

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht (max. 2 Seiten)

Vorhabenbezeichnung: HydroLIBRec – Optimierte Prozessketten für hydromechanisches Li-Ionen-Batterie-Recycling	
Zuwendungsempfänger: IME - Process Metallurgy and Metal Recycling Institute and chair at RWTH Aachen University Intzestr. 3, 52056 Aachen, Germany	Förderkennzeichen 03XP0339D
Projektleiter*in Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich Projektbearbeiter*in Monika Keutmann	Laufzeit 01.01.2021 - 31.12.2023

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das Projekt HydroLIBRec erforscht verschiedene Prozessketten. Hierbei werden etablierte und innovative Prozessschritte untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen in ein effektiveres und umweltschonenderes Batterierecycling fließen und Stoffkreisläufe schließen. Hierbei ist das IME in drei verschiedenen Themenbereichen aktiv. Zunächst in der thermischen Vorbehandlung von Batterien. Weiterhin in der hydrometallurgischen Aufarbeitung von dem gemischten Aktivmaterial aus der Anode und der Kathode von Batterien, welche häufig einfach als black mass (BM) bezeichnet wird. Darüber hinaus die Analyse von verschiedenen Zwischenprodukten.

2. Ablauf des Vorhabens

In dem Projekt wurden vom Fraunhofer IWKS Pedelec-Batterie-Module mit einer 811 Zellchemie organisiert. Diese wurden entweder direkt am IWKS demontiert und mit der elektrohydraulischen Zerkleinerung (EHZ) mechanisch aufgearbeitet oder am IME zunächst thermisch behandelt und anschließend mit der EHZ bearbeitet. Am IWKS wurden noch die Fraktionen getrennt um die BM von den restlichen Bestandteilen der Batterien abgetrennt. Die entstandene BM wurde sowohl am IWKS als auch am IME weiter aufgearbeitet. Hierbei war das Ziel an beiden Instituten Precursor für einen erneuten Einsatz in der Batterieherstellung am Fraunhofer ISC zu generieren. Dabei verwendete das IWKS einen Mechanochemischen Ansatz und das IME einen Hydrometallurgischen Ansatz. Allerdings war als Abgrenzung zu anderen Projekten der Fokus auf der Nutzung von organischen Säuren als umweltverträglichere Alternativen zu den klassischen Mineralsäuren. Weiterhin als eine rein mechanische Route war das KIT-MVM in dem Projekt integriert. Hier sollte die Bestandteile der BM durch eine Zentri-

fuge getrennt werden und diese dann auch an das ISC gesendet werden. Einzelne Prozessschritte wurden durch Simulationen durch das HZDR begleitet und ein Modell zur Bewertung der Prozesskette werden vom HDR und dem IWKS entwickelt.

3. Wesentliche Ergebnisse

Zu Beginn des Projektes stand die thermische Vorbehandlung von Batteriezellen. Diese konnte auch erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings sorgte die thermische Vorbehandlung für mehrere entscheidende Nachteile in der anschließenden mechanischen Aufarbeitung mit der EHZ. Zum einen wurde mehr Energie benötigt und zum anderen stiegen die Verluste an Lithiumionen im Prozesswasser erheblich. Dies schloss die so gewonnene BM für die weitere Bearbeitung im Projekt aus. Stattdessen wurde in der hydrometallurgischen Verarbeitung zunächst die BM ohne eine Thermische Behandlung untersucht.

Es wurde am IME mit einer außerhalb des Projektes stammenden BM das Säure-Screening der organischen Säuren durchgeführt, da zu Beginn des Projektes noch keine BM aus der EHZ zur Verfügung stand. Die Ergebnisse führten zu folgender Auswahl: Ameisensäure als einprotonige Säure, Milchsäure als zweiprotonige Säure und Zitronensäure als dreiprotonige Säure ausgewählt. Bei der Anwendung derselben Parameter auf die nicht thermisch Vorbehandelte BM aus der EHZ wurden wesentlich schlechtere Ergebnisse erzielt. Als Resultat wurde eine Prozessroute ausgewählt, die im Antrag nicht vorgesehen war und die BM nach der EHZ thermisch behandelt. Hier konnten für Lithium deutlich bessere Laugungsausbeuten erreicht werden. In der letzten Projektphase wurde eine Route für die Gewinnung eines Lithiumsalzes aus der Laugungslösung entwickelt. Eine Herausforderung war es den nachfolgenden Prozessschritt zu Berücksichtigen und ein Lithiumsalz zu generieren, dass für die Relithierung am ISC geeignet ist. Es wurden zunächst im kleinen Labormaßstab Parameter die Kupferzementation, Fluoridabtrennung und Mischhydroxidfällung getestet. Für die Generierung von genügend Lithiumsalz wurden mit den bisher besten Parametern zum Abschluss zwei Versuche in einem um Faktor zehn höheren Maßstab durchgeführt.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung (max. 20 Seiten)

Vorhabenbezeichnung: HydroLIBRec – Optimierte Prozessketten für hydromechanisches Li-Ionen-Batterie-Recycling	
Zuwendungsempfänger: IME - Process Metallurgy and Metal Recycling Institute and chair at RWTH Aachen University Intzestr. 3, 52056 Aachen, Germany	Förderkennzeichen 03XP0339D
Projektleiter*in Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich Projektbearbeiter*in Monika Keutmann	Laufzeit 01.01.2021 - 31.12.2023

