



Recycling von Metallionen aus Lithiumionenbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Hannes Noll, Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Inffeldgasse 25 C, 8010 Graz

Technische Universität Graz

Einleitung

- Lithiumionenbatterien dienen als Energiequellen in verschiedensten Arten von elektronischen Geräten
- Weltweite Produktion von Lithiumionenbatterien steigt an (250 Millionen Zellen 1998, 2044 Millionen Zellen 2007) ¹
- 200 – 500 T Batterieschrott/Jahr ;Metallanteil von von 5 – 15 Gew.% Co und 2 – 7 Gew.% Li ²
- 25 % des weltweit produzierten Cobalt wird zur Produktion von Lithiumionenbatterien verwendet ²

Einleitung

Zielsetzung

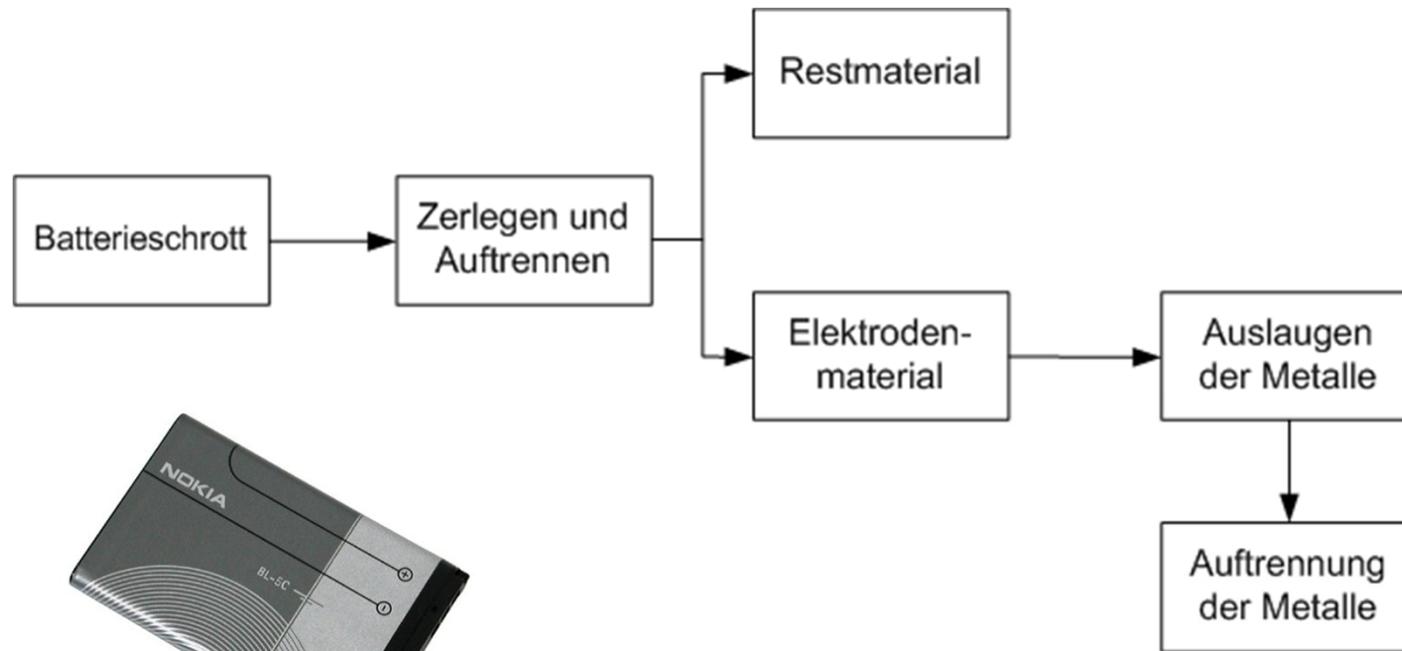
Experimentelles

Resultate

Resumee

Einleitung

Recycling Prozess für Lithiumionenbatterien:



Einleitung

Zielsetzung

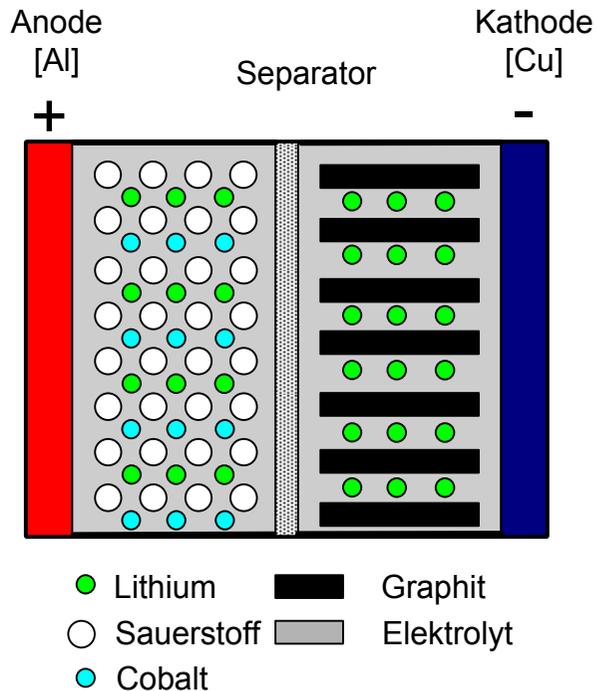
Experimentelles

Resultate

Resumee

Einleitung

■ Metalle im Elektrodenmaterial von LIB³:



Metall	Gewichtsprozent
Lithium	2,7
Kobalt	23,3
Kupfer	12,2
Eisen	1,9
Aluminium	13,1
Mangan	0,04
Nickel	1,4

Einleitung

Zielsetzung

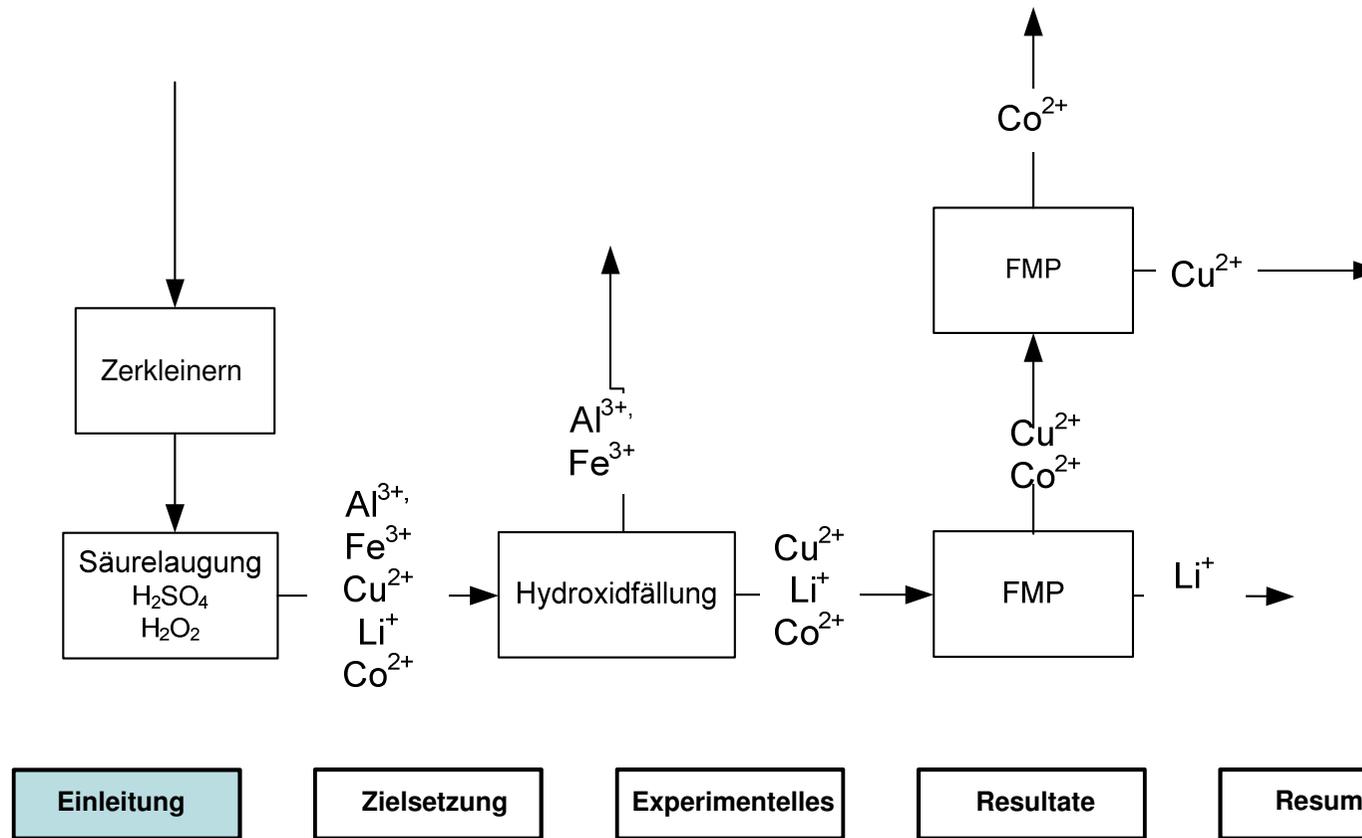
Experimentelles

Resultate

Resumee

Einleitung

Auftrennung der Metalle Kupfer Kobalt und Lithium mit Flüssigmembranpermeation



Einleitung

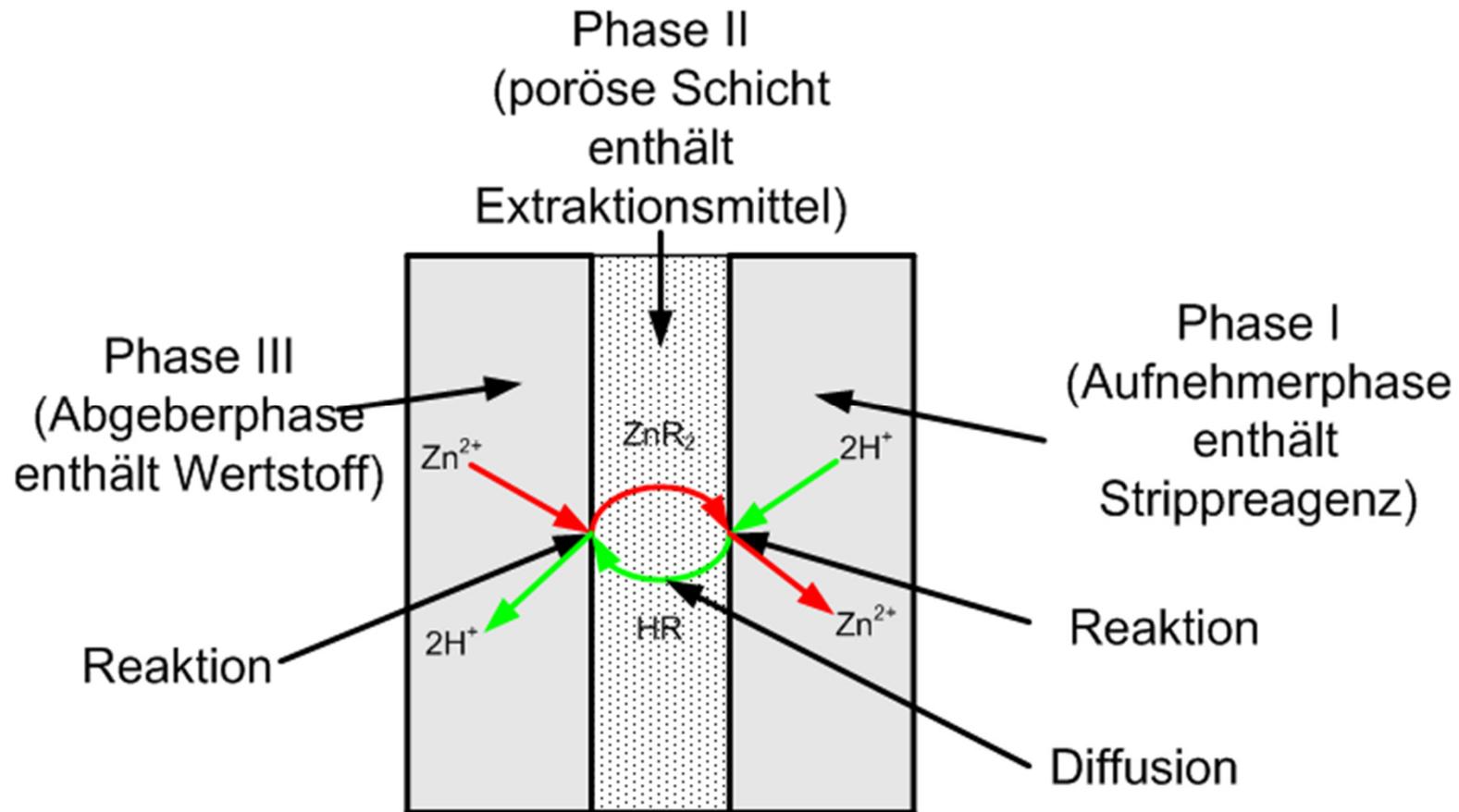
Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Grundlagen der Flüssigmembranpermeation



Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Charakteristika der Flüssigmembranpermeation

■ Vorteile:

- Selektive Trennoperation
- Geringer Verbrauch von Chemikalien
- Nicht gleichgewichtslimitierter Trennprozess
- Multiple Anwendungen
- Einfache Maßstabsvergrößerung
- Geringe Betriebs- und Investitionskosten

Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Zielsetzung

Auftrennung wertvoller Metalle mit Hilfe der Flüssigmembranpermeation

- Optimierung des Kupfertransportes
- Optimierung des Kobalttransportes
- Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium
- Auftrennung von Kupfer von Kobalt

Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Material

- Hydrophobe Polyethylen Filterplatten
 - Dicke: 2 mm
 - Porengrößenverteilung: 7-12 [μm]
 - Porosität: 0.36
- Extraktionsmittel:
 - DEHPA
 - Cyanex 272
 - LIX 84
 - Organisches Lösungsmittel SST

