Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung:	
EarLiMet – Early Stage-Metallrückgewinnung für das energie- und ressourceneffiziente Recycling von Li-Ionen-Batterien	
Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen University	**Förderkennzeichen** 03XP0332C
Projektleiter*in Herr Hans-Jürgen Friedrich (IKTS Fraunhofer - Projektkoordination) Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich (IME – RWTH Aachen)	**Laufzeit** 01.01.2021 - 30.06.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das Konzept des Projekts EarLiMet am IME der RWTH Aachen war auf die frühzeitige Gewinnung von Lithium aus Schwarzmasse (Kathodenpulver aus der *End-of-Life* von Lithium-Ionen-Altbatterien) ausgerichtet. Die Rückgewinnung dieses chemischen Elements in Form von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) wurde anhand verschiedener Möglichkeiten als erster Schritt einer hydrometallurgischen Route bewertet. Im Teilprojekt der RWTH wurde untersucht, inwiefern eine vorherige thermische Behandlung im Bewegtbett bei CO_2-Einleitung in der Lage ist, um die Effizienz der Lithiumauslaugung zu erhöhen. Darüber hinaus erfolgte die selektive Li-Auslaugung mit karbonisiertem Wasser im Labormaßstab und im Upscaling. Andererseits hatte das Projekt auch zum Ziel, den Rückstand dieser Auslaugung, die Li-abgereicherte schwarze Masse, auf pyrometallurgischem Weg zu verarbeiten. Dabei wurden die anderen in der Schwarzmasse vorhandenen Metalle, die nicht ausgelaugt wurden,durch einem Schmelzschritt in zwei Phasen konzentriert: Metallphase (hauptsächlich Co, Cu, Ni) und Schlackenphase (Mn, F und Flussmittel). Der Graphit aus der Schwarzmasse wurde als Reduktionsmittel verwendet. Beide Wege wurden durch die Parameteränderungen im Experiment, thermodynamische Simulationen, Versuchsplanung und Charakterisierungen bewertet.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt hat gezeigt, dass bei NMC-Schwarzmasse eine vorherige thermische Behandlung die Umwandlung von Li, das in komplexen Verbindungen vorliegt, in Li2O und/oder Li2CO3 fördert. Diese Verbindungen sind löslich oder teilweise löslich in Wasser, das ein umweltfreundliches Auslaugungsmittel ist. Die anderen durch die thermische Behandlung entstandenen Verbindungen, vor allem Ni-, Co- und Mn-Oxide, sind nicht wasserlöslich, was die selektive Abtrennung von Li in einem „early stage Prozess“ erfolgreich macht. Höhere Auslaugungs-

effizienzen, zwischen 85% und 95%, wurden erzielt, wenn die thermisch behandelte Schwarzmasse in kohlensäurehaltigem Wasser ausgelaugt wurde. Die Kombination von Kohlensäure mit Li in dieser Lösung erzeugt $LiHCO_3$, dass durch einen einfachen Verdampfungsprozess ausgefällt wurde. Dieser erfolgreiche Ansatz wurde jedoch mit einem niedrigen Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 10 g/L erreicht, was für den industriellen Maßstab nicht ideal ist. Ausgehend davon ist die Effizienz der Lithiumauslaugung von 1,5 L auf 100 L Karbonatisierung um 10 % gesunken, was hauptsächlich auf Unterschiede in der Reaktorkonstruktion zurückzuführen ist, die eine andere Hydrodynamik und damit andere Auslaugungsbedingungen begünstigen. Dies könnte jedoch durch weitere Forschung zur Optimierung der Parameter und Anpassung der Reaktorbauweise rückgängig gemacht werden. Auf der anderen Seite wurde die Rückgewinnung von Ni, Co und Cu erfolgreich (mehr als 95%) durch Schmelzen mit zusätzlichen Flussmitteln erreicht. Die gebildete Metallphase konnte nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur leicht abgetrennt werden, und die Analyse hat die Effizienz des Prozesses bewiesen.

3. Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen des EarLiMet-Projekts am IME der RWTH Aachen wurden drei verschiedene Schwarzmassen verwendet. Zwei von der Accurec GmbH, die bereits im Unternehmen thermisch behandelt wurden, aber eine andere Zusammensetzung aufwiesen, und eine von der Duesenfeld GmbH, die nicht thermisch behandelt wurde. Es muss betont werden, dass diese Schwarzmassen aus einer Mischung verschiedener NMC-Typen (111, 622 usw.) bestanden, was die Komplexität der Proben erhöht. Die Charakterisierung war jedoch mit Phasenidentifizierung, Zusammensetzung und Partikelgrößenanalyse (AP 100) abgeschlossen.

In AP 330 und 340 wurde die Auslaugung von thermisch behandelter und unbehandelter Schwarzmasse mit Wasser und kohlensäurehaltigem Wasser in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern bewertet: Zeit, Temperatur, Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis, CO_2-Zugabe, Rührgeschwindigkeit, Partikelgröße und Schwarzmassecharge. Die statistische Analyse der Lithiumauslaugungseffizienz zeigte, dass die Parameter mit dem größten Einfluss das S/L-Verhältnis waren, was auf die Löslichkeit des Lithiumoxids/-karbonats zurückzuführen ist, und das kohlensäurehaltige Wasser, das die Lithiumkarbonatbildung fördert. Die anderen Parameter wirkten sich geringfügig auf die Effizienz der Lithiumauslaugung aus, z. B. ist die Auflösungskinetik von Lithiumverbindungen schnell, was bedeutet, dass längere Auslaugungszeiten bis zu 1 Stunde von Vorteil sind. Zusammenfassend können wir feststellen, dass die höchste Li-Auslaugungseffizienz (~97 %) mit der kleinsten Partikelgröße, 80 °C, 3 h, dem kleinsten S/L-Verhältnis von 10 g/L, 6 L CO_2/min und einer mechanischen Bewegung von 350 U/min erreicht wurde. Allerdings war bei dieser Kombination auch die unerwünschte Fluorauslaugung mit fast 86 % hoch, was die Reinheit der Endverbindung beeinträchtigt. Außerdem konnte durch die thermische Behandlung festgestellt werden, dass Temperaturen nahe 600° C und eine CO_2-Atmosphäre eine bessere Wirkung auf die Li-Auslaugung haben. Ohne thermische Behandlung und kohlensäurehaltiges Wasser lag die Auslaugungseffizienz dagegen unter 20 %, selbst bei längeren Zeiträumen, höheren Temperaturen und Rühren.

In AP 400 wurden beim Schmelzprozess der Li-freien Schwarzmasse die besten Ergebnisse mit einem Anteil von 20 % Schwarzmasse, 60 % Flussmittel in Form von Lateriterz (das hauptsächlich SiO2 enthält) und 20 % CaO bei einer Temperatur von etwa 1500 °C erzielt. Beide Flussmittel sind wichtig für die Bildung der Schlackenphase und folglich der Metallphase, die die Abtrennung der gewünschten Metalle ermöglicht. Mehr als 95 % von Ni, Co und Cu wurden in die Metallphase überführt.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung:	
EarLiMet – Early Stage-Metallrückgewinnung für das energie- und ressourceneffiziente Recycling von Li-Ionen-Batterien	
Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen University	**Förderkennzeichen** 03XP0332C
Projektleiter*in Herr Hans-Jürgen Friedrich (IKTS Fraunhofer - Projektkoordination) Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich (IME – RWTH Aachen)	**Laufzeit** 01.01.2021 - 30.06.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

Die Ergebnisse des Projektes EarLiMet am IME der RWTH Aachen werden entsprechend der Arbeitspakete der ursprünglichen Teilvorhabenbeschreibung beschrieben.

