



(10) **DE 10 2016 208 407 A1** 2017.11.23

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 208 407.0**

(22) Anmeldetag: **17.05.2016**

(43) Offenlegungstag: **23.11.2017**

(51) Int Cl.: **C01D 15/08** (2006.01)  
**H01M 10/54** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Technische Universität Bergakademie Freiberg,  
09599 Freiberg, DE**

(74) Vertreter:  
**Kailuweit & Uhlemann Patentanwälte  
Partnerschaft mbB, 01187 Dresden, DE**

(72) Erfinder:  
**Bertau, Martin, Prof. Dr., 09599 Freiberg, DE;  
Martin, Gunther, 09599 Freiberg, DE; Pätzold,  
Carsten, Dr., 02994 Bernsdorf, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

