

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: IME - Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen

Förderkennzeichen: 16BZF342D

Vorhabenbezeichnung: HV-Batterie Recycling- und Resynthese-Prozesse für nachhaltige und funktionserhaltene Materialkreisläufe - HVBatCycle

Laufzeit des Vorhabens: 3,5 Jahre

Berichtszeitraum: 01.01.2022 bis 30.06.2025

1. Inhaltlicher Zwischenbericht

Im Projekt HVBatCycle wurde seitens des RWTH-Lehrstuhls IME die Arbeitspakete (AP) 2 und 3 im Berichtszeitraum bearbeitet.

1.1. AP 2 – Mechanisch / thermische Aufbereitung

(a) Kurze Beschreibung der Ziele des Arbeitspaketes

Die Ziele des IME in AP2 umfassen die thermische Abtrennung organischer Bestandteile (schwersiedende Lösungsmittel, Separator, Binder) und Konditionierung zurückgewonnener Aktivmaterialien bei > 500 °C sowie die Skalierung und der Vergleich der Anlagen unterschiedlicher TRL für die Pyrolyse. Zusätzlich müssen benötigte Aktivmaterialien in Menge und Konfiguration für AP3 und AP5 bereitgestellt werden.

(b) Fällige Deliverables (D) und Meilensteine (MS) im Berichtszeitraum

Während des Berichtszeitraum wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten UAPs innerhalb des AP2 bearbeitet. UAP 2.9, UAP 2.10, UAP 2.11, UAP 2.12 UAP 2.13 und UAP 2.14 konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Für UAP 2.11 musste aufgrund von Verzögerungen beim Material eine Verschiebung vorgenommen werden. Nach der Verzögerung traf das Material ein und die Arbeiten wurden innerhalb von M40 durchgeführt und abgeschlossen.

Tabelle 1: Übersicht der bearbeiteten UAPs in AP2 im Berichtszeitraum

UAP-Nr.	Bearbeitungszeitraum	Status
UAP 2.9	M1 – M6	Abgeschlossen
UAP 2.10	M9 – M12	Abgeschlossen
UAP 2.11	M6 – M12	Abgeschlossen
UAP 2.12	M4 – M10	Abgeschlossen
UAP 2.13	M10 – M15	Abgeschlossen
UAP 2.14	M10 – M18	Abgeschlossen
UAP 2.19	M3 – M30	Abgeschlossen

Tabelle 2 zeigt die Meilensteine. Meilenstein 2.1 wurde von M9 auf M16 verschoben, während Meilenstein 2.2 von M10 auf M20 verzögert wurde. Dennoch wurden die Meilensteine, einschließlich M2.3, im Berichtszeitraum erfolgreich abgeschlossen. Für das Gesamtprojekt ergeben sich keine kritischen Auswirkungen durch die Verschiebung des MS.

Tabelle 2: Auflistung fälliger Meilensteine in AP2

Meilenst.- Nr.	Datum	Meilenstein	Verantwortlicher Partner
MS 2.1	M9	Inbetriebnahme Otto Junker mit Abgasanlage am IME	IME, Otto Junker
MS 2.1	M16	Inbetriebnahme Otto Junker mit Abgasanlage am IME	IME, Otto Junker
MS 2.2	M18	Inbetriebnahme Otto Junker mit Abgasanlage am IME	IME, Otto Junker
MS 2.3	M24	Umsetzung Technikums-Maßstab zu TRL 6	Taniobis/IME

(c) Darstellung der Ergebnisse die im Berichtszeitraum erzielt wurden; Schlussfolgerungen, Einordnung und Relevanz für das Teilprojekt und ggf. den Verbund

Mit UAP 2.9 sowie durch die Weitergabe pyrolysierter Schwarzmasse an Taniobis (UAP 2.19) wurde bereits ermittelt, dass eine Hochskalierung der statischen Pyrolyse möglich war. Über alle Versuche mit unterschiedlichen Einsatzmassen hinweg wurden eine durchschnittliche Massenreduktion von 8 % und eine durchschnittliche Lithiumausbeute (Li) zwischen 55 und 60 % bestätigt. Mit UAP 2.10 und UAP 2.12 wurde die Infrastruktur geschaffen, um die im Labor durchgeführten Pyrolysen mit einem maximalen Einsatz von 1 kg Schwarzmasse auf 10 kg zu skalieren. Des Weiteren wurden in UAP 2.13 günstige Prozessparameter für die anschließende Rückgewinnung von Li ermittelt, und in UAP 2.14 wurde Schwarzmasse aus verschiedenen Demontagetiefen mit den Parametern aus UAP 2.9 und UAP 2.13 pyrolysiert. Der Otto-Junker-Ofen mit Abgasanlage wurde erfolgreich in Betrieb genommen, und der Pyrolyseprozess wurde auf den 10-kg-Maßstab skaliert. Darüber hinaus wurden günstige Prozessparameter für die nasschemische Rückgewinnung weiter untersucht und ermittelt. Die Skalierung des besten Pyrolyseexperiments wurde mit den Parametern 600 °C, 60 Minuten und Inertgas N₂ durchgeführt. Sobald das Material aus der zweiten Schleife eintraf, wurde auch mit diesem Material eine entsprechende Pyrolyse durchgeführt, bevor die Laugungsexperimente stattfanden.