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

UAP 1.2. Pyro-/Thermolyse

Die thermische Vorbehandlung erfüllt mehrere Aufgaben. Zum einen kann durch diese die organischen Bestandteile der Batteriezellen, wie Klebstoffe, Elektrolyt, Binder usw. von den anorganischen Bestandteilen getrennt werden. Weiterhin werden Lithium und die anderen Metalloxide in besser lösliche Verbindungen überführt. Die Versuche werden weiterhin von der Auflage begleitet Abgas- und Energiemessungen für die AP 6 Prozesssimulation und AP 7 LCA durchzuführen. Die folgende Abbildung 1 zeigt für drei beispielhafte Versuche die Temperaturkurven für das eingestellte Temperaturprogramm (grau), die gemessene Temperatur im Ofenraum (türkis) und die gemessene Temperatur in der Explosionskammer. Auf der zweiten y-Achse ist die Energie aufgetragen und im Graphen ist diese gelb dargestellt. Zusätzlich ist auch für die Veranschaulichung die Batteriezellen in der Explosionskammer vor und nach der thermischen Vorbehandlung abgebildet. Bei zwei der Versuche sind Temperaturspitzen in der Explosionskammer zu sehen, jeweils beim Erreichen von etwa 400 °C in der Explosionskammer kommt es zu einem kurzzeitigen und raschen Temperaturanstieg. Betrachtet man hierbei die Energiekurve so wird deutlich, dass der Temperaturanstieg nicht durch eine Übersteuerung des Ofens liegt, sondern aufgrund von exothermen Prozessen in der Explosionskammer. Dies bestätigt, dass für eine erfolgreiche thermische Vorbehandlung Temperaturen oberhalb von 400 °C gewählt werden müssen.

Für eine genauere Untersuchung der Prozesse bei der thermischen Vorbehandlung wurden noch Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) vom Abgasstrom während einer Versuchsreihe durchgeführt. Diese Methodik ist sehr aufwendig und das FTIR wartungsanfällig, weswegen es nur ausgewählt eingesetzt wird. Die Ergebnisse der FTIR-Messung von dem Versuch 4.1 sind in der Abbildung 2 dargestellt. Hier wurde wieder das Ofenprogramm in grau dargestellt und die Temperatur in der Explosionskammer in blau. Die

Konzentration der Abgaskomponenten sind normiert zu der Konzentration des Hauptelektrolyten Dimethylcarbonat (DMC) dargestellt. Diese Vorgehensweise wurde aufgrund von technischen Einschränkungen gewählt.

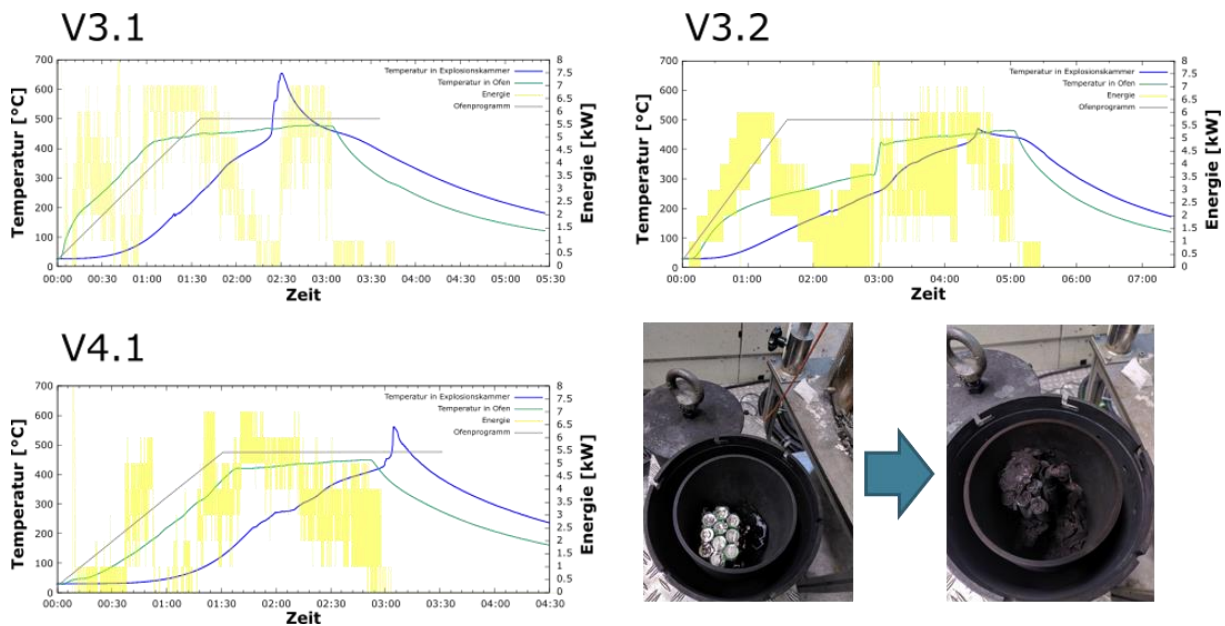


Abbildung 1: Gezeigt sind für drei beispielhafte Versuche der thermischen Vorbehandlung die Temperaturkurven für das eingestellte Temperaturprogramm (grau), die gemessene Temperatur im Ofenraum (türkis) und die gemessene Temperatur in der Explosionskammer (blau). Auf der zweiten y-Achse ist die Energie aufgetragen und im Graphen ist diese gelb dargestellt. Zusätzlich ist auch für die Veranschaulichung die Batteriezellen in der Explosionskammer vor und nach der thermischen Vorbehandlung abgebildet.

