen wurde die Suspension durch Vakuumfiltration separiert. Der Laugenrückstand wurde im Ofen bei 105 °C getrocknet und danach mittels ICP-OES analysiert, um die Effizienz der Auslaugung zu bewerten. In einigen Fällen wurde der Laugenrückstand einer XRD-Analyse unterzogen, um die Lithiumphase(n) zu bestimmen, die nicht ausgelaugt wurden. Die Auslaugungsbedingungen wurden ausgehend von einer Standardvariante variiert, um die Auswirkungen der Auslaugungstemperatur, der Zeit und des L/S-Verhältnisses auf die Lithiumauslaugungseffizienz gemäß den in Tabelle 2 beschriebenen Bedingungen zu bestimmen. Für die Standardvariante wurde eine Auslaugungstemperatur von 60 °C, eine Auslaugungszeit von 60 Minuten und ein Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 20 gewählt.

Tabelle 2. Die Auslaugungsparameter variierten für unbehandelte schwarze Massenproben (Einzelheiten in Tabelle A 2)

Komposition	Auslaugungs-temperatur (°C)	Auslaugungszeit (Minuten)	Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (mL/g)
Keine Zusatzstoffe	25; 60; 80	30; 60; 90	5; 10; 20

Der Einfluss der verschiedenen Auslaugungsparameter ist in Abbildung 5 bis Abbildung 7 dargestellt.

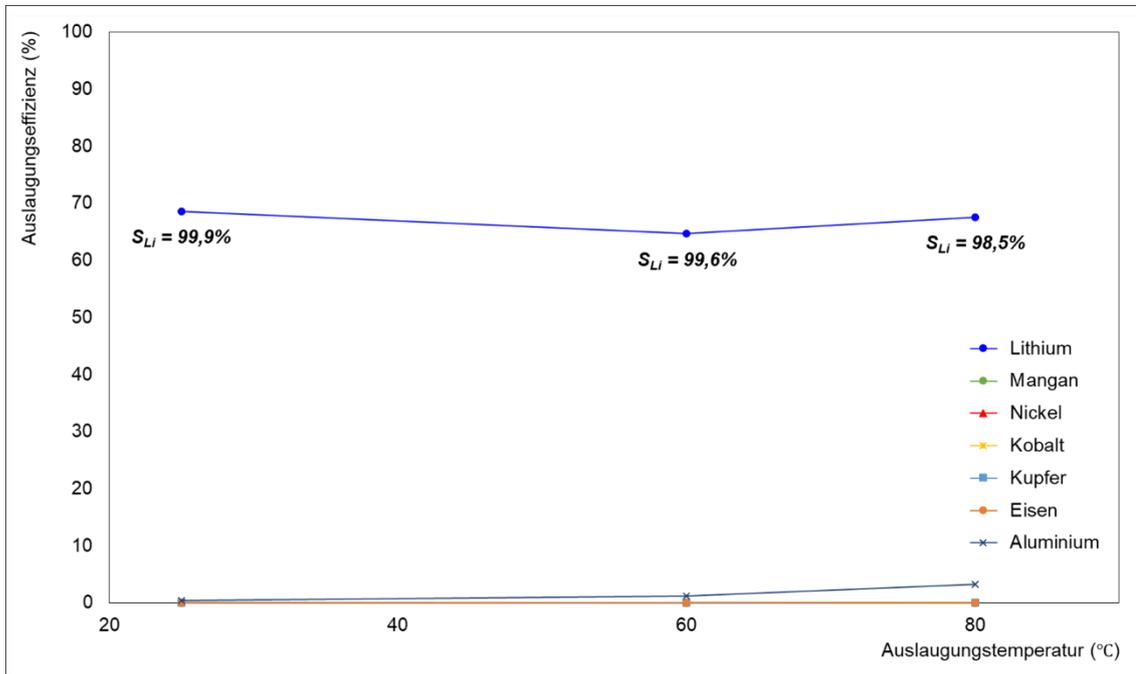


Abbildung 5. Einfluss der Auslaugungstemperatur auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe

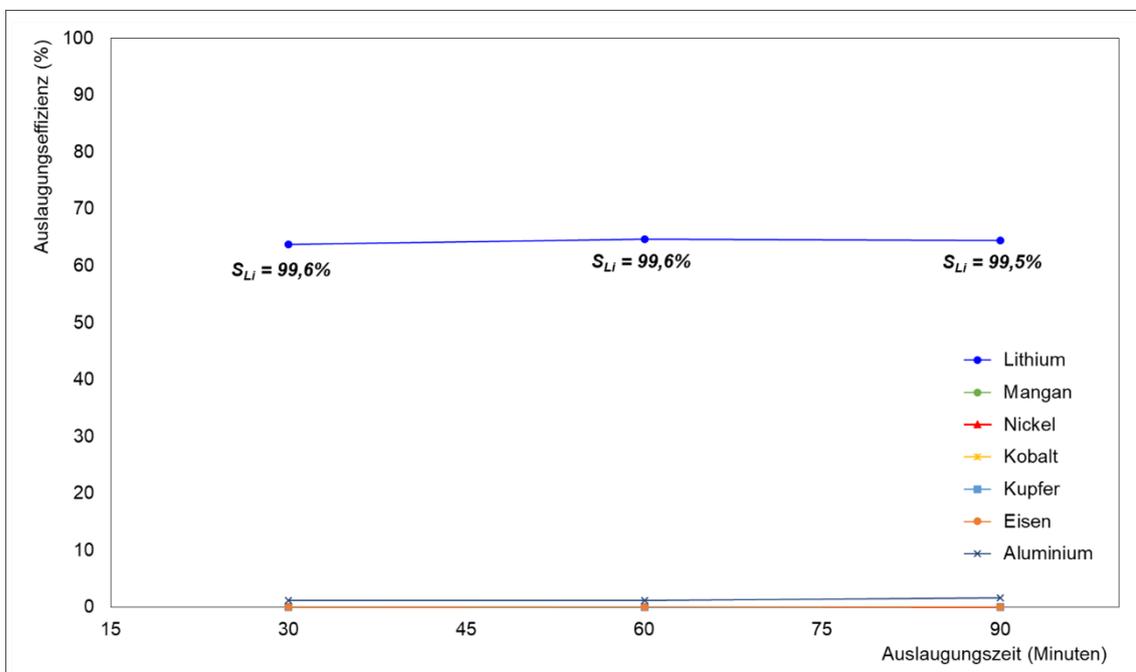


Abbildung 6: Einfluss der Auslaugungszeit auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe

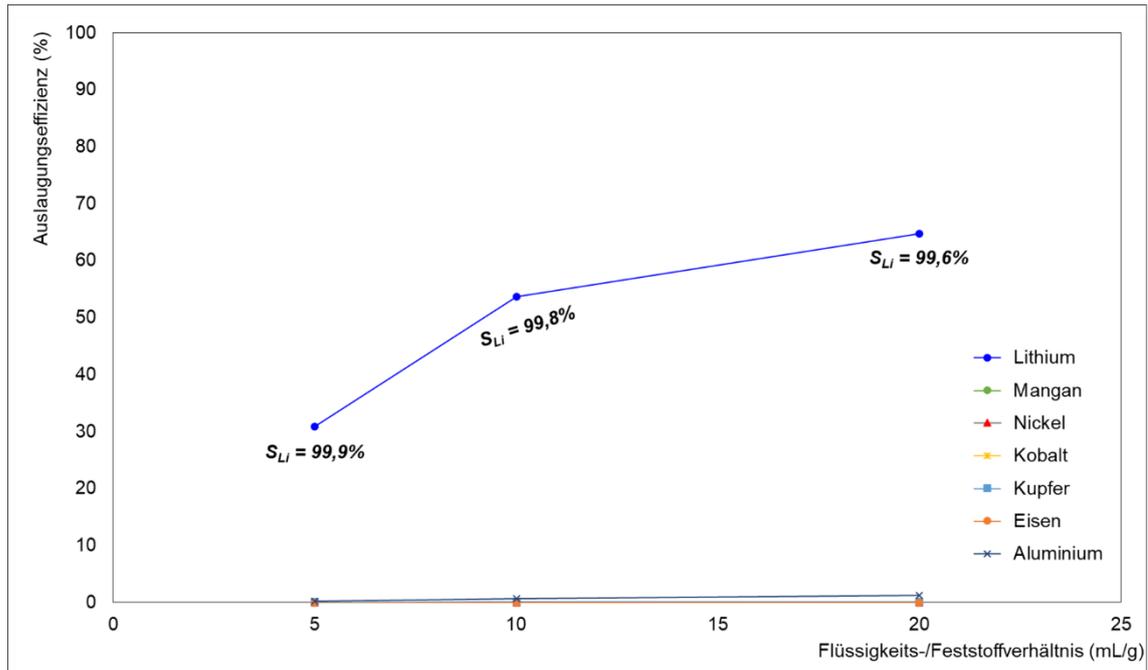


Abbildung 7. Einfluss des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz einer unbehandelten Probe

Für die unbehandelten Proben lässt sich beobachten, dass sowohl die Auslaugungstemperatur, wie auch die Auslaugungszeit keinen Einfluss auf die Effizienz der Auslaugung aufweisen. Auch für die Selektivität sind keine nennenswerten Unterschiede zu sehen. Die hohe Selektivität ist auf Grund der durchgeführten Neutrallaugung nachvollziehbar. Für die Auslaugungseffizienz bleibt jedoch festzustellen, dass diese mit fast 70 % deutlich über dem Erwartungswert für Schwarzmassen liegt, welche im Wesentlichen dem Lithiumanteil im Restlithiumelektrolyt entsprechen sollte. Ursache hierfür lässt sich in zwei Sachverhalten finden. Wie bereits in der Analyse des Ausgangsmaterial befinden sich nennenswerte Mengen an Li_2CO_3 in der Schwarzmasse, welche über eine deutlich höhere Löslichkeit verfügen, wie die Lithium-Metalloxide, welche normalerweise den lithiumhaltigen Kern der Schwarzmassen ausmachen. Im XRD nach der Auslaugung (siehe Abbildung 8) ist dementsprechend die Li_2CO_3 -Phase auch nicht mehr nachzuweisen.

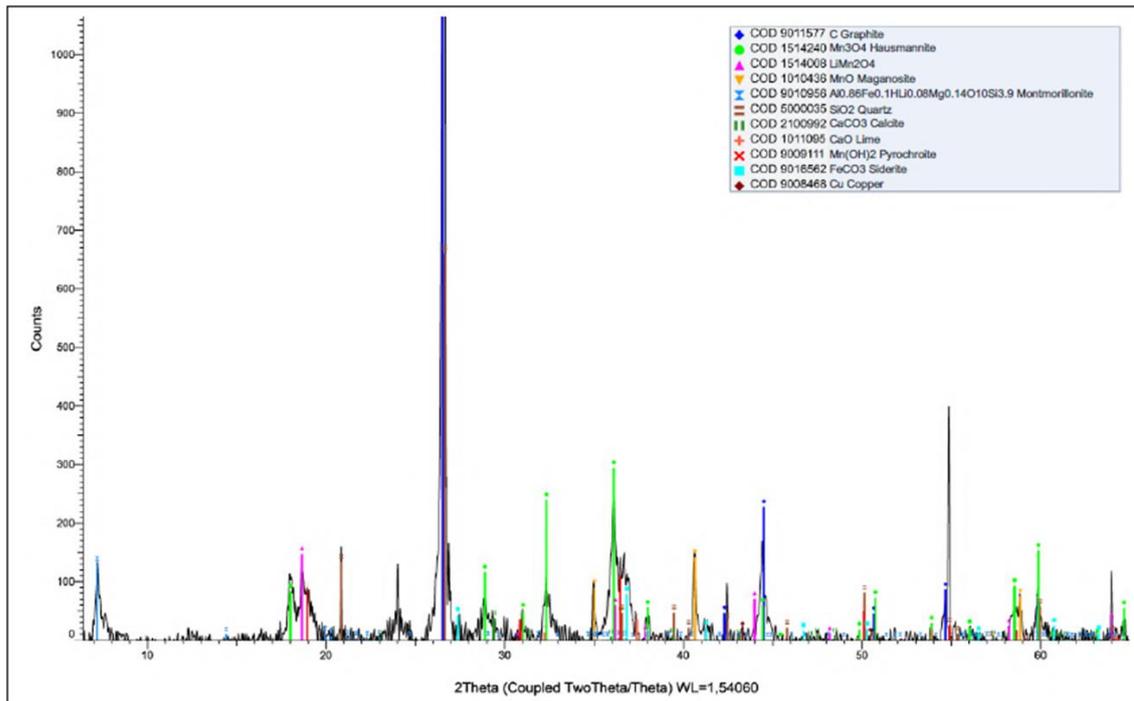


Abbildung 8. Auslaugungsrückstand XRD einer unbehandelten Probe, ausgelaugt bei 25 °C, 60 Minuten und einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 20 mL/g

Der zweite Sachverhalt ist das hohe Feststoff- zu Flüssigkeitsverhältnis von 20, welches für die Standardvariante gewählt wurden. Selbst mit der eher schlechten Löslichkeit von Li_2CO_3 lässt sich dadurch die vollständige Li_2CO_3 -Phase auslaugen/auflösen. Vor diesem Hintergrund lässt sich dann auch erklären, warum sich bei Verwendung eines geringeren Verhältnis die Auslaugungseffizienz deutlich reduziert auf knapp 30 %. Für gängige Schwarzmassen sollten und können solch hohe Mengen an Li_2CO_3 nicht erwartet werden und es stellt sich die Frage, wie dies zustande kommen konnte. Es könnte aus dem mechanischen Vorbehandlungsprozess stammen, den der Lieferant der schwarzen Masseprobe durchgeführt hat. Ein mechanisch-chemischer Extraktionsprozess kann verbrauchte LCO-Kathoden in Li_2CO_3 umwandeln, wenn Trockeneis als Mitmahreagenz verwendet wird [14]. In dieser Untersuchung wurden Lithiumatome aus der geschichteten LCO-Kathode durch die zerstörerische Wirkung der mechanischen Kräfte einer Hochenergie-Kugelmühle freigesetzt und durch Adsorption von CO_2 -Molekülen zu Li_2CO_3 umgewandelt.

Die beobachteten 70 % Auslaugungseffizienz lassen sich somit als Kombination aus dem vorhandenen Li_2CO_3 , sowie Mengen an Restelektrolyt verstehen und müssen bei Betrachtung der folgenden Versuche entsprechend berücksichtigt werden. Aus Gründen der Vergleichbar- und Verfügbarkeit wurden sowohl die Schwarzmasse als auch das hohe Feststoff- zu Flüssigkeitsverhältnis von 20 beibehalten.

3.1.5 Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Gips und Calciumcarbonat - Vorversuche

3.1.5.1 Einfluss der thermischen Vorbehandlung

Das thermische Vorbehandlungsverfahren zielt darauf ab, den Lithiumgehalt der Schwarzmasse mit Hilfe von Gips in wasserlösliches Lithiumsulfat umzuwandeln. Bei der primären thermischen Vorbehandlung von Lithiummineralien wird häufig Calciumcarbonat zugesetzt, um die Umkehrung der Reaktion während der Abkühlung zu verhindern. Die Feinfraktion der Schwarzmasse nach dem Sieben wurde mit den Gips- und Calciumcarbonatzusätzen mit einer Universalmühle gemischt, um eine gleichmäßig gemischte Probe zu erhalten. Die homogenisierte Probe zu einer Tablette gepresst und einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Die Tabletten wurden einer thermischen Vorbehandlung in einem Ofen mit einer Heizrate von 1050 °C/h unterzogen. Die thermisch vorbehandelte Probe wurde gelaugt und in die Fraktionen Laugenlösung und Laugenrückstand filtriert. Aus der Laugenlösung und dem Rückstand wurden Proben für die chemische ICP-OES-Analyse entnommen zur Bestimmung der Auslaugungseffizienz. Bei Bedarf wurden an gemahlene, thermisch vorbehandelten Proben (vor der Auslaugung) und an den Auslaugungsrückständen XRD-Analysen durchgeführt, um die in jeder Phase vorhandenen Mineralphasen zu bestimmen. Parameter, die die thermische Vorbehandlung und die Auslaugung beeinflussen könnten, wurden einzeln untersucht, wobei alle anderen Bedingungen konstant gehalten wurden.

Die thermische Vorbehandlung der Proben aus schwarzer Masse mit Additiven wurde unter den gewünschten Bedingungen durchgeführt. Danach ließ man die Proben abkühlen, bevor man sie aus dem Ofen nahm, um eine moderate Abkühlungsrate zu gewährleisten. Parameter, die den thermischen Vorbehandlungsprozess beeinflussen können, wie Temperatur, Verweilzeit und Additivanteil, wurden untersucht und sind in Tabelle 3 beschrieben. Die Effizienz jedes Versuchsdurchlaufs wurde durch Auslaugen der thermisch vorbehandelten Proben mit deionisiertem Wasser bei konstanten Auslaugbedingungen von 60 °C Auslaugtemperatur, 60 Minuten Auslaugzeit und einem L/S-Verhältnis von 20 ml/g bewertet. Das angewandte Auslaugungs- und Filtrationsverfahren entspricht dem in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen.

Tabelle 3. Bedingungen der thermischen Vorbehandlung (Einzelheiten in Tabelle A 3)

Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)
4 : 0 : 0	550; 650; 750; 850; 950; 1050; 1150	30; 90
2 : 1 : 1	550; 650; 750; 850; 950; 1050; 1150	30; 90
2 : 1 : 1	750	15; 30; 60; 90
1 : 1 : 1; 2 : 1 : 1; 3 : 1 : 1	750	30

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : CaSO₄·2H₂O : CaCO₃)

Der Einfluss der verschiedenen Auslaugungsparameter ist in Abbildung 9 in Abbildung 11 dargestellt.

