

Recycling von Metallionen aus Lithiumionenbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Dipl.-Ing. H. Noll, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. M. Siebenhofer, Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Inffeldgasse 25 C, 8010 Graz/Österreich, www.icvt.tugraz.at, Tel.:+433168737475, email: hannes.noll@tugraz.at,

Inhalt

Lithiumionenbatterien dienen als Energiequellen in diversen elektronischen Geräten wie zum Beispiel Mobiltelefonen, Laptops, Fotoapparaten etc. In den letzten Jahren ist der Verbrauch von Lithiumionenbatterien deutlich angestiegen. 1998 wurden weltweit 250 Millionen Zellen produziert, 2007 bereits 2044 Millionen Zellen [1]. Auf Grund dieser Fakten muss ein Recyclingprozess für die wertvollen Komponenten wie Lithium, Kobalt und Kupfer aus dem Batterieschrott entwickelt werden.

Methodik

In diesem Projekt wird das Recycling der Wertstoffe durch Einbindung der Flüssigmembranpermeation untersucht. Die Versuche wurden im Labormaßstab durchgeführt. Die Testanlage besteht aus einem Membranmodul und zwei Compartments für die wässrige Abgeber- und Aufnehmerphase. Als Stützkörper für die Membranphase werden hydrophobe Polyethylen Filterplatten mit einer Dicke von 2 mm und einer Porengrößenverteilung von 7-12 µm verwendet. Die Porosität der Membran beträgt 0,36. Die Stoffstromdichte der Metallionen in der Aufnehmerphase wird als Selektivitätskriterium herangezogen.

Grundsätzlich muss beim Recycling von Lithiumionenbatterien zuerst das Kathodenmaterial vom nicht recycelbaren Rest (Hülle etc.) der Lithiumionenbatterie getrennt werden. Die Kathode wird anschließend zerkleinert und die Metallionen werden durch saure Laugung in Lösung gebracht.

Neben Kobalt, Kupfer und Lithium enthält das Kathodenmaterial auch noch die trivalenten Metalle Aluminium und Eisen sowie Spuren von Nickel und Magnesium (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anteil von Metallionen im Kathodenmaterial von Lithiumionenbatterien [2]

Element	Co	Li	Cu	Fe	Mn	Ni	Al
Anteil [Gew.%]	23,3	2,7	12,2	1,9	0,04	1,4	13,1

Ergebnisse

Die trivalenten Metallionen werden durch Hydroxidfällung bis zu einem pH Wert von 5,5 aus der Laugungslösung abgestreift. Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+ können selektiv mit der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen aufgetrennt werden.

Für die Trennung der divalenten Ionen Kobalt und Kupfer von Lithium wurden die Extraktionsmittel DEHPA (Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure) und Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinisäure) untersucht. Für die Abtrennung des Kupfers von Kobalt wurde der Chelatbildner LIX 84 (2-hydroxy-5-nonylacetophenon oxim) verwendet. Das Lithium bleibt am Ende des Prozesses in der Raffinatphase in Lösung und kann durch Kristallisation rückgewonnen werden.

[1] Takao, D., An update of the portable battery market and the rechargeable battery collection in Japan, Proceedings of 12th International Congress for Battery Recycling ICBR, Budapest, Hungary, 2007, pp. 27–34

[2] Kang, J.; Senanayake, G.; Sohn, J. & Shin, S. M., .Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, Hydrometallurgy, 2010, 100, 168 - 171