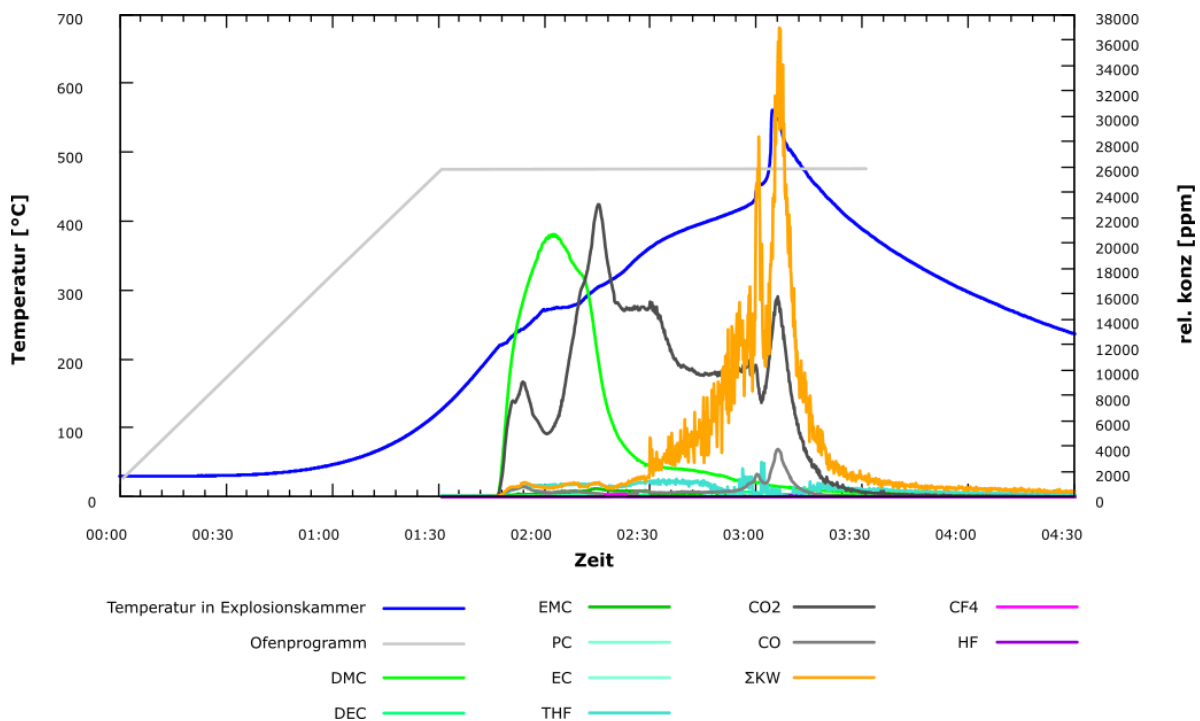


Abbildung 2: Für den Versuch 4.1 sind neben dem Temperaturprogramm (grau) und der Temperatur in der Explosionskammer (blau) nun auch Ergebnisse der FTIR Messungen dargestellt. Aufgrund von technischen Einschränkungen ist es nicht möglich die Konzentration der Gase eindeutig zu quantifizieren. Deswegen wurden alle Komponenten relativ zur Konzentration des Dimethylcarbonat (DMC) dargestellt.

Denn mehrere Faktoren machen eine direkte Quantifizierung nicht möglich. Während des Versuches tritt zum einen zusätzlich Gas in Form der Elektrolyten in den Gasraum des Reaktors aus. Zum anderen entstehen die sogenannten Pyrolysegase wie Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und diverse flüchtige Kohlenwasserstoffe (KW). Diese Zunahme an Gas kann nicht gemessen werden, über beispielsweise den Druck, weil bei der thermischen Vorbehandlung ein hoher Durchfluss an Schutzgas benötigt wird. Im Verhältnis ist der minimale Druckanstieg mit den vorhandenen Mitteln nicht zu messen gewesen. Weiterhin kann auch bei dem für das FTIR abgepumpte Volumenstrom nicht für jedes Gas die Menge bestimmt werden, weil es sich um nicht ideale Gase handelt und für jedes entstehende Gas eine eigene Volumenstrommessung notwendig wäre und auch hier die Mittel dafür nicht zur Verfügung standen.

Dennoch ergeben die FTIR-Daten einige Ergebnisse die sich mit der einschlägigen Literatur decken (Schwich et al. 2021; Stallmeister und Friedrich 2023). Die Batteriezellen öffnen sich ab einer Temperatur von etwa 250 °C in der Explosionszelle. Dies ist am Austritt der Elektrolyten gut zu erkennen, in der Abbildung 2 die grüne Kurve vom DMC. Hier finden noch kaum Zersetzungsprozesse statt, dies ist an der relativ niedrigen Konzentration vom CO_2 zu sehen. Beim Erreichen von 300 °C ändert sich dies und die Konzentration des CO_2 steigt sprunghaft an. Diese Prozesse sind anhand der Ergebnisse nicht einzuordnen, da hier weitere Produkte nicht in der Gasphase zu erkennen sind. Hingegen kann bei einer Temperatur von etwas mehr als 400 °C eine Zersetzung von organischen Komponenten beobachtet werden. Der Anstieg an CO, CO_2 und KW korreliert eindeutig und hat jeweils beim Sprunghaften Anstieg der Temperatur in der Explosionskammer von etwa 450 °C auf über 650 °C ein Maximum. Dies deutet auf eine exotherme Reaktion in der Explosionszelle hin. Diese Reaktionen scheinen nach etwa 30 min abgeschlossen zu sein. Da hier trotz einer Temperatur in der Explosionskammer von über 400 °C keine signifikanten Konzentrationen an Abgasen mehr gemessen wurden.

Die Ergebnisse der thermischen Vorbehandlung können nicht alleinstehend betrachtet werden. Denn dies ist nur ein Schritt in der Prozesskette und hat einen signifikanten Einfluss auf die nächsten Prozessschritte. In dem Projekt konnte festgestellt werden, dass eine thermische Vorbehandlung der Batteriezellen vor der elektrohydraulischen Zerkleinerung (EHZ) am Fraunhofer IWKS erhebliche Nachteile mit sich bringt. Für Details wird auf den Abschlussbericht des IWKS verwiesen. In der Hydrometallurgie hat eine thermische Vorbehandlung wiederum entscheidende Vorteile, siehe Abschnitt zum UAP 4.1. Deswegen wurde zusätzlich der Tausch der Prozessschritte EHZ und thermische Vorbehandlung untersucht. Hier wurden nun nicht die gesamten Batteriezellen thermisch vorbehandelt, sondern die BM aus der EHZ.

Zusammenfassend für das UAP 1.2. Pyro-/Thermolyse konnten mehrere Pyrolysen erfolgreich durchgeführt werden, sowohl mit Batteriezellen als auch mit BM. Für ausgewählte Versuche wurden auch FTIR-Messungen durchgeführt und diese Daten den AP 7 und AP 8 zur Verfügung gestellt.

