

Recycling von Metallionen aus Lithiumionenbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Hannes Noll Autor, Matthäus Siebenhofer, Co-Autor(en)

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik/TU - Graz, Inffeldgasse 25c,
+433168737475., hannes.noll@tugraz.at, www.icvt.tugraz.at

Kurzfassung:

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. Auf Grund dieser Fakten muss ein Recyclingprozess für die wertvollen Komponenten wie Lithium, Kobalt und Kupfer aus dem Batterieschrott entwickelt werden.

In diesem Projekt wird das Recycling der Wertstoffe durch Einbindung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen 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.

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 das Extraktionsmittel 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.

Keywords: Recycling, Lithium, Batterie, Flüssigmembran

1 Einleitung

Der Konsum an Lithiumionenbatterien ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Lithiumionenbatterien dienen als Energiequellen in Mobiltelefonen, Laptops und anderen elektronischen Geräten. Im Jahr 2000 wurden weltweit 500 Millionen Lithiumionenbatterien produziert. Die Menge an Batterieschrott im selben Jahr betrug 200 – 500 metrische Tonnen mit einem Cobaltgehalt von 5-15 Gewichtsprozent und eine Lithiumgehalt von 2-7 Gewichtsprozent.

1.1 Recyclingprozess für den Batterieschrott

Für das Recycling von Batterieschrott kann folgender Gesamtprozess verwendet werden (Abbildung 1):

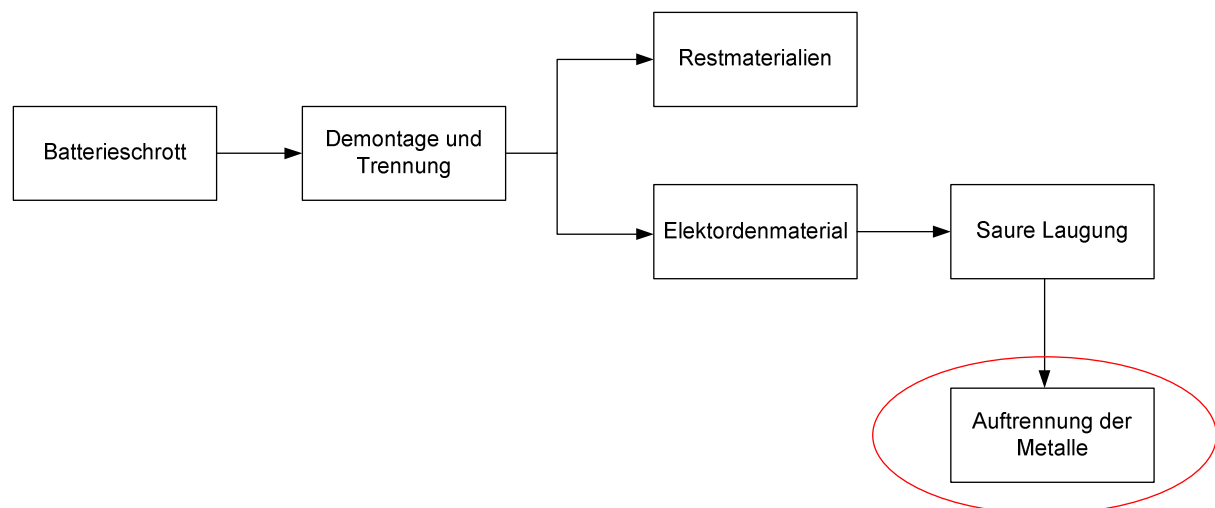


Abbildung 1: Vorschlag für den Gesamtprozess zum Recycling wertvoller Metallionen aus Batterieschrott

Die hauptsächlich in Lithiumionenbatterien vorhandenen Elemente sind nach **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Cobalt, Lithium und Kupfer [**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**]. Die Experimente konzentrieren sich darauf, dass diese drei häufigsten Elemente selektiv voneinander aufgetrennt werden.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Lithiumionenbatterien