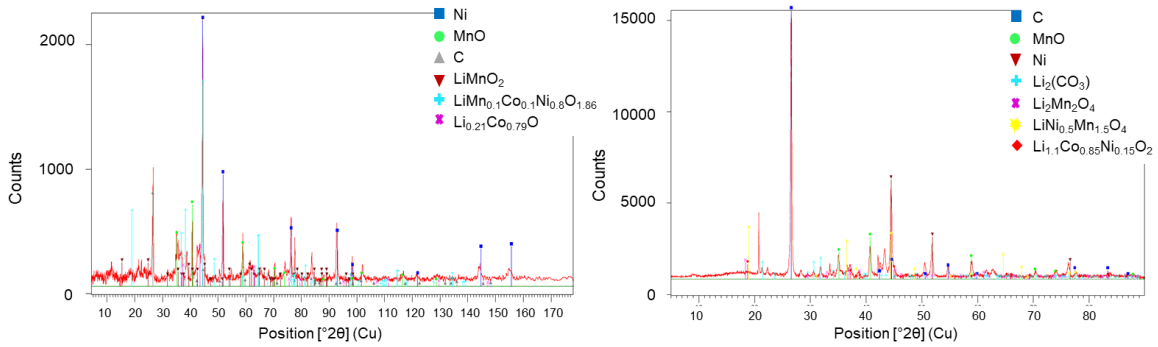
AP100: Chemische Charakterisierung der Eingangsstoffströme und Methodenentwicklung Analytik und Qualitätssicherung

Das EarLiMet-Projekt wurde in seiner Gesamtheit mit drei verschiedenen Chargen Schwarzmasse aus *end-of-life* Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) durchgeführt. Zwei Chargen wurden von der Firma Accurec GmbH und eine Charge von der Firma Duesenfeld GmbH erworben. Die Chargen der Accurec GmbH wurden bereits thermisch behandelt (d. h. ohne oder mit nahezu keinem Elektrolyten). Die Charge der Duesenfeld GmbH wurde ohne thermische Behandlung geliefert. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung jeder Charge dargestellt, die mittels ICP-OES, Verbrennungsionenchromatographie und Kohlenstoffanalysator analysiert wurden.

Tabelle 1: Zusammensetzung (Gew.-%) des Eingangsmaterials des EarLiMet-Projektes am IME RWTH Aachen.

Gew.-%	**Li**	**F**	**Ni**	**Co**	**Mn**	**Fe**	**Al**	**Cu**	**P**	**C**
Accurec 1 (1. Charge)	2,65	2,53	6,00	5,54	6,46	2,76	3,00	3,46	0,83	46,7
Accurec 2 (2. Charge)	4,17	2,96	12,6	11,0	9,2	1,19	4,57	3,38	0,73	25,8
Duesenfeld	3,55	2,71	14,4	5,89	5,26	1,05	2,23	1,50	1,08	36,7

Eine weitere wichtige Analyse, die mit dem Eingangsmaterial durchgeführt wurde, war die Röntgenbeugung (XRD), bei der die Komponentenphasen identifiziert werden konnten. In Abbildung 1a) und b) sind die Phasen der thermisch behandelten Proben aus den Chargen Accurec 1 bzw. 2 dargestellt. Die Proben sind komplex, aus einer Vielzahl an Verbindungen zusammengesetzt, da die Mischoxidstruktur der Kathodenmaterial durch die thermische Behandlung aufgebrochen wurde. Aufgrund von Überlagerungen übereinstimmender Peaks sind einige Phasen mit geringen Intensitätswerten nur schwer zu identifizieren. So ließ sich die spezifische Phase Li_2CO_3 nur in der Probe von Accurec 2 identifizieren, ihre Existenz ist in der Probe 1 jedoch nicht ausgeschlossen. Des Weiteren liegen in beiden Proben lithiumhaltige Mischoxide vor.



a) b)

Abbildung 1: XRD-Analyse von Proben aus den Chargen Accurec 1 (a) und 2 (b).

Für die Vergleichbarkeit der Projektergebnisse auch unter den einzelnen Projektpartnern wurde eine einheitliche Berechnungsmethode für die Lithiumausbeute festgelegt:

$$\text{Li (\%)} = \frac{c_{Li,Lösung} \times V_{Lösung}}{m_{SM} \times c_{Li,SM}}$$

Mit: $c_{Li,Lösung}$ die Konzentration von Li in der Lösung nach dem Auslaugen in mg/L, $V_{Lösung}$ das Endvolumen der Lösung in L, m_{SM} die Masse der in jedem Versuch verwendeten Schwarzmasse in g und $C_{Li,SM}$ die zuvor bestimmte Konzentration von Li in der Schwarzmasse in %.

AP 300: Early-Stage-Li-Recycling/COOL-Prozess

UAP 330: Carbonatisierung mittels CO_2 im Rührreaktor unter Normaldruck von Labor- bis Technikumsmaßstab

Ein erster Ansatz für das Arbeitspaket bestand darin, die in der TVB festgelegten Parameter durch ein statistisches Versuchsdesign zu untersuchen: Fest/Flüssig-Verhältnis, Verweilzeit, CO_2-Gasfluss und Temperatur. Die Range jedes Parameters wurden anhand einer Literaturrecherche ausgewählt, ebenso wie die Rührgeschwindigkeit, die

in allen diesen Experimenten konstant gehalten wurde. Ein Versuchsplan mit 31 Experimenten wurde gemäß dem Central Composite Design (CCD) entwickelt, bei dem jeder Parameter auf zwei Stufen bewertet wurde, zusätzlich zu einigen zusätzlichen Stufen, die durch die Methode entstanden sind. Jedes Experiment wurde in einem 2-Liter-Doppelwand-Glasreaktor durchgeführt, wobei die Heizung durch ein thermostatisches Bad bereitgestellt und durch einen Temperatur/pH-Sensor gesteuert wurde, wie in Abbildung 2gezeigt wird.

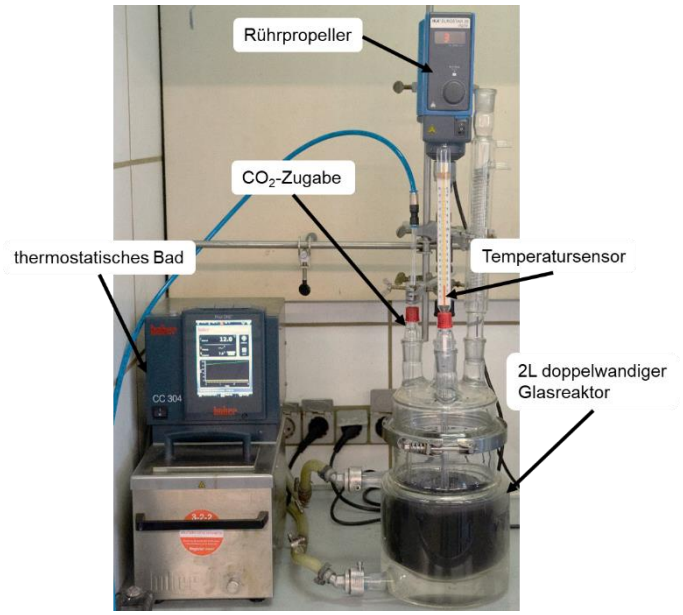


Abbildung 2: Versuchsaufbau zur Auslaugung von kohlensäurehaltigem Wasser.

Die Ergebnisse zeigten eine hohe Li-Rückgewinnungsrate von 97 % in der Konfiguration mit 10 g Schwarzmasse/L Lösung, 77 °C, 3 Stunden und der Einleitung von 6 L CO_2/min. Dieses Experiment wurde 5-mal wiederholt und ergab eine durchschnittliche Li-Rückgewinnungsrate von 94%. Aber auch die F-Extraktionsrate war mit durchschnittlich 86% hoch. Ohne CO_2-Zugabe, aber unter denselben Bedingungen sank die Li-Rückgewinnungsrate auf 59%. Die Kohlensäurewasserlaugung für die thermisch behandelte Schwarzmasse Accurec 1, die als Eingangsmaterial für diese Kombination von Experimenten verwendet wurde, erwies sich als effizient. Weitere Einzelheiten und Diskussionen können in einer Veröffentlichung in Scientific Reports from Nature mit dem Titel *„Early-stage recovery of lithium from spent batteries via CO_2-assisted leaching optimized by response surface methodology“* (https://doi.org/10.1038/s41598-024-67761-9) nachgelesen werden, ebenso wie die vollständige Methodik.