Einleitung

Zielsetzung

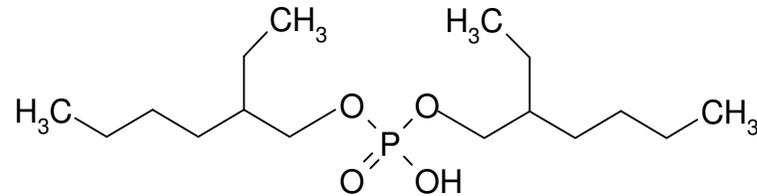
Experimentelles

Resultate

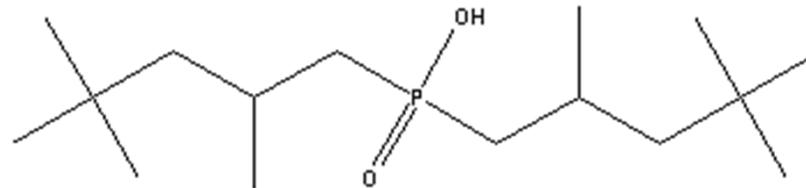
Summary

Extraktionsmittel

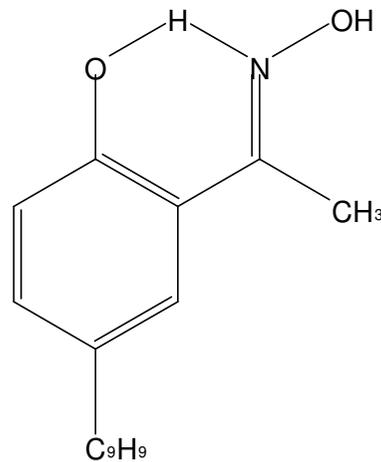
DEHPA



Cyanex 272



LIX 84



Einleitung

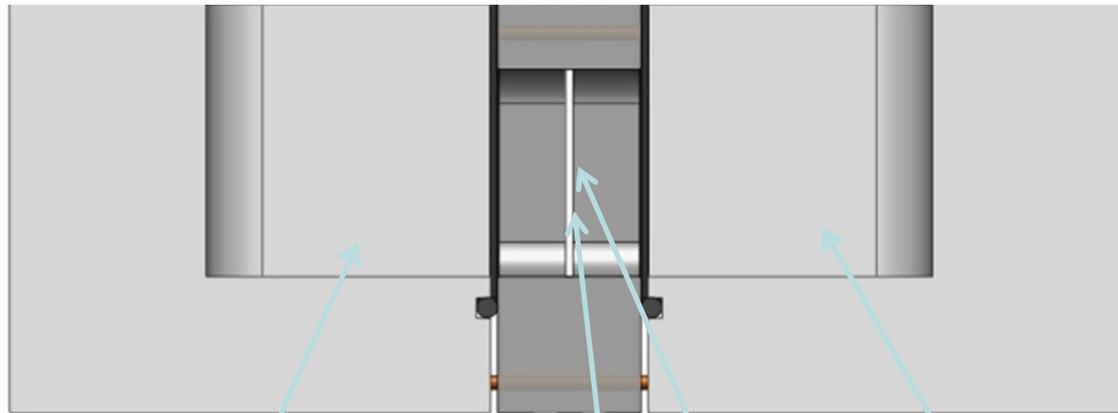
Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Summary

Versuchsaufbau



- Stoffautasuchfläche:
11 [cm²]
- $V_{\text{wässrig}}$: 70 [ml]

Abgeberphase

Membranphase

Stützschrift

Aufnehmerphase

Einleitung

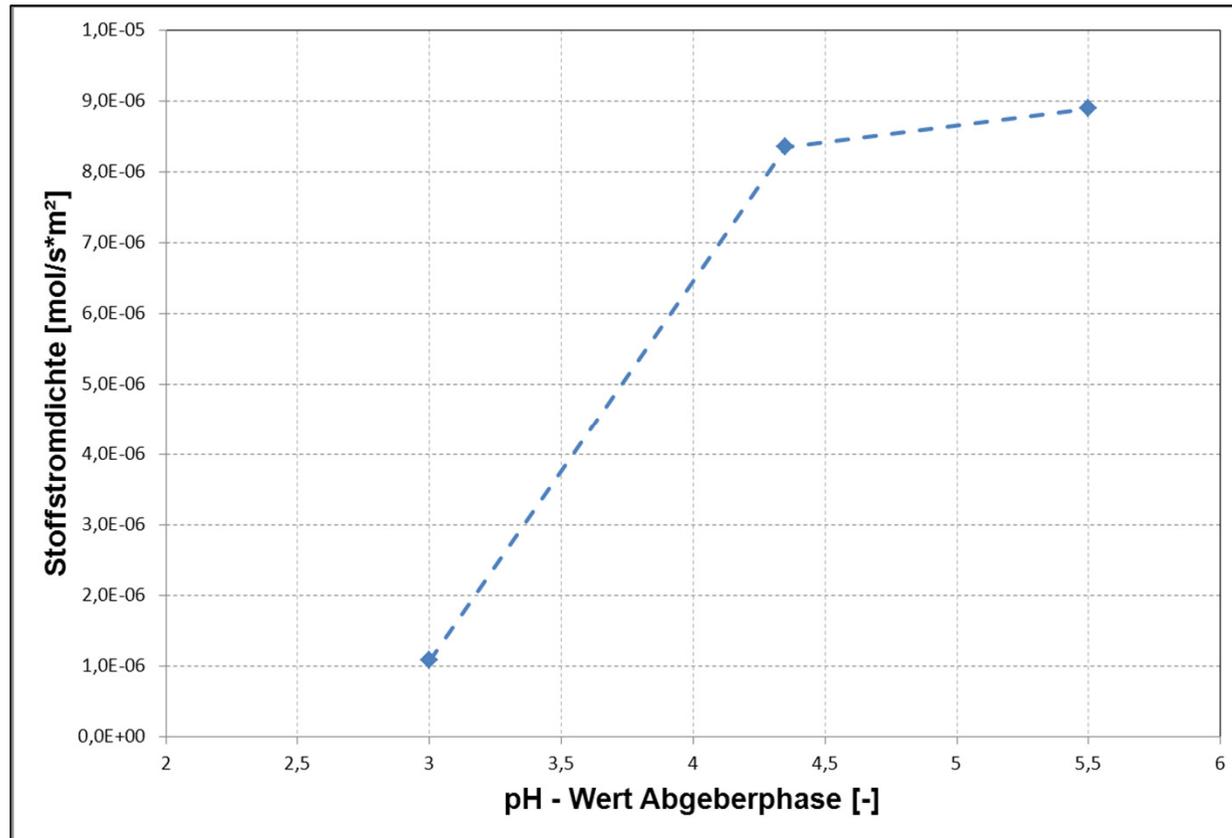
Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Summary