UAP 4.1: Hydrometallurgische Aufbereitung der Schwarzmasse (BM)

Bei der hydrometallurgischen Aufbereitung der BM sollen die Wertmetalle aus der BM wieder gewonnen werden. In diesem Projekt wird der Fokus auf Lithium und die Nutzung von organischen Säuren für die Laugung gelegt. Da im Projekt nicht zu Beginn an BM zur Verfügung stand, weil zunächst die AP 1-3 durchlaufen werden mussten, wurden Voruntersuchungen mit einer BM aus einem ehemaligen Projekt durchgeführt. Diese BM kam aus einer NMC 622 Zellchemie und ist thermisch vorbehandelt. Die Ergebnisse dieses Säuresreenings wurden auf

einer Konferenz vorgestellt (Monika Keutmann et al. 2021) und davon ausgehend für die weitere Projektarbeit drei Säuren ausgewählt. Diese Säuren waren Ameisensäure, Milchsäure und Zitronensäure, jede dieser Säuren ergaben in den Vorversuchen über 80 % Laugungseffizienz für Lithiumionen unter den gewählten Parametern von 70 °C und einem BM:Laugungsmittel Verhältnis von 1:4. Diese Parameter wurden nach einer Literaturrecherche (bspw. (Yuliusman et al. 2018; Golmohammadzadeh et al. 2018) und dem Bestreben Industrienähe Bedingungen zu haben ausgewählt. Aus logistischen Gründen stand in dem Projekt zunächst für die Hydrometallurgie BM ohne thermische Vorbehandlung zur Verfügung. Für diese wurde mittels der Minitab® Statistical Software eine statistische Versuchsplanung (Design of Experiments; DoE) erstellt. Als Parameter wurde die Laugungszeit, die Säurekonzentration und die Wasserstoffperoxid Zugabe gewählt und zwischen zwei verschiedenen Batches aus der EHZ unterschieden. In der Abbildung 3 sind einige Ergebnisse dieser Versuchsreihe als Konturdiagramm dargestellt. Auf der x-Achse ist die Säurekonzentration [mol/L] aufgetragen, die y-Achse entspricht der Laugungszeit [min] und die Farbskala verdeutlicht die Laugungseffizienz [%] der Lithiumionen von der niedrigsten Effizienz in blau zu der höchstens Effizienz in dunkelgrün. Zur Verdeutlichung sind die maximalen Ausbeuten pro Säure noch unter den jeweiligen Graphen geschrieben wurden.

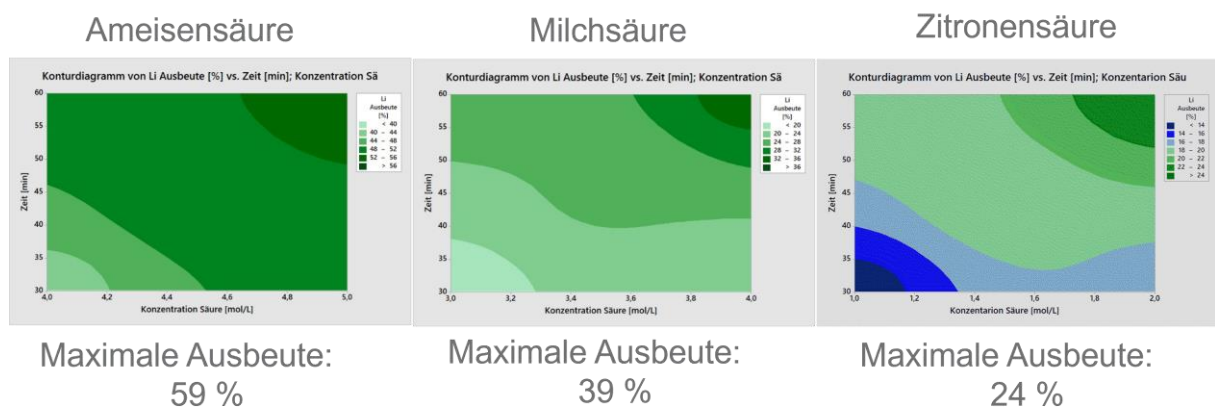


Abbildung 3: Auszug aus den Daten der DoE für die nicht thermisch behandelte BM aus der EHZ. Es ist jeweils die Laugungszeit [min] gegen die Säurekonzentration [mol/L] aufgetragen. Die Farbcodierung entspricht der Lithiumlaugungsausbeute [%].

Es ist offensichtlich das mit der nicht thermisch vorbehandelten BM deutlich niedrigere Laugungseffizienzen erreicht wurden. Wobei diese Ergebnisse für die restlichen Wertmetallionen Nickel, Mangan, Cobalt noch niedriger waren. Beispielsweise lag für Mangan die maximale Ausbeute bei der Milchsäure bei rund 23 %, wobei bei der Voruntersuchung rund 60 % erreicht werden konnte. Aufgrund dessen wurde sich nun auf die BM aus der EHZ mit anschließender thermischer Vorbehandlung fokussiert. Das DoE wurde aufgrund der Erfahrungen angepasst. Die Wertebereiche für die Säurekonzentration und die Wasserstoffperoxid Zugabe wurden vergrößert. Die Zeit als Parameter wurde gestrichen und eine ausreichend lange Laugungszeit von 90 min konstant in allen Versuchen verwendet. Stattdessen wurde der Parameter BM:Laugungsmittel Verhältnis aufgenommen. Damit die BM für genügend Versuche ausreicht wurde der Maßstab pro Versuch reduziert.