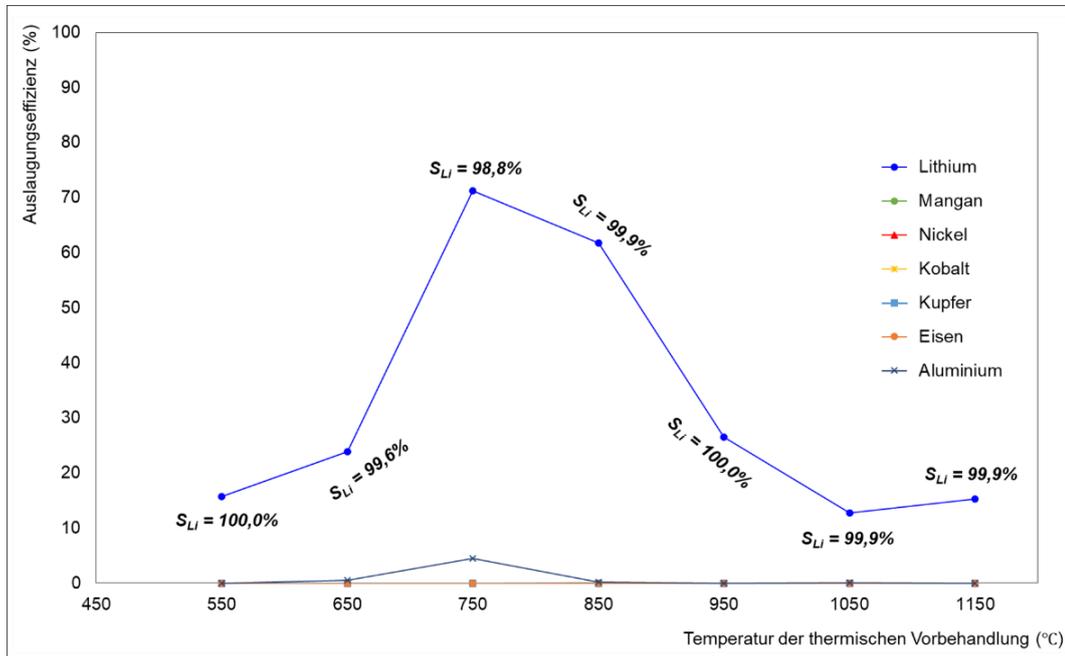


Abbildung 9. Einfluss der Temperatur auf die Auslaugungseffizienz einer thermischen vorbehandelten Probe

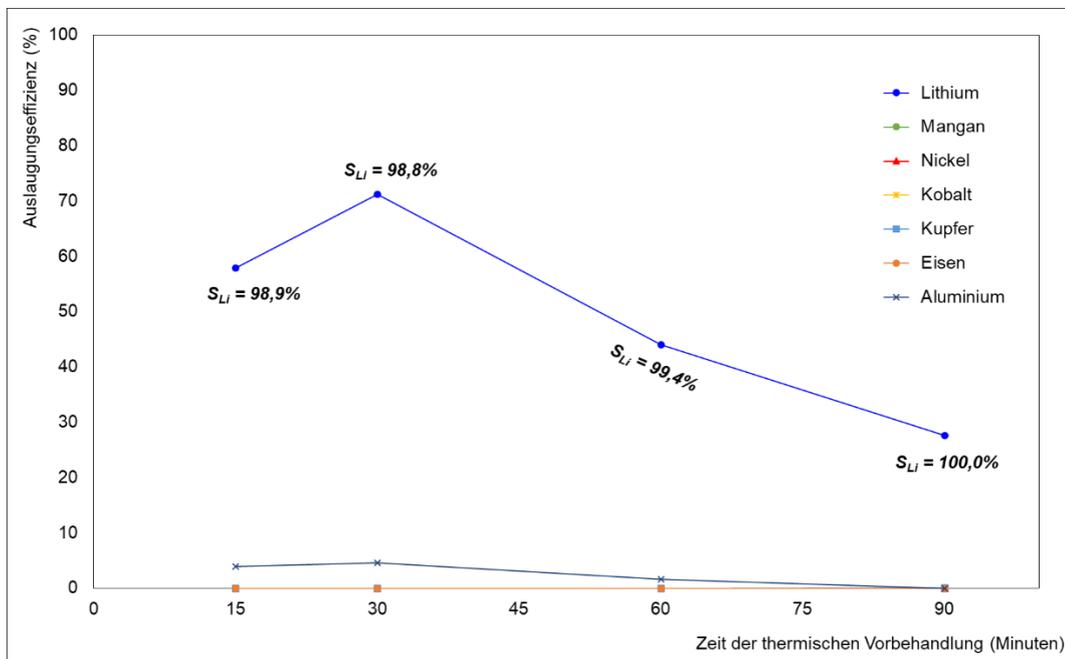


Abbildung 10. Einfluss der Vorbehandlungszeit auf die Auslaugungseffizienz der vorbehandelten Probe

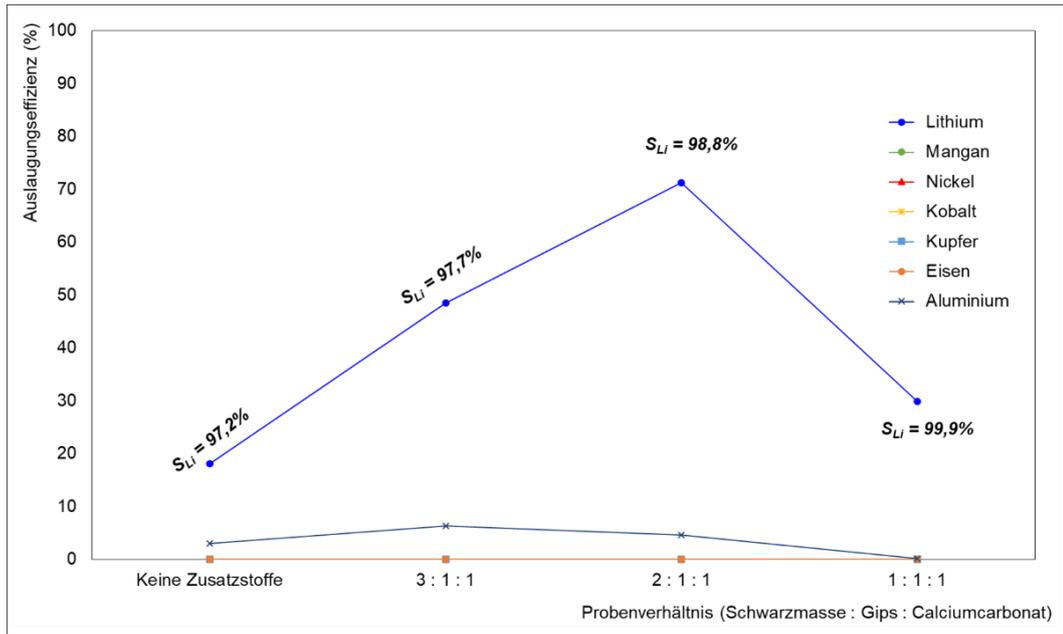


Abbildung 11. Einfluss des Additivverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz der thermisch vorbehandelten Probe

Für alle untersuchten Parameter der thermischen Vorbehandlung kann beobachtet werden, dass diese ein Maximum durchlaufen. Für die Temperatur liegt dieses bei 750 °C, für die Vorbehandlungszeit bei 30 Minuten und für die Verwendung an Additiven bei einem Massenverhältnis von 2 : 1 : 1 (Schwarzmasse : CaSO₄·H₂O : CaCO₃). In allen Fällen lässt sich dies durch die Bildung der wasserlöslichen Li₂SO₄-Phase erklären, analog zu der Behandlung lithiumhaltiger Erze. Die Bildung dieser Phase kann daher auch am deutlichsten im Röntgendiffraktogramm der Probe mit den zuvor erwähnten Parametern beobachtet werden (siehe Abbildung 12)

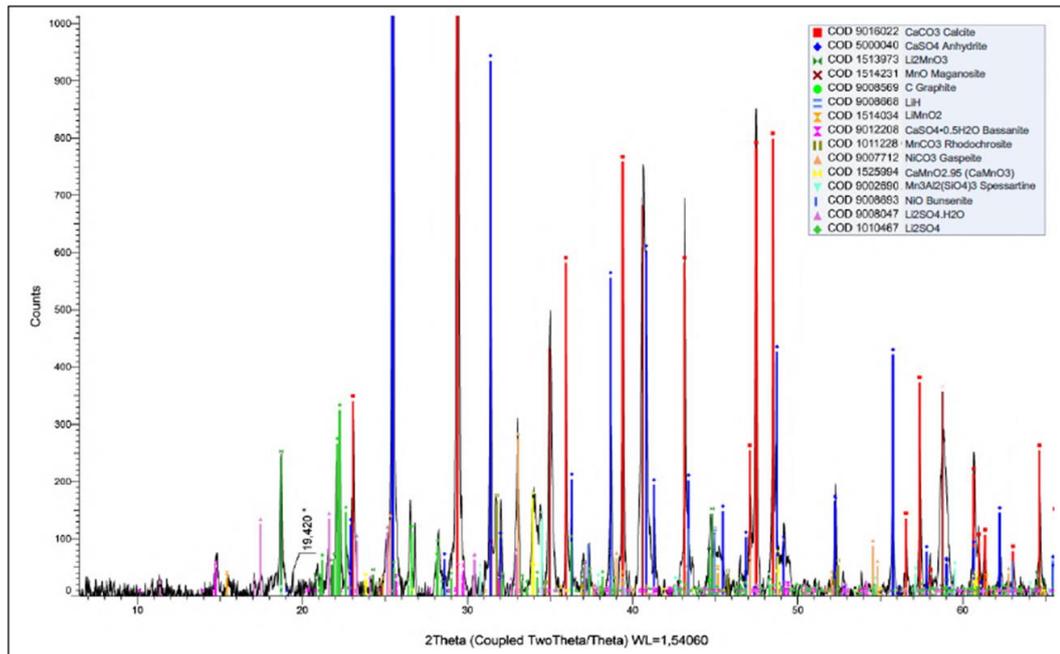


Abbildung 12. XRD einer thermisch vorbehandelten Probe bei 750 °C, 30 Minuten, Massenverhältnis 2 : 1 : 1

Gleichzeitig ist das Verschwinden der Li_2CO_3 -Phase, sowie von Teilen der Lithiummanganoxid-Phasen zu beobachten. Im Bezug auf die untersuchten Parameter lässt sich feststellen, dass sowohl ausreichend additiv zur Formierung der Li_2SO_4 -Phase, als auch Energie zur Verfügung stehen muss. Die danach zu beobachtende Verringerung der Auslaugungseffizienz bei höheren Temperaturen und längerer Vorbehandlungszeit lässt sich auf eine Zersetzung der Lithiumsulfat-Phase zurückführen hin zu oxidischen oder sogar glasartigen Phasen, welche sich schlechter auslaugen lassen.

Auffällig ist allerdings, dass bei geringeren Temperaturen ebenfalls eine Auslaugungseffizienz unterhalb der unbehandelten Probe zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass vor der Formierung der wasserlöslichen Li_2SO_4 -Phase bereits eine chemische Umwandlung in der Schwarzmasse stattfindet, welche in einem ersten Schritt die Li_2CO_3 -Phase betrifft, da diese auch im Röntgenpulverdiffraktogramm bei 550 °C nicht länger zu sehen ist.

Insgesamt bleibt aber festzustellen, dass die maximale Auslaugungseffizienz der thermisch vorbehandelten Proben mit 71 % nur marginal über den 69 % der unbehandelten Proben liegt. Aus wirtschaftlicher Sicht es daher fragwürdig, ob sich der thermische und materialchemische Aufwand rechnet, zur Erhöhung der Auslaugungseffizienz. Das Durchlaufen der Maxima bei den untersuchten Parametern lässt aber ebenso die Möglichkeit offen, dass das Optimum der thermischen Vorbehandlung noch nicht erreicht ist und eine engmaschigere Variation Verbesserungen aufweist. Dies war auf Grund der vorhandenen Zeit nicht mehr möglich zu untersuchen.

Eine Diskussion der Selektivität ist von daher zweitrangig, wobei die vorliegenden Ergebnisse ausnahmslos Selektivitäten über 97 % aufweisen und damit dem Anspruch des Projektansatzes gerecht werden.

3.1.5.2 Einfluss der Auslaugungsparameter

Um die Auswirkung der Auslaugbedingungen auf die Auslaueffizienz der thermisch vorbehandelten Proben zu bewerten, wurden Experimente durchgeführt, um die Auswirkung der Auslaugtemperatur, der Zeit und des L/S-Verhältnisses auf die Lithiumauslaueffizienz gemäß den in Tabelle 4 beschriebenen Bedingungen zu bestimmen. Dazu wurden die thermisch vorbehandelte Proben bei 750 °C, 30 Minuten mit einem Massenverhältnis von 2 : 1 : 1 (Schwarzmasse : CaSO₄·2H₂O : CaCO₃) verwendet, da dies die Probe war, die bei den ersten Versuchen die höchste Lithiumauslaueffizienz aufwies. Das angewandte Auslaugungs- und Filtrationsverfahren ähnelt dem in Abschnitt 3.1.4 verwendeten.

Tabelle 4 Variationen der Auslaugungsparameter. Thermische Vorbehandlungsbedingungen: Temperatur von 750 °C, Zeit von 30 Minuten und Massenverhältnis^a von 2 : 1 : 1

Massenverhältnis ^a	Auslaugungs- temperatur (°C)	Auslaugungszeit (Minuten)	Flüssigkeits- /Feststoffverhältnis (mL/g)
2 : 1 : 1	25; 40; 60; 80	30; 60; 90	5; 10; 20

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : CaSO₄·2H₂O : CaCO₃)

Der Einfluss der verschiedenen Auslaugungsparameter ist in Abbildung 13 bis Abbildung 15 dargestellt.

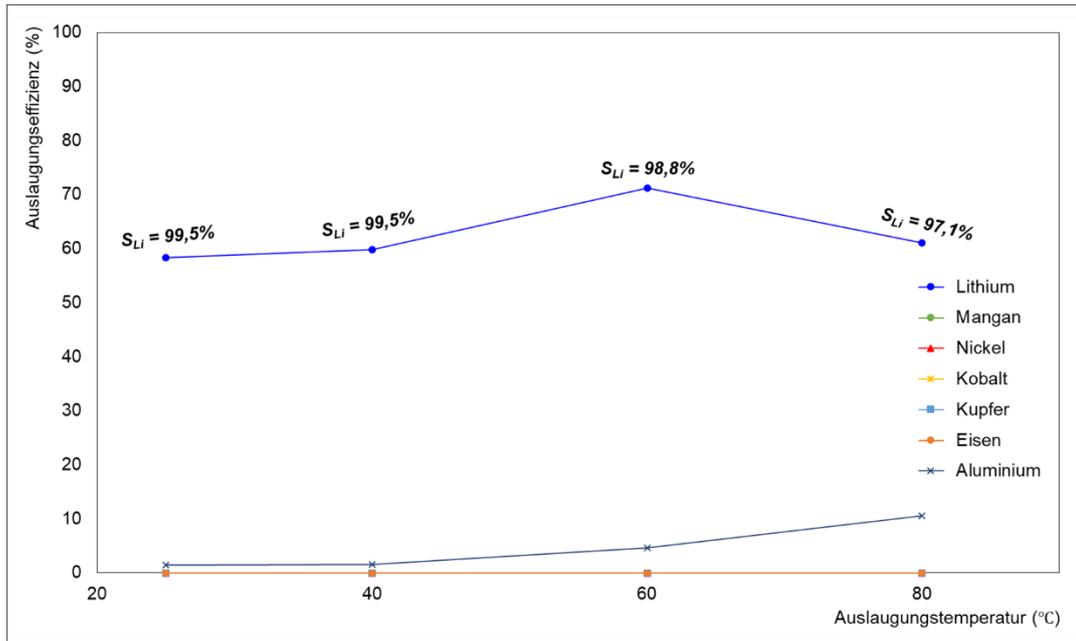


Abbildung 13. Einfluss der Auslaugungstemperatur auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat)

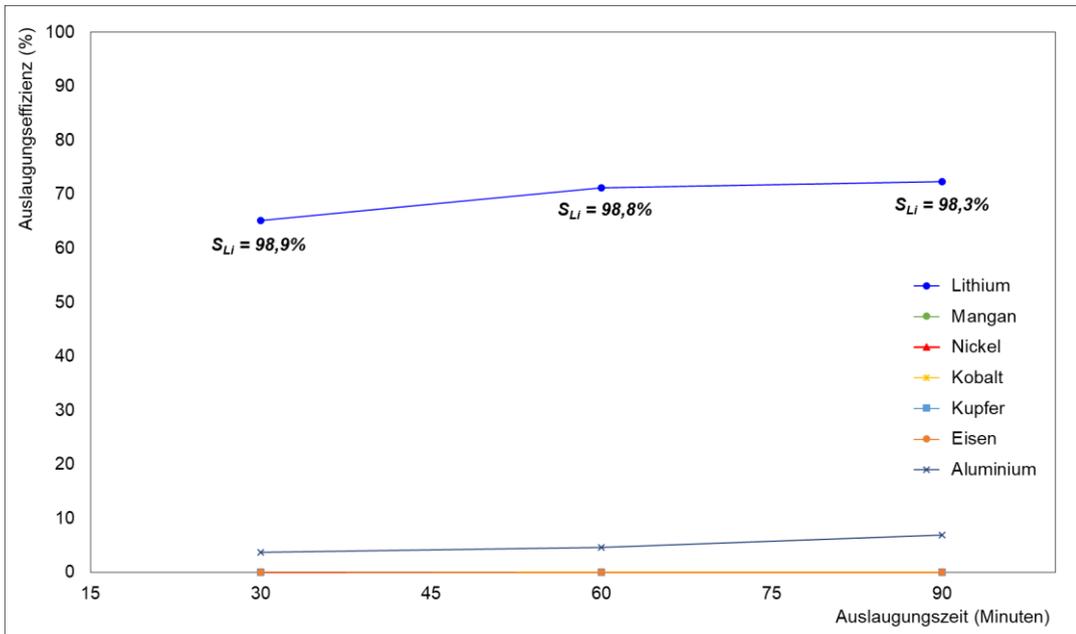


Abbildung 14. Einfluss der Auslaugungszeit auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat)

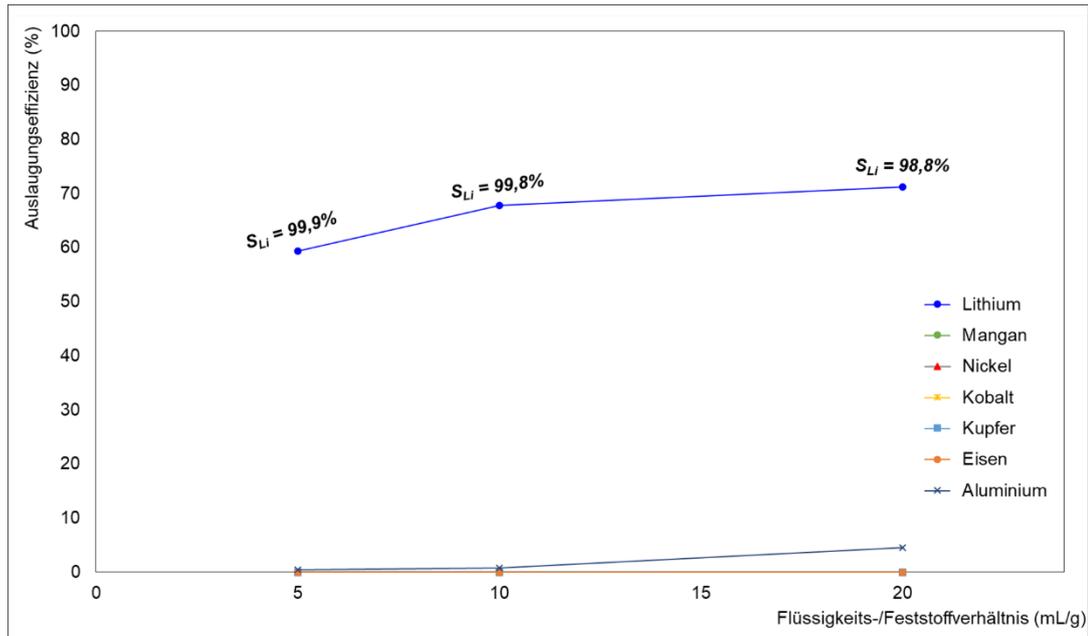


Abbildung 15. Einfluss des Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses auf die Auslaugungseffizienz thermisch vorbehandelter Proben (mit Gips und Calciumcarbonat)

Im Kontrast zu den unbehandelten Proben lässt sich für die thermisch vorbehandelten Proben ein etwas stärkerer Einfluss der Auslaugungsparameter feststellen. Dieser ist im Bereich 5 -10 %, was im Bezug auf eine potentielle Wirtschaftlichkeit des Prozesses aber durchaus rechtfertigen lässt. Optimale Auslaugungsparameter wurden für eine Temperatur von 60 °C, sowie 60 Minuten Auslaufungsdauer festgestellt. Eine weitere Erhöhung dieser Parameter führt zu einer Verschlechterung der Effizienz sowohl im Hinblick auf die Li-Rückgewinnungsrate, als auch der Selektivität. Von besonderem Interesse der Einfluss des L/S-Verhältnisses, im Speziellen die Auslaugungseffizienz bei einem Wert von 5. Diese ist mit knapp 60 % am niedrigsten von den untersuchten Fällen, ist aber mit Blick auf den weiteren Prozess aber am vorteilhaftesten. Bedingt durch die gute Löslichkeit vieler Lithiumsalze muss im Regelfall das enthaltene Wasser vollständig oder fast vollständig entfernt werden, oftmals thermisch. Hierdurch haben geringe L/S-Verhältnisse einen ökonomischen Vorteil, wodurch sich vielleicht auch die thermische Vorbehandlung rechtfertigen ließ, da die Auslaugungseffizienz bei den unbehandelten Proben und gleichen Parametern bei nur 30 % liegt. Dies lässt sich allerdings nur bei Untersuchung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses feststellen, welche jedoch nicht Bestandteil der Phase 1 ist.