1.1.1. UAP 2.9 - Untersuchungen der thermischen Behandlung der Schwarzmasse im Maßstab 100g – 1000 g

Das Arbeitspaket 2.9 konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Dabei wurde erst untersucht, welche Prozessparameter die höchste Li-Ausbeute bei dem Early Stage Prozess mit Wasser zeigt. Die Untersuchung zeigte das eine Prozesstemperatur von 600 °C und eine Haltezeit von 0,5 bis 1 Stunde die höchste Li-Ausbeute von ca. 60 % und ein Gewichtsverlust von 8 bis 9 % aufzeigte. Mittels dieser Prozessparameter wurde die Schwarzmasse thermisch vorbehandelt und mit verschiedenen Einsatzmassen (100 g, 500 g, 1000 g) untersucht.

- Ergebnisse bei 100g: > Li-Ausbeute: 55 – 60 %, 8 % Gewichtsverlust
- Ergebnisse bei 500g: > Li-Ausbeute: 55 – 60 %, 8,5 % Gewichtsverlust
- Ergebnisse bei 1000g: > Li-Ausbeute: 55 – 60 %, 8 % Gewichtsverlust
→ Ergebnisse bei allen Einsatzmassen sehr ähnlich, ein Upscaling ist nach den Ergebnissen möglich

Des Weiteren konnten folgende Ergebnisse/Ziele erreicht werden.

- FTIR-Messung des Abgases zur qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung wurde in der Abbildung 1 dargestellt.

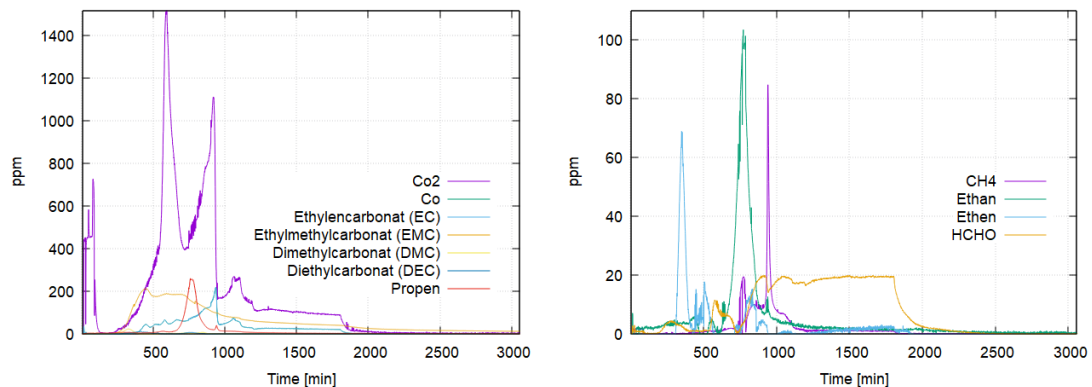


Abbildung 1: FTIR-Messung des Abgases

- Lieferung von 50 kg pyrolysiertes Schwarzmasse an Taniobis

1.1.2. UAP 2.10 & 2.11 - Skalierung des aus Voruntersuchungen ermittelten Prozessfenster in den 10kg-Maßstab

Der von Otto-Junker produzierte Ofen konnte erfolgreich an den vorgesehenen Platz mit allen benötigten Anschlüssen (Strom, Wasser, Gas) installiert werden. In der Abbildung 2 ist der erfolgreich installierte Ofen zu sehen. Zusätzlich wurde in Zusammenarbeit der Ofen in Betrieb genommen und das benötigte Personal am Ofen geschult. Zusätzlich zum Wäscher und Aktivkohlefilter wurde eine thermische Nachverbrennung (TNV) nachgerüstet, sodass der Ablauf vom Wäscher über die TNV zum Aktivkohlefilter führt.