Kobalt Transport pH - Wert

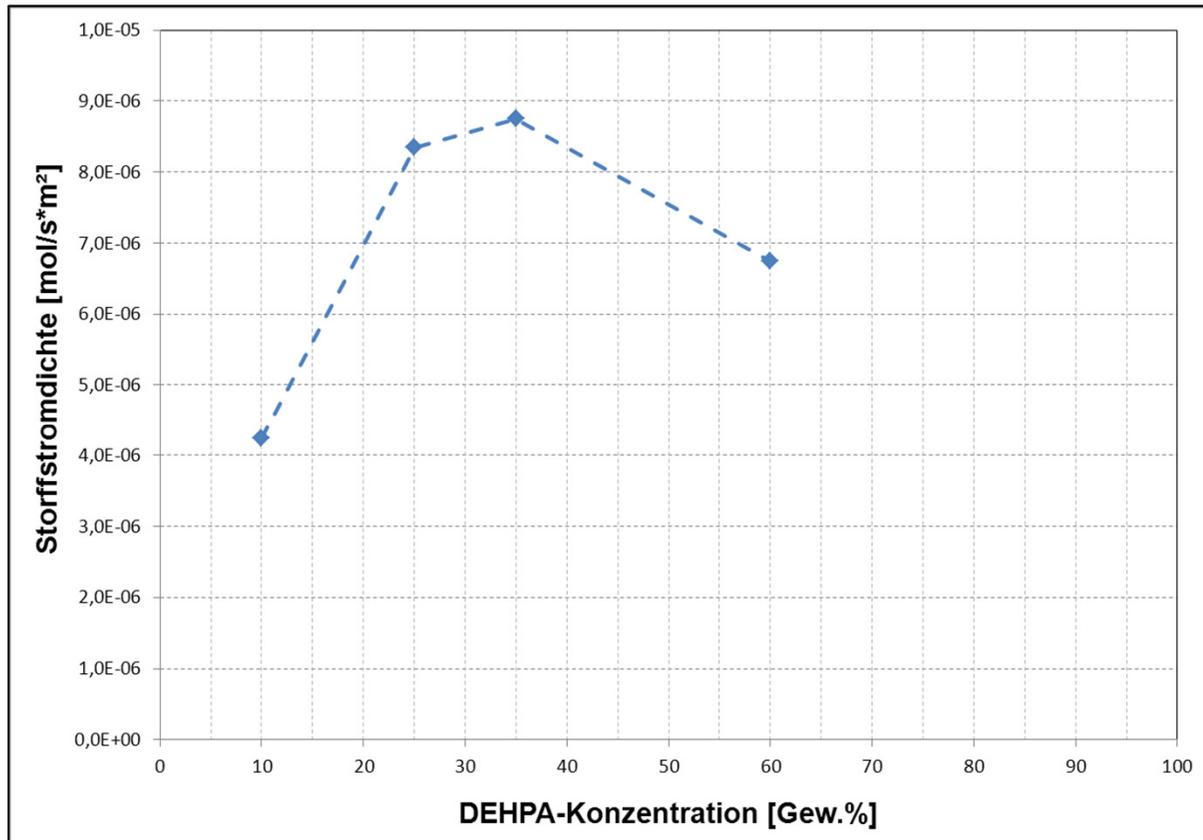


Betriebsparameter

- Abgeberphase:
1000 mg/L Co^{2+}
- Membrane Phase
25 % DEHPA in SST
- Aufnehmerphase:
1 M Schwefelsäure

[Einleitung](#)[Zielsetzung](#)[Experimentelles](#)[Resultate](#)[Resumee](#)