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

Ein detaillierteres Blockscheema zur Auftrennung der Metalle ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen. Die trivalenten Metalle Aluminium und Eisen können von Kupfer, Kobalt und Lithium durch Hydroxidfällung abgetrennt werden. Der Fällungsend-pH-Wert von Eisen(III) liegt bei 2,8 der Fällung-pH-Wert von Al(III) bei 4,3, während die Fällungsend-pH-Werte von Kobalt und Kupfer deutlich weiter im alkalischen Milieu bei 7,7 und 5,8 liegen. In weiterer Folge sollen die beiden divalenten Metallionen Kupfer und Kobalt gemeinsam in einer Flüssigmembran – Einheit vom monovalenten Li^+

abgetrennt werden. In einer weiteren Flüssigmembran – Einheit sollen Kupfer und Kobalt aufgetrennt werden.

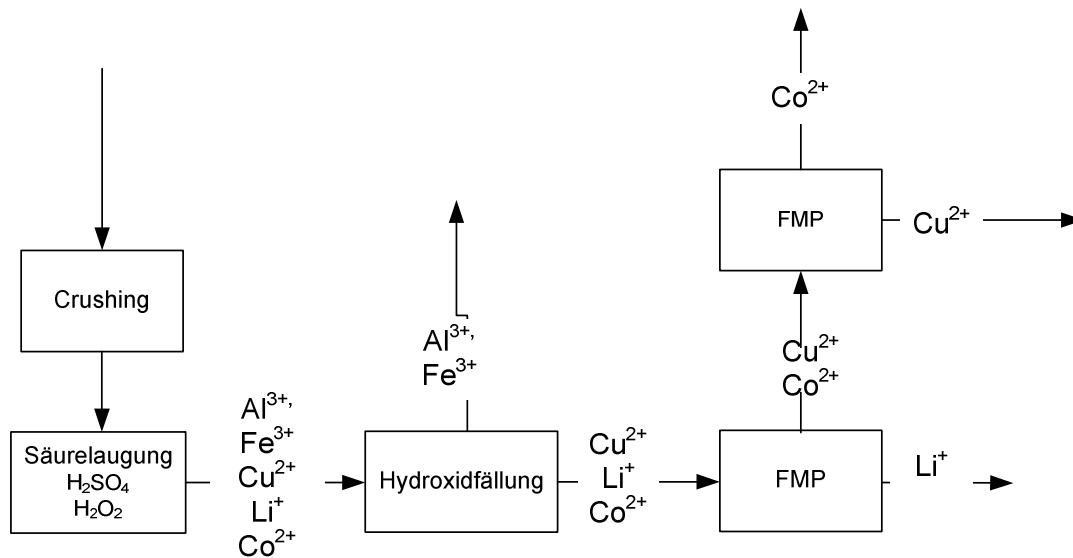


Abbildung 2: Blockschema zur Auftrennung der Metallionen

2 Grundlagen der Flüssigmembrantechnologie

Die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ist eine Kombination aus einem Extraktions- und einem Membranverfahren. Zwei wässrige Phasen, die Abgeber- und die Aufnehmerphase werden durch einen hydrophoben, porösen Stützkörper, in dem sich die Flüssigmembran befindet, getrennt. Die Flüssigmembran wird in dem porösen Stützkörper mit Hilfe der Kapillarkraft zurückgehalten. Die Flüssigmembran besteht aus einem Extraktionsmittel verdünnt mit einem organischen Lösungsmittel. Der Wertstoff wird aus der Abgeberphase extrahiert, diffundiert durch die Flüssigmembran und wird in die Aufnehmerphase reextrahiert, wodurch das Extraktionsmittel gleichzeitig regeneriert wird. Dieses Grundprinzip ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