Generell erscheint der Einfluss der thermischen Vorbehandlung mit Gips und Calciumcarbonat überschaubar. Wie bereits zuvor erwähnt, müssen allerdings verschiedene Sachpunkte berücksichtigt werden. Zum einen ist es Ziel des Projektes einen möglich robusten Prozess für eine Mischung verschiedenster Schwarzmassen zu entwickeln. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass immer

dieselben hohen Mengen an Li_2CO_3 in der unbehandelten Schwarzmasse vorzufinden sind. Auch kann durch die thermische Vorbehandlung ein günstigeres L/S-Verhältnis bei der Auslaugung realisiert werden. Zudem ist es fraglich, ob die Beimischung von Calciumcarbonat bei Schwarzmassen notwendig ist, sowie es für die lithiumhaltigen Erze der Fall ist. Abschließend bleibt festzustellen, dass eine weitere Optimierung der thermischen Vorbehandlungsparameter zu einer weiteren Verbesserung der Auslaugungseffizienz führen könnte. Zur Klärung dieser Fragestellungen wurden daher weitere Versuche durchgeführt.

3.1.6 Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Gips und Calciumcarbonat - Optimierung

Basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche wurden der Temperaturbereich, die Haltezeit und das Verhältnis von CaSO_4 und CaCO_3 eingehender untersucht. Darüber hinaus wurden in weiteren Vorversuchen verschiedene Anlagen eingesetzt, um diejenige zu ermitteln, die die beste Leistung in Bezug auf die Li-Rückgewinnung erbrachte. Die Tests wurden in Drehrohröfen und statischen Öfen durchgeführt.

Bei einem Pulver ist es möglich, einen dynamischen Ofen, wie z. B. einen Drehrohröfen, zu verwenden. Daher wurden Screening-Versuche durchgeführt, um festzustellen, welcher Ofen am besten geeignet ist. Für die Screening-Versuche wurden vier Öfen verwendet. Zwei davon waren widerstandsbeheizte Drehrohröfen. Die beiden anderen Öfen waren statische widerstandsbeheizte Öfen. Zunächst wurde das Ausgangsmaterial vorbereitet. Die Schwarzmasse wurde mit den Zusatzstoffen in einem bestimmten Massenverhältnis gemischt. Nach dem Mischen wurde das Ausgangsmaterial in den Ofen gegeben. Nach der thermischen Behandlung der Proben im Ofen (siehe Abbildung 16) wurden diese anschließend gemahlen. Anschließend wurde die Probe mit entionisiertem Wasser ausgelaugt und filtriert. Die Proben für die Analyse waren der Filterkuchen und die verbleibende Laugenlösung nach der Filtration.

In der Tabelle 5 sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren aufgeführt.

Tabelle 5. Vergleich der vorgestellten Öfen

Ofen	Handhabung	Verluste	Probentemperatur	Geschlossene Atmosphäre
Carbolite TS01-1100	Schwierig	Hoch	Ja	Ja
Nabertherm RSRC 80-710/15	Schwierig	Hoch	Nein	Ja
Thermo-Star 0612-KOR-IME	Einfach	Niedrig	Ja	Ja
Nabertherm HT 16/18	Einfach	Niedrig	Ja	Nein

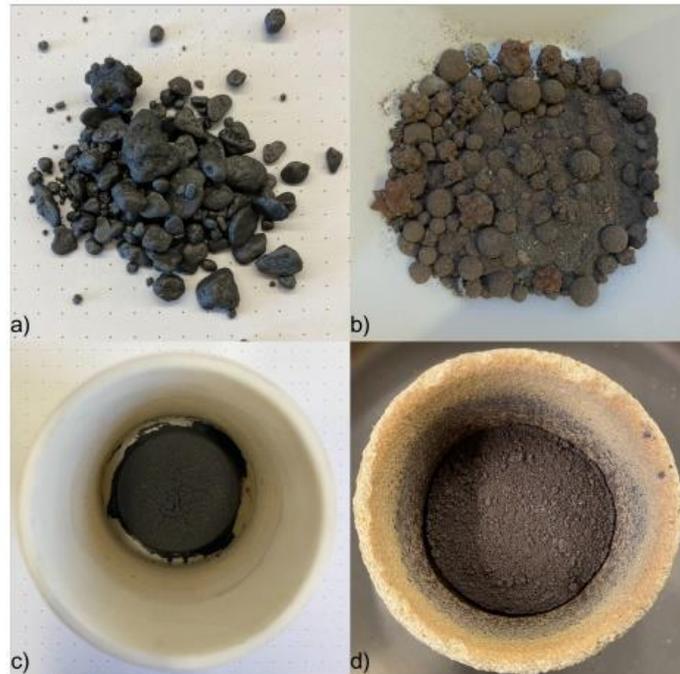


Abbildung 16. Produkte nach dem Rösten (a) im Carbolite-Drehrohrföfen (b) im Nabertherm-Drehrohrföfen (c) im Thermo-Start (in einem Reaktor) (d) im statischen Nabertherm-Ofen

3.1.6.1 Materialien

Beide Zusatzstoffe, CaCO_3 und CaSO_4 , sind in chemischer Qualität von Sigma-Aldrich. Das CaSO_4 hat eine Partikelgröße von $44 \mu\text{m}$ und eine Reinheit von 99 % (Sigma Aldrich 237132-500G). Das CaCO_3 hat eine Partikelgröße von $44 \mu\text{m}$ und eine Reinheit von $> 99,0 \%$ (Sigma Aldrich 239216-2.5KG).

3.1.6.2 Methodik

Abbildung 17 zeigt das Flussdiagramm des Versuchsablaufs.

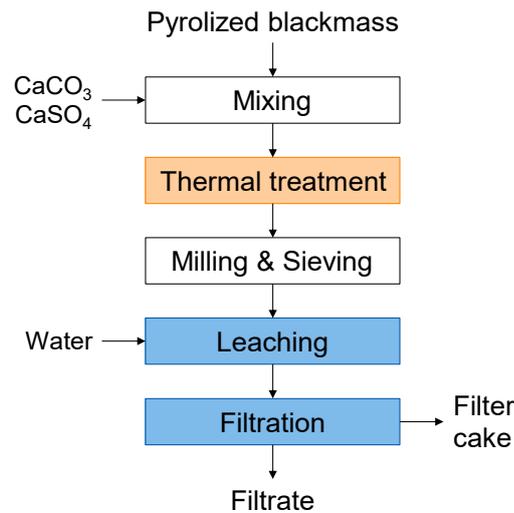


Abbildung 17. Schematische Darstellung des experimentellen Verfahrens zur Rückgewinnung von Li aus dem Material AP4

Es wurden verschiedene Drehrohröfen und statische Öfen untersucht, um die endgültigen Versuche auf einen von ihnen festzulegen. Die Ergebnisse zeigen, dass es notwendig ist, die Temperatur der Probe zu messen, was bei einigen der von uns untersuchten Drehrohröfen nicht möglich ist.

Da die Temperatur im Ofen angestrebt wurde und in der Probe nicht möglich war, wirkte sich dies auf die Reaktion aus. Die Variation der Parameter ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6. Parameter für die Sulfatröstungstests

Parameter	Min.	Max.
Temperatur (°C)	620	720
Haltezeit (min)	10	40
Molarer Anteil CaSO ₄	0	1

Die Ergebnisse zeigten eine Feststoff-Feststoff-Reaktion, bei der es zur Sinterung kam. Daher wurde für weitere Versuche ein statischer Reaktor verwendet. Zur Analyse der Variablen wurde eine Versuchsplanung (DoE) mit Minitab 18 durchgeführt. Diese Planung reduziert die Anzahl der Experimente und bestimmt die einflussreichsten Variablen des Prozesses.

3.1.6.3 Design of Experiments

Um Informationen über die Auswirkungen der Röstparameter auf die Auslaugungseffizienz zu erhalten, wurde ein Versuchsplan erstellt. Mit dem flächenzentrierten Versuchsplan (CCF), der Teil des zentralen zusammengesetzten Versuchsplans (CCD) ist, wurde eine Flächenantwort mit 15 Versuchen erstellt.

Ein vollständiger faktorieller Versuchsplan würde 27 Versuche umfassen, aber die Verwendung eines CCF-Versuchsplans würde die Anzahl der Versuche auf 15 reduzieren, wie in Tabelle 7 dargestellt. Aus der verfügbaren Literatur geht hervor, dass der optimale Temperaturbereich für das Experiment 600 – 800 °C beträgt. Daher wurde dieser Temperaturbereich als geeigneter Bereich für die Experimente festgelegt. Die CCD erfordert Einstellfaktoren außerhalb dieses Temperaturbereichs. Außerdem könnte die Haltezeit negativ sein, was nicht erreicht werden konnte. Um sicherzustellen, dass die Temperatur innerhalb des empfohlenen Bereichs bleibt und die Haltezeit erreicht werden kann, wurde beschlossen, den CCF zu verwenden. Aufgrund der Beobachtung, dass ein hoher Anteil an Additiven zu einem besseren Li LE führt, wurden alle Hauptversuche mit einem hohen Anteil an Additiven durchgeführt, wobei 15 g Schwarzmasse und 30 g Additive verwendet wurden. Der molare Anteil von CaSO₄ wurde zwischen 0, 0,5 und 1 variiert, um die Zusammensetzung der Zusatzstoffe zu bestimmen. Diese Stufen entsprachen 30 g CaCO₃ für Stufe 0, 17,29 g CaSO₄ + 12,71 g CaCO₃ für Stufe 0,5 und 30 g CaSO₄ für Stufe 1, was zu einer Änderung des Verhältnisses von CaCO₃ zu CaSO₄ führte.

Tabelle 7. Versuchsplanung in Minitab 18

S	X1	X2	X3	Temperatur beim Rösten (°C)	Haltezeit (Min)	Molarer Anteil CaSO ₄
1	+1	+1	-1	720	40	0
2	0	0	-1	670	25	0
3	0	+1	0	670	40	0.5
4	-1	-1	+1	620	10	1
5	-1	0	0	620	25	0.5
6	0	0	+1	670	25	1
7	+1	-1	-1	720	10	0
8	+1	-1	+1	720	10	1
9	0	0	0	670	25	0.5
10	+1	+1	+1	720	40	1
11	-1	+1	-1	620	40	0
12	-1	+1	+1	620	40	1
13	-1	-1	-1	620	10	0
14	+1	0	0	720	25	0.5
15	0	-1	0	670	10	0.5

3.1.6.4 Experimenteller Ablauf

Für die Hauptversuche wurde das Ausgangsmaterial (15 g Schwarzmasse plus 30 g Zusatzstoffe) gewogen und vor jedem Versuch gemischt. Das Material wurde dann in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben. Der Tiegel wurde dann in einen Reaktor in einem Thermo-Star-Ofen gestellt. Der Tiegel wurde vor dem Rösten leer und nach dem Rösten voll/leer gewogen, um die Massenverluste zu untersuchen. Abbildung 18 zeigt den Aufbau der Hauptversuche. Der Tiegel wurde in der Mitte des Reaktors platziert, wobei sich ein Thermoelement in der Probe befand. Der Deckel des Reaktors war luftdicht verschlossen. Die beiden Anschlüsse befinden sich oben am Gaseinlass- und -auslass. Danach wurde der Ofen mit einer Rampe von 300 °C pro Stunde auf die Haltetemperatur ($\pm 5^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Die Haltezeit wurde nach Erreichen der Temperatur gestartet. Nach Beendigung der Haltezeit wurde der Ofen abgekühlt. Während des Abkühlens wurde der Reaktor mit 1,5 l/min N_2 gespült. Die Materialien wurden aus einem abgekühlten Tiegel entnommen, gemahlen und gesiebt. Das Mahlen erfolgte mit einer Planetenkugelmühle (Fritsch). Die Siebung wurde mit einer Siebmaschine (Retsch) durchgeführt. Das Material wurde gemahlen und gesiebt, bis weniger als 1 g des Materials $> 125 \mu\text{m}$ als Rückstand zurückblieb.

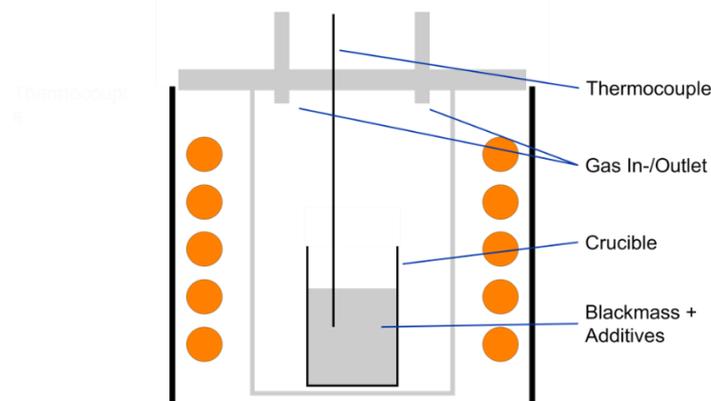


Abbildung 18. Aufbau der Sulfatierungsröstung

3.1.6.5 Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage

Die Software FactSage, ausgestattet mit der Funktion Equilib, kann die thermodynamisch stabilen Zustände bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Diese Funktion bestimmt die Gleichgewichte der betrachteten Komponenten und berechnet den stabilsten Zustand unter der Annahme, dass er die minimale Gibbs-Energie erreicht.

Als Eingabematerial wurden die Zusammensetzung der schwarzen Masse sowie die Menge der Zusatzstoffe in verschiedenen Molverhältnissen berücksichtigt. Abbildung 19 fasst das

Ausgangsmaterial, die Zusatzstoffe und die möglichen Produkte der thermischen Behandlung zusammen.

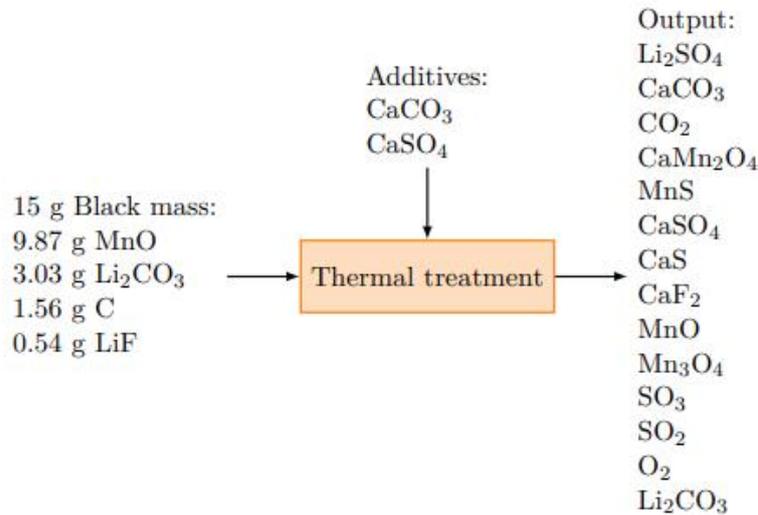


Abbildung 19. Eingangsmaterialien mit möglichen Ausgangskomponenten nach der thermischen Behandlung

Die Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen die Ergebnisse für die molaren Anteile von 0,5 bzw. 1. In Abbildung 20 ist Li bis 450 °C als Li₂CO₃ vorhanden, danach reagiert es zu Li₂SO₄. MnCO₃, MnS und CaMn₂O₄ waren bei Temperaturen bis 250 °C vorhanden. Im Temperaturbereich von 250 - 450 °C wandeln sie sich in MnO und MnS um. Bei den höchsten Temperaturen sind MnS und CaMn₂O₄ die einzigen Mn-Verbindungen. CaCO₃ und CaSO₄ verändern sich erst bei 400 °C signifikant, wenn CaSO₄ fast vollständig verschwindet und CaCO₃ zunimmt. Das ursprüngliche C ist bis 300 °C an ein Karbonat gebunden, danach bildet sich CO₂. CaF₂ ändert sich nicht mit der Temperatur. Die Schnittpunkte der Linien mit derselben Farbe bei 25, 375, 425 und 575 °C markieren die Phasenwechsel der dargestellten Komponente.

Im Vergleich zu Abbildung 21 ist der einzige Unterschied die Menge an CaSO₄ und CaCO₃ in den Berechnungen. Bei einem höheren molaren Anteil ist mehr CaSO₄ und weniger CaCO₃ vorhanden. Der Verlauf des Diagramms für CaSO₄ und CaCO₃ ist für jeden molaren Anteil gleich, aber die Menge in Gramm ist unterschiedlich.