Es wurde zudem ein zweiter Ansatz für das vorgeschlagene Arbeitspaket untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Skalierung der kohlensäurehaltigen Wasserlaugung in den 100-Liter-Maßstab lag (Skizze in Abbildung 3). Hier wurde die Schwarzmasse Accurec 2 als Eingangsmaterial verwendet, deren Partikelgröße weniger homogen war (<1000µm), anders als bei Accurec 1 (Partikelgröße <63µm). Abgesehen von der

Schwarzmassecharge waren die anderen untersuchten Parameter dieselben wie beim ersten Ansatz: Temperatur, Fest-/Flüssigverhältnis und CO_2-Zugabe. Mittels Versuchsplanung und ANOVA-Methode wurden zunächst 16 Experimente im Labormaßstab durchgeführt. Später wurde die Hochskalierung auf Grundlage der Auswertung der Ergebnisse im Labormaßstab durchgeführt.

Diese Experimente zeigten, dass die zuvor erzielte Lithium-Laugungseffizienz von 97 % mit denselben Parametern und derselben Charge Accurec 1 (10 g/L, 80 °C, 6 L CO_2/min, 3 Stunden) nicht reproduzierbar waren. Als höchste Lithium-Laugungseffizienz konnten in diesem Fall 80% erreicht werden. Der Grund dafür könnte mit der Alterung der Probe zusammenhängen, die beispielsweise zu Oxidationen oder unerwünschten Reaktionen mit der Umgebung und somit einem anderen Lösungsverhalten führte.

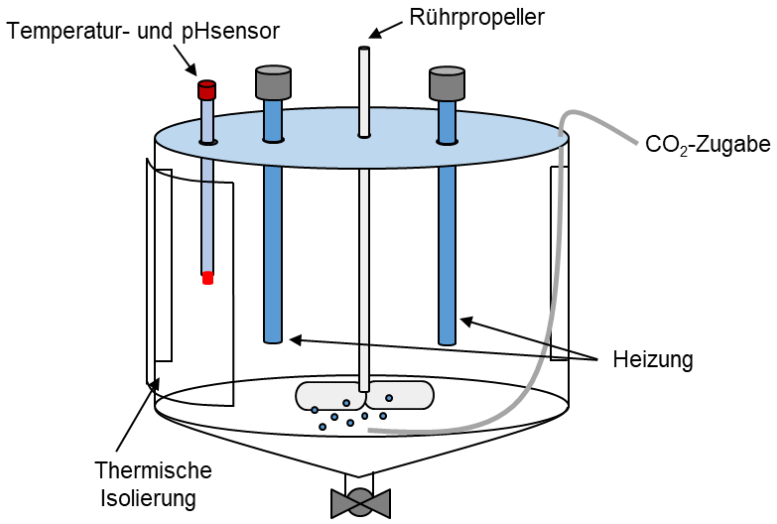


Abbildung 3: Skizze des 100-Liter-Reaktors zur Hochskalierung der Experimente zur Auslaugung von kohlensäurehaltigem Wasser.

Darüber hinaus bestand das Ziel des zweiten Ansatzes darin, die Parameter so zu optimieren, dass die Li-Auslaugungseffizienz am höchsten und gleichzeitig die Fluor-Auslaugungseffizienz am niedrigsten war, da Fluor als Verunreinigung im endgültigen Li-Carbonatprodukt (Li_2CO_3) gilt. Diese Optimierung im Labormaßstab lieferte den besten Parametersatz von 30 g/L, 80 °C, 6 L CO_2/min der Probe Accurec 2. Die Auslaugungseffizienz von Li und F betrugen in diesem optimierten Szenario 70,5% bzw. 34,4%. Einerseits ist der Wirkungsgrad der Li-Auslaugung niedriger als bei dem zuvor getesteten Ansatz, andererseits ist aber auch der F-Wert deutlich niedriger, was für die Produktqualität von Vorteil ist. Das Ergebnis zeigte, dass die Accurec 2-Schwarzmasse wahrscheinlich eine effizientere Wärmebehandlung durchlief. Mit diesen Parametern wurde das Experiment im Labormaßstab wiederholt und eine Hochskalierung auf 100 L durchgeführt. Zwischen den Experimenten im Labormaßstab und der Hochskalierung wurde ein Unterschied von 10% in der Auslaugungseffizienz für Li festgestellt

(70,5% gegenüber 60,9%). Als möglicher Grund wurde die fehlende Konstruktionsähnlichkeit beider Reaktoren angesehen, die sich auf die Hydrodynamik des Auslaugungsprozesses auswirkt. Weitere Einzelheiten und eine Diskussion dieser Ergebnisse sind der Veröffentlichung mit dem Titel „*Transfer of Early-Stage Lithium Recovery from Laboratory-Scale Water Leaching to Upscale Challenges*“ (https://doi.org/10.3390/met14010067) zu entnehmen, die im Metals Journal, MDPI veröffentlicht wurde.

UAP 340: Thermische Carbonatisierung von Labor- bis Demo-Maßstab und anschließende Neutrallaugung mit Wasser

In diesem Arbeitspaket wurde die Schwarzmasse von Duesenfeld ohne vorherige thermische Behandlung verwendet. Die Rückgewinnung von Li wurde durch Wasserlaugung der thermisch behandelten Schwarzmasse bewertet. Verschiedene Parameter des thermischen Behandlungsprozesses wurden untersucht, wie Temperatur, Atmosphäre, Ofentyp und Zeit. Die Temperatur wurde jedoch sorgfältig ausgewählt, da der Schmelzpunkt des in der Schwarzmasse enthaltenen Aluminiums bei 660 °C liegt und ein Aufschmelzen des Metalls unerwünscht ist.

Zunächst wurden Versuche in einem Festbettreaktor mit 25 g Schwarzmasse mit einer Partikelgröße von <500 µm durchgeführt. Die gewählten Temperaturen waren (basierend auf vorausgegangenen Arbeiten) 570 °C und 610 °C, und es wurde entweder eine CO_2 oder N_2 Atmosphären eingestellt. Die Aufheizrate wurde auf 300 °C/h festgelegt und die Haltezeit bei der Höchsttemperatur betrug 1 Stunde. Anschließend wurde die Wasserlaugung im Labormaßstab mit einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 40 g/L für 90 Minuten bei 25 °C durchgeführt. Alle Versuche wurden wiederholt.

Die Auslaugungseffizienz von Li, F und Al ist in Abbildung 4dargestellt. Die Li-Rückgewinnungsrate variierte unabhängig von Atmosphäre und Temperatur nur um knapp 3,5%. Die F-Auslaugungseffizienz war jedoch bei Verwendung von N_2 um mehr als 10% höher, was ein negativer Effekt ist. Die CO_2-Atmosphäre in Kombination mit der hohen Temperatur fördert hier Oxidationsreaktionen, insbesondere der Lithiumkomplexverbindungen zu Lithiumcarbonat. Im Vergleich zur Abwesenheit einer Wärmebehandlung ist der Unterschied in der Auslaugungseffizienz signifikant, was bedeutet, dass sowohl Temperatur als auch Atmosphäre einen Einfluss auf die Wasserauslaugungseffizienz haben.