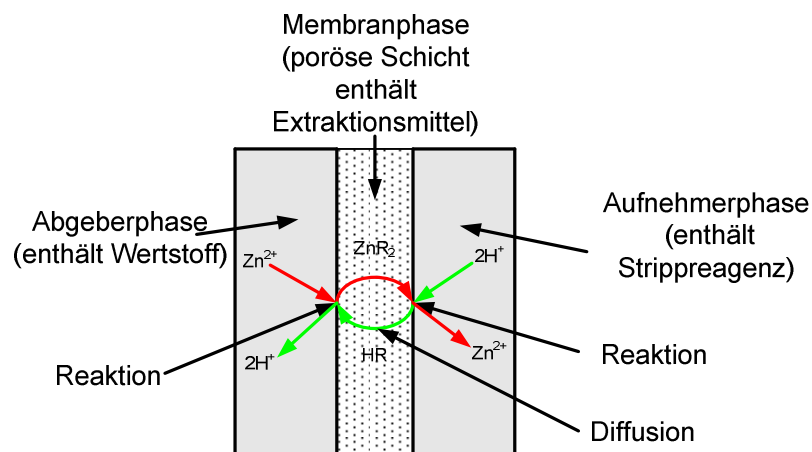


Abbildung 3: Grundprinzip des gekoppelten Stofftransportes

Man nennt diese Art von Stofftransport auch gekoppelter Stofftransport (facilitated-transport) [Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.]. Das treibende Gefälle entsteht durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten des Wertstoffes an den Phasengrenzen zwischen Abgeber- und Membranphase sowie zwischen Aufnehmer- und Membranphase. Der Verteilungskoeffizient zwischen Abgeber und Membranphase muss immer größer sein als der Verteilungskoeffizient des Wertstoffes zwischen Membran- und Aufnehmerphase um einen Stofftransport in die gewünschte Richtung zu ermöglichen. Diese Überlegung wird in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. im Zweifilmmodell für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen umgesetzt

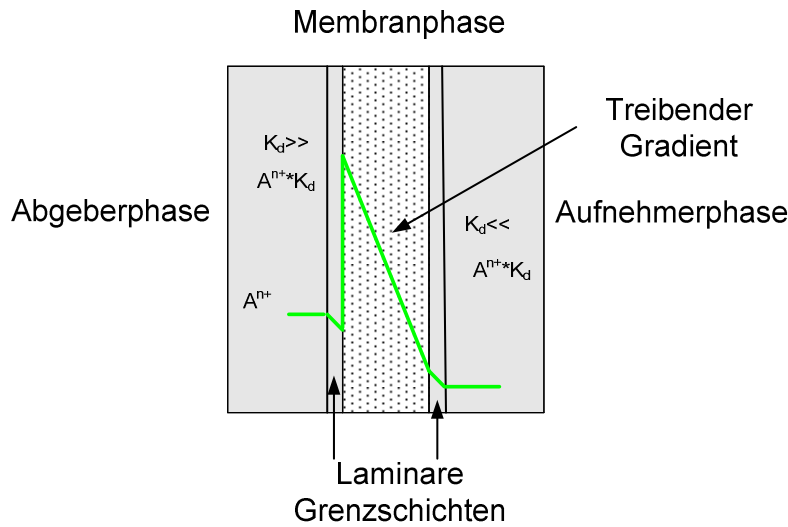


Abbildung 4: Zweifilmmodell für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Potentielle Anwendungen für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen sind die Abtrennung von Schadstoffen aus Abgasen, Abwasseraufreinigung und die Anreicherung von pharmazeutischen Wirkstoffen. Die Vorteile der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen sind geringer Chemikalienverbrauch und das simultane Ablaufen von Extraktion und Reextraktion. Weitere Vorteile dieser Technologie sind hohe Trenngrade, hohe Selektivitäten, einfacher Scale Up, geringe Investitions- und Betriebskosten und hohe Flexibilität.

3 Versuchsanlage

Für die Untersuchung des Transportes der Metallionen wurde eine einfach handhabbare Anlage im Labormaßstab konstruiert. Die Anlage hat zwei Kammern für die wässrigen Abgeber- und Aufnehmerphasen. Die beiden Kammern werden durch ein Membranmodul, in dem der poröse Stützkörper eingebracht ist, getrennt.