Wie auch in der ersten Versuchsreihe wurden die höchsten Laugungseffizienzen mit der Ameisensäure erreicht. Für einen Vergleich sind in der Abbildung 4 die Laugungseffizienzen der Lithiumionen für die BM aus der EHZ (links) und der BM aus der EHZ mit einer thermischen Behandlung (rechts) dargestellt. Auf der x-Achse ist jeweils die Zugabe an Wasserstoffperoxid

[ml] aufgetragen und auf der y-Achse jeweils die Säurekonzentration [mol/L]. Für die Farbskala der Lithiumausbeute [%] wurde in beiden Graphen die gleiche Einteilung vorgenommen, damit hier ein direkter Vergleich möglich ist.

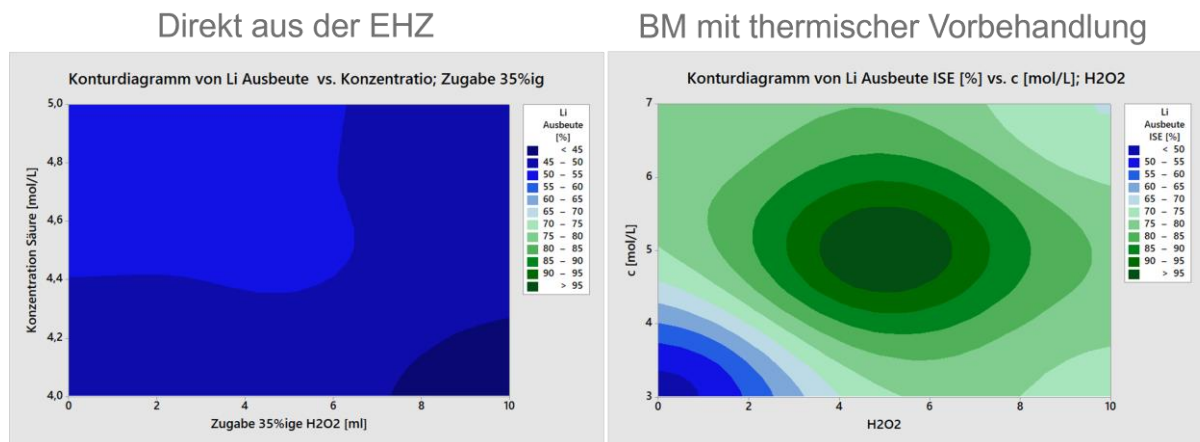


Abbildung 4: Vergleich der Laugungseffizienz für Lithiumionen mit Ameisensäure. Links ist die Darstellung für die BM direkt aus der EHZ und rechts die Darstellung für die BM die nach der EHZ noch thermisch behandelt wurde. Auf der x-Achse ist jeweils die Zugabe an Wasserstoffperoxid [ml] aufgetragen und auf der y-Achse jeweils die Säurekonzentration [mol/L]. Für die Farbskala der Lithiumausbeute [%] wurde in beiden Graphen die gleiche Einteilung vorgenommen, damit hier ein direkter Vergleich möglich ist.

Dieser Vergleich zeigt eindeutig wie stark der Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Lithiumausbeute ist. Konnte bei den Versuchen ohne thermische Behandlung lediglich Ausbeuten mit rund 60 % erreicht werden, so konnte mit thermischer Behandlung bei ähnlichen Bedingungen Ausbeuten von über 90 % erreicht werden. Diese Daten werden gegebenenfalls in Form einer Publikation ausführlicher veröffentlicht und sind relevant für die Promotion Keutmann am IME. Weiterhin war auch die Optimierung des Parameterbereiches für die DoE erfolgreich, da nun das Optimum in der Mitte des gewählten Bereiches liegt. Zum Projektende wurden zwei Versuche mit einem Upscaling von dem Faktor zehn durchgeführt. Die Laugungsparameter wurden aufgrund der Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung gewählt.

Neben der Optimierung der Laugungsbedingungen wurde innerhalb des Projektes noch eine hydrometallurgische Prozesskette für die Gewinnung eines Lithiumsalzes entwickelt. Hierbei war eine besondere Schwierigkeit die Entwicklung dieser Route neben der Optimierung der Laugungsparameter. Aus zeitlichen Gründen ist bei der reinen hydrometallurgischen Route ein Fokus allein auf Lithium gelegt wurden. Die anderen Bestandteile in der Laugungslösung sind als Verunreinigungen betrachtet wurden, welche abgetrennt werden sollten. Das entwickelte Prozessflussbild ist in der Abbildung 5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Die gelösten Kupferionen werden zunächst mit Eisenpartikeln zu Kupfer