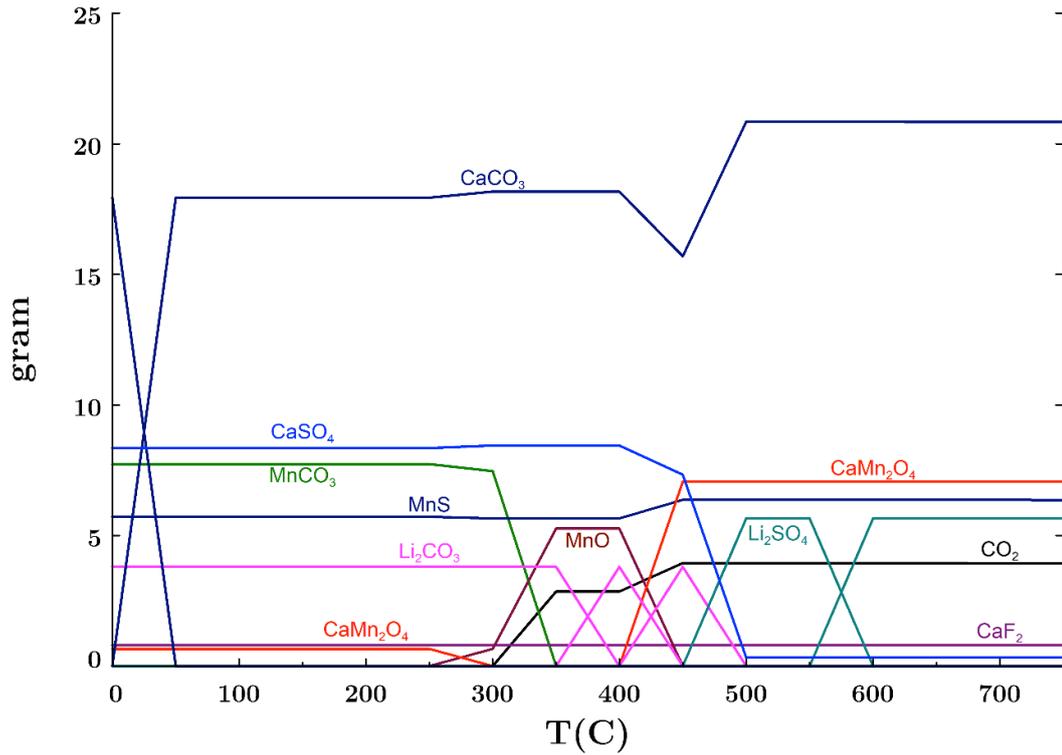


Abbildung 20. Molarer Anteil 0,5

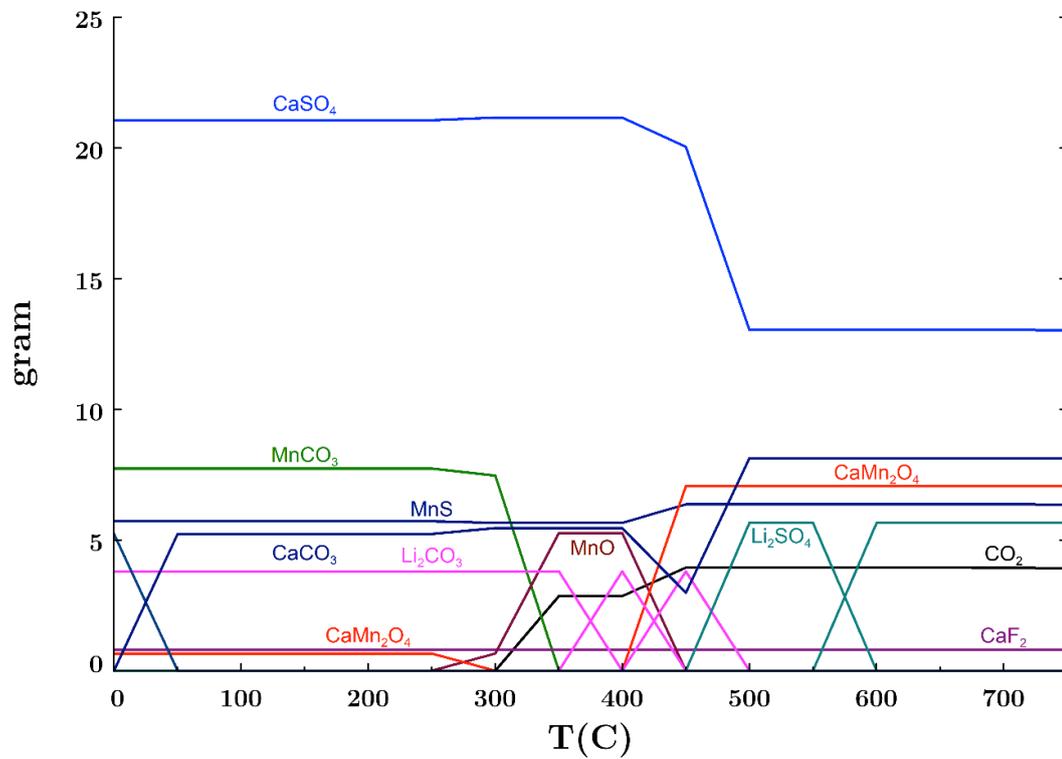


Abbildung 21. Molarer Anteil 1

3.1.6.6 Zersetzung von CaCO_3 , CaSO_4 , MnO , Li_2CO_3 und LiF

Um die möglichen Reaktionen besser zu verstehen, wurde die Zersetzung der Ausgangsverbindungen berechnet. Alle Berechnungen reichten von 0 bis 2000 °C und wurden mit der FACT-PS-Datenbank berechnet. Nach diesen Berechnungen beginnt CaCO_3 bei 870 °C in CaO und CO_2 zu zerfallen. CaSO_4 beginnt sich bei 1580 °C in CaO , SO_2 und O_2 zu zersetzen. In der Literatur gibt es jedoch unterschiedliche Angaben zu diesen Zersetzungstemperaturen.

Außerdem beginnt LiF bei 840 °C zu schmelzen und vergast bei 1700 °C in LiF (g) , $(\text{LiF})_2 \text{(g)}$ und $(\text{LiF})_3 \text{(g)}$. In ähnlicher Weise schmilzt Li_2CO_3 bei 720 °C und beginnt sich bei 1590 °C in Li_2O und CO_2 zu zersetzen. MnO zersetzt sich nicht in dem berechneten Temperaturbereich. Li_2SO_4 schmilzt bei 860 °C und zersetzt sich oberhalb von 1300 °C in Li_2O , SO_2 und O_2 .

Alle Zersetzungen finden außerhalb des Temperaturbereichs der Hauptversuche statt (620 - 720 °C). Nur das Schmelzen von Li_2CO_3 konnte in den Hauptversuchen stattfinden. Dies könnte Fest-Flüssig-Reaktionen zwischen flüssigem Li_2CO_3 und anderen Verbindungen ermöglichen.

Die Laugungsversuche ergaben folgende Ergebnisse, die in Tabelle 8, wobei der Prozentsatz der Extraktion für jedes Element mit der jeweiligen Abweichung gemittelt ist.

Tabelle 8. Ergebnisse der Effizienz der Laugung von Lithium und anderen Elementen

Versuch	Faktoren			Antwort - Laugungseffizienz (%)					
	Temp. (°C)	Haltezeit (Min)	Molarer Anteil CaSO_4	Li	Al	Cu	Co	Mn	Ni
1	720	40	0	90,2	4,36	3,24	5,39	0,08	3,07
2	670	25	0	89,6	4,30	3,11	5,08	0,08	2,87
3	670	40	0,5	92,2	4,53	3,37	7,33	0,07	3,68
4	620	10	1	90,2	0,32	3,07	4,76	0,08	2,58
5	620	25	0,5	90,5	4,74	2,94	4,57	0,08	2,53
6	670	25	1	90,6	0,32	3,05	4,51	0,07	2,55
7	720	10	0	92,0	4,40	3,82	10,33	0,07	5,44
8	720	10	1	92,2	4,73	3,62	8,71	0,07	4,24
9	670	25	0,5	92,7	4,90	3,76	9,01	0,08	4,40
10	720	40	1	93,0	4,74	3,53	8,73	0,07	4,11
11	620	40	0	88,9	0,26	2,72	4,16	0,07	2,29
12	620	40	1	90,6	4,70	3,31	5,55	0,08	3,41
13	620	10	0	89,0	4,33	3,05	5,62	0,08	3,32
14	720	25	0,5	93,4	4,65	3,57	8,58	0,07	4,18
15	670	10	0,5	90,5	4,68	3,13	4,68	0,07	2,49

Obwohl wir uns bei der Laugung auf einen niedrigeren S/L-Wert beschränkt haben, als theoretisch verwendet werden müsste, um das gesamte LiF und Li_2CO_3 aufzulösen, wenn nur CaCO_3 verwendet wird, unter der Annahme, dass das gesamte F als LiF gebunden ist, und ohne zu berücksichtigen, dass sich auch andere Verbindungen gleichzeitig auflösen und die Löslichkeit verringern, hat diese Wassermenge ausgereicht, um eine hohe Extraktion von Li zu erzielen.

Durch die Maximierung der Antwort und die Eliminierung einiger Faktoren und Wechselwirkungen ist es möglich, einen Maximalwert von 93,6 % für die Li-Extraktion bei einem gegebenen S/L-Wert zu erreichen, der zusammen mit der Partikelgröße der entscheidende Parameter ist, um eine überlegene Extraktion zu erzielen. In dieser Studie haben wir jedoch das S/L-Verhältnis auf 1/20 begrenzt, was den industriellen Maßstab des Prozesses einschränkt.

3.1.7 Statistische Analyse - Effekte und Wechselwirkungen

Die statistische Analyse zeigte die Bedeutung der einzelnen Variablen im Modell, einschließlich der Haupteffekte, der Wechselwirkungen und der Parameteroptimierung.

Das Pareto-Diagramm ist ein wertvolles Instrument zur Untersuchung der statistisch signifikanten Terme und ihrer relativen Größenordnung innerhalb des Modells. Abbildung 22 zeigt das Pareto-Diagramm, das dem in Abbildung 22 dargestellten Modell entspricht, mit Li LE als Antwortvariable, wobei jeder Balken, der die rot gepunktete Linie überschreitet, statistische Signifikanz mit einem p-Wert von weniger als 0,05 anzeigt. Bemerkenswert ist, dass sich die Temperatur, der molare Anteil und der quadrierte Term des molaren Anteils als drei statistisch signifikante Terme herausstellten. Unter diesen Termen hatte die Temperatur den größten Einfluss auf das Modell. Der molare Anteil und das Quadrat des molaren Anteils wiesen vergleichbare Einflussgrößen auf, wenn auch etwas geringer als die Temperatur. Diese Pareto-Analyse bietet wertvolle Einblicke in die relative Bedeutung der einzelnen Terme innerhalb des Modells.

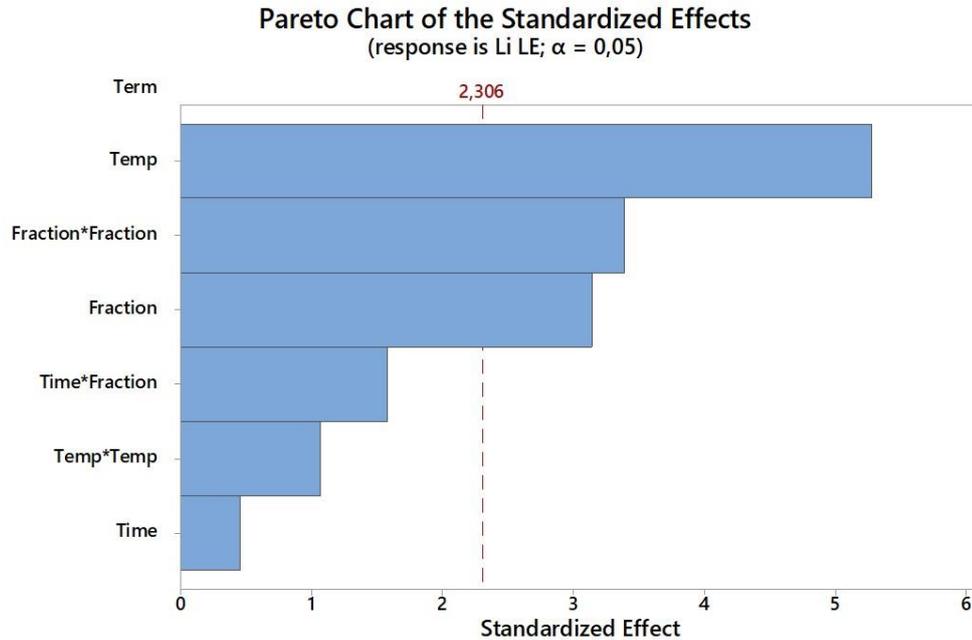


Abbildung 22. Pareto Chat der standardisierten Effekte

3rd factor elimination

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	25,1104	4,1851	8,66	0,004
Linear	3	18,3170	6,1057	12,64	0,002
Temp	1	13,4560	13,4560	27,85	0,001
Time	1	0,1000	0,1000	0,21	0,661
Fraction	1	4,7610	4,7610	9,85	0,014
Square	2	5,5921	2,7961	5,79	0,028
Temp*Temp	1	0,5491	0,5491	1,14	0,318
Fraction*Fraction	1	5,5441	5,5441	11,47	0,010
2-Way Interaction	1	1,2012	1,2012	2,49	0,154
Time*Fraction	1	1,2012	1,2012	2,49	0,154
Error	8	3,8656	0,4832		
Total	14	28,9760			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,695127	86,66%	76,65%	60,22%

Abbildung 23. Varianzanalyse nach endgültiger Modellreduktion mit Li LE als Antwort

Die Haupteffekte quantifizieren den Beitrag eines jeden Faktors zur mittleren Antwort von Li LE. Abbildung 24 veranschaulicht die Haupteffektdiagramme. Ein Anstieg der Temperatur hat die Antwort positiv beeinflusst. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Haltezeit auf die Antwort relativ gering, wie der kleine Balken in Abbildung 22 zeigt. Der Faktor "Molarer Anteil" zeigt eine

parabolische Wirkung auf die Antwort. Insbesondere war die Antwort am niedrigsten, wenn nur CaCO_3 vorhanden war, während die höchste Antwort erreicht wurde, wenn eine Mischung aus beiden Zusatzstoffen verwendet wurde.

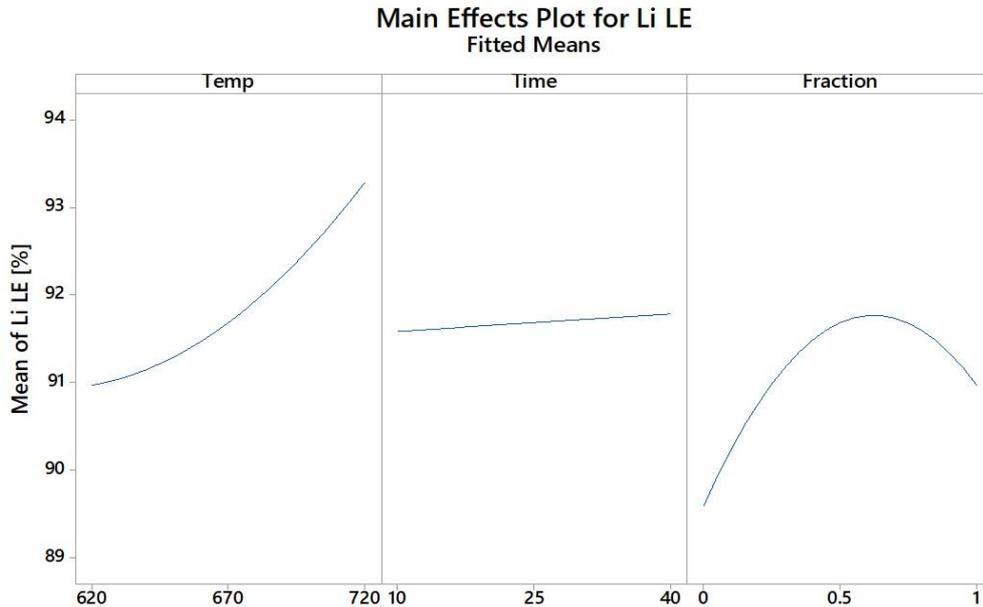


Abbildung 24. Haupteffekte bei der Lithiumgewinnung durch Sulfatröstung

Interaktionsdiagramme zeigten die Beziehungen zwischen den verschiedenen Faktoren. In dem Modell blieb die Wechselwirkung zwischen Zeit und molarem Anteil (Time*Fraction) signifikant. Abbildung 25 zeigt das Interaktionsdiagramm zwischen Zeit und molarem Anteil. Der Einfluss des molaren Anteils wird bei längeren Haltezeiten deutlicher. Wenn nur CaSO_4 vorhanden war, wirkte sich die Zeit positiv auf den mittleren Li LE aus. Umgekehrt ist der Effekt negativ, wenn nur CaCO_3 verwendet wird. Bei einem molaren Anteil von 0,5 wird der Effekt jedoch vernachlässigbar.