Kobalt Transport – DEHPA Konzentration

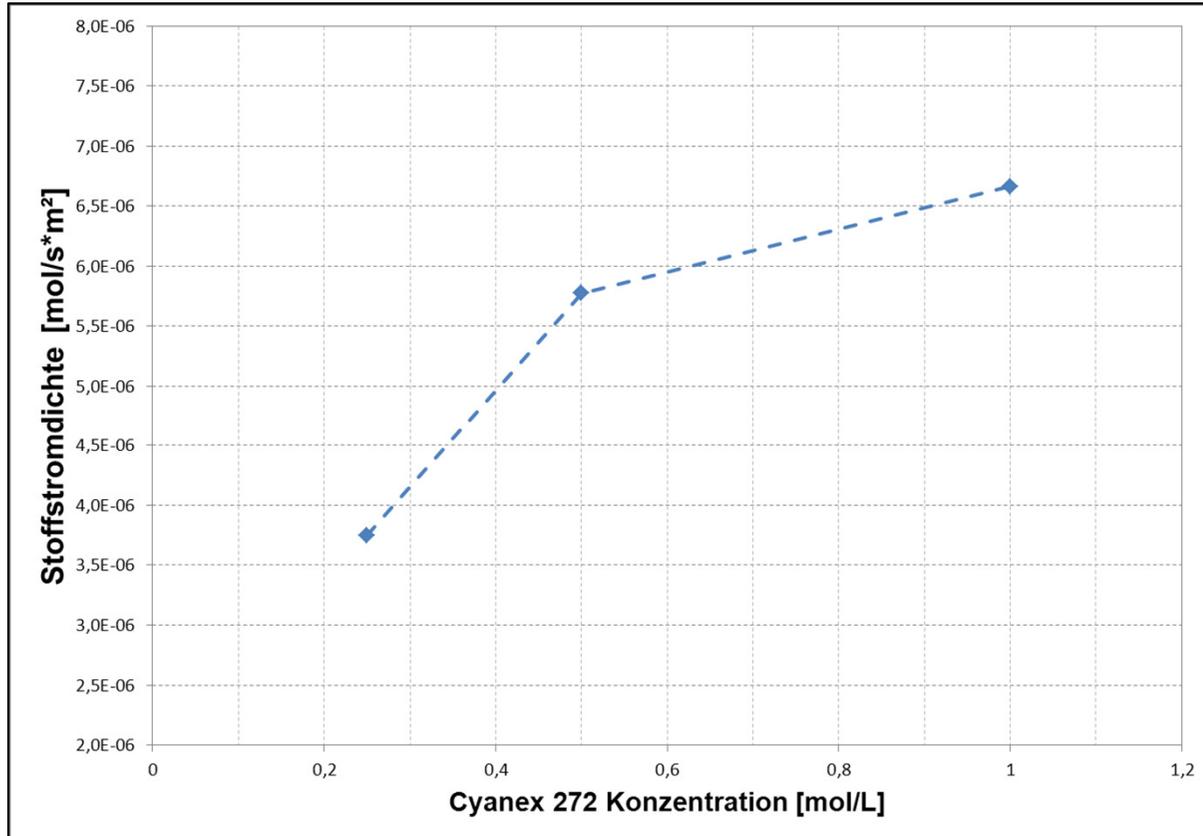


Betriebsparameter

- Abgeberphase:
1000 mg/L Co²⁺|pH5,5
- Membrane Phase:
DEHPA in SST
- Aufnehmerphase:
1 M Schwefelsäure

[Einleitung](#)[Zielsetzung](#)[Experimentelles](#)[Resultate](#)[Resumee](#)