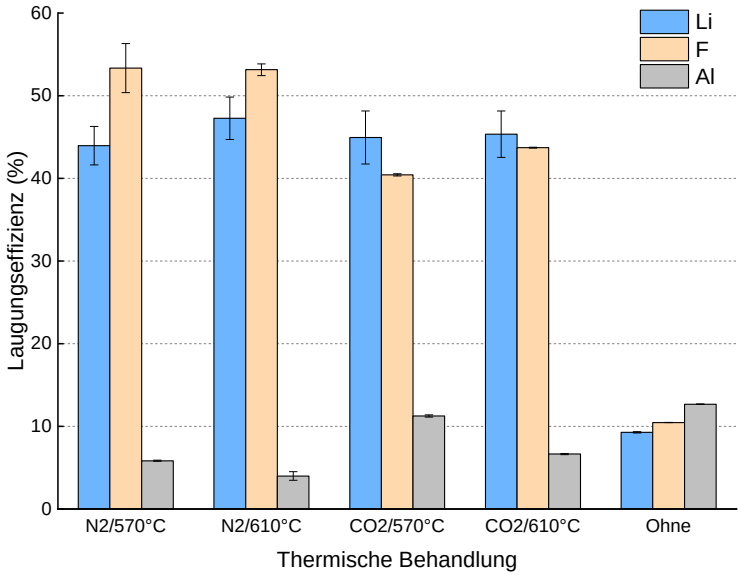


Abbildung 4: Effizienz der Wasserauslaugung von Li, F und Al bei der thermischen Behandlung im Festbettreaktor.

Die zweite Versuchsreihe wurde in einem für das Projekt angeschafften Drehrohrofen (Abbildung 5) durchgeführt, der Partikelbewegungen erzeugt und daher theoretisch mehr Partikel mit dem Gas in Kontakt bringt. In jedem Experiment wurden 50 g der Probe eingesetzt, die Temperatur und die Atmosphäre wurden auf 610 °C bzw. CO_2 festgelegt, basierend auf der ersten Versuchsreihe, und zwei neue Parameter wurden hinzugefügt: die Rotationsgeschwindigkeit (1, 4 und 8 Zyklen/min) und der Gasfluss (1, 2 und 4 L/min). Außerdem wurden die Aufheizrate und die Haltezeit bei 300°C/h bzw. 1h beibehalten. Die anschließende Wasserauslaugung wurde auf die gleiche Weise durchgeführt wie zuvor.

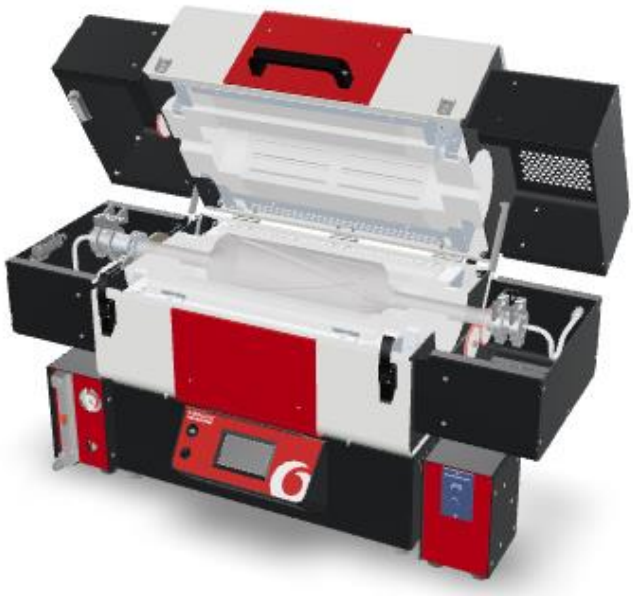


Abbildung 5: Drehrohrofen für die thermische Behandlung von Schwarzemasse.

In Abbildung 6ist zu erkennen, dass die Zyklen/min wenig Einfluss auf die Auslaugungseffizienz von Li, F und Al hatten. Aufgrund des höheren Wertes im 4-Zyklen/min-Experiment (unter Berücksichtigung des Fehlerbalkens) wurde dieser als konstanter Parameter für die nächste Untersuchung gewählt.

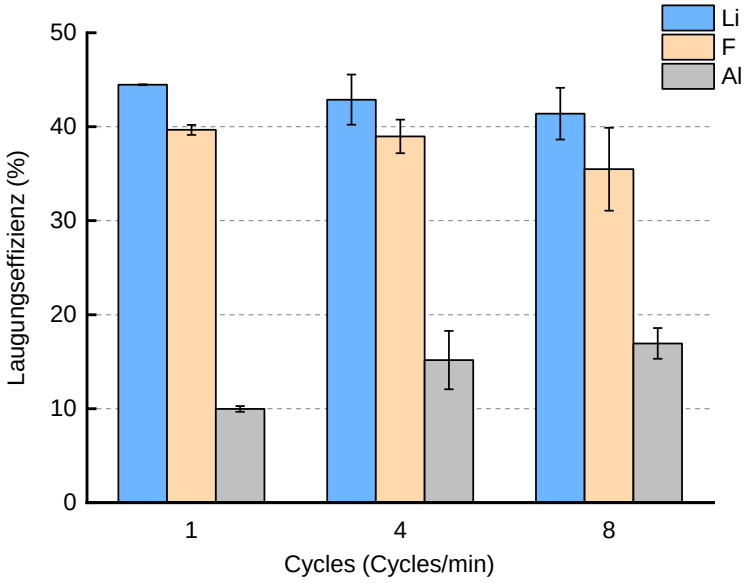


Abbildung 6: Effizienz der Wasserauslaugung von Lithium, Fluor und Aluminium bei der Wärmebehandlung im Drehrohrofen mit CO_2, 610 °C und einem Gasfluss von 1 L/min.

Bei Beibehaltung von 4 Zyklen/min (Abbildung 7) zeigten die Ergebnisse, dass der Gasfluss ebenfalls nur einen geringen Effekt hatte, wobei die Li-Auslaugungseffizienz erhöht und die Al-Effizienz mit 4 L/min verringert wurde. Es wurde ein zusätzlicher Versuch durchgeführt, bei dem die Temperatur auf 650 °C erhöht wurde, jedoch mit 1 Zyklus/min und 1 L CO_2/min. Dies führte zu einem Li-Auslaugungswirkungsgrad von 44,4 ± 0,83%, was den anderen Ergebnissen nahekommt.

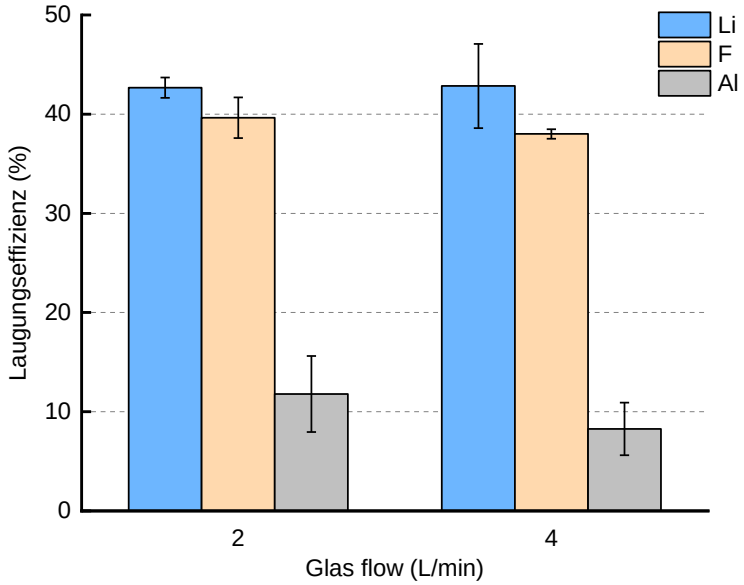


Abbildung 7: Effizienz der Wasserauslaugung von Li, F und Al bei der thermische Behandlung im Drehrohrofen mit CO_2, 610 °C und einer Rotation von 4 Zyklen/min.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die thermische Behandlung zu einer deutlichen Verbesserung im Vergleich zur nicht thermisch behandelten Schwarzmasse geführt hat, allerdings liegen die Werte unter 50%, was für ein Recyclingverfahren nicht ideal ist. Die Optimierung der Parameter für die Auslaugung wurde zuvor durchgeführt, und mit der Verwendung von kohlensäurehaltigem Wasser konnte die Verbesserung im vorausgegangenen UAP nachgewiesen werden.