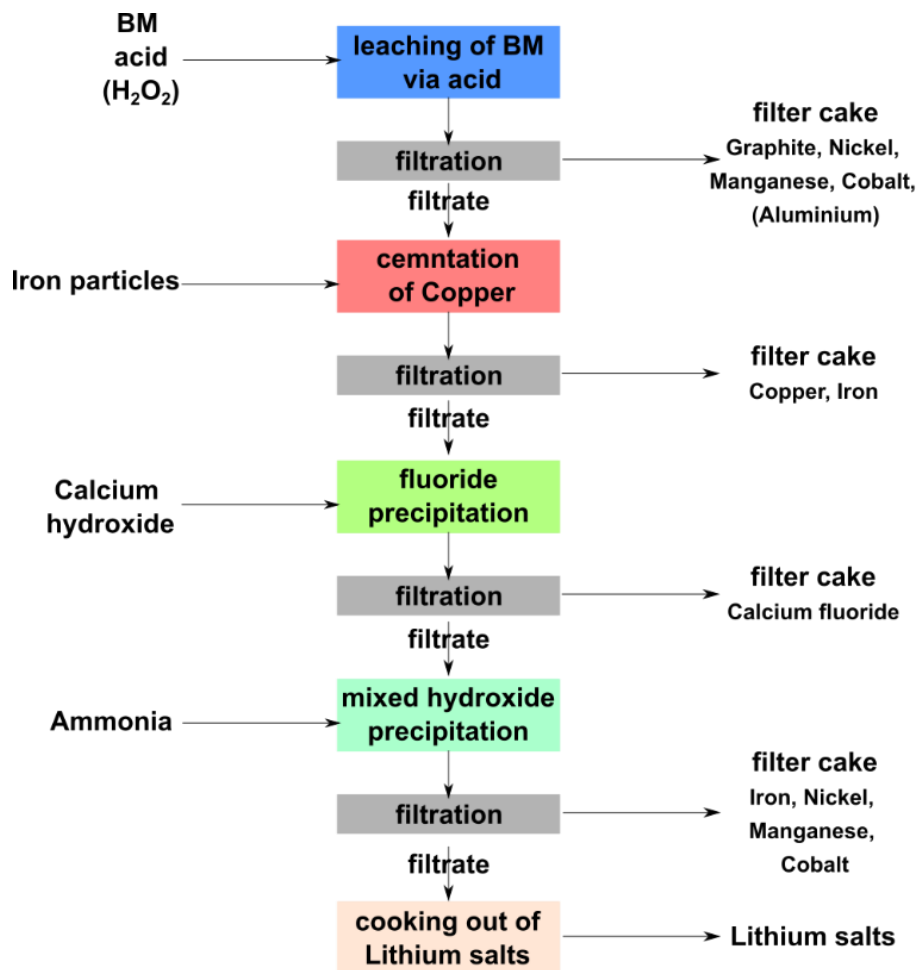


Abbildung 5: Fließbild für die erarbeitete hydrometallurgische Route im Projekt HydroLIBRec

zementiert und mit dem überschüssigen Eisen abfiltriert. Anschließend werden die Fluorid Ionen mit Calciumhydroxid zu Calciumfluorid gefällt. Im letzten Fällungsschritt wird der pH-Wert mit Ammoniak stark basisch eingestellt. Hierbei sollen sowohl die weiteren Wertmetalle, als auch die in den vorherigen Schritten zur Lösung hinzugefügten Eisen- und Calciumionen, als Hydroxide ausgefällt werden. Im letzten Schritt wird das Wasser durch auskochen abgetrennt. Idealerweise enthält das so erhaltende Lithiumsalz nur noch Lithiumionen, das organische Anion der Säure und Ammoniumionen. Im nächsten Prozessschritt am Fraunhofer ISC kann so beim Regenerierungsprozess thermisch störende Ionen wieder entfernt werden. Eine Analyse des Salzes aus einem Upscaling Versuch ist in der Abbildung 8 dargestellt. Wie erwartet ist der Hauptbestandteil des Salzes das Lithiumsalz. Allerdings sind noch Rückstände im Lithiumsalz von beispielsweise Kohlenstoffphasen zu erkennen. Diese Daten werden gegebenenfalls in Form einer Publikation ausführlicher veröffentlicht.

In Kooperation mit dem Projekt EARLIMET wurde neben der reinen hydrometallurgischen Route auch die Möglichkeit der Kombination mit einer kombiniert hydrometallurgischen und pyrometallurgischen Route betrachtet. Dies hatte das Ziel die anderen Wertstoffe neben Lithium in der BM zu adressieren. Diese Prozesskette ist in der Abbildung 6 dargestellt. Die Laugung im ersten Prozessschritt wurde wie oben beschrieben durchgeführt, mit der Einschränkung das eine andere BM unabhängig vom Projekt HydroLIBRec verwendet wurde. Der nächste Prozessschritt der Flotation ist für die Graphitrückgewinnung vorgesehen. Der letzte Prozessschritt der Schmelze soll das Mangan in die Schlackenphase überführen und die Metallphase aus einer Cobalt-Nickel-Legierung produzieren (Monika Keutmann et al. 2023).

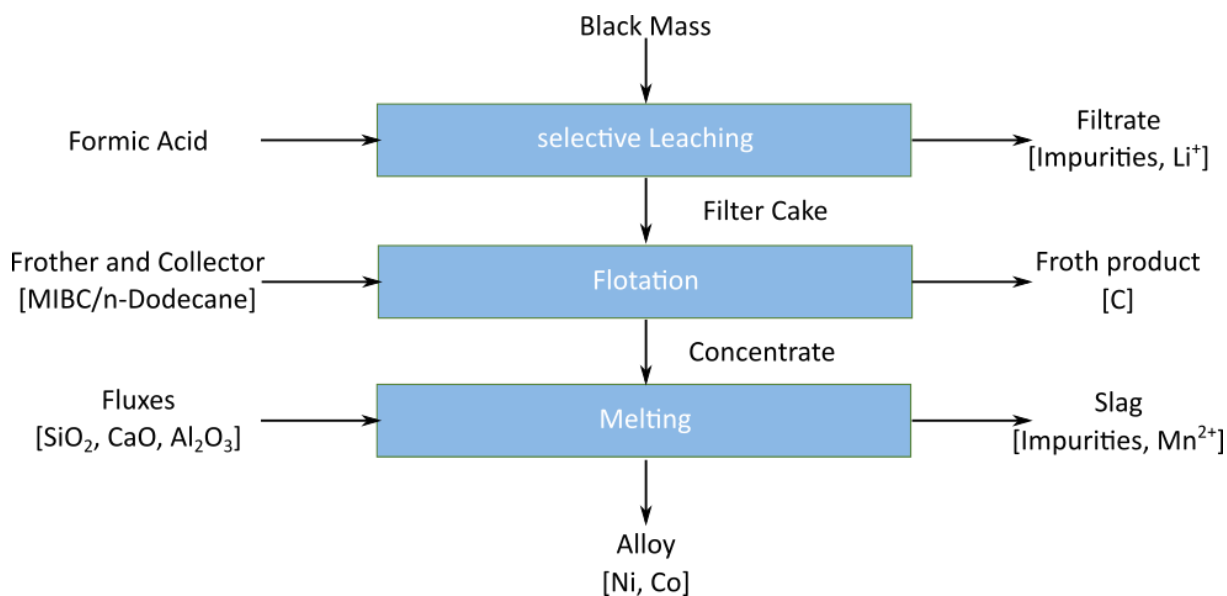


Abbildung 6: Prozessflussbild der Prozessschritte für die Wertstoffe in der BM mit Ausnahme von Lithium. Diese Prozesskette wurde in Zusammenarbeit mit dem Projekt EARLIMET erarbeitet und die Ergebnisse auf der MRS Konferenz in Boston vorgestellt (Monika Keutmann et al. 2023).