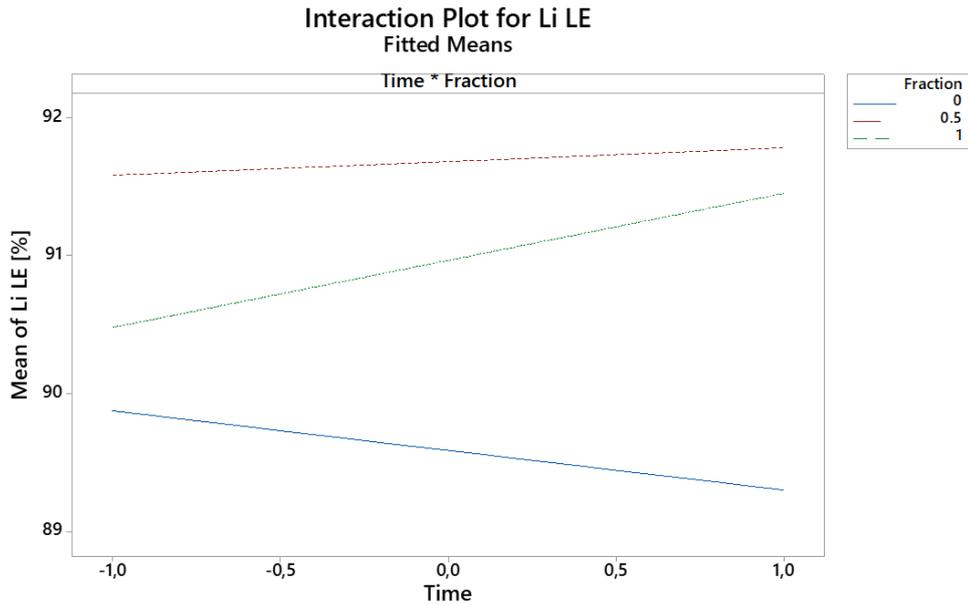


Abbildung 25. Interaktionsdiagramm der Faktoren Zeit und Molarfraktion mit Li LE als Antwort

3.1.8 Selektivität gegenüber anderen Elementen

Der Selektivitätsfaktor (SF) gibt die ausgelaugte Menge eines Elements im Verhältnis zur ausgelaugten Menge von Li an. Höhere SF-Werte bedeuten eine größere Selektivität. In allen Hauptversuchen lagen die SF-Werte für Al, Cu, Co, Mn, Ni, Fe und P im Bereich von 128 – 142. Die SF-Werte für S, F und Ca sind in Tabelle 9 aufgeführt und nach ihren molaren Anteilen sortiert. Bei den molaren Anteilen von 0,5 und 1 lagen die SF-Werte für S zwischen 34 und 40, während die SF-Werte für F zwischen 24 und 65 schwankten. Die SF-Werte für Ca sind bei diesen molaren Anteilen sehr niedrig und liegen zwischen 1 und 2. Bei einem molaren Anteil von 0 ist der SF-Wert für F niedrig (etwa 1,8). Umgekehrt lag der SF-Wert für Ca in der molaren Fraktion 0 zwischen 129 und 138, was mit den SF-Werten der anderen Verunreinigungen in allen molaren Fraktionen vergleichbar war. Da der molaren Fraktion 0 kein S zugesetzt wurde, war der SF-Wert für S hoch.

Tabelle 9. SF für jeden Hauptversuch für die Elemente S, F und Ca, sortiert nach molarem Anteil

Versuch	Molarer Anteil CaSO ₄	Li/S	Li/F	Li/Ca
4	1	36,22	35,64	1,50
6	1	35,50	43,29	1,44
8	1	37,06	43,88	1,47
10	1	34,07	64,95	1,04
12	1	36,77	34,78	1,46

Versuch	Molarer Anteil CaSO ₄	Li/S	Li/F	Li/Ca
3	0,5	38,34	40,82	1,78
5	0,5	38,32	24,24	2,14
9	0,5	39,63	36,27	2,08
14	0,5	38,18	48,32	1,67
15	0,5	38,04	31,82	1,81
1	0	6699,03	1,89	138,00
2	0	13740,00	1,85	137,40
7	0	5684,21	1,75	129,60
11	0	2793,99	1,78	130,20
13	0	2251,66	1,83	136,00

3.1.8.1 Vergleich des Einflusses von CaSO₄ und CaCO₃ auf andere Elemente

Wenn die Ergebnisse nach dem molaren Anteil gruppiert werden, sind die folgenden Auswirkungen auf die Fluoridionen in der Lösung offensichtlich. Wie aus Abbildung 26 hervorgeht, verteilte sich Li im Filtrat zusammen mit F, wenn nur CaCO₃ vorhanden war.

Im Vergleich dazu waren bei Verwendung von CaSO₄ auch S und Ca vorhanden; F nahm jedoch deutlich ab. Dies führte zu der Vermutung, dass CaSO₄ mit LiF reagiert und es als sehr oder fast unlösliche Verbindung fixiert. Bei der Verwendung einer Probe mit beiden Mitteln, CaCO₃ und CaSO₄, wurde ebenfalls eine Auflösung von S und Ca beobachtet, während die Auflösung von Al, Cu, Co, Mn, Ni, Fe und P in allen Fällen minimal war.

Der in Abbildung 27 dargestellte Filterkuchen enthält in hohem Maße Mn, C und Elemente, die aus den Wirkstoffen stammen, in diesem Fall Ca und S. Bei Verwendung von CaSO₄ wurde F in dieser Phase fixiert. Darüber hinaus waren Al und P im Filterkuchen vorhanden.

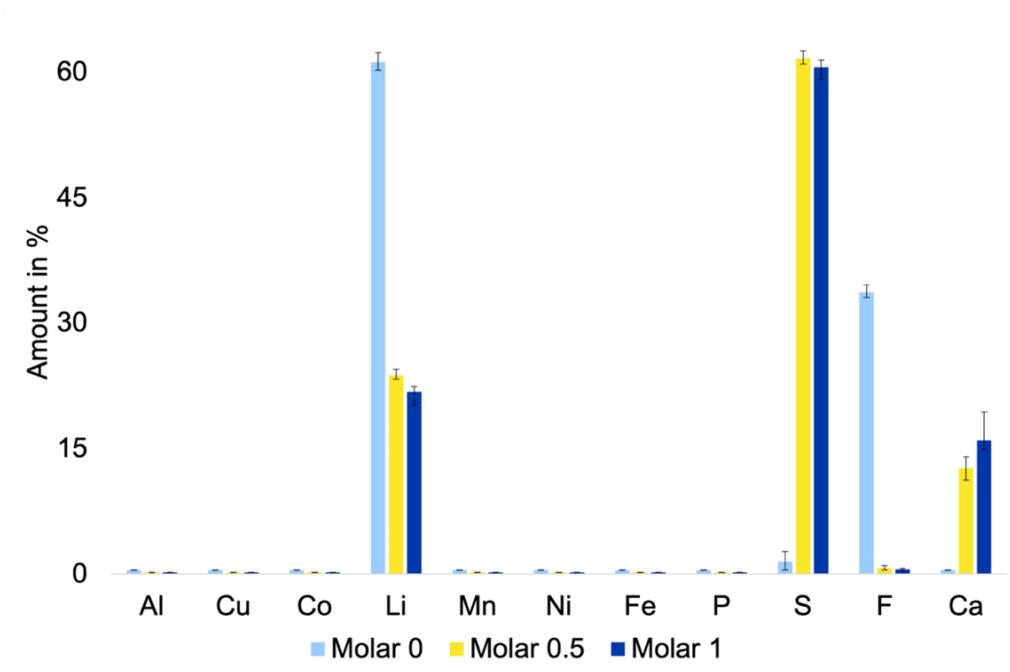


Abbildung 26. Durchschnittliche Menge (in %) der einzelnen Elemente in allen Versuchen, sortiert nach Molarer Fraktion, im Filtrat

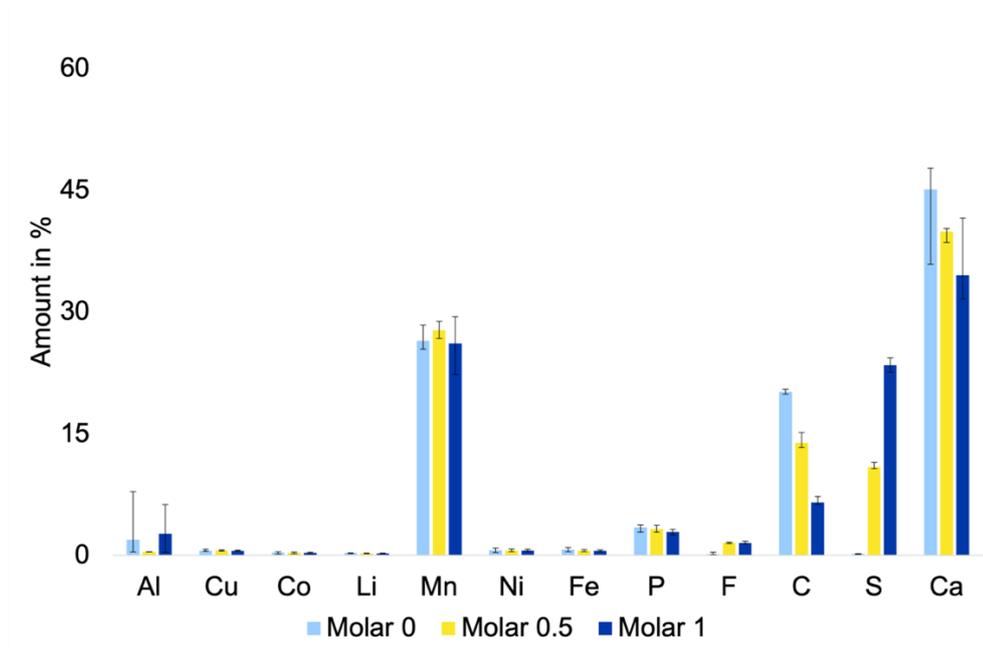


Abbildung 27. Durchschnittliche Menge (in %) der einzelnen Elemente in allen Versuchen, sortiert nach Molarer Fraktion, im Filterkuchen

3.1.9 Auslaugversuche von thermisch vorbehandelten Proben mit Ammoniumsalzen

Die Vorgehensweise bei den Versuchen mit Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) und Ammoniumchlorid (NH₄Cl) ist ähnlich wie bei den vorherigen Versuchen. Die Feinfraktion der Schwarzmasse wurde mit dem jeweiligen Ammoniumsalz gründlich vermischt und zu Tabletten gepresst, die im Ofen einer thermischen Vorbehandlung unterzogen wurden. Als Parameter wurden das stöchiometrische Verhältnis des Lithiumgehalts der Schwarzmasse zum Ammoniumsalz und die Temperatur der thermischen Vorbehandlung wie in Tabelle 10 beschrieben variiert.

Alle thermisch vorbehandelten Proben dieser Versuchskategorie wurden mit deionisiertem Wasser bei konstanten Auslaugungsbedingungen von 60 °C für 60 Minuten mit einem L/S-Verhältnis von 20 ml/g ausgelaugt, um die Auslaugungseffizienz jedes Versuchslaufs zu bewerten. Das Auslaugungs- und Filtrationsverfahren ist ähnlich wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben.

Tabelle 10. Varianten der thermischen Vorbehandlung mit Ammoniumsalzen (Einzelheiten in Tabelle A 5, Tabelle A 6)

Stöchiometrisches Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)
1 : 1; 1 : 10	550; 750	30
Stöchiometrisches Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)
1 : 1; 1 : 5	550; 750	30

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : (NH₄)₂SO₄)

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : NH₄Cl)

Für die stöchiometrische Bilanz wurde angenommen, dass es sich bei der Schwarzmasse um LiMn₂O₄ handelt, und die erforderliche stöchiometrische Menge an Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid wurde anhand der Gleichungen (3) und (4) berechnet.



Das bei der dampfunterstützten thermischen Vorbehandlung mit Ammoniumsulfat angewandte Verfahren unterscheidet sich geringfügig von der oben beschriebenen Methode. Bei dieser Art von Versuchen wurde die Feinfraktion Schwarzmasse in einem Keramiktiegel, der als Reaktor diente, gründlich mit Ammoniumsulfat und Wasser vermischt. Der Tiegel wurde teilweise verschlossen, um eine Wasserdampfatosphäre im Inneren des Tiegels zu gewährleisten, und in den Ofen gestellt. Die untersuchten Parameter sind in Tabelle 11 beschrieben.

Nach 120 Minuten wurden die Proben aus dem Ofen genommen, wobei festgestellt wurde, dass das gesamte Wasser verdampft war, so dass trockene Proben in den Tiegel zurückblieben. Die trockenen Proben wurden mit deionisiertem Wasser bei konstanten Auslaugungsbedingungen von 60 °C für 60 Minuten mit einem L/S-Verhältnis von 20 ml/g ausgelaugt. Das Auslaugungs- und Filtrationsverfahren entspricht dem in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Verfahren für unbehandelte Proben.

Tabelle 11. Bedingungen für die dampfunterstützte thermische Vorbehandlung mit Ammoniumsulfat (Einzelheiten in Tabelle A 7)

Massenverhältnis ^a	Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (mL/g)	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)
2 : 1; 1 : 1	1	200; 300	120

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : (NH₄)₂SO₄)

Die Ergebnisse der thermischen Vorbehandlung mit Ammoniumsalzen sind grafisch in Abbildung 28 bis Abbildung 30 dargestellt.

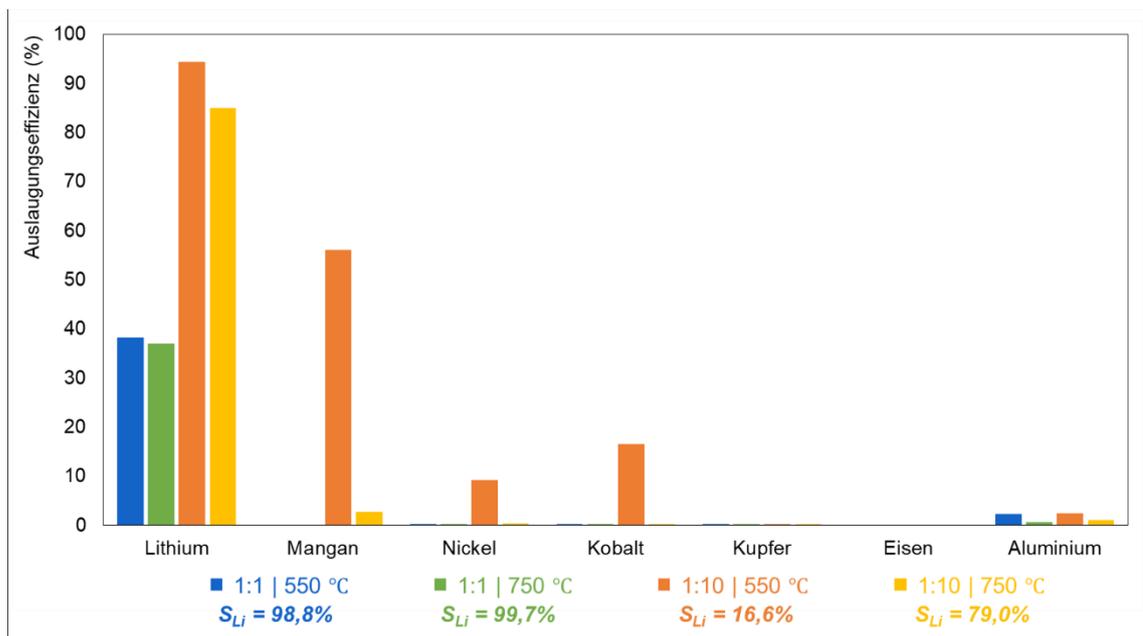


Abbildung 28. Auslaugungseffizienz von Metallen mit thermischer Vorbehandlung mit Ammoniumsulfat

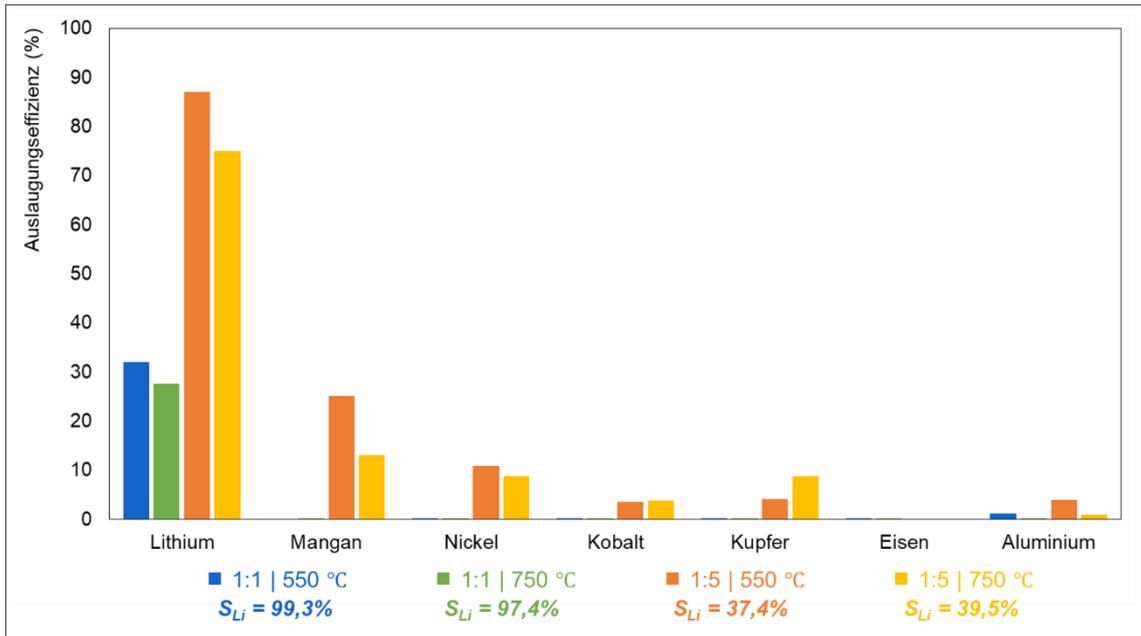


Abbildung 29. Auslaugungseffizienz von Metallen mit thermischer Vorbehandlung mit Ammoniumchlorid

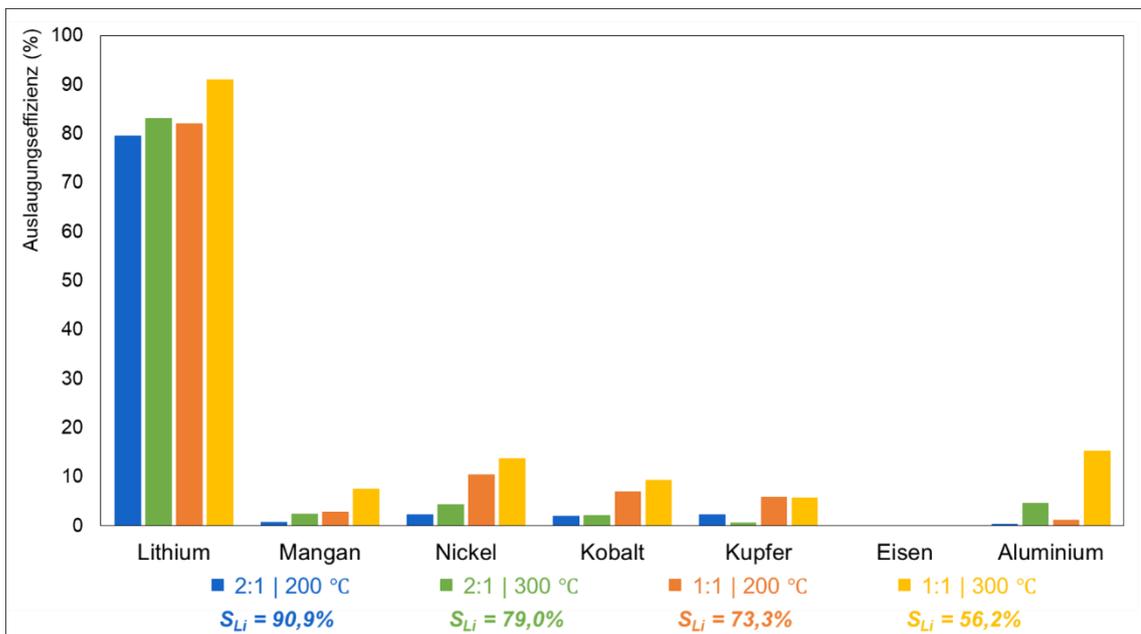


Abbildung 30. Dampfunterstützte thermische Reduktion mit Ammoniumsulfat

Für die Auslaugungseffizienz der Versuche mit den reinen Ammoniumsalzen bei 550 °C bzw 750 °C sind ähnliche Tendenzen zu beobachten. Bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Zuschlagsstoffen werden gute Selektivitäten erreicht, jedoch sind die Li-Rückgewinnungsraten in allen Fällen unter 40 % und damit deutlich unterhalb den angestrebten 80 %, sowie den 69 % der unbehandelten Proben. In beiden Fällen ist zudem eine leichte Abnahme der Auslaugungseffizienz

mit erhöhter Temperatur zu beobachten. Bei Verwendung von stark überstöchiometrischen Mengen ist eine deutlich höhere Li-Rückgewinnungsrate zu beobachten mit Werten von 70 % bis 93 %. Wie bei den Versuchen mit stöchiometrischen Mengen ist auch hier ein Rückgang der Auslaugungseffizienz mit steigender Temperatur zu beobachten, so dass die höchsten Rückgewinnungsraten in beiden Fällen bei 550 °C gefunden werden. Damit verbunden ist allerdings auch eine Co-Laugung von anderen Metallen, weswegen die Selektivität bei 550 °C niedriger ist als bei 750 °C. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wo die Selektivität von 16,6 % auf 79 % steigt. Generell sind die Li-Rückgewinnungsraten und die Selektivität bei den $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Versuchen besser. Der beste Kompromiss aus Auslaugungseffizienz und Selektivität kann für ein überstöchiometrisches Verhältnis von 1 : 10 (Schwarzmasse : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) bei 750 °C mit einer Li-Rückgewinnungsrate von knapp über 80 % und einer Selektivität von 79 %, womit der Meilenstein für die Li-Laugung erreicht wäre.