UAP 350: Bewertung der Alternativrouten und Vergleich mit Primärgewinnungsrouten

Der höchste Li-Gehalt in natürlichen Mineralien beträgt 4,2% (Pegmatitgestein), die meisten Mineralien enthalten jedoch nur bis zu 2%, während verbrauchte LIBs bis zu 7% enthalten können. Die Extraktion dieses Li aus Primärquellen hängt von den Eigenschaften des Minerals ab, umfasst jedoch normalerweise eine Säurelaugung, hauptsächlich mit H_2SO_4, kombiniert mit hohen Temperaturen in Prozessen, die als Sulfatierungsrösten oder alkalische Laugung, wie z. B. Rösten mit $CaCO_3$, bezeichnet werden. Diese Prozesse erzeugen Li_2CO_3 mit hoher Reinheit, der Wirkungsgrad liegt bei etwa 90%. Zum Beispiel folgt auf das Sulfatierungsrösten von Lepidolith eine Wasserlaugung mit einem Massenverhältnis von Lepidolith/Na_2SO_4/K_2SO_4/CaO von 1:0,5:0,1:0,1 und Rösten bei 850 °C[1].

[1] – Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R. *Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review.* Hydrometallurgy, Vol. 150, 2014. (https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012)

Im Gegensatz dazu wurden bei der in diesem Projekt angewandten frühen Phase der Lithiumgewinnung keine anderen Reagenzien als Wasser und CO_2, Temperaturen von 610 °C für die thermische Konditionierung und 80 °C für die Auslaugung sowie Verdampfung verwendet, um das Endprodukt Li_2CO_3 zu erhalten. Bei diesem Verfahren wurde in den besten Fällen eine ähnliche Li-Extraktion von 90 % erreicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Recyclingverfahren weniger Energie benötigt und zudem umweltfreundlicher ist.

UAP 360: Wirtschaftliche Bewertung des COOL-Gesamtprozesses und der Alternativrouten

Die wirtschaftliche Bewertung wurde aufgrund fehlender Daten nicht durchgeführt. Kosten wie der Verschleiß von Anlagen, der Wasser- und Energieverbrauch und die menschliche Arbeitskraft lassen sich anhand des betrachteten Maßstabes nur schwer abschätzen. Der technologische Vergleich zwischen den Versuchen im COOL-Verfahren und der Laugung unter atmosphärischem Druck zeigt jedoch, dass das COOL-Verfahren den höchsten Energiebedarf hat.

Die Auslaugung im COOL-Verfahren, die in einem Autoklav unter hohem Druck und superkritischem CO_2 durchgeführt wurde, erzielte hohe Li-Gewinnungsraten (>95%), vor allem aufgrund des niedrigen S/L-Verhältnisses von 8,3 g/L. Bei diesem Ansatz zur Gewinnung von Li in Form von Lithiumkarbonat wurde zusätzlich zum Auslaugungsprozess auch eine selektive Elektrodialyse durchgeführt, bevor das Lithiumkarbonat gewonnen wurde. Solche Prozesse erfordern Heizelemente, eine Pumpe zur Aufrechterhaltung eines Drucks von 100 bar, einen Rührpropeller, eine Stromquelle und eine Verdampfung. Die vollständige Li-Ausbeute des Prozesses betrug 82% mit einer Reinheit von 99,97%.

Im Vergleich zum Upscaling mit kohlensäurehaltigem Wasser unter Normaldruck, bei dem 30 g/L Ausgangsmaterial verwendet wurden und 61% der Li-Ausbeute erreicht wurden, sind die einzigen Quellen für den Energieverbrauch der Rührpropeller, die Heizelemente und die Verdampfung. Das hier gewonnene Lithiumcarbonat wies eine etwas geringere Reinheit von 98 % auf. Zwar sind hier Ausbeute und Reinheit etwas geringer, es muss jedoch der hohe technologische Aufwand, Sicherheitsaspekte und der Wasser- und Energieverbrauch mitbetrachtet werden, die für den COOL-Prozess höher geschätzt werden.

Die datenbasierte Bewertung und Gegenüberstellung der Prozesse obliegt dem Projektpartner IKTS, daher wird an dieser Stelle auf den entsprechenden Abschlussbericht verwiesen.

AP 400: Pyrometallurgie

UAP 410: Thermodynamische Schlackenmodellierung

Im Rahmen des Projekts wurde der Rückstand aus der Wasserauslaugung auf pyrometallurgischem Weg durch einen Schmelzprozess weiterverarbeiten. Ziel war es,

eine Legierung des Ni-, Co- und Cu und eine für Baumaterial geeignete Schlacke zu erzeugen. Vor diesem Hintergrund müssen einige Kriterien für die Gestaltung der Schlacke erfüllt sein, damit das Verfahren erfolgreich ist: Ni, Co und Cu dürfen keine hohe Löslichkeit in der Schlacke aufweisen, und die Schmelztemperatur und Viskosität der Schmelze sollten je nach Ofentechnologie oder Eigenschaften der Schlacke prozessierbar sein. In Absprache mit dem Projektpartner der TU Clausthal konzentrierte sich dieses Arbeitspaket dann auf die thermodynamische Modellierung einer Schlacke mit einem CaO- und SiO_2-Gehalt von 67% bzw. 22%.

Da diese Schwarzmasse einen Überschuss an Kohlenstoff enthält, der während des Schmelzprozesses umgesetzt werden muss, mussten ein Zuschlagstoff und zusätzliche Flussmittel, die für die gezielte Schlackeneinstellung mit Ziel der baustofflichen Verwertung erforderlich sind, hinzugefügt werden. Um diese Anforderung zu erfüllen, wurde das Lateriterz gewählt, das einen hohen SiO_2-Gehalt hat, wie Tabelle 2zeigt, und zusätzlich bereits das Flussmittel CaO enthält. Es wurden umfangreiche Simulationen mit Zusammensetzungsanpassungen durchgeführt. Dabei wurde unter anderem das ternäre Phasendiagramm in Abbildung 8 erstellt. Die Farbabstufungen zeigen die Zonen der Schmelztemperaturen, wobei Zusammensetzungen, deren Werte über 1600 °C liegen, für die Experimente nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 2: Zusammensetzung des in pyrometallurgischen Experimenten verwendeten Lateriterzes.

Gew.-%	**Ni**	**Co**	**Mn**	**Fe**	**Al**	**SiO_2**	**CaO**	**MgO**
Eingang Laterit Erz	1,28	0,04	0,24	19,20	0,78	33,50	9,50	4,64

<u>UAP 420: Schmelzversuche mit Li-verarmter Schwarzmasse/Laugungsrückstand im Labormaßstab</u>

Da die für die Schmelzexperimente notwendige berechnete Temperatur hoch war, musste dies bei der Auswahl des Ofens berücksichtigt werden; daher wurde ein 2 L-Elektrolichtbogenofen verwendet. Die Versuche wurden in einem Graphittiegel durchgeführt, in den die drei Komponenten nach Erreichen einer Temperatur von ca. 1000 °C zugegeben wurden. Die Schwarzmasse und das Lateriterz wurden bei allen vier Versuchen, die zweimal wiederholt wurden, in der gleichen Menge im Verhältnis 1:4 zugegeben, während das Verhältnis CaO:SM von 0,8:1 bis 2:1 variierte, wie in Tabelle 3 dargestellt. Nachdem die Homogenität der Schmelze sichergestellt war, wurde eine Haltezeit von zehn Minuten durchgeführt, gefolgt vom Abgießen der Schmelze in eine Kokille und dem Erstarren und Abkühlen auf Raumtemperatur. Die während des Schmelzprozess erzielten Temperaturen erreichten in allen Versuchen nahezu 1550 °C.