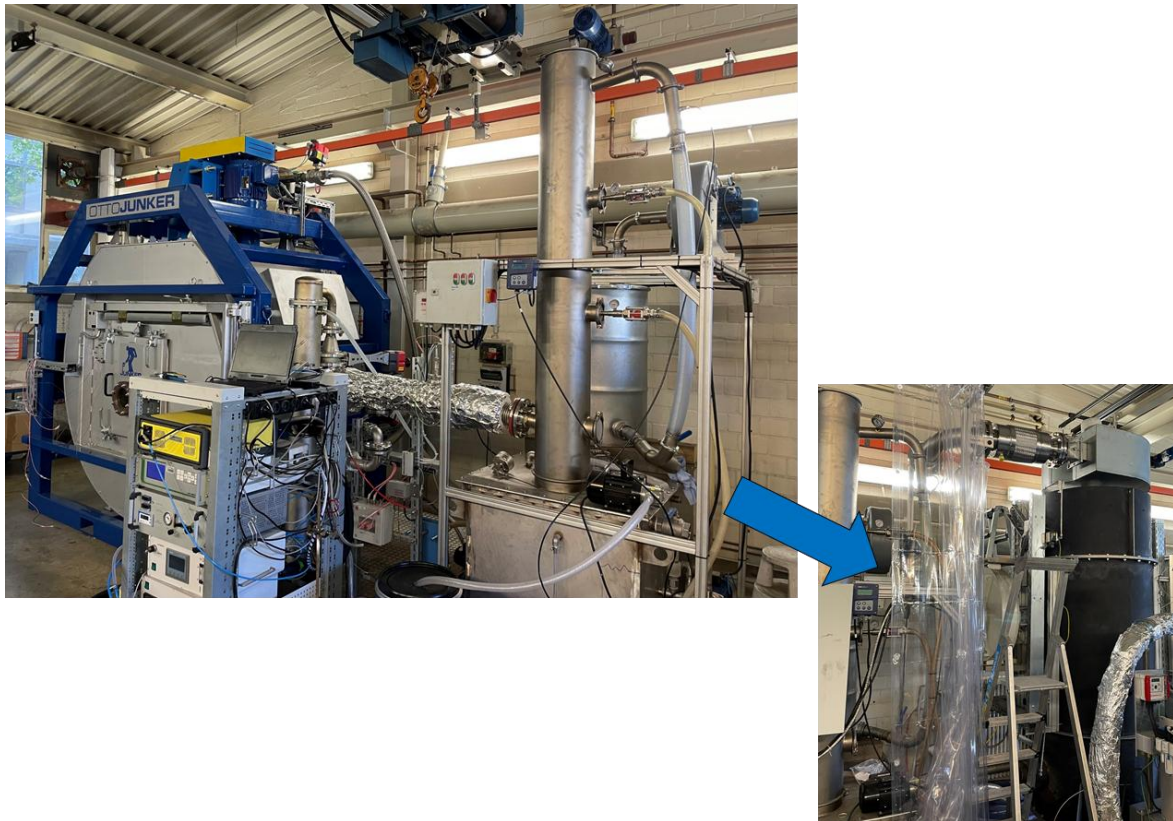


Abbildung 2. Thermische Nachverbrennung

Bis jetzt konnten keine Up-Scaling-Versuche im Otto-Junker-Ofen durchgeführt werden, da nicht genug Schwarzmasse von PowerCo vorlag. Eine mögliche Lieferung von Schwarzmasse erfolgt im Jahr 2025 durch TU Braunschweig nach der erfolgreichen Inbetriebnahme ihrer mechanischen Recyclinganlage oder durch Taniobis mit Resten ihres Vorrates. Die Verzögerung wird die erfolgreiche Abschließung des Projektes aber nicht beeinträchtigen. Für M40 sind zwei Pyrolyseversuche im Otto-Junker-Ofen mit Schwarzmasse von der TU Braunschweig geplant, wobei die Prozessparameter 600 °C, 60 Minuten und Inertgas N₂ in der Pyrolysebox betragen. Die Schwarzmasse von der TU Braunschweig wurde ab M39 verfügbar gestellt, und die Pyrolyse von 10 kg Schwarzmasse wurde in zwei Chargen in M40 durchgeführt.

1.1.3. UAP 2.12 - Konstruktion und Inbetriebnahme einer Abgasnachbehandlung für den Prototyp-Reaktor

Durch die Ergebnisse aus UAP 2.9/2.10 konnten die benötigten Daten zur Auslegung der Abgasanlage ermittelt werden. Die Konstruktion und Inbetriebnahme musste leider wegen Planungs- und Lieferverzögerungen bis auf PM 16 verschoben werden. Für die Abgasanlage wurde ein vorhandener Wäscher in Zusammenarbeit mit einem Ingenieurbüro auf die benötigten Anforderungen angepasst. Zusätzlich wurden bereits viele benötigte Materialien wie Filtrationseinheiten (Kohlefilter) und Sicherheitssensoren/Abgassensoren sowie weitere Materialien bestellt.

1.1.4. UAP 2.13 - Ermittlung günstiger Prozessparameter für die nass-chemische Rückgewinnung

Wie bereits in UAP 2.9 sehen ist kann nur mit der Pyrolyse eine Li-ausbeute bei der vorzeitigen Rückgewinnung mittels Wasser nur ca. 60 % zurückgewonnen werden. Aufgrund dessen wurde in diesem Arbeitspaket verschiedene Untersuchungen zur Verbesserung der Pyrolyse durchgeführt. Folgende Versuche wurden bereits durchgeführt:

- Beimischung von NaHCO_3 zur Schwarzmasse bei der Pyrolyse zur Austreibung von HF
 - Reduzierung des F-Anteils in der Schwarzmasse, was wiederum zur Verhinderung der Bildung von LiF dient (LiF ist schwer löslich in Wasser)
 - Es konnte keine Verbesserung der Li-Ausbeute erreicht werden
- Beimischung von NaHSO_4 bei der Schwarzmasse zur Austreibung von HF
 - Reduzierung des F-Anteils in der Schwarzmasse, was wiederum zur Verhinderung der Bildung von LiF dient (LiF ist schwer löslich in Wasser)
 - Es konnte keine Verbesserung der Li-Ausbeute erreicht werden
- Verwendung von CO_2 als Inertgas
 - Erhöhte Bildung von Lithiumcarbonat (LiCO_3) welches in Wasser leicht löslich ist
 - Es konnte eine minimale Verbesserung der Li-Ausbeute erreicht werden (ca. 61 %)

1.1.5. UAP 2.14 - Thermische Behandlung verschieden aufbereiteter Schwarzmassen zur Bewertung in AP3

Die Schwarzmasse aus verschiedener Demontagetiefe wurden durch die TU Braunschweig an das IME geliefert sowie die Analyse der Schwarzmassen durchgeführt (siehe Tabelle 3). Die Pyrolysen der erhaltenen Schwarzmassen wurden erfolgreich abgeschlossen. Analysen sind nun in Tabelle 3 dargestellt. Die erzeugten Schwarzmassen wurden an AP3 zur Bewertung übergeben.