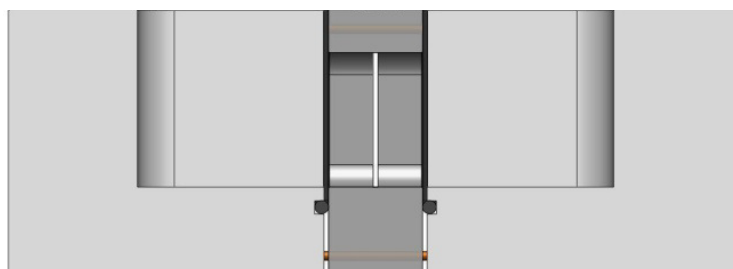
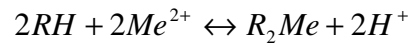


Abbildung 5: Versuchsanlage im Labormaßstab

4 Extraktionsmittel

4.1 DEHPA

Bei dem Extraktionsmittel DEHPA (Abbildung 6) handelt es sich um einen Kationentauscher. In aliphatischen Lösungsmitteln liegt DEHPA als Dimer vor. Nach dem Muster von Gleichung 1 werden Metallionen aus wässrigen Lösungen extrahiert.



Gleichung 1

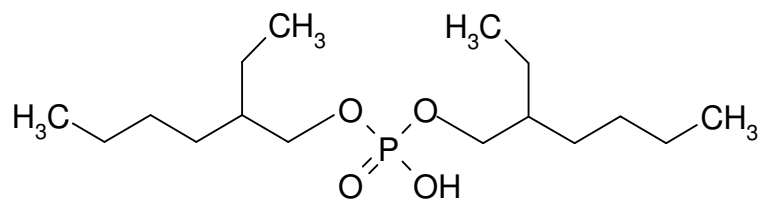


Abbildung 6: Chemische Struktur von DEHPA (Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure)

4.2 Cyanex 272

Das Extraktionsmittel Cyanex 272 gehört zur Gruppe der Phosphinsäuren. Metalle werden aus wässrigen Lösungen unter Bildung eines Chelatkomplexes extrahiert. Die chemische Struktur von Cyanex 272 ist in dargestellt

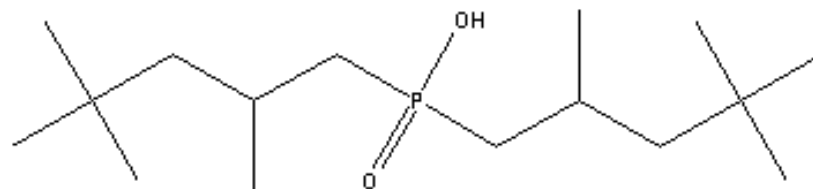


Abbildung 7: Chemische Struktur von Cyanex 272 ((bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinisäure)

4.3 LIX 84

LIX 84 gehört, wie Cyanex 272 zur Gruppe der Chelatbildner und weist eine ausgeprägte Selektivität für Kupfer auf. Die chemische Struktur von LIX 84 ist in dargestellt

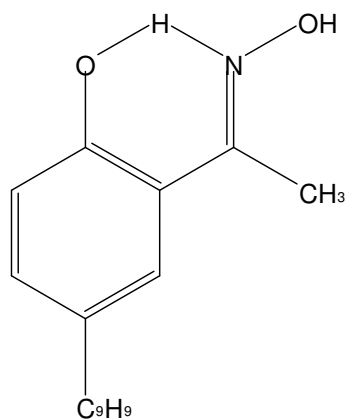


Abbildung 8: Chemische Struktur von LIX 84

5 Ergebnisse

Als Selektivitätsparameter wurde die Stoffstromdichte der Ionen in der Aufnehmerphase verwendet. Die Selektivität wurde nach Gleichung 2 berechnet und entspricht dem Quotienten der Stoffstromdichten zu dem Zeitpunkt an dem die Konzentration der Elemente Kupfer oder Kobalt den Wert 0 annimmt.

$$\text{Selektivität} = S = \frac{J_{Co,Cu}}{J_{Li}}$$

Gleichung 2

Der pH – Wert in der Abgeberphase wurde mit Hilfe des Puffersystems Natriumacetat/Essigsäure bei einem Wert von 5,5 konstant gehalten, da dies der pH Wert ist, der nach dem Fällungsprozess in der Lösung vorliegt.

5.1 Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium

Für die Abtrennung der divalenten Ionen Kupfer und Kobalt von Lithium wurde eine synthetische Lösung mit der Zusammensetzung aus Tabelle 2 hergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der synthetischen Lösung

| Ion | C _{Feed} [mg/L] | C _{Feed} [mol/m ³] |
|---------|--------------------------|---|
| Kobalt | 524,5 | 8,98 |
| Kupfer | 437,5 | 6,89 |
| Lithium | 461 | 66,43 |

5.1.1 Abtrennung mit DEHPA

In Tabelle 3 sind die Stoffstromdichten aller drei Elemente und die Selektivität von Kobalt und Kupfer gegenüber Lithium aufgelistet. Die Selektivität entspricht dem Quotienten der Stoffstromdichten zu dem Zeitpunkt an dem die Konzentration der Elemente Kupfer oder Kobalt den Wert 0 annimmt.

Tabelle 3 Stoffstromdichten für Co²⁺, Cu²⁺ und Li⁺ und Selektivitäten für Co²⁺, Cu²⁺ gegenüber Li⁺

| Ion | J [mol/s*m ²] | Selektivität |
|---------|---------------------------|--------------|
| Kobalt | 4,71E-06 | 5,95 |
| Kupfer | 6,31E-06 | 7,87 |
| Lithium | 7,91E-07 | |

5.1.2 Abtrennung mit Cyanex 272

Tabelle 4 zeigt die Stoffstromdichten für Kobalt und Kupfer. Die Selektivität gegenüber Lithium konnte nicht berechnet werden da in der Aufnehmerphase kein Lithium detektiert werden konnte.

Tabelle 4: Stoffstromdichten für Co^{2+} , Cu^{2+} bei Verwendung des Extraktionsmittels Cyanex 272

| Ion | J [mol/s*m ²] |
|---------|------------------------------|
| Kobalt | 2,51E-06 |
| Kupfer | 3,35E-06 |
| Lithium | - |

5.2 Auftrennung von Kupfer und Kobalt

Für die Auftrennung der Ionen Kupfer und Kobalt mit dem Extraktionsmittel LIX 84 wurde eine synthetische Lösung mit der Zusammensetzung in Tabelle 5 verwendet.

Tabelle 5: Zusammensetzung der synthetischen Lösung

| Ion | C _{Feed} [mg/L] | C _{Feed} [mol/m ³] |
|--------|-----------------------------|---|
| Kobalt | 1000 | 17,12 |
| Kupfer | 1000 | 15,73 |

Tabelle 6: Stoffstromdichten für Co^{2+} , Cu^{2+} bei Verwendung des Extraktionsmittels LIX 84; Selektivität von Cu^{2+} gegenüber Co^{2+}

| Ion | J [mol/s*m ²] | Selektivität |
|--------|------------------------------|--------------|
| Kobalt | 3,58E-07 | |
| Kupfer | 7,56E-06 | 21,17 |

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes konnte gezeigt werden, dass eine selektive Auftrennung wertvoller Metallionen, die in Lithiumionenbatterien vorkommen, mit der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen aus wässriger Lösung möglich ist. Für die Abtrennung von Kupfer und Kobalt von Lithium zeigt das Extraktionsmittel Cyanex 272 die selektivste Abtrennung. In diesem Fall verhält sich die Flüssigmembran sogar wie eine Barriere für das Lithiumion während Kobalt und Kupfer abgetrennt werden.

Die Auftrennung von Kobalt und Kupfer mit dem Extraktionsmittel konnte mit dem Extraktionsmittel LIX 84 erfolgreich bei guten Selektivitäten durchgeführt werden.