Tabelle 3: Ausgangsmaterialien des 2 L-Schmelzversuchs mit Li-freier Schwarzmasse.

Versuch	CaO (g)	Lateriterz (g)	Schwarzmasse (g)	Gießtemperatur (°C)
1	480	2400	600	1580
2	720			1630
3	960			1550
4	1200			1500

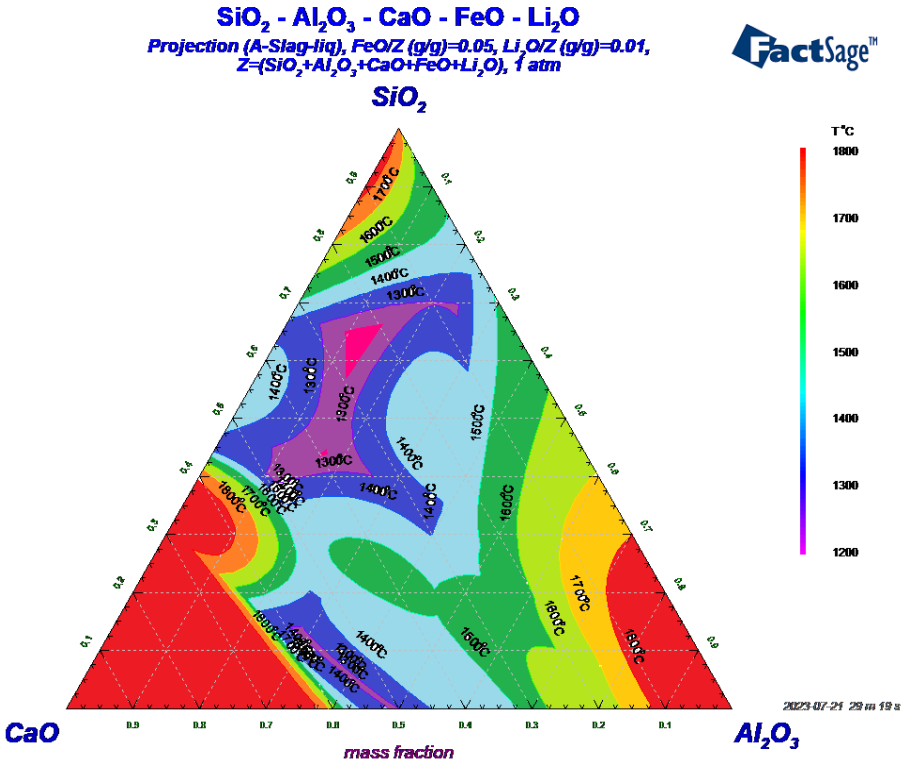
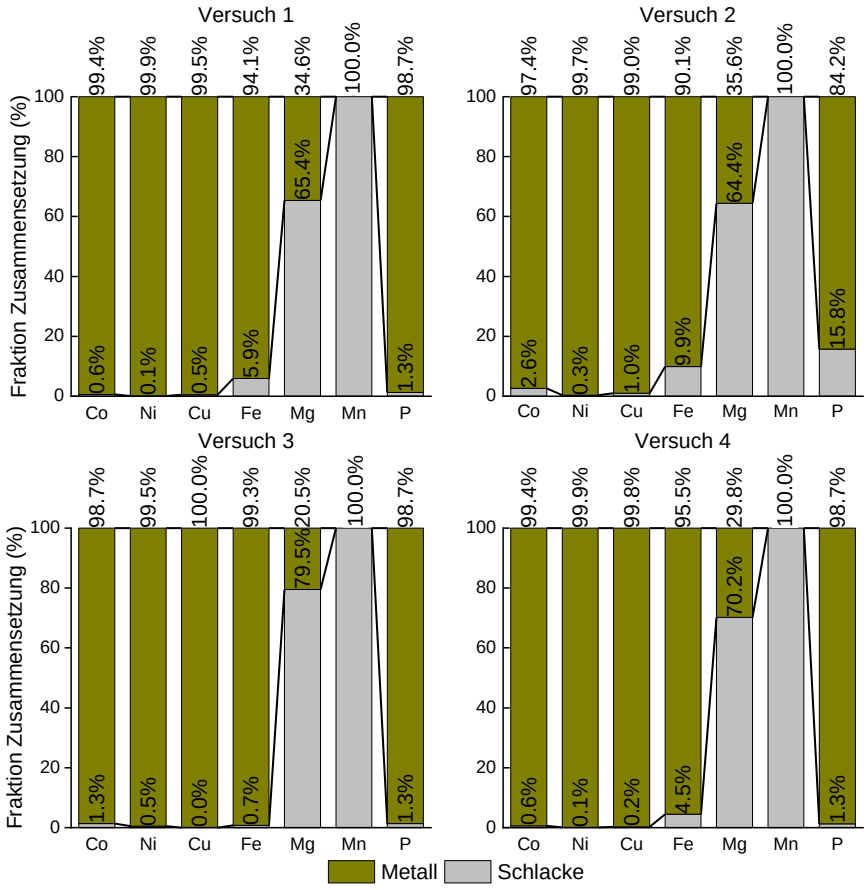


Abbildung 8: Ternäres Diagramm, erzeugt durch die thermodynamische Modellierung der Schlacke.

Die Trennung von Schlacke und Metalllegierung (Abbildung 9a) wurde manuell vorgenommen und anschließend wurde die chemische Analyse durchgeführt. In Abbildung 9b) ist die Verteilung der Elemente zwischen Schlacke und Metallphasen zu sehen, wenn die Verluste über das Abgas vernachlässigt werden. Die Ausbeute der drei Metalle Ni, Co und Cu aus der Schwarzmasse in die Metalllegierung erreichte in allen Versuchen >97%, was zeigt, dass die Zugabe von CaO keinen signifikanten Einfluss auf die Metallrückgewinnung hatte. Außerdem stimmten diese Ergebnisse gut mit den zuvor durchgeführten FactSage-Simulationen überein. Die endgültige Schlackenzusammensetzung wies mehr SiO_2 als CaO auf, mit Gehalten von 47,1 ± 1,58 Gew.-% bzw. 28,3 ± 0,42 Gew.-%, was für die Zusammensetzung von Baumaterialien jedoch nicht ideal ist.

a)



b)

Abbildung 9: Metalllegierungsprobe aus Versuch 2 (a) und Verteilung der Elemente zwischen Metall und Schlacke (b)

UAP 430: Upscaling Schmelzversuche 15 L Maßstab

Die Schmelzversuche für das Upscaling wurden in einem 15-Liter-Elektrolichtbogenofen mit Graphittiegel durchgeführt, wobei der Schwarzmasse die gleichen Flussmittel zugesetzt wurden: das Lateriterz und zusätzliches Calciumoxid (CaO). Der Hauptunterschied zwischen den Versuchen im kleinen Maßstab und den Versuchen im großen Maßstab war der Gehalt an Rückständen aus dem Laugungsprozess, wie in Tabelle 4 dargestellt. Input SM 1 ist der Rückstand aus dem Laugungsprozess, der am IME der RWTH Aachen University hergestellt wurde, und Input SM 2 ist der Rückstand aus

dem Laugungsprozess, der vom Projektpartner mittels des COOL-Prozess durchgeführt wurde. Da sich beide Proben in ihrer Zusammensetzung erheblich unterscheiden, wurde beschlossen, sie nicht zu mischen und getrennte Schmelzversuche durchzuführen.