Tabelle 3. Die Analyseergebnisse verschiedener Demontagetiefen vor und nach der Pyrolyse

Probenbezeichnung	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	F	Massenverlust [%]	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni
	%	%	%	ppm	%	%	%	%		%	%	%	ppm	%	%	%
Modul.NC-120mm 30.08.2023	1,42	3,35	8,42	0,33%	3,35	4,76	17,6	2,24	2,89	1.64	2.43	7.27	0.00	3.31	4.74	19.20
R1-K-1000rpm 12.01.23	2,91	9,51	0,59	85	7,09	11,0	39,4	1,66	0,28	2.64	8.60	0.55	69.00	6.37	9.78	34.70
R1-K-2000rpm 13.02.2023	1,46	9,31	0,63	< 10	6,93	10,7	39,6	1,45	0,30	1.43	8.71	0.55	< 50	6.40	9.96	34.60
R1-K-2000rpm 30.01.23	1,25	9,51	0,62	< 10	7,04	10,8	39,9	1,45	0,26	1.26	8.77	0.54	< 50	6.48	10.10	34.40
NC-L20mm 30.08.2023	1,46	2,32	7,88	0,40%	3,17	4,49	17,8	2,30	3,03	1.61	2.46	8.59	0.00	6.45	4.65	18.30
R1-A-1000rpm 29.11.2022	<50ppm	<10ppm	4,21	< 10	0,40	<10ppm	<10ppm	0,23	0,10	<50ppm	<10ppm	3.90	< 50	0.38	<10ppm	43ppm
R1-A-2000rpm 7.12.2022	<50ppm	<10ppm	13,8	< 10	0,36	<10ppm	<10ppm	0,21	0,18	<50ppm	<10ppm	14.60	< 50	0.32	<10ppm	<10ppm
ZL-20mm-700rpm 11.02.2023	2,23	4,07	4,48	42	3,20	4,80	16,6	2,06	2,31	2.40	3.98	4.24	73.00	3.14	4.69	16.10
ZL8-700rpm 3.04.2023	1,29	3,59	4,33	< 10	2,87	4,24	14,7	2,12	2,20	1.49	3.64	5.45	< 50	2.92	4.28	14.80

Modul.NC-120mm 30.08.2023	komplette Module in Pilotanlage
R1-K-1000rpm 12.01.23	Kathoden im Labormaßstab
R1-K-2000rpm 13.02.2023	Kathoden im Labormaßstab
R1-K-2000rpm 30.01.23	Kathoden im Labormaßstab
NC-L20mm 30.08.2023	Reine Zellen in Pilotanlage
R1-A-1000rpm 29.11.2022	Anoden im Labormaßstab
R1-A-2000rpm 7.12.2022	Anoden im Labormaßstab
ZL-20mm-700rpm 11.02.2023	Zelle im Labormaßstab
ZL8-700rpm 3.04.2023	Zelle im Labormaßstab

1.1.6. UAP 2.19 - Bereitstellung thermisch behandelter Schwarzmassen (verschiedene Demontagetiefen berücksichtigt) an AP3 sowie KPIs für AP9

Innerhalb des Berichtszeitraumes wurden aus allen Laborversuchen die Schwarzmasse an AP3 weitergegeben sowie wenn benötigt in 5 kg Chargen weitere Schwarzmasse produziert. Für die KPIs in AP9 wurden alle bisher ermittelten Daten im Zuge eines Workshops von AP9 weitergegeben. Zusätzlich wurden die erzeugten Schwarzmassen aus UAP 2.14 an die Analytik zur Analyse der Elemente gegeben.

1.2. AP3 - Chemische Konditionierung

(a) Kurze Beschreibung der Ziele des Arbeitspaketes

Die Ziele des IME in AP3 umfassen die Untersuchung der vorzeitigen und selektiven Extraktion des Li in löslicher Form sowie die Laugung, Raffination und Fällung von in der Schwarzmasse enthaltenen Metallen als Mischsalz-Konzentrat im Vordergrund. Dabei soll eine Recyclingquote bei Li und Graphit von mindestens 80% und bei Cobalt (Co), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) von mindestens 95 % erreicht werden.

(b) Fällige Deliverables (D) und Meilensteine (MS) im Berichtszeitraum

Während des Berichtszeitraum wurden die in Tabelle 4 aufgelisteten UAPs innerhalb des AP3 bearbeitet. UAP 3.1, 3.2, 3.3, 3.5, und UAP 3.6 konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Für 3.10 Rezyklate wurden ans IST weitergegeben. UAP 3.11 wurde wie geplant weiterhin bearbeitet.

Tabelle 4: Übersicht der bearbeiteten UAPs in AP3 im Berichtszeitraum

UAP-Nr.	Bearbeitungszeitraum	Status
UAP 3.1	M1 – M6	Abgeschlossen
UAP 3.2	M6 – M24	Abgeschlossen
UAP 3.3	M6 – M24	Abgeschlossen
UAP 3.5	M6 – M24	Abgeschlossen
UAP 3.6	M15 – M22	Abgeschlossen
UAP 3.10	M6 – M37	Abgeschlossen
UAP 3.11	M36-M37	Abgeschlossen

Tabelle 5 zeigt die Meilensteine. Im Berichtszeitraum musste ein MS im PM9 abgeschlossen werden. Dieser konnte im Zusammenhang mit dem UAP 3.1 erfolgreich abgeschlossen werden. Zusätzlich wurde das ermittelte Modell innerhalb des Projektes anhand neuer Ergebnisse weiterhin angepasst. Des Weiteren ergaben die Laborversuche, dass eine frühzeitige Lithium-Abtrennung möglich war. Diese wurde innerhalb des Projektes weiterhin durch die Optimierung der Pyrolyse und des Laugungsprozesses verbessert. Im Berichtszeitraum konnte > 95 % Ni, Co und Mn (MS 3) im Labormaßstab zurückgewonnen werden. Dieser konnte im Zusammenhang mit dem UAP 3.3 erfolgreich abgeschlossen werden.