Für die dampfunterstützte thermische Vorbehandlung lassen sich diese Ergebnisse stellenweise sogar noch verbessern. So können mit deutlich geringeren Temperaturen und deutlich geringerem Materialeinsatz ($T = 300$ °C, Schwarzmasse : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2 : 1$) die gleiche Li-Rückgewinnungsrate von knapp über 80 %, sowie einer Selektivität von 79 % gefunden werden. Doch auch das Ergebnis der thermischen Vorbehandlung bei 200 °C mit einer Li-Rückgewinnungsrate knapp unter 80 %, aber einer Selektivität von 91 % ist interessant, so dass eine weitere Optimierung vielversprechend erscheint. Mit einem höheren Materialeinsatz an Ammoniumsulfat lässt sich die Rückgewinnungsrate noch einmal steigern, allerdings auf Kosten der Selektivität.

Es bleibt auch festzustellen, dass die Li-Rückgewinnungsraten deutlich über dem Wert der unbehandelten Proben liegt, womit sicher gesagt werden kann, dass nicht nur die bereits vorhandene Li_2CO_3 -Phase mit den Additiven reagiert, sondern auch die vorhandenen Lithiummanganoxid-Phasen. Das diese reagieren zeigt sich auch an der unerwünschten Co-Laugung von Mangan. Die beobachtete Co-Laugung der anderen Energiemetalle legt zudem nahe, dass der Prozess auch für andere Schwarzmassen funktioniert. Auf Grund der geringen Anzahl an Experimenten sind aber auch hier weitere Versuche notwendig um detaillierte Schlussfolgerungen zu treffen und die Prozesse weiter zu optimieren.

3.1.10 Auslaugungsversuche an vorbehandelten Proben durch saures Brennen

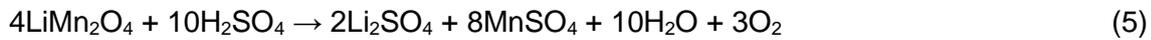
Bei den Experimenten zum Säurebacken wurde die Feinfraktion der Schwarzmasse gründlich mit der erforderlichen Menge an Schwefelsäure (H_2SO_4) vermischt und im Ofen bei reduzierter Temperatur gebrannt. Die Backparameter wie die verwendete H_2SO_4 -Menge und die Backtemperatur wurden wie in Tabelle 12 beschrieben variiert, um die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf die Auslaugbarkeit des Lithiumgehalts der Schwarzmasseprobe zu bewerten. Nach dem Backen wurde die mürbe gebackene Probe mit deionisiertem Wasser ausgelaugt. Alle

gebackenen Proben wurden konstanten Auslaugungsbedingungen unterzogen: 60 °C Auslaugungstemperatur, 60 Minuten Verweilzeit und ein L/S-Verhältnis von 20 mL/g. Das Auslaugungs- und Filtrationsverfahren ähnelt dem in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen.

Tabelle 12. Saure Backbedingungen (Einzelheiten in Tabelle A 8)

Stöchiometrische äquivalente Menge H ₂ SO ₄ (%)	Backtemperatur (°C)	Zeit (Minuten)
50; 75; 100; 150	200; 300	60

Die Gleichgewichtsreaktion für das saure Backen unter der Annahme, dass die Schwarzmasse eine Batterie des Typs LMO ist, ist in Gleichung (5) angegeben.



Der Einfluss des Schwefelsäureverbrauchs sowie der Backtemperatur sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt.

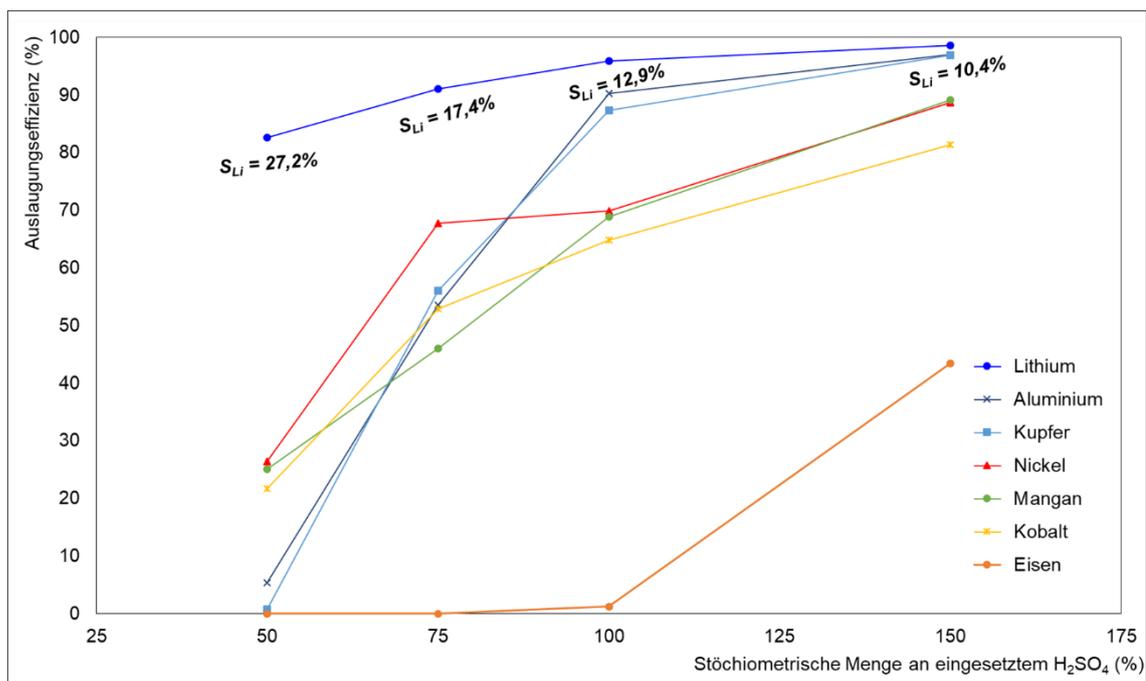


Abbildung 31. Einfluss der Schwefelsäuremenge auf die Laugungseffizienz von Metallen

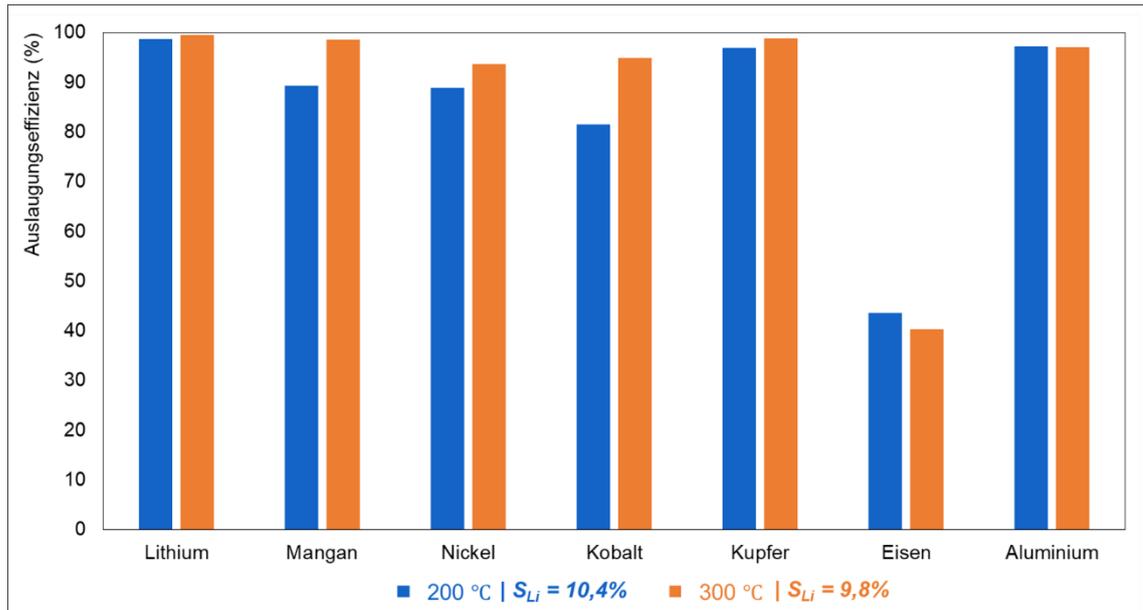


Abbildung 32. Einfluss der Backtemperatur auf die Auslaugungseffizienz von Metallen

Insgesamt lassen sich bei allen Versuchen ausgezeichnete Li-Rückgewinnungsraten von über 80 % feststellen, welche sogar bis zu 100 % gesteigert werden können. Dies ist zurückzuführen auf die hohe Reaktivität der Schwefelsäure. Jedoch wird nicht nur Lithium ausgelaugt, sondern auch große Mengen der anderen Metalle. So ist die höchste Selektivität bei einem Schwefelsäureverbrauch von 50 % bei 200 °C mit 27,2 % immer noch niedriger als fast alle Vergleichswerte bei der Auslaugung mit den Ammoniumsalzen. Basierend auf den Steigungen der verschiedenen Auslaugungsgeraden erscheint es möglich den Prozess zu optimieren um die zu beobachtenden Co-Auslaugung weiter zu minimieren. Jedoch ist dies auch mit einer Reduktion der Li-Rückgewinnungsrate verbunden, so dass der Meilenstein von 80 % vermutlich nicht getroffen werden kann.

Die Ergebnisse des Einflusses der Backtemperatur werden nicht diskutiert, da die Selektivitäten auf Grund des festgesetzten Verbrauchs von 150 % Schwefelsäure, sowohl bei 200 °C als auch bei 300 °C mit etwa 10 % viel zu niedrig sind, um ernsthaft in Betracht gezogen zu werden. Abschließend bleibt festzustellen, dass das Säurebacken mit Schwefelsäure bei den durchgeführten Versuchen zu hohe Co-Auslaugungseffekte aufweist. Hierdurch entsteht wieder das eingangs erwähnte Problem der Li-Rückgewinnung des Gesamtprozesses, da zuerst die Energiemetalle zurückgewonnen werden müssen. Zudem verteilt sich die Rückgewinnung selbiger im schlimmsten Fall auf zwei verschiedene Prozessströme. Es ist anzunehmen, dass auch für diese Prozessroute eine weitere Optimierung durchführbar ist, allerdings erscheint es – basierend auf den vorliegenden Ergebnissen – deutlich schwieriger einen ausreichenden Kompromiss zwischen Li-Rückgewinnung und Selektivität zu finden.

3.2 Kohlenstoff-Rückgewinnung

3.2.1 Flotation

Die Flotation ist eine metallurgische Technik, die zur Konzentration verschiedener Mineralien eingesetzt wird. Sie basiert auf Unterschieden in den Oberflächeneigenschaften der Mineralien, wie z. B. der Flotierbarkeit. Diese Eigenschaft kann durch Zusätze verändert werden, die den pH-Wert verändern. Darüber hinaus hängt die Flotation von den Eigenschaften des Materials (Partikelgröße) und den Betriebsbedingungen (Drehzahl, S/L-Verhältnis, Zeit, Blasenbildungsrate und Blasengröße) ab. Bei der Flotation können verschiedene Mittel wie Sammler, Depressionsmittel, Aktivatoren, pH-Regulatoren und Schäumer eingesetzt werden. Um die Anzahl der Versuche zu reduzieren, wurden nur ein Sammler und ein Schäumer berücksichtigt. Der Sammler und die Schäumer wurden durch die Erfahrung am IME und durch Literaturrecherche ermittelt. Normalerweise gibt es zwei Optionen für den Sammler: n-Dodekan und Kerosin. Darüber hinaus ist der für Graphit weit verbreitete Standardschäumer MIBC. Da beide Arten von Additiven bei den Flotationsversuchen im Bereich von μL liegen, wurden geeignete Pipetten verwendet, um Fehler zu minimieren. Der Ablauf der Flotationsversuche ist in Abbildung 33 im Detail dargestellt.

Die in den Experimenten verwendeten Variablen waren folgende: % Feststoffe, Luftstrom [l/min], Dosierung des Sammlers [g/ton], Dosierung des Schäumers [g/ton] und Zeit [min].

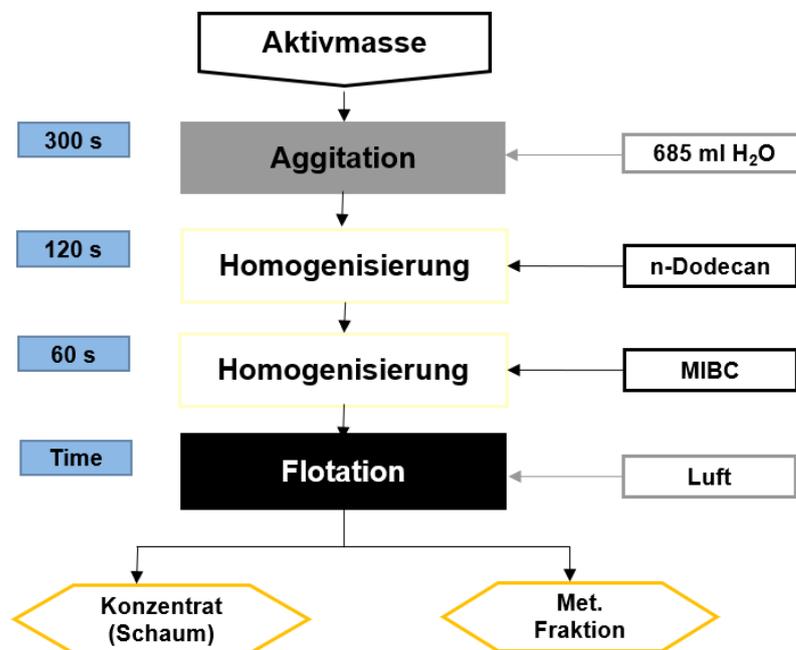


Abbildung 33. Schema des Ablaufs der Flotationsversuche

Die Berechnung der Rückgewinnung von C wird wie folgt berechnet:

$$R = \frac{C \cdot c}{F \cdot f} \quad (6)$$

3.3 Flotation des Materials AP1

Tabelle 13. Experimentelle Bedingungen für die Flotation von Aktivmasse

Versuch	Partikelgröße (µm)	Masse (g)	Feststoffe (%)	RPM	Luftstrom (l/min)	Sammler (g/t)	Schäumer (g/t)	Zeit (min)
V1. F_AP1	125/250	50	7	1000	5	350	100	5
V2. F_AP1	<125	50	7	1000	5	350	100	5
V3. F_AP1	125/250	50	7	1000	5	350	150	5
V4. F_AP1	<125	25	3,5	1000	5	700	150	3
V5. F_AP1	<125	25	3,5	1000	5	350	150	3
V6. F_AP1	<125	50	7	1000	5	500	150	5
V7. F_AP1	<125	50	7	1000	2	350	150	5

Es war nicht möglich, die Versuche mit einer Partikelgröße von 125/250 zu analysieren, da das Material eine große Anzahl von Spänen enthielt. Diese Späne behinderten auch den Flotationsprozess und erforderten eine gründliche Reinigung nach jedem Versuch. Die Späne wurden entfernt, als das Material auf 125 µm gesiebt wurde. Daher wurden alle Versuche nur mit einem Material mit einer Partikelgröße unter 125 µm durchgeführt.

Die Ergebnisse der Berechnungen der C-Rückgewinnung nach Gleichung (6) sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14. Rückgewinnung von C des Materials AP1 nach Flotation der Feststofffraktionen

Versuch	Rückgewinnung von C (%)	
	Konzentrat	Metallfraktion
F_V2	61,83	13,59
F_V4	64,18	12,95
F_V5	59,52	16,17
F_V6	67,72	8,29

Versuch	Rückgewinnung von C (%)	
	Konzentrat	Metallfraktion
F_V7	69,66	6,90

Bei diesen Tests nur mit dem pyrolysierten Material lagen die Ergebnisse nicht über 70 %. Die Massenverluste bei der Flotation betragen etwa 22 % der Ausgangsmasse, wie in Abbildung 34 dargestellt. Dies ist auf die löslichen Verbindungen und die üblichen Verlustquellen bei der Flotation zurückzuführen.