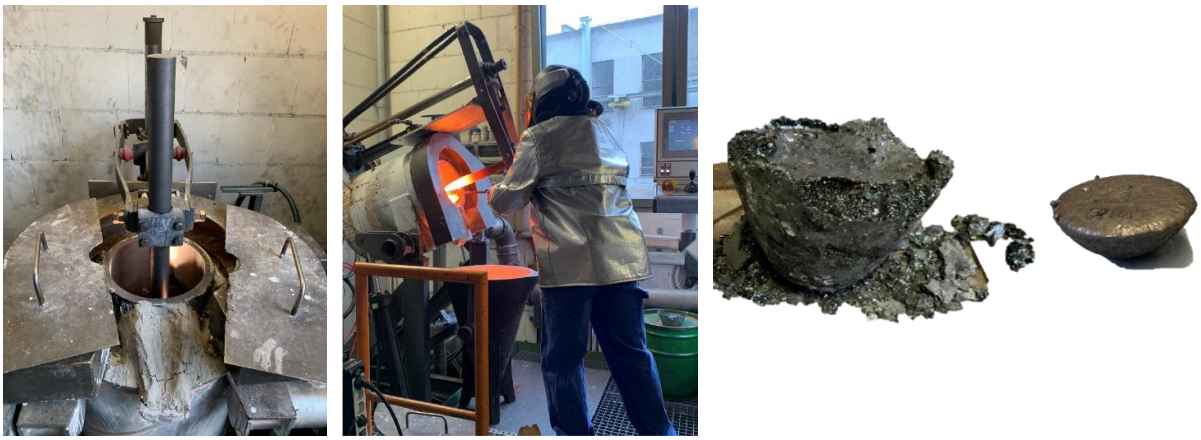
Tabelle 4: Rückstände aus den Laugungsprozessen, die in beiden Upscaling-Schmelzversuchen verwendet wurden.

Gew.- %	C	Ni	Co	Mn	Fe	Al	Li	Cu	F	P
Eingang SM 1	25,70	15,10	11,70	10,80	1,00	4,22	1,67	1,75	1,91	0,60
Eingang SM 2	34,08	14,34	6,26	5,51	1,38	1,66	0,52	2,42	1,13	0,60

Aufgrund der zu Verfügung stehenden Menge des Materials wurden zwei Versuche durchgeführt. Jeder Versuch wurde mit einem Verhältnis von SM zu Lateriterz von 1:3 beschickt, wodurch die zugegebene Rückstandsmenge im Vergleich zu den Versuchen im kleinen Maßstab um 5% erhöht wurde, wie Tabelle 5 zeigt. Nachdem der Elektrolichtbogenofen (Abbildung 10a) eine Temperatur von 1000 °C erreicht hatte, wurde das Einsatzstoffgemisch manuell zugegeben. Die Endtemperatur betrug etwa 1550 °C, als die geschmolzene Schlacke zehn Minuten lang homogenisiert wurde, bevor sie in die Form gegossen wurde (siehe Abbildung 10b). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Block manuell in zwei Phasen getrennt. Die Endprodukte waren die Metalllegierung und die Schlacke (Abbildung 10c), die jeweils auf ihre elementare Zusammensetzung analysiert wurden.

Tabelle 5: Ausgangsmaterialien des 15 L-Schmelzversuchs mit Li-freier Schwarzmasse

Versuch	CaO (g)	Lateriterz (g)	Schwarzmasse (g)	Gießtemperatur (°C)
1 – Eingang SM 1	5000	15000	5000	1590
2 – Eingang SM 2	2375	7500	2500	1620



a) b) c)

Abbildung 10: 15-Liter-Aufskalierung im Lichtbogenofen (a), Gießvorgang (b) und Trennung von Schlacke und Metalllegierung (c).

Die Ergebnisse waren ähnlich wie bei dem zuvor vorgestellten kleinen Maßstab. In beiden Versuchen lag die Umwandlung von Ni, Co und Cu aus den Rückständen der Laugungsprozesse in die Legierung bei über 96 %, wie Abbildung 11 zeigt. Das vorhandene Eisen stammt aus dem Lateriterz, das größtenteils karbothermisch durch den Graphit reduziert wird. Neben diesen chemischen Elementen bestand die Schlacke auch aus SiO_2 und CaO, die im Durchschnitt 47,5 Gew.-% bzw. 35 Gew.-% ausmachten. Auf der Basis der Versuche aus dem kleineren Maßstab wurde beim Upscaling der CaO-Gehalt erhöht, was dem Ziel einer für Baumaterialien geeigneten Schlacke besser entspricht. Die Schlackenproben wurden anschließend an den Projektpartner der TU Clausthal übergeben, um sie auf ihre Eignung für den Baustoffsektor zu prüfen.

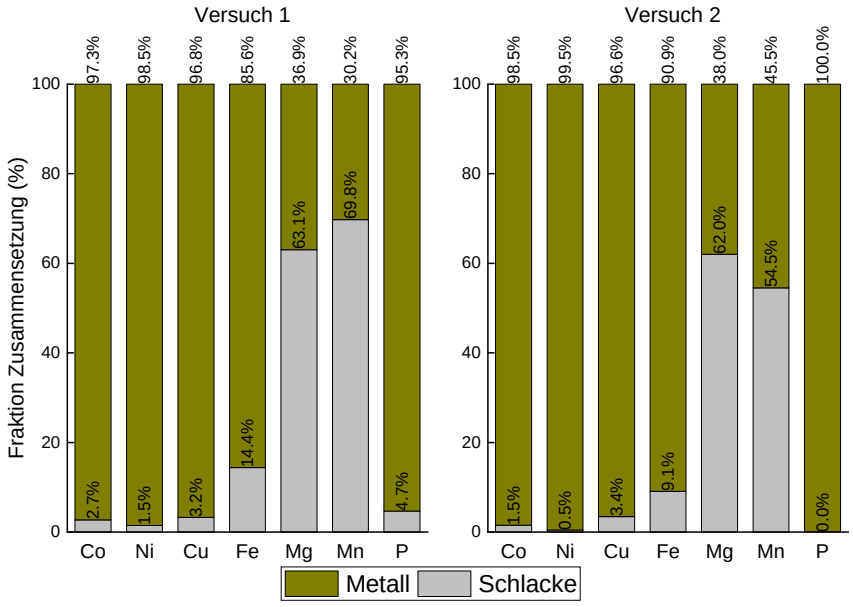


Abbildung 11: Konversionsverteilung der Elemente in den beiden 15L Upscaling-Versuchen.

AP 700: Ergebnisverwertung/Verwertungsplan

Im Rahmen des Earlimet-Projekts am IME konnten durch die ESLR-Strategie (*Early Stage Lithium Recovery*) mit der Methode des kohlensäurehaltigen Wassers Laugungseffizienzen für Li von über 90 % erreicht werden. Dies war jedoch nur mit einer vorherigen thermischen Behandlung der Schwarzmasse möglich, da der Elektrolyt die Li-Rückgewinnung behindert und die komplexen Verbindungen der Schwarzmasse in karbonisiertem Wasser nicht löslich sind. Es ist entsprechend notwendig, die lithiumhaltigen Mischoxide zunächst in der thermischen Behandlung zu reduzieren und wasserlösliches Li_2CO_3 zu generieren. Diese Phasenumwandlung von Lithiumverbindungen durch die thermische Behandlung ist für den ESLR-Ansatz von großer Bedeutung, bzw. essentiell. Darüber hinaus wurde der Fluorgehalt in der Laugungslösung durch die richtige thermische Behandlung und optimierte Parameter verringert. Anschließend wurde der Rückstand des Laugungsprozesses, der neben Graphit auch andere wichtige Metalle wie Ni, Co und Cu enthielt, pyrometallurgisch durch Schmelzen aufbereitet. Dabei wurden Hilfsmittel wie SiO_2 und CaO verwendet und eine für Baumaterialien geeignete Schlacke erzeugt, wodurch der Kreislauf des vorgeschlagenen Zero-Waste-Konzepts geschlossen wurde, während gleichzeitig die Metalle erfolgreich in einer Legierung konzentriert wurden, die weiter veredelt werden kann.

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf einer internationalen Konferenz vorgesellt und in zwei Fachzeitschiftenartikeln veröffentlicht.