Tabelle 5: Auflistung fälliger Meilensteine in AP3

M.-Nr.	Datum	Meilenstein	Verantwortlicher Partner
MS 3.1	M9	Modellierung und Vorstudie abgeschlossen, Proof of concept Li-Recovery	IME
MS 2	M 18	Neuer Laborprozess validiert	IME
MS 4	M 24	Laborprozess recycelt >80% Li und Graphit sowie Ni, Co, Mn > 95%	IME/Taniobis

(c) Darstellung der Ergebnisse die im Berichtszeitraum erzielt wurden; Schlussfolgerungen, Einordnung und Relevanz für das Teilprojekt und ggf. den Verbund

Es konnte innerhalb des Berichtszeitraum eigene Ergebnisse erzielt werden, so konnte die Modellierung mittels HSC abgeschlossen werden. Des Weiteren konnte das Li als Li_2CO_3 zurückgewonnen werden sowie das Mischhydroxid. Außerdem konnten kleinere Mengen an Graphit und Mischhydroxid an die anderen APs geliefert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Lithiumgewinnung nicht zuverlässig ist, selbst bei Verwendung verschiedener Additive in der Pyrolyse. Innerhalb des Berichtszeitraums konnten eigene Ergebnisse erzielt werden, und so wurde die Aufreinigung des Graphits erfolgreich abgeschlossen. Darüber hinaus wurden zahlreiche Verbesserungen im Bereich der frühzeitigen Lithium-Abtrennung untersucht. Des Weiteren konnten weitere Optimierungen während des Fällungsprozesses analysiert werden, und die Filtration des Mischhydroxids wurde ebenfalls verbessert. Zusätzlich konnten kleinere Mengen an Graphit und Mischhydroxid an die anderen APs geliefert werden, was zur Effizienzsteigerung und zum Fortschritt des Gesamtprojekts beiträgt. Das Material aus dem zweiten Kreislauf wurde gelaugt; Ziel war es, ähnliche Rückgewinnungsraten zu erzielen, um optimale Laugungsversuche zu ermöglichen.

1.2.1. UAP 3.1: Modellierung und experimentelle Vorarbeiten der nass-chemischen Konditionierung

Mithilfe von HSC wurde die frühzeitige Laugung von Li mittels Wasser modelliert sowie die Laugung der Schwarzmasse mit Schwefelsäure. An der Abbildung 3 kann man die theoretische Ausbeute der vorzeitigen Li-Laugung in Abhängigkeit des Fest/Flüssig-Verhältnis sehen. Dabei konnte eine maximale Ausbeute von 84 % erreicht werden. Zu beachten ist, dass angenommen wurde, dass das vorhandene Fluor in der Schwarzmasse komplett mit dem Li als LiF gebunden vorliegt. Außerdem wurde auch weitere Simulationen durchgeführt, in der das Phosphat in der Schwarzmasse komplett löslich ist und mit Li zu Lithiumphosphat reagieren kann. Bei dieser Annahme konnte nur eine maximale Ausbeute von 75 % für Li erreicht werden. Die Simulationen ergaben auch, dass eine Erhöhung der Temperatur einen negativen Einfluss auf die Li-Laugung hat und ein pH von ca. 10 einen positiven Einfluss auf die Li-Ausbeute hat.

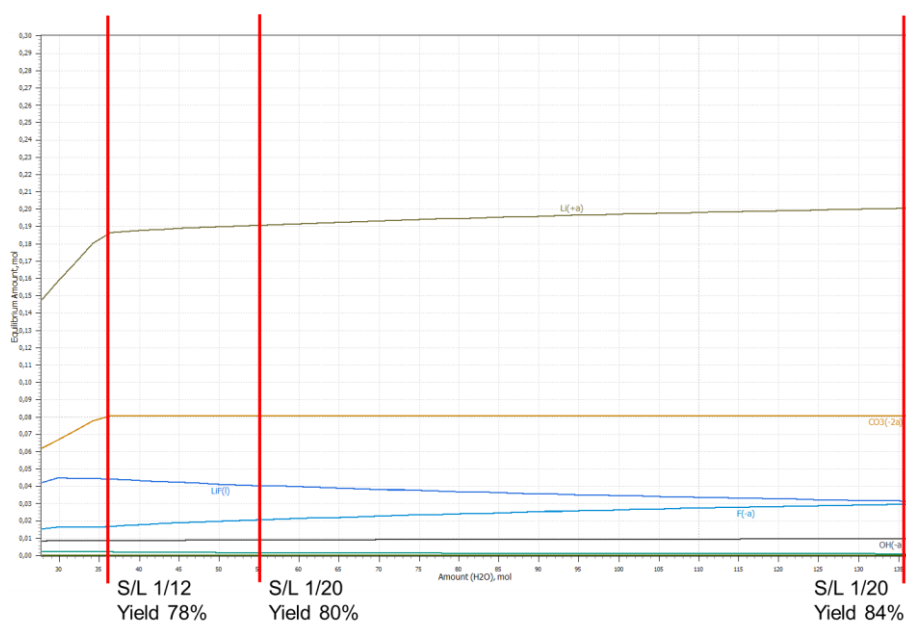


Abbildung 3: Lithiumausbeute bei der vorzeitigen Wasserlaugung

Neben der vorzeitigen Rückgewinnung des Li wurde auch die Laugung mittels Schwefelsäure modelliert. Dabei zeigte sich für Co, Ni und Mn eine Ausbeute von über 99 %. Bei dem verbliebenden Li konnte eine Ausbeute von 61 % ermittelt werden. In Abbildung 4 kann man als Beispiel die Ausbeute der Wertmetalle in Abhängigkeit der Schwefelsäuremenge erkennen.