Der Einfluss der Flotation auf die Schmelzversuche und der Menge an Schlackenzusatz wurde konkret untersucht. In der Abbildung 7 ist das Sankey Diagramm für einen Versuch aus dieser Kooperation dargestellt (Monika Keutmann et al. 2023). In diesem Fall wurde der Schritt der Flotation ausgelassen, damit der Effekt dieser auf den folgenden Schmelzprozess untersucht werden konnte. Diese Studie diente dazu die anderen Wertstoffe neben Lithium zu betrachten. Diese Daten sind relevant für die Promotion Keutmann am IME und wurden teilweise auf der internationalen MRS Konferenz in Boston im November 2023 bereits vorgestellt.

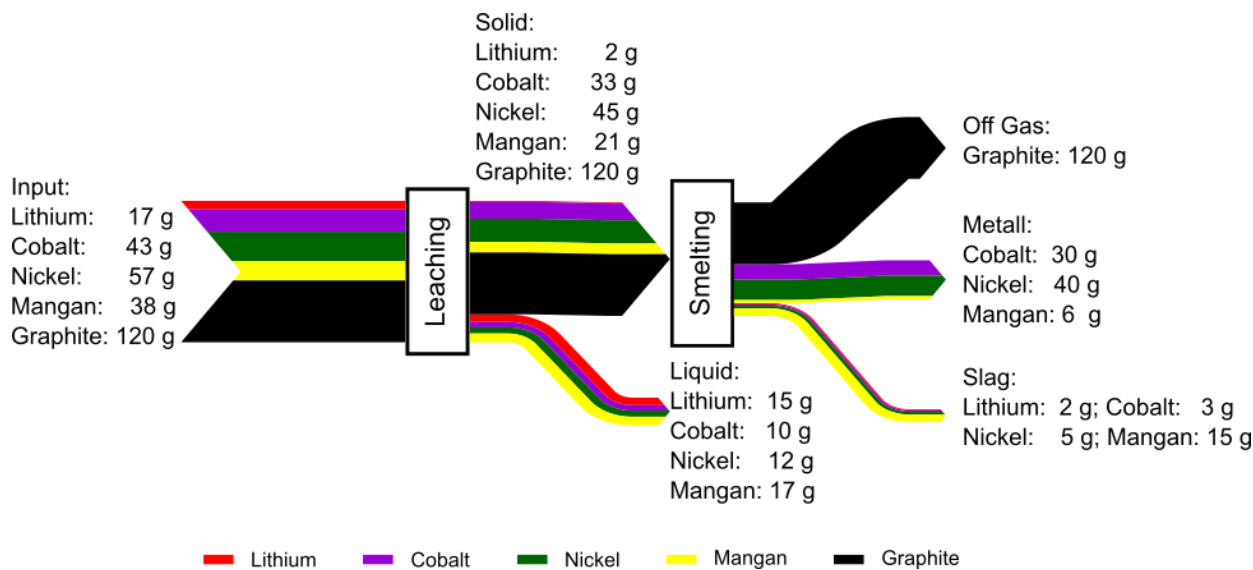


Abbildung 7: Sankey Diagramm über die Verteilung der Wertstoffe aus einer BM für einen beispielhaften Versuch mit der Kooperation des Projektes EARLIMET (Monika Keutmann et al. 2023).

UAP 9.1 Analyse der Zwischenprodukte:

In diesem Arbeitspaket wurden die verschiedenen Zwischenprodukte aus dem Projekt mit Methoden wie der ICP-OES, ionenselektiven Elektroden und XRD-Messungen untersucht. Weiterhin wurden Kooperationspartner bei der Entwicklung von eigenen Analysemethoden unterstützt. Am KIT wurde geholfen eine eigene Methode zur Kontrolle der Trennung mittels der Zentrifuge zu entwickeln und am Fraunhofer IWKS wurde die Untersuchung von Fluorid Ionen in der BM unterstützt. Die Ergebnisse fließen in die Auswertung der anderen Arbeitspakete ein.

UAP 9.2 Untersuchung der Zwischenprodukte auf Verwertbarkeit

In diesem Arbeitspaket wird ein Fokus auf die Verwertbarkeit der entstandenen Zwischenprodukte für die nachfolgenden Prozessschritte gelegt. Zwei wesentliche Ergebnisse hat dieses Arbeitspaket erbracht.

Die Nutzung der thermischen Vorbehandlung vor der EHZ ist nicht zielführend. Da es hier zu signifikanten Verlusten an Lithiumionen im Prozesswasser kam.

Das zweite Ergebnis ist die Bewertung des Lithiumsalzes für den Einsatz am Fraunhofer ISC. Die XRD-Analyse ergab, dass das gewonnene Salz aus den Upscaling Versuchen wie erwünscht hauptsächlich aus Lithiumformiat besteht. In der Abbildung 8 ist das XRD-Spektrum von einem der beiden Upscaling Versuche dargestellt. In rot ist das gesamte Spektrum angezeigt und in grün die Signale die dem Lithiumformiat zugeordnet werden. Es sind immer noch einige Verunreinigungen im Salz enthalten. Inwiefern diese Verunreinigungen den Einsatz am Fraunhofer ISC als Precursor Material negativ beeinflussen, ist noch nicht klar. Das Fraunhofer ISC hat die Projektlaufzeit verlängert und war mit den Untersuchungen noch nicht fertig.