Kobalt Transport – Cyanex Concentration

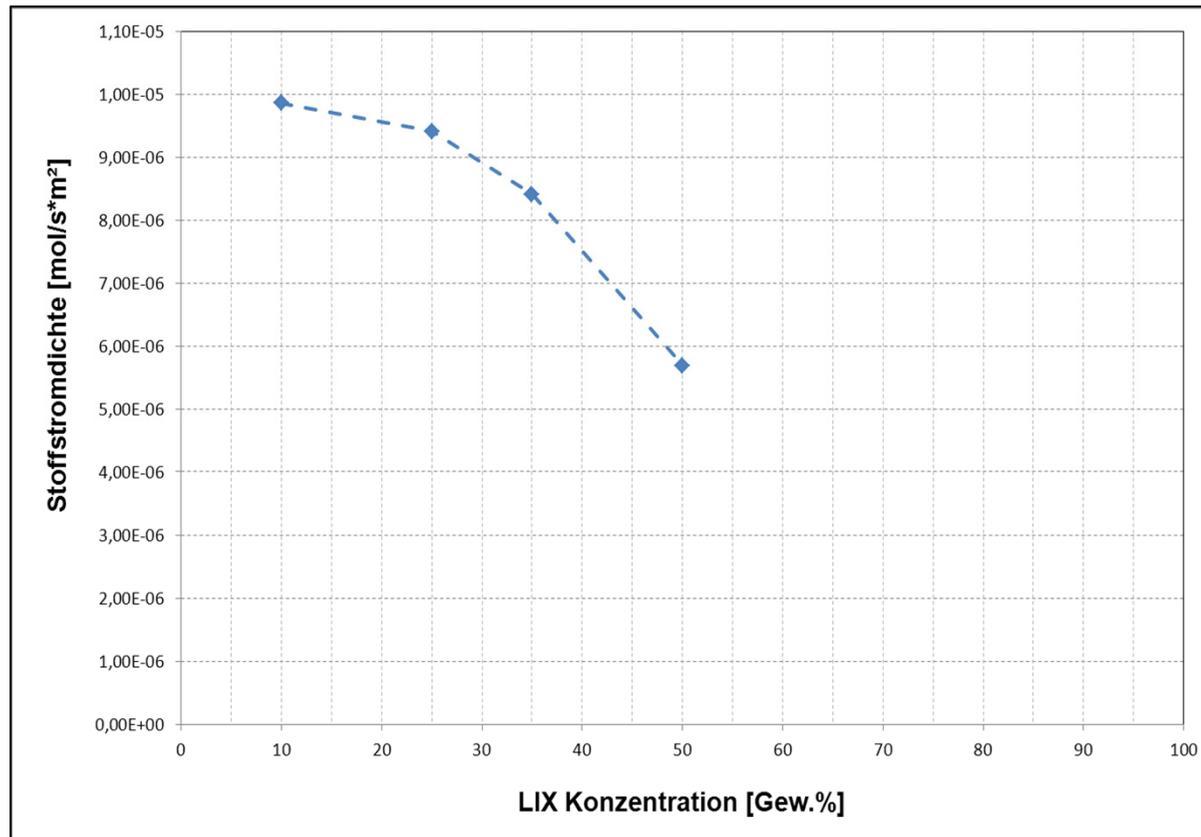


Betriebsparameter

- Abgeberphase:
1000 mg/L Co²⁺|pH5,5
- Membranphase:
Cyanex 272 in SST
- Aufnehmerphase:
1 M Schwefelsäure

[Einleitung](#)[Zielsetzung](#)[Experimentelles](#)[Resultate](#)[Summary](#)

Kupfertransport – LIX 84 Konzentration



Betriebsparameter

- Abgeberphase:
1000 mg/L Cu^{2+}
- Membranphase:
LIX 84 in SST
- Aufnehmerphase:
1 M Schwefelsäure

Einleitung

Zielsetzung

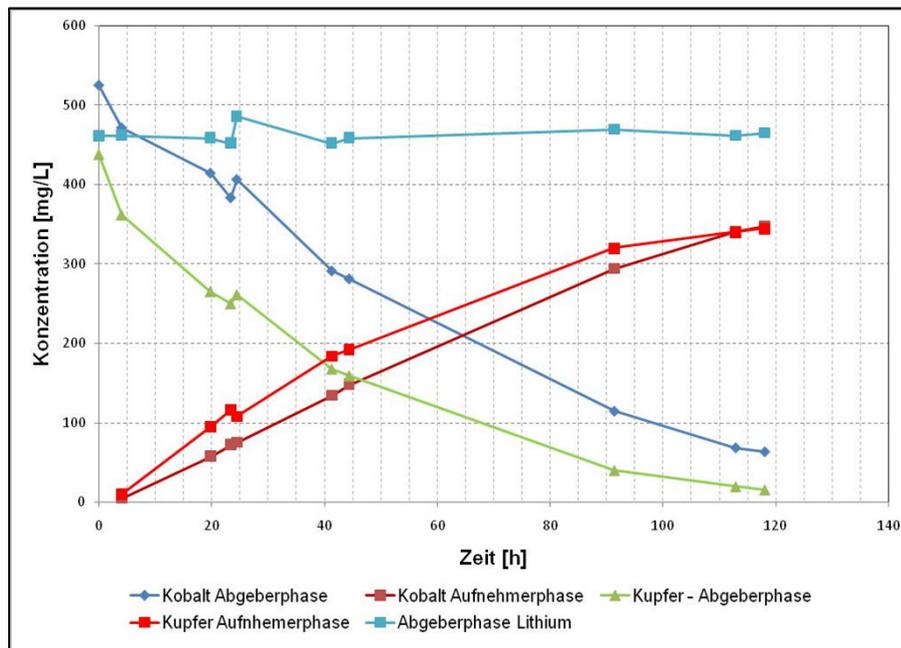
Experimentelles

Resultate

Resumee

Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium

- Synthetische Lösungen mit Co^{2+} , Cu^{2+} and Li^+
- Stoffstromdichten der Ionen dienen als Selektivitätskriterium
- Cyanex 272 0,5 [M] pH 5,5: Zusammensetzung: 500 mg/L Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+



Ion	J [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	2,51*10⁻⁶	-
Kupfer	3,34*10⁻⁶	-
Lithium	-	