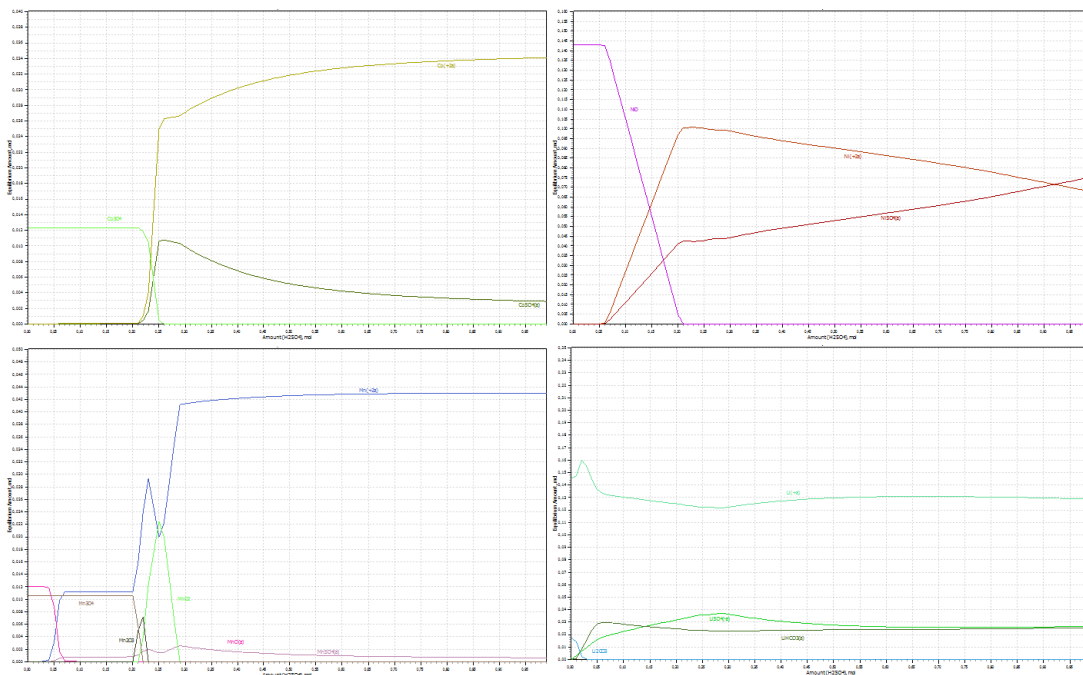


Abbildung 4: Ausbeute der Wertmetalle bei der Laugung mit Schwefelsäure

Weiterhin sollte in dem UAP bewertet werden, ob die frühzeitige Abtrennung der niedrigsiedenden Lösungsmittel in AP2 auf die Carbonat-Bildung sprich Li_2CO_3 einen negativen Einfluss hat und somit einen negativen Einfluss auf die hydrometallurgische Behandlung hat. Dies konnte durch die bisher erreichte Ausbeute widerlegt werden, da bereits am IME ähnliche Ergebnisse mit Schwarzmassen ohne Abtrennung der Lösungsmittel gleiche Ergebnisse bei der vorzeitigen Li Rückgewinnung aufwiesen.

1.2.2. UAP 3.2: Vorzeitige und selektive Extraktion des Lithiums in einer löslichen Form

Bisherige Ergebnisse zeigten vielversprechende Ausbeuten bei der Lithiumrückgewinnung aus verschiedenen Materialien. Bei der Kaskadenlaugung wurden für VW-Batteriematerialien (VW-BM) Lithiumausbeuten von 75 bis 80 % erzielt, während bei Taniobis-Batteriematerialien (Taniobis-BM) die Ausbeute zwischen 60 und 65 % lag. Allerdings führte die Rückgewinnung zu einem weiteren Verlust, sodass die endgültige Lithiumausbeute auf maximal 80 % sinkt. In Bezug auf die Pyrolyse mit Additiven und verschiedenen Gasen, darunter MgCO_3 , CaO , NaHSO_4 und NaHCO_3 sowie CO_2 und H_2 , wurde eine maximale Lithiumausbeute von 65 % erreicht. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Tests zur Pyrolyse unter Verwendung von Additiven wie MgCO_3 , CaO , NaHSO_4 und NaHCO_3 , wo ebenfalls eine maximale Ausbeute von 65 % beobachtet wurde. Darüber hinaus wurden verschiedene ESLR-Laugungen durchgeführt: Bei der Laugung mit Oxalsäure konnte eine Lithiumausbeute von über 95 % erzielt werden; jedoch gibt es momentan keine sinnvolle Methode zur Abtrennung des Lithiums. Weitere Laugungsversuche mit unterschiedlichen Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnissen (s/l) und Temperaturen führten zu Lithiumausbeuten zwischen 70 und 80 %, was allerdings als unwirtschaftlich eingestuft wird aufgrund der hohen s/l-Verhältnisse. Um eine Lithium-Rückgewinnung von 80 % zu

erreichen, wurden zahlreiche Tests durchgeführt. Dennoch konnte eine verlässliche Lithium- Rückgewinnung von 80 % nicht erzielt werden.

Bisherige Ergebnisse

- **Ergebnisse Kaskadenlaugung**
 - VW-BM, Li-Ausbeute 75 – 80%
 - Taniobis-BM, Li-Ausbeute 60 – 65%
 - Weiterer Verlust durch Rückgewinnung → Li-Ausbeute \leq 80 %
- **Ergebnisse Pyrolyse mit Additiven & div. Gasen**
 - MgCO_3 / CaO / NaHSO_4 / NaHCO_3 / CO_2 / H_2 / etc.
 - Li-Ausbeute max. 65 %
- **Ergebnisse Pyrolyse mit Additiven**
 - MgCO_3 / CaO / NaHSO_4 / NaHCO_3
 - Li-Ausbeute max. 65 %
- **Ergebnisse div. ESLR-Laugungen**
 - Laugung mit Oxalsäure, Li-Ausbeute > 95%
 - In Moment keine sinnvolle Li-Abtrennung
 - Laugung mit div. s/l und Temperaturen, Li Ausbeute 70 – 80%
 - Unwirtschaftlich durch die hohen s/l Verhältnisse

1.2.3. UAP 3.3: Weitere Laugung, Raffination, Fällung und Gewinnung eines Mischhydroxid-Konzentrates

Um die Wertmetalle Co, Ni, Mn sowie das verbleibende Li nach der vorzeitigen Rückgewinnung aus der Schwarzmasse zurückzugewinnen, wurde die Schwarzmasse mittels Schwefelsäure gelaugt. Dabei konnten für Li > 96 %; Co, Ni, Mn, Cu > 99 % und Al > 76 % bei der Laugungseffizienz erreicht werden.