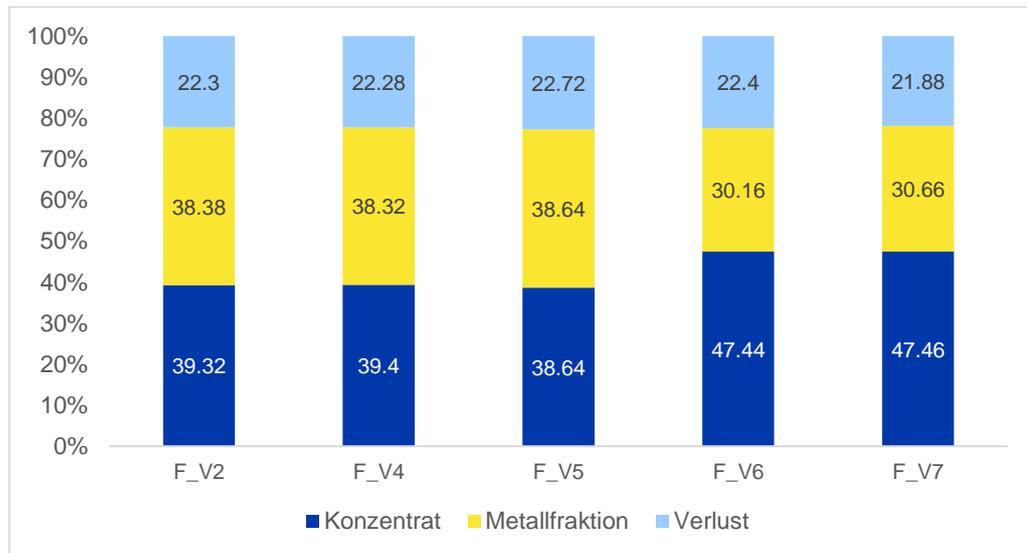


Abbildung 34. Massenverteilung im Flotationsprozess des Materials AP1

In den Feststoffen sind Ni, Co und Fe in der metallischen Fraktion stark konzentriert, während Li in geringerem Maße konzentriert ist. Tabelle 15 zeigt die Rückgewinnung von Li in den Filtraten sowohl des Konzentrats als auch der metallischen Fraktion.

Tabelle 15. Li-Rückgewinnung nach Flotation von pyrolysiertem Material

Probe	R	Probe	R
F_V2.Konz	12,41	F_V2.Konz Lösung	15,58
F_V4.Konz	10,08	F_V4.Konz Lösung	14,98
F_V5.Konz	9,88	F_V5.Konz Lösung	20,01
F_V6.Konz	15,30	F_V6.Konz Lösung	31,02
F_V7.Konz	14,65	F_V7.Konz Lösung	27,65
F_V2.Met	17,24	F_V2.Met Lösung	71,23
F_V4.Met	14,75	F_V4.Met Lösung	75,94

Probe	R	Probe	R
F_V5.Met	13,98	F_V5.Met Lösung	70,28
F_V6.Met	12,09	F_V6.Met Lösung	54,75
F_V7.Met	11,94	F_V7.Met Lösung	58,35

3.4 Flotation des Materials AP4

Bei Experimenten, die ein Ausgangsmaterial nach dem Rösten berücksichtigen, ist die Berechnung komplizierter, da das Ausgangsmaterial Zusatzstoffe enthält, die die Verringerung des Kohlenstoffs in der Probe im Vergleich zum unbehandelten Material minimieren. Außerdem ist es wahrscheinlich, dass es während des Röstens zu Reaktionen mit Kohlenstoff und/oder Graphit kommt.

Obwohl die Schätzungen extrem sein mögen, wird in der Praxis eine geringe Fließfähigkeit des Materials beobachtet. Es wird vermutet, dass dies bis zu einem gewissen Grad auf die geringe Menge an Graphit zurückzuführen ist, hauptsächlich aber auf die Veränderung des pH-Werts durch die Zusatzstoffe. Der pH-Wert ist für die Fließfähigkeit entscheidend, da er sich auf die Oberflächenveränderungen der Verbindungen auswirkt.

Tabelle 16. Rückgewinnung C nach Flotation des Materials AP4

Versuch	Rückgewinnung C (%)	
	Konzentrat	Metallfraktion
F_T1	5,94	52,38
F_T2	37,78	26,26
F_T3	29,66	21,47
F_T4	51,15	62,68
F_T5	32,32	35,11
F_T6	19,93	129,42
F_T7	25,24	128,85
F_T8	7,95	94,89
F_T10	20,90	78,85
F_T11	18,62	82,50
F_T12	32,70	81,95
F_T14	1,34	10,43

Werte über 100 % können auf Fehler zurückgeführt werden, die sich aus den Annahmen für die Berechnung der Kohlenstoffmasse nach der Sulfatröstung ergeben. Außerdem wurde aufgrund der

geringen Menge des gewonnenen Konzentrats (Abbildung 35). Schließlich wird die mit LECO durchgeführte C-Analyse durch Verbrennung mit Sauerstoff zum Nachweis von CO₂ bestimmt. Dabei kann es auch zur Zersetzung von CaCO₃ kommen, was die Messung von elementarem C beeinträchtigt.

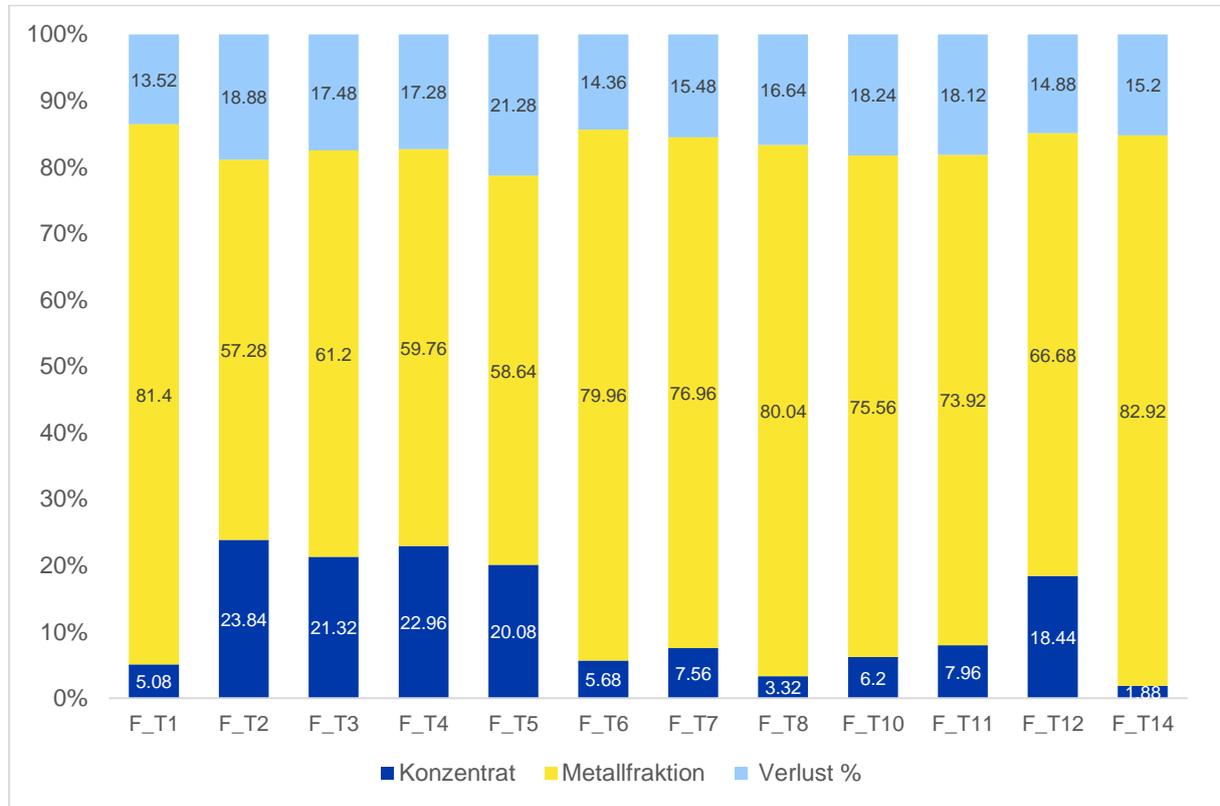


Abbildung 35. Massenverteilung im Flotationsprozess des Materials AP4

Im Falle von Li ist die berechnete Rückgewinnung in der Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17. Li-Verteilung in der wässrigen Phase nach der Flotation

Probe	Li-Rückgewinnung (%)	Probe	Li-Rückgewinnung (%)
F_T1.Konz (Lösung)	5,23	F_T1.Met (Lösung)	56,60
F_T2.Konz (Lösung)	16,25	F_T2.Met (Lösung)	45,30
F_T3.Konz (Lösung)	13,02	F_T3.Met (Lösung)	45,97
F_T4.Konz (Lösung)	13,94	F_T4.Met (Lösung)	n.a
F_T5.Konz (Lösung)	17,25	F_T5.Met (Lösung)	79,01

Probe	Li-Rückgewinnung (%)	Probe	Li-Rückgewinnung (%)
F_T6.Konz (Lösung)	5,73	F_T6.Met (Lösung)	33,97
F_T7.Konz (Lösung)	6,03	F_T7.Met(Lösung)	57,99
F_T8.Konz (Lösung)	4,60	F_T8.Met (Lösung)	63,66
F_T10.Konz (Lösung)	6,66	F_T10.Met (Lösung)	116,49
F_T11.Konz (Lösung)	3,85	F_T11.Met (Lösung)	63,12
F_T12.Konz (Lösung)	39,81	F_T12.Met (Lösung)	33,22
F_T 14.Konz (Lösung)	1,73	F_T14.Met (Lösung)	84,29

3.4.1 Nachreinigung

Ausgehend von der Literatur wurden die Säuren H_2SO_4 und HCl ausgewählt. Insbesondere bei der Behandlung von Mn-Verbindungen hat sich gezeigt, dass HCl diese nur dann wirksam auflöst, wenn H_2O_2 zugesetzt wird, das die Oxidation der Mn-Verbindungen erleichtert und so ihre Auflösung ermöglicht. Die Bedingungen für alle Experimente waren eine Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Zeit von 60 Minuten.



Abbildung 36. (a) Nachreinigung und (b) Filterkuchen der pyrolysierten und gelaugten Proben

3.5 Nachreinigung nach Flotation des pyrolisierten und gelaugten Material

Die für die Flotationsproben (F_AP1) verwendeten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18. Experimentelle Laugungsbedingungen für das zuvor flотиerte Material

Versuch	Säure	Konz. (M)	Verhältnis S/L	H ₂ O ₂ (Vol%)
N F_V2 Konz	HCl	4	1/10	10
N F_V4 Konz	HCl	4	1/20	10
N F_V5 Konz	H ₂ SO ₄	4	1/10	10
N F_V6 Konz	HCl	4	1/10	20
N F_V7 Konz	HCl	4	1/10	30
N Raw	H ₂ SO ₄	4	1/10	10

Die Ergebnisse der C-Rückgewinnung sind in Tabelle 19 aufgeführt. Für die Berechnung der gesamten C-Rückgewinnung wird $R=R1 \cdot R2$ berücksichtigt, wobei R1 die Rückgewinnung bei der Flotation und R2 bei der Nachreinigung ist.

Tabelle 19. C-Rückgewinnung nach Flotationskonzentration mit anschließender Säurelaugung

Versuch	R2 = Aa/Cc	R=R1*R2
N F_V2 Konz	89,83	56,00
N F_V4 Konz	78,01	50,47
N F_V5 Konz	87,60	52,56
N F_V6 Konz	92,82	63,37
N F_V7 Konz	92,41	64,89
N Raw	70,02	70,02

Ein leichter Anstieg wurde beobachtet, wenn die H₂O₂-Menge (mit HCl) erhöht wurde, wobei 20 % optimal waren. Bei Verwendung eines niedrigeren S/L-Verhältnisses wurde ein Rückgang der Rückgewinnung beobachtet. Darüber hinaus wurde im Vergleich zur sauren Laugung des nicht aufgeschwemmten Materials festgestellt, dass nur mit der sauren Laugung bessere Ergebnisse bei der Rückgewinnung von C (70,2 %) erzielt werden konnten.

3.6 Nachreinigung nach Röstung-Laugung

Diese 5 Experimente entsprechen der sauren Laugung von Material, das zuvor geröstete und mit Wasser gelaugt wurde. Eine Konzentration von 4M HCl, Verhältnis S/L 1/10 wurde mit der Zugabe von 10 %vol H₂O₂ aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20. Ergebnisse von Nachreinigung nach Röstung und Neutrallaugung

Versuch	Masse (g)	C (%)	Filterkuchen (g)	C im Fk (%)	R
N_T4	20,0	8,37	0,72	77,6	33,4
N_T5	10,4	7,16	0,49	81,1	53,4
N_V6	20,0	9,04	1,35	43,9	32,8
N_V4.1	20,0	8,62	0,96	56,1	31,2
N_V6.1	20,0	8,71	1,7	25	24,4

Bei dieser Aufbereitungsmethode war die C-Rückgewinnung ebenfalls gering und erreichte maximal 53,4 %. In diesem Fall zeigt die chemische Analyse in Tabelle 21 einen hohen Prozentsatz an S (neben anderen Elementen, die nicht analysiert wurden), was zu der geringen Rückgewinnung von C führte. Ca, Li und Mn wurden durch saure Laugung weitgehend gelöst, mit Ausnahme der Proben N_V6 und N_V6.1, in denen Ca mit einem Gehalt zwischen 10–20 % vorhanden war.

Tabelle 21. Chemische Analyse des Filterkuchens nach saurer Laugung

Probe des Filterkuchens	Ca	Li	Mn	S	C
	%	%	%	%	%
N_T4	0,06	0,09	0,16	8,42	77,6
N_T5	0,18	0,08	0,080	5,21	81,1
N_V6	12,7	0	363 ppm	10,2	43,9
N_V4.1	348 ppm	0	0,051	21,3	56,1
N_V6.1	17,7	462 ppm	0,051	19,9	25,0

3.7 Nachreinigung nach Laugung der pyrolisierten Proben

Auf den ersten Blick war zu erkennen, dass das Material von K-UTEC eine Partikelgröße von mehr als 125 µm aufwies. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Diese Proben wurden während des Sulfatierungsröstverfahrens mit verschiedenen Mitteln vorbehandelt.

Tabelle 22. Experimentelle Bedingungen der Nachlaugung der pyrolisierten und gelaugten Proben

Versuch	Säure	Konz. (M)	Verhältnis S/L	H ₂ O ₂ (Vol%)
N_PM 31C	HCl	4	1/10	10
N_PM 32C	H ₂ SO ₄	4	1/10	10
N_PM 33C	HCl	4	1/10	10
N_PM 34C	H ₂ SO ₄	4	1/10	10
N_PM 38C	HCl	4	1/10	10
N_PM 40C	HCl	4	1/10	10
N_PM 42C	HCl	4	1/10	10

Die chemischen Analysen dieser Tests sind in der nachstehenden Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23. Rückgewinnung von C nach Säurelaugung von Proben mit thermischer Behandlung (Röstung, aber ohne Pyrolyse) und Laugung

Versuch	Masse (g)	C (%)	Filterkuchen (g)	C im Fk (%)	R
N_PM 31C	12,83	11,00	1,94	62,50	85,91
N_PM 32C	13,05	10,00	2,12	63,30	102,83
N_PM 33C	12,58	11,80	1,93	67,10	87,24
N_PM 34C	11,90	11,80	2,00	59,00	83,87
N_PM 38C	13,22	0,91	0,79	12,80	84,07
N_PM 40C	15,00	5,79	1,18	64,20	87,23
N_PM 42C	14,12	4,46	1,87	40,10	119,07

4 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend wird festgestellt, dass es möglich ist, über 90% des Li durch Sulfatröstung zu gewinnen; der Kohlenstoff kann jedoch die 70%-Hürde auch nach saurer Laugung nicht überwinden. Dies lässt sich größtenteils durch den niedrigen anfänglichen C-Gehalt (12,3%) in der aktiven LMO-Masse erklären und dadurch, dass es mit der Grobflotation allein nicht möglich ist, über 20% zu konzentrieren. Darüber hinaus war ein hoher Gehalt an Mn-Verbindungen im Konzentrat verteilt. In anderen Fällen verbleiben die Zusätze aus der Röstung sowohl im Flotationskonzentrat als auch im Filterkuchen aus der sauren Laugung.

Wenn bei der Berechnung der Flotationsausbeute die Verluste der Ausgangsmasse nicht berücksichtigt werden und der C (Feed) als Summe aus dem Endkonzentrat und der metallischen Fraktion betrachtet wird, steigt dieser Wert auf 80%.

Da die Pyrolyse vor den Behandlungen stattfindet, besteht der anfängliche Gesamtkohlenstoff nicht nur aus Graphit und hat nicht die gleichen Eigenschaften wie Graphit, wodurch sich die zu flotierende Oberfläche verändert.

Bei der Gewinnung von C durch Flotation war ein Maximum von 69,7% möglich. Ein praktischer Weg wäre also die Gewinnung von C vor der Sulfatröstung, auch wenn es eine Verteilung von Li in den Feststoffen als Ausfluss des Flotationsprozesses gibt, was die Gewinnung danach erschwert. Wenn jedoch zuvor eine Sulfatröstung durchgeführt wurde, werden Additive hinzugefügt, die eine Konzentration durch Flotation unmöglich machen, da die Oberfläche des Graphits/Kohlenstoffs verändert wird und sich dadurch seine Fließfähigkeit ändert.

Die Li-Gewinnung durch Sulfatröstung erfolgte im Bereich von 620–720 bei einem Verhältnis von aktiver Masse zu Wirkstoff von 1/2. Dieser Wert sollte eingehend untersucht werden, um den Wirkstoffverbrauch zu minimieren.

Die saure Laugung erwies sich als unwirksam für die C-Konzentration, wenn in einem vorgeschalteten Prozess Zusätze verwendet wurden. Der höchste Wert, der als Referenz zur Verfügung steht, ist die Verwendung des Materials ohne Sulfatröstung und erreicht 70,2% C-Gewinnung.

Neben der Sulfatröstung wurde zudem noch die thermische Vorbehandlung bei 200 °C – 300 °C unter Verwendung von Ammoniumsalzen oder Schwefelsäure als Zuschlagsstoff. Auch für diese konnten Li-Rückgewinnungsraten von 80 – 90 % erreicht werden, allerdings auf Kosten der Selektivität. Besonders deutlich wird dies am Beispiel der Schwefelsäure, welche sowohl Lithium als auch ein Großteil aller anderen enthaltenen Metalle auslaugt und somit als Prozessoption eher unattraktiv wird. Für die Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ unter Zusatz von Wasser konnte ein guter Kompromiss zwischen Rückgewinnungsrate (~ 80 %) und Selektivität (79 %) erzielt werden, welcher auch noch weiter optimiert werden kann.