Für den Standort Deutschland bieten die Ergebnisse des Projektes hohe wirtschaftliche Erfolgsaussichten. Das vorgestellte Projekt bietet bereits optimierte Verfahrensoptionen für die Lithiumrückgewinnung die vor dem Hintergrund der Rohstoffsicherung und der Erfüllung gesetzlicher Vorgaben in Deutschland und der EU notwendig sind.

Darüber hinaus sind die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten nach Projektende hoch. Da bereits Anschlussprojekte geplant sind, ist davon auszugehen, dass innerhalb von ca. 3 Jahren nach Projektende die Übertragungen und Optimierungen im Pilotmaßstab, auch Zusammen mit Industriepartnern durchgeführt und abgeschlossen sein werden. Daraus wiederum werden neue Ergebnisse entstehen die in öffentlichen Datenbanken und Netzwerken zur Verfügung gestellt werden können. Es besteht ein hohes Potential zur anknüpfenden Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen und Unternehmen. Dazu sind bereits Projektanträge eingereicht worden. Zusätzlich fließen die Ergebnisse direkt nach Projektende in die wissenschaftliche Ausbildung an der Hochschule ein. Aktuell befindet sich ein neuer Studiengang „Nachhaltige Werkstofftechnik“ in Ausarbeitung. Hier wird einer der Vorlesungsinhalte das Batterierecycling mit dem aktuellen Stand der Forschung umfassen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die endgültige Bilanz des Projekts ist in Tabelle 6 dargestellt. Da das Projekt um sechs Monate verlängert wurde, machten die Personalkosten 5,6% mehr aus, als ursprünglich geplant, sowohl in technischen Bereichen wie der chemischen Analyse als auch

bei dem wissenschaftlichen Mitarbeiter. Die anderen Kategorien wurden nicht voll ausgeschöpft, insbesondere die Dienstreisen, die zu Beginn des Projekts durch das CoronaVirus beeinträchtigt wurden. Daher wurden die Mittelumschichtungen zur Deckung der Personalkosten vorgenommen. Schließlich wurden 1,814.10 € durch Eigenmittel des IME der RWTH Aachen gedeckt.

Im Rahmen des Projekts wurden folgende Investitionen getätigt:

- Drehrohrofen – verwendet im AP340 für die Karbonisierungsversuche;
- Gaswarnsysteme – zur Durchführung von Sicherheitsversuche in Bezug auf die Verwendung von CO_2-Gas während der Versuche.
- pH- und Temperatursensoren – um die Auslaugungsversuche ordnungsgemäß aufzuzeichnen und auszuwerten.
- Präzisionswaagen – zur Durchführung korrekter Massenmessungen, die alle AP verwendet wurden.

Tabelle 6: Abschlussbilanz (in Euro) des EarLiMet-Projekts am IME RWTH Aachen.

	Ausgaben gesamt	**Restbudget gesamt**
0812 - Beschäftigte E12-E15	233,605.73	-16,854.17
0817 - Beschäftigte E1-E11	76,013.75	-1,172.57
0822 - Beschäftigungsentgelte	21,289.24	931.31
0843 - Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	37,055.79	4,380.38
0846 - Dienstreisen	5,582.28	4,641.72
0850 - Gegenstände > 800/410/400€	26,267.26	6,388.74
Gesamt	**399,814.05**	**-1,814.10**

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projekts führten zu zwei Veröffentlichungen in high ranking wissenschaftlichen Open-Source-Zeitschriften sowie zu einem Konferenzvortrag (siehe Tabelle unten). Damit ist sichergestellt, dass die Ergebnisse einem internationalen Fachpublikum zugänglich gemacht werden. Das Projekt führte auch zu einer studentischen Minithesis. Darüber hinaus fließen die Arbeiten und Ergebnisse direkt in die Lehre an der RWTH ein. Zu nennen sind hier Praktika, Übungen, Fachseminare sowie Vorlesungen im neuen Bachelorstudiengang Nachhaltige Werkstofftechnik.

Das übergeordnete Ziel des Projekts war der Zero-Waste-Ansatz, der im Rahmen des greenBatt-Clusters erfüllt wurde. Die Kombination von Hydro- und Pyrometallurgie erwies sich als erfolgreiche Kombination bei der Gewinnung der wertvollen Metalle aus der Schwarzmasse der Altbatterien. Darüber hinaus hat sich die *Early Stage Lithium Recovery* als kosteneffizientes Verfahren zur Gewinnung von Lithium bewährt, das bei einer Hochskalierung in der Industrie mit dem Ziel höherer Li-Extraktionsraten optimiert werden kann. Somit haben die Ergebnisse sowohl kurz- als auch langfristig signifikanten Nutzen und eine hohe Verwertbarkeit. Kurzfristig können die Ergebnisse in die

Auslegung von Pilotanlagen einfließen, und somit einen Schritt zur Kommerzialisierung des vorgestellten Konzeptes darstellen. Außerdem fließen die Ergebnisse dieses Projekts in weitere beantragte Projekte mit Industriebeteiligung ein, die sowohl bei anderen Förderstellen als auch im Rahmen von Transferprojekten des BMBF beantragt wurden oder werden. Durch den Einbezug von Industriepartnern in diesen nächsten Schritten, wird sowohl die weitere Skalierung als auch die Optimierung des Prozesses sowie die Wissenstransferierung sichergestellt. Langfristig trägt dies zur Rohstoffsicherung und Stärkung der Industrie innerhalb Deutschlands bei, da bislang hohe Abhängigkeiten von Drittstaaten für die Rohstoffsicherung der Batterieproduktion bestehen.

4. Während der Laufzeit bekanntgewordene, relevante Ergebnisse Dritter

- Stallmeister, C., Schwich, L. & Friedrich, B. Early-Stage Li-Removal -Vermeidung von Lithiumverlusten im Zuge der Thermischen und Chemischen Recyclingrouten von Batterien. (2020). Conf. Proc. Recycling und Rohstoffe (13), S. 545-557.
- Stallmeister, C., Schwich, L., and Friedrich, B. Early-Stage Li-Removal. Vermeidung von Lithiumverlusten im Zuge der Thermischen und Chemischen Recyclingrouten von Batterien. In Recycling und Sekundärrohstoffe. Recycling und Rohstoffe 13. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 544–557, 2020.
- Wang, H. and Friedrich, B. Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Pro-cess for Automotive Li–Ion Batteries. J. Sustain. Metall. 1, 2, 168–178, 2015.
- Xiao, J., Li, J., and Xu, Z. 2017. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. Journal of hazardous materials 338, 124–131.
- Pavon, S., Kaiser, D., Mende, R., and Bertau, M. The COOL-Process—A Selective Approach for Recycling Lithium Batteries. Metals 2021, 11.
- Armand, M. et. al. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. Journal of Power Sources, (2020).

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Hier sind Publikationen (2 Paper und 1 Konferenzpräsentationen), bei denen während der Laufzeit Projektergebnisse veröffentlicht wurden.

Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Zeitschrift, Band, Ausgabe, Seite	DOI	Datum
1	Daniel Dotto München, Ksenija Milicevic Neumann, Ilayda Elif Öner, Bernd Friedrich	Transfer of Early-Stage Lithium Recovery from Laboratory-Scale Water Leaching to Upscale Challenges	Metals 2024, 14, 67	https://doi.org/10.3390/met14010067	Veröffentlicht: 6. Januar 2024
2	Ksenija Milicevic Neumann, Muhammad Ans, Bernd Friedrich	Early-stage recovery of lithium from spent batteries via CO_2-assisted leaching optimized by response surface methodology	Sci Rep 14, 17369 (2024).	https://doi.org/10.1038/s41598-024-67761-9	Veröffentlicht: 29. Juli 2024

Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	: Dienstleister	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Daniel Dotto München, Bernd Friedrich	From lab scale to up scale lithium recovery through neutral leaching of black mass	Präsentation	2023 MRS Fall Meeting & Exhibit	27. November 2023