Anschließend wurde die erzeugte Mutterlauge mittels verschiedener Fällungsschritte aufgereinigt und die Wertemetalle Co, Ni und Mn als Mischhydroxid gefällt. Der komplette Prozessweg der hydrometallurgischen Prozessierung ist in Abbildung 5 dargestellt.

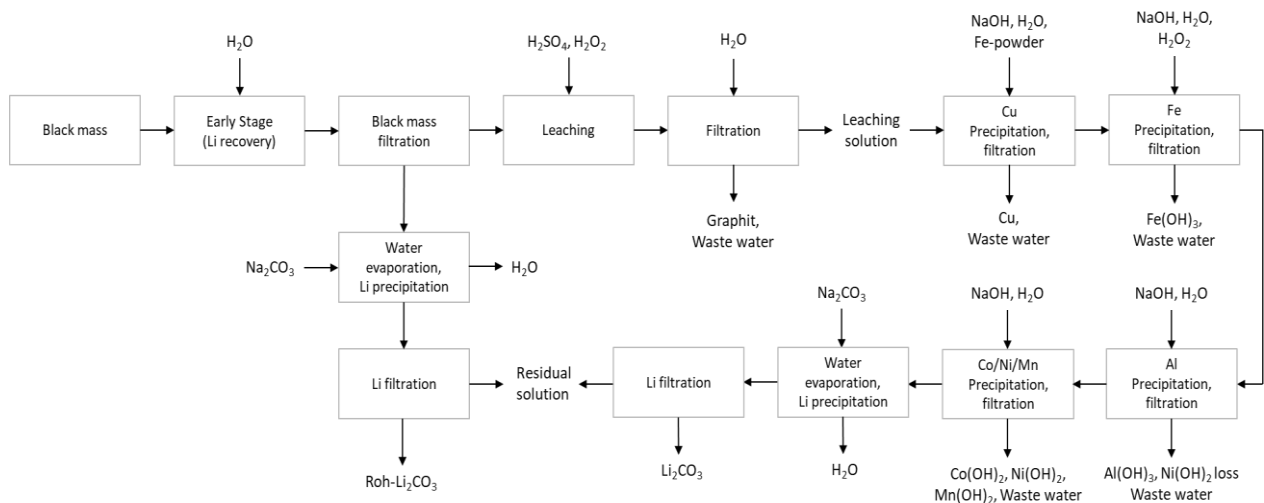


Abbildung 5. kompletter hydrometallurgischer Prozessweg

Die Ergebnisse der Kupferfällung mittels Natriumsulfid (Na_2S) zeigte, dass es eine erfolgreiche Abtrennung von Kupfer mit einer Ausbeute von über 99 % erreicht werden konnte. Darüber hinaus wurde eine erhebliche Verbesserung der Filtration festgestellt, die nun doppelt so schnell erfolgt wie zuvor. Dies trägt nicht nur zur Effizienz des Prozesses bei, sondern minimiert auch den Zeitaufwand für die Verarbeitung. Zusätzlich konnten die Verluste von Nickel, Kobalt und Mangan während der Fe/Al-Fällung auf unter 5 % reduziert werden.

Die Ergebnisse der Temperaturuntersuchungen zur Fe/Al-Fällung zeigen, dass die Erhöhung der Temperatur auf 100 °C zu einer erheblichen Verbesserung der Filtration führte, die nun viermal schneller erfolgt als zuvor. Gleichzeitig konnten die Verluste von Nickel, Kobalt und Mangan auf unter 5 % reduziert werden. Im Gegensatz dazu waren die Ergebnisse der Fe/Al-Fällung mittels Phosphats nicht erfolgreich, da hier die Verluste von Ni, Co und Mn über 5 % lagen. Bei den Untersuchungen zum Seeding in der Hydroxid- und Phosphat-Fe/Al-Fällung zeigte sich, dass es bei der Hydroxid-Fe/Al-Fällung keine nennenswerte Verbesserung gab. Allerdings konnte bei der Phosphat-Fe/Al-Fällung eine signifikante Verbesserung erzielt werden, wobei die Verluste von Nickel, Kobalt und Mangan auf unter 3 % gesenkt wurden.

Wie in Tabelle 6 dargestellt, wird bei der zweistufigen Fe/Al-Fällung angestrebt, Fe bei einem pH-Wert von 3,8 auszufällen und den verbleibenden Al-Teil bei einem pH-Wert von 5 zu fällen, ohne dabei erhebliche Verluste von Ni zu verursachen. Bei einem pH-Wert von 3,8 und einer Temperatur von 100 °C konnte eine vollständige Abtrennung Fe erreicht werden, während die Aluminium-Abtrennung bei etwa 50 bis 60 % lag. Zudem wurde eine sehr schnelle Filtration festgestellt, was den gesamten Prozess erheblich effizienter gestaltet. Für die Al-Abreicherung der Pregnant Leach Solution (PLS) wurde ein pH-Wert von 5,0 verwendet, wobei ein Nickelverlust von etwa 5 % verzeichnet wurde. Um die Effizienz weiter zu steigern, wird der Filterkuchen in die Laugung zurückgeführt.

Tabelle 6. Die Ergebnisse der zweistufigen Fällung

	CuP	Al/FeP pH 3,8	Al/FeP pH 4,5	Al/NiP pH 5,0
Element	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Co	4850	4360	4940	4770
Ni	23700	21100	23700	22400
F	653	306	343	105
Mn	5940	5400	6110	6220
Li	1530	1480	1360	1810
Cu	< 5	< 5	< 5	< 5
Fe	2540	6	< 5	< 5
Al	1350	839	768	78,6

Durch die Implementierung einer zweistufigen Fe/Al-Fällung eine Ausbeutesteigerung von etwa 5 bis 15 % erzielt werden. Diese Methode ermöglichte nicht nur eine höhere Effizienz, sondern führte auch zu einer signifikanten Reduzierung des Aluminiumgehalts auf etwa 70 bis 80 ppm. Zusätzlich wurden durch den Einsatz verschiedener Fällungsmethoden die Verluste von Nickel, Kobalt und Mangan verringert. Mit diesen Ergebnissen wird deutlich, dass das Ziel des Projekts erreicht wurde und das Arbeitspaket UAP 3.3 erfolgreich abgeschlossen wurde.

1.2.4. UAP 3.5: Anreicherung/Abtrennung der Graphitfraktion

Um das Graphit anzureichern und abzutrennen, wurde nach der Laugung das Graphit im Labormaßstab mit einem Büchner-Trichter von der Mutterlauge abgetrennt. Anschließend konnte das so gewonnene Graphit mit verschiedenen chemischen Aufreinigungsschritten gereinigt werden. Es wurden bis zum jetzigen Stand drei verschiedene Prozessschritte verfolgt um das Graphit zurückzugewinnen.

- (a) Schwefelsäurelaugung anschließend zwei Wasserwaschungen
- (b) Schwefelsäurelaugung, Schwefelsäurereinigung anschließend zwei Wasserwaschungen
- (c) Schwefelsäurelaugung, Schwefelsäurereinigung, Natriumhydroxidreinigung anschließend zwei Wasserwaschungen

In der Tabelle 7 kann man die verschiedenen Zusammensetzungen des Graphits nach den genannten Prozessschritten sehen. Das Graphit (VW-SA-5) aus dem Prozessschritt (a) zeigt das weiterhin ein erhöhter Anteil an Aluminium (Al) und auch Kupfer (Cu) im Graphit was auf eine nicht vollständige Auflösung der Metalle bei der Laugung hindeuten. Die anderen Metalle hingegen zeigen bei allen Proben sehr geringe Restmengen im ppm-Bereich. Schon ein weiterer Schwefelsäurereinigungsschritt (b) kann eine Verbesserung bei Al und Cu bewirken (VW-SA-2). Doch ist die Al-Konzentration mit 0,9 % weiterhin hoch, weshalb dieser mittels einem weiteren Reinigungsschritt versucht wurde zu verringern (c). Dabei wurde gezielt Natriumhydroxid (NaOH) eingesetzt, um gezielt das verbliebene Al aus der Schwarzmasse zu laugen. Wie man an dem Graphit VW-SA-6 sehen kann, hat dieser Prozessschritt keinen sehr hohen Effekt auf das Al. Dies deutet auf Aluminiumoxid hin, welches sehr schwer in Säuren

und Basen löslich ist. Des Weiteren wäre jeder weitere Reinigungsschritt mit hohem Aufwand verbunden, welches die Wirtschaftlichkeit des Graphitrecycling verringert.

Tabelle 7: Graphitzusammensetzung nach verschiedenen Reinigungsmethoden

Probenbezeichnung	Al	Cu	Co	Li	Mn	Ni	Fe	S	P	F
	%	ppm	%	%	%	%	%	%	ppm	%
VW-SA-5	1,02	1,61%	< 10ppm	0,022	< 10ppm	50ppm	< 50ppm	0,26	166	0,18
VW-SA-2	0,90	< 10	< 10ppm	0,014	< 10ppm	< 10ppm	< 50ppm	0,11	218	0,16
VW-SA-6	0,75	13	< 10ppm	0,015	< 10ppm	< 10ppm	< 50ppm	0,062	< 50	0,12

Alle produzierten Graphitproben wurden außerdem an das AP5 weitergeben, so dass diese auch zu verschiedenen Verunreinigungen deren Einfluss auf die Regraphitisierung untersuchen können.

1.2.5. UAP 3.6: Ermittlung eines geeigneten Prozessfensters zur Skalierung bei TANIOBIS

Der grundlegende hydrometallurgische Prozess wurde bereits aufgestellt sowie bisherigen Ergebnisse übermittelt, wodurch bereits eine Skalierung bei Taniobis umsetzbar ist. Weitere Optimierungen des Prozesses für UAP 3.2 und UAP 3.3 wurden in Zusammenarbeit mit Taniobis erarbeitet und am IME untersucht sowie die Ergebnisse an Taniobis übermittelt, um diese umzusetzen. Und das Arbeitspaket UAP 3.6 wurde erfolgreich abgeschlossen.

1.2.6. UAP 3.11: Hydrometallurgische Aufbereitung der thermisch behandelten Schwarzmasse aus den Zellen des ersten Testzyklus

Aufgrund des verspätet eingetroffenen Materials aus der zweiten Schleife kam es zu Verzögerungen im Arbeitspaket. Diese Verzögerungen beeinträchtigten den erfolgreichen Abschluss des Projekts jedoch nicht. Das Material wurde unter optimalen Bedingungen pyrolysiert und gelaugt. Anschließend wurden das NMC-Mischhydroxid an das IST und das Graphit nach Braunschweig geschickt.