Für alle vorgestellten Ergebnisse bleibt aber weiterhin festzustellen, dass die verwendete Schwarzmasse einen unerwartet hohen Anteil an Li_2CO_3 enthielt, welcher Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Beobachtung von Li-Rückgewinnungsraten von über 80 % suggerieren jedoch, dass auch die Lithiummanganoxid-Phasen chemisch umgewandelt und ausgelaugt wurden, was eine Übertragung der Methode wahrscheinlicher macht. In allen Fällen sollte aber zunächst eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit anderen Schwarzmassen getestet werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] E. COMMISSION, „on the Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries: Building a Strategic Battery Value Chain in Europe,“ REPORT FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE, THE COMMITTEE OF THE REGIONS AND THE EUROPEAN INVESTMENT BANK, 2020.
- [2] H. Wang und B. Friedrich, „Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries,“ *J. Sustain. Metall.*, Bd. 1, pp. 168-178, 2015.
- [3] A. Chagnes und J. Światowska, *Lithium Process Chemistry – Resources, Extraction, Batteries and Recycling*, Elsevier, 2015.
- [4] F. M. Bulletin, „GLOBAL LITHIUM WRAP,“ 2021.
- [5] M. Contestabile, S. Panero und B. Scrosati, „A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process,“ *Journal of Power Sources*, pp. 65-69, 2001.
- [6] J. Tarascon und M. Armand, „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,“ *Nature*, Bd. 414, pp. 359-367, 2001.
- [7] B. Huang, Z. Pan, X. Su und L. An, „Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 399, pp. 274-286, 2018.
- [8] B. Reck und T. Graedel, „Challenges in metal recycling,“ *Science*, Bd. 337, pp. 690-695, 2012.
- [9] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert und e. al., „Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles,“ *Nature*, Bd. 575, pp. 75-86, 2019.
- [10] R. Sojka und Q. a. B. L. Pan, „Comparative study of Li-ion battery recycling processes,“ *ACCUREC Recycling GmbH*.
- [11] T. Elwert, D. Goldmann und T. a. S. K. Schirmer, „Recycling of lithium traction batteries: The LIBRI project. EUMICON contribution to a resilient raw materials policy,“ in *European mineral resources conference*, Vienna, 2012.

- [12] M. E., N. Picone, L. Gentilini, O. Rodriguez und J. M. a. C. M. Pérez, „Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments,“ *Journal of Environmental Management*, Bd. 264, p. 110500, 2020.
- [13] R. Ren, A. L. Ortiz, T. Markmaitree und W. a. S. L. L. Osborn, „Stability of Lithium Hydride in Argon and Air,“ *J. Phys. Chem. B*, Bd. 110, pp. 10567 - 10575, 2006.
- [14] M. Wang, Q. Tan, Q. Huang, L. Liu und J. F. a. L. J. Chiang, „Converting spent lithium cobalt oxide battery cathode materials into high-value products via a mechanochemical extraction and thermal reduction route,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 413, p. 125222, 2021.
- [15] S. Balachandran, K. Forsberg, T. Lemaitre, N. Vieceli, G. Lombardo und M. Petranikova, „Comparative Study for Selective Lithium Recovery via Chemical Transformations during Incineration and Dynamic Pyrolysis of EV Li-Ion Batteries,“ *Metals*, Bd. 11, p. 1240, 2021.
- [16] J. Hu, J. Zhang, H. Li und Y. a. W. C. Chen, „A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 351, pp. 192-199, 2017.
- [17] A. Y. Fosu, N. Kanari und J. a. C. A. Vaughan, „Literature Review and Thermodynamic Modelling of Roasting Processes for Lithium Extraction from Spodumene,“ *Metals*, Bd. 10, p. 1312, 2020.
- [18] C. L. und a. E. V. E. Lien R. H., „Lithium and Its Recovery from Low Grade Nevada Clays. Chapter 5. - Limestone-Gypsum Roast-Water Leach Process,“ *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, pp. 16 - 28, 1988.
- [19] R. Tao, P. Xing, H. Li und Z. a. W. Y. Sun, „Recovery of spent LiCoO₂ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching,“ *Resources, Conservation & Recycling*, Bd. 176, p. 105921, 2022.
- [20] N. Li, J. Guo, Z. Chang, H. Dang, X. Zhao, S. Ali, W. Li und H. a. S. C. Zhou, „Aqueous leaching of lithium from simulated pyrometallurgical slag by sodium sulfate roasting,“ *RSC Adv*, Bd. 9, p. 23908, 2019.
- [21] J. Kondás und J. a. N. M. Jandová, „Processing of spent Li/MnO₂ batteries to obtain Li₂CO₃,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 84, pp. 247 - 249, 2006.

- [22] Q. Yan, X. Li, Z. Wang, X. Wu, J. Wang, H. Guo und Q. a. P. W. Hu, „Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching,“ *International Journal of Mineral Processing*, Bd. 110, pp. 1 - 5, 2012.
- [23] P. Liu, L. Xiao, T. Tang, Y. Chen und L. a. Z. Y. Ye, „Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 136, pp. 1323 - 1332, 2019.
- [24] Z. a. G. A. Üçerler, „The investigation of lithium extraction by roasting with sulfating agent and water leaching from nepheline syenite rocks,“ *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, Bd. 58, p. 146154, 2022.
- [25] S. Pavón, D. Kaiser und R. a. B. M. Mende, „The COOL-Process—A Selective Approach for Recycling Lithium Batteries,“ *Metals*, Bd. 11, p. 259, 2021.
- [26] C. Di, C. Yongming, X. Yan, C. Cong und J. a. F. H. Yafei, „Selective Recovery of Lithium from Ternary Spent Lithium-Ion Batteries Using Sulfate Roasting-Water Leaching Process,“ *Energy Technology 2020: Recycling, Carbon Dioxide Management, and Other Technologies, The Minerals, Metals & Materials Series*.
- [27] L. Mao, A. T-Raissi und C. a. M. N. Z. Huang, „Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in presence of Mn_3O_4 ,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, pp. 5822 - 5827, 2011.
- [28] X. Qu, H. Xie, X. Chen, Y. Tang, B. Zhang und P. a. Y. H. Xing, „Recovery of LiCoO_2 from Spent Lithium-Ion Batteries through a Low-Temperature Ammonium Chloride Roasting Approach: Thermodynamics and Reaction Mechanisms,“ *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Bd. 8, pp. 6524 - 6532, 2020.
- [29] X. Guo, D. Li, K.-H. Park und Q. a. W. Z. Tian, „Leaching behavior of metals from limonitic nickel laterite using a sulfate-roasting-leaching process,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 99, pp. 144 - 150, 2009.
- [30] P. Meshram, Abhilash, B. D. Pandey und T. R. a. D. H. Mankhand, „Acid baking of spent lithium ion batteries for selective recovery of major metals: A two-step process,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Bd. 43, pp. 117 - 126, 2016.

6 Appendix

Tabelle A 1. Informationen zu den verwendeten Materialien und Reagenzien

Material / Reagenz	Hersteller	Analyse durch K-UTEC CPA	
Gips – CaSO ₄ ·2H ₂ O	Harzer Gipswerke	Kalzium (Ca)	23,1 %
		Sulfat (SO ₄)	48,8 %
		Natrium (Na)	0,0073 %
		Kalium (K)	0,0049 %
		Magnesium (Mg)	1,37 %
Material / Reagenz	Hersteller	Vom Hersteller bereitgestellte Daten	
Kalziumkarbonat – CaCO ₃	Carl Roth	Gehalt (Trockensubstanz)	≥ 98,5 %
		Chlorid (Cl)	≤ 0,05 %
		Sulfat (SO ₄)	≤ 0,5 %
		Antimon (Sb)	≤ 0,01 %
		Blei (Pb)	≤ 0,005 %
		Cadmium (Cd)	≤ 0,0001 %
		Kupfer (Cu)	≤ 0,01 %
		Zink (Zn)	≤ 0,01 %
		Partikelgröße d ₅₀	1,0 µm
Material / Reagenz	Hersteller	Vom Hersteller bereitgestellte Daten	
Ammoniumsulfat – (NH ₄) ₂ SO ₄	Carl Roth	Gehalt (Trockensubstanz)	≥ 100,5 %
		Unlöslichkeit in Wasser	≤ 0,005 %
		Nitrat (NO ₃)	≤ 0,001 %
		Chlorid (Cl)	≤ 0,0005 %
		Phosphat (PO ₄)	≤ 0,0005 %
		Arsen (As)	≤ 0,00002 %
		Blei (Pb)	≤ 0,0005 %
		Cadmium (Cd)	≤ 0,0005 %
		Calcium (Ca)	≤ 0,002 %
		Eisen (Fe)	≤ 0,0005 %
		Kupfer (Cu)	≤ 0,0005 %
		Schwermetalle (wie Pb)	≤ 0,0005 %
		Zink (Zn)	≤ 0,0005 %
		Zündrückstände (wie SO ₄)	≤ 0,005 %

Material / Reagenz	Hersteller	Vom Hersteller bereitgestellte Daten	
Ammoniumchlorid – NH ₄ Cl	VWR	Gehalt (Trockensubstanz)	100,5 %
		Schwermetalle (wie Pb)	≤ 5 ppm
		Zünderückstände (wie SO ₄)	≤ 100 ppm
		Unlöslichkeit in Wasser	≤ 50 ppm
		Trocknungsverlust (105 °C; 2 St.)	≤ 0,1 %
		Nitrat (NO ₃)	≤ 5 ppm
		Phosphat (PO ₄)	≤ 2 ppm
		Sulfat (SO ₄)	≤ 20 ppm
		Calcium (Ca)	≤ 10 ppm
		Kupfer (Cu)	≤ 2 ppm
		Eisen (Fe)	≤ 2 ppm
		Kalium (K)	≤ 50 ppm
Material / Reagenz	Hersteller	Vom Hersteller bereitgestellte Daten	
Schwefelsäure – H ₂ SO ₄	Merck KGaA	Gehalt	95 – 97 %
		Dichte	1,84 g/cm ³

Tabelle A 2. Versuchsdurchläufe für die Auslaugungsexperimente unbehandelter Proben

Lauf	Auslaugungs- temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Flüssigkeits- /Feststoffverhältnis	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium- Selektivität (%)
1	60	60	5	30,8	99,9
2	60	60	10	53,7	99,8
3	60	60	20	64,7	99,6
4	60	30	20	63,7	99,6
5	60	60	20	64,7	99,6
6	60	90	20	64,5	99,5
7	25	60	20	68,6	99,9
8	60	60	20	64,7	99,6
9	80	60	20	67,6	98,5

Tabelle A 3. Versuchsdurchläufe für die thermischen Vorbehandlungsversuche mit Gips und Calciumcarbonat. Alle unter den beschriebenen Bedingungen thermisch

vorbehandelten Proben wurden einer Auslaugung mit entionisiertem Wasser bei konstanten Auslaugungsbedingungen von 60 °C Auslaugungstemperatur, 60 Minuten Auslaugungszeit und einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 20 ml/g unterzogen.

Lauf	Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
Thermische Vorbehandlung ohne Zusatzstoffe					
1	4 : 0 : 0	550	30	21,6	97,9
2	4 : 0 : 0	550	90	15,4	97,9
3	4 : 0 : 0	650	30	14,7	97,2
4	4 : 0 : 0	650	90	8,9	98,1
5	4 : 0 : 0	750	30	18,1	97,2
6	4 : 0 : 0	750	90	10,4	95,9
7	4 : 0 : 0	850	30	7,6	84,9
8	4 : 0 : 0	850	90	7,4	93,4
9	4 : 0 : 0	950	30	8,7	86,6
10	4 : 0 : 0	950	90	8,3	92,5
11	4 : 0 : 0	1050	30	9,4	94,8
12	4 : 0 : 0	1050	90	8,9	95,9
13	4 : 0 : 0	1150	30	9,5	95,7
14	4 : 0 : 0	1150	90	7,4	94,6
Thermische Vorbehandlung mit Zusatzstoffen					
15	2 : 1 : 1	550	30	15,8	100,0
16	2 : 1 : 1	550	90	4,1	100,0
17	2 : 1 : 1	650	30	23,9	99,6
18	2 : 1 : 1	650	90	4,8	99,3
19	2 : 1 : 1	750	15	57,9	98,9
20	2 : 1 : 1	750	30	71,2	98,8

Lauf	Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
21	2 : 1 : 1	750	60	44,0	99,4
22	2 : 1 : 1	750	90	27,6	100,0
23	3 : 1 : 1	750	30	48,5	97,7
24	2 : 1 : 1	750	30	71,2	98,8
25	1 : 1 : 1	750	30	29,9	99,9
26	2 : 1 : 1	850	30	61,8	99,9
27	2 : 1 : 1	850	90	58,4	99,9
28	2 : 1 : 1	950	30	26,6	100,0
29	2 : 1 : 1	950	90	12,8	99,8
30	2 : 1 : 1	1050	30	13,8	99,9
31	2 : 1 : 1	1050	90	5,0	99,4
32	2 : 1 : 1	1150	30	15,3	99,9
33	2 : 1 : 1	1150	90	5,4	95,3

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3)

Tabelle A 4. Versuchsdurchläufe für die Laugungsexperimente (thermisch vorbehandelte Proben bei 750 °C, 30 Minuten und Massenverhältnis 2 : 1 : 1 (Schwarzmasse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3))

Lauf	Auslaugungs-temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
1	60	60	5	59,4	99,9
2	60	60	10	67,9	99,8
3	60	60	20	71,2	98,8
4	60	30	20	65,2	98,9
5	60	60	20	71,2	98,8

6	60	90	20	72,4	98,3
7	25	60	20	58,4	99,5
8	40	60	20	59,8	99,5
9	60	60	20	71,2	98,8
10	80	60	20	61,0	97,1

Tabelle A 5. Versuchsdurchläufe für die thermischen Vorbehandlungsversuche mit Ammoniumsulfat

Lauf	Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
1	1 : 1	550	30	38,1	98,8
2	1 : 10	550	30	94,3	16,6
3	1 : 1	750	30	37,0	99,7
4	1 : 10	750	30	84,9	79,0

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : $(NH_4)_2SO_4$)

Tabelle A 6. Versuchsdurchläufe für die thermischen Vorbehandlungsversuche mit Ammoniumchlorid

Lauf	Massenverhältnis ^a	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
1	1 : 1	550	30	32,0	99,3
2	1 : 5	550	30	87,0	37,4
3	1 : 1	750	30	27,5	97,4
4	1 : 5	750	30	74,9	39,5

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : NH_4Cl)

Tabelle A 7. Versuchsdurchläufe für die dampfunterstützten thermischen Vorbehandlungsversuche mit Ammoniumsulfat

Lauf	Massenverhältnis ^a	Temp (°C)	Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (mL/g)	Zeit (Min.)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
1	2 : 1	200	1,00	120	79,5	90,9
2	1 : 1	200	0,75	120	82,1	73,3
3	2 : 1	300	2,00	120	83,2	79,0
4	1 : 1	300	1,50	120	91,0	56,2

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : $(NH_4)_2SO_4$)

Tabelle A 8. Versuchsdurchläufe für die Säurebackversuche

Lauf	Stöchiometrische Gleichung H_2SO_4 (%)	Temperatur (°C)	Zeit (Minuten)	Effizienz der Lithiumlaugung (%)	Lithium-Selektivität (%)
1	50	200	60	82,7	27,2
2	75	200	60	91,1	17,4
3	100	200	60	95,9	12,9
4	150	200	60	98,7	10,4
5	100	300	60	96,5	12,8
6	150	300	60	99,4	9,8

Tabelle A 9. Experimente zur Reproduzierbarkeit

Auslaugungsbedingungen	Lauf 1	Lauf 2	Mittel	Standardabweichung
Unbehandelte Probe				
25 °C / 60 Minuten / 20 mL/g Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis	67	70	69	2
60 °C / 60 Minuten / 20 mL/g Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis	60	70	65	7

Thermisch vorbehandelte Probe bei 750 °C / 30 Minuten / 2 : 1 : 1^a

60 °C / 30 Minuten / 20 mL/g				
Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis	70	61	65	6

^aMassenverhältnis (Schwarzmasse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3)

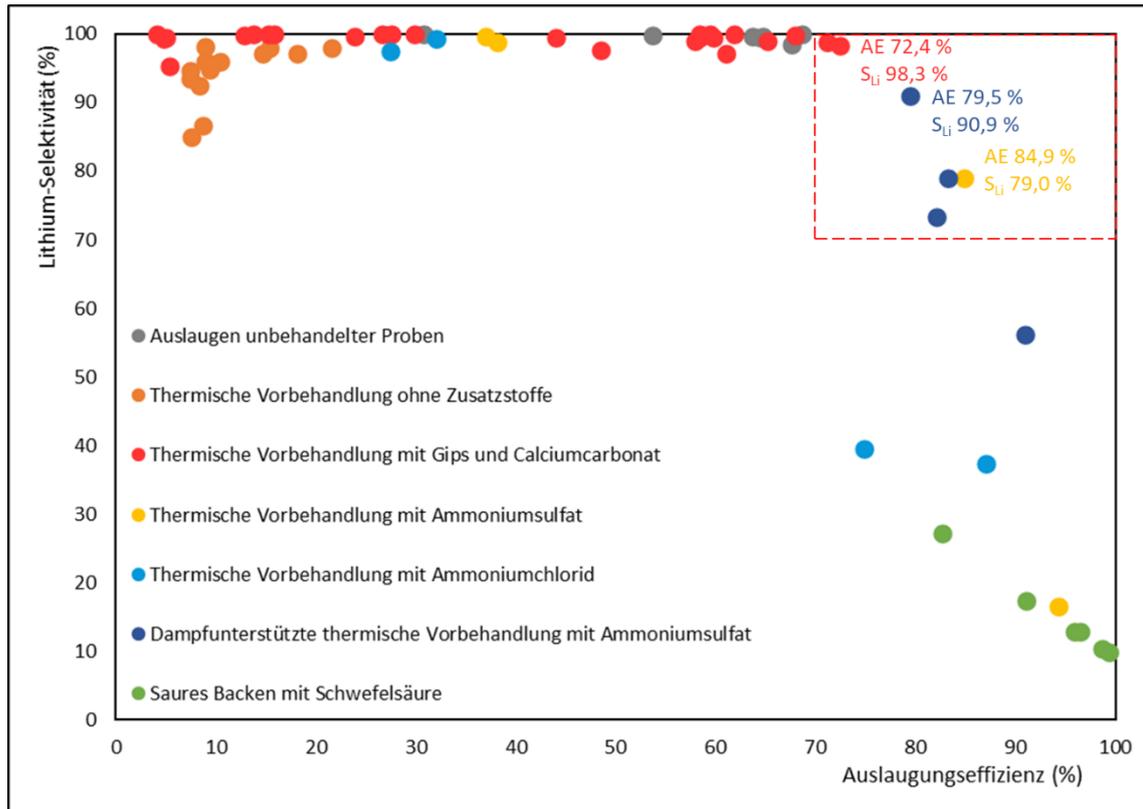


Abbildung A 1. Die Zusammenfassung der Auslaugungsleistung verschiedener in dieser Studie angewendeter Prozesse. Hervorgehobene Zonen spiegeln die vielversprechenden Ansätze wider