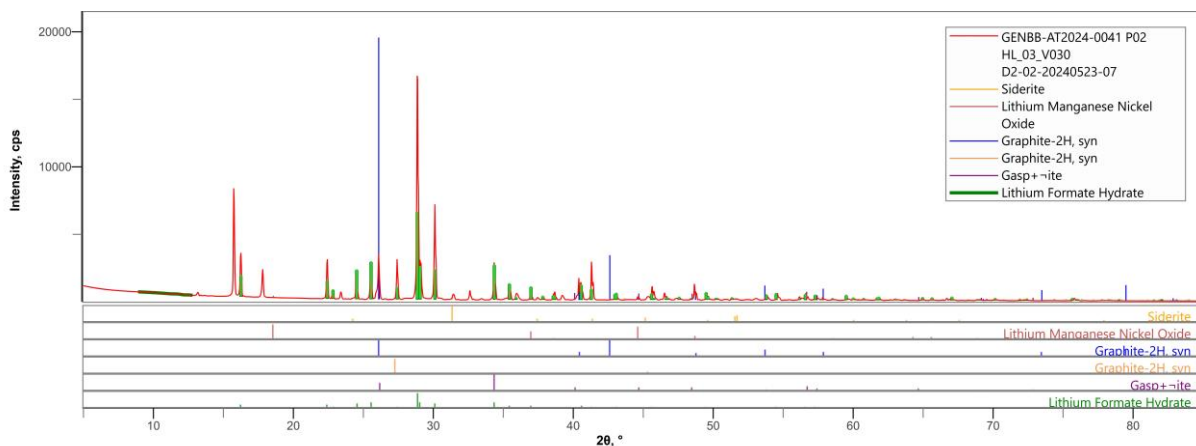


Abbildung 8: XRD-Analyse des Lithiumsalzes von einem der beiden Upscaling Versuchen

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen für das UAP 1.2 waren die Beschaffung von Schutzgas für die Versuchsdurchführung, die Beschaffung von Atemschutzmasken, die Beschaffung Filterelemente und Rohre für den Pyrolysereaktor und die Beschaffung eines Sicherheitsgefäßes für die Batteriezellen während der thermischen Behandlung.

Die wichtigsten Positionen für das UAP 4.1 waren die Beschaffung von Reaktionsgefäßen und Chemikalien.

Die wichtigsten Positionen für das UAP 9.1 und UAP 9.2 waren die Beschaffung von Messelektroden, die Beschaffung von Chemikalien, die Beschaffung von Mikrofiltern für die Probenvorbereitung für die ICP-OES und die Vergabe von XRD-Analysen.

Eine größere Umwidmung hat in Absprache mit den Projektträger stattgefunden. Die nicht genutzten Reisegelder, aufgrund der Corona-Pandemie, wurden für die Teilnahme an der internationalen MRS Konferenz in Boston genutzt.

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse von dem Säurescreening sind in einem Poster auf der IBPC dargestellt wurden. Die Ergebnisse der Zusammenarbeit mit dem Projekt EARLIMET im Zusammenhang mit den Wertstoffen in der BM, abgesehen von Lithium, sind in einem Vortrag auf der MRS Conference vorgestellt wurden. In Kooperation mit dem Fraunhofer IWKS und dem Fraunhofer ISC sind noch Veröffentlichungen im Zusammenhang der Einflüsse der verschiedenen Prozessschritte angedacht. Da diese Partner das Projekt verlängert haben ist aktuell noch nicht abzusehen, wann dies umgesetzt werden kann.

Weiterhin bilden Erkenntnisse aus diesem Projekt die Grundlage für Folgeprojekte.

4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

In der folgenden Veröffentlichung wurde die thermische Vorbehandlung an Batteriematerialien mit verschiedenen Methoden untersucht.

Schwich, Lilian; Schubert, Tom; Friedrich, Bernd (2021): Early-Stage Recovery of Lithium from Tailored Thermal Conditioned Black Mass Part I: Mobilizing Lithium via Supercritical CO₂-Carbonation. In: *Metals* 11 (2), S. 177. DOI: 10.3390/met11020177.

Dies beeinflusste die Wahl der Parameter für die thermische Vorbehandlung im Projekt.

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	DOI	Datum
1	-	-	-	-	-

Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Monika Keutmann; Dominik Schmitz; H C Bernd Friedrich	Leaching of black mass from lithium-ion batteries by biodegradable leaching agents	Poster	IBPC Braunschweig	02.11.2021
2	Monika Keutmann; Daniel Munchen; Bernd Friedrich	Alternative Process Chain via Selective Leaching, Flotation and Smelting for LIB Recycling	Präsentation	MRS Conference	27.11.2023

Literaturverzeichnis

Golmohammadzadeh, Rabeeh; Faraji, Fariborz; Rashchi, Fereshteh (2018): Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. In: *Resources, Conservation and Recycling* 136, S. 418–435. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.024.

Monika Keutmann; Daniel Munchen; Bernd Friedrich (2023): Alternative Process Chain via Selective Leaching, Flotation and Smelting for LIB Recycling.

Monika Keutmann; Dominik Schmitz; H C Bernd Friedrich (2021): Leaching of black mass from lithium-ion batteries by biodegradable leaching agents.

Schwich, Lilian; Schubert, Tom; Friedrich, Bernd (2021): Early-Stage Recovery of Lithium from Tailored Thermal Conditioned Black Mass Part I: Mobilizing Lithium via Supercritical CO₂-Carbonation. In: *Metals* 11 (2), S. 177. DOI: 10.3390/met11020177.

Stallmeister, Christin; Friedrich, Bernd (2023): Holistic Investigation of the Inert Thermal Treatment of Industrially Shredded NMC 622 Lithium-Ion Batteries and Its Influence on Selective Lithium Recovery by Water Leaching. In: *Metals* 13 (12), S. 2000. DOI: 10.3390/met13122000.

Yuliusman; Nurqomariah, Annisaa; Fajaryanto, Radifan; Silvia (2018): Leaching and kinetics process of cobalt from used lithium ion batteries with organic citric acid. In: *E3S Web Conf.* 67, S. 3036. DOI: 10.1051/e3sconf/20186703036.