Einleitung

Zielsetzung

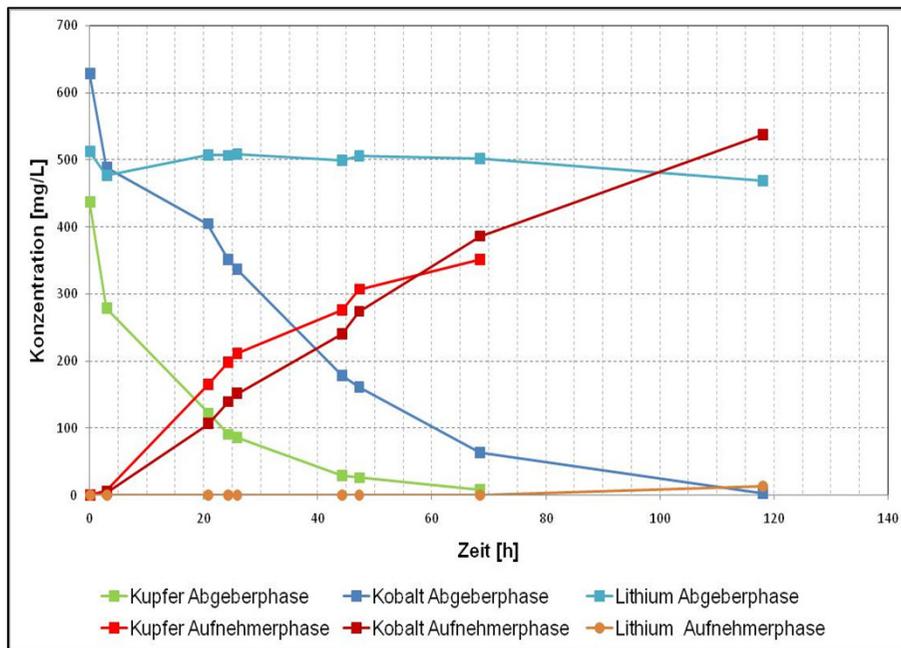
Experimentelles

Resultate

Resumee

Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium

- Synthetische Lösungen mit Co^{2+} , Cu^{2+} and Li^+
- Stoffstromdichten der Ionen dienen als Selektivitätskriterium
- DEHPA 25 [Gew. %] pH 5,5; Zusammensetzung: 500 mg/L Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+



Ion	J [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	$4,71 \cdot 10^{-6}$	5,95
Kupfer	$6,73 \cdot 10^{-6}$	7,87
Lithium	$7,91 \cdot 10^{-7}$	

Einleitung

Zielsetzung

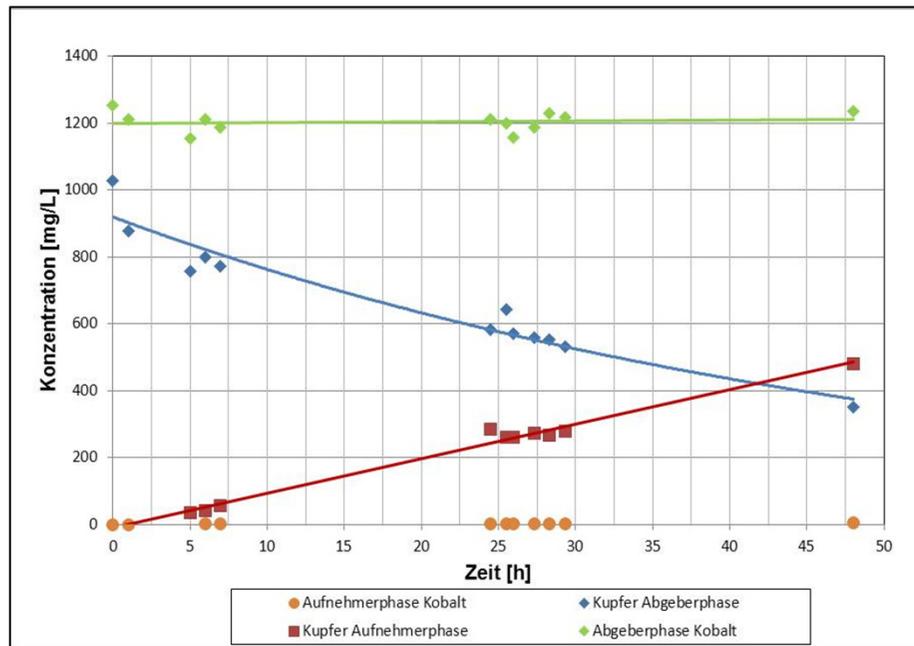
Experimentelles

Resultate

Resumee

Auftrennung von Kupfer und Kobalt

- Synthetische Lösung mit 500 [mg/L] Co^{2+} , Cu^{2+}
- Stoffstromdichten der Ionen dienen als Selektivitätskriterium
- LIX 84 10 [Gew. %] pH 5,5; Zusammensetzung: 1000 mg/L Co^{2+} , Cu^{2+}



Ion	J [mol/s*m ²]	Selektivität
Kupfer	$4,40 \cdot 10^{-6}$	1665
Kobalt	$2,64 \cdot 10^{-9}$	

Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Zusammenfassung

- Abtrennung von Kupfer und Kobalt von Lithium ist mit DEHPA und Cyanex 272 möglich.
- Selektive Abtrennung von Kupfer von Kobalt mit LIX 84 umgesetzt.
- Recycling von Lithiumionenbatterien ist möglich.

Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee

Referenzen

- [1] Takao, D., 2007. An update of the portable battery market and the rechargeable battery collection in Japan. In: Scrosati, B., Krebs, A., Beck, M., Bartels, J. (Eds.), Proceedings of 12th International Congress for Battery Recycling ICBR, Budapest, Hungary, June 20–22, 2007, pp. 27–34
- [2] Xu, J.; Thomas, H.; Francis, R. W.; Lum, K. R.; Wang, J. & Liang, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries *Journal of Power Sources*, **2008**, 177, 512 - 527
- [3] 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

Einleitung

Zielsetzung

Experimentelles

Resultate

Resumee



Recycling von Metallionen aus Lithiumionenbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Hannes Noll, Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Inffeldgasse 25 C, 8010 Graz

Technische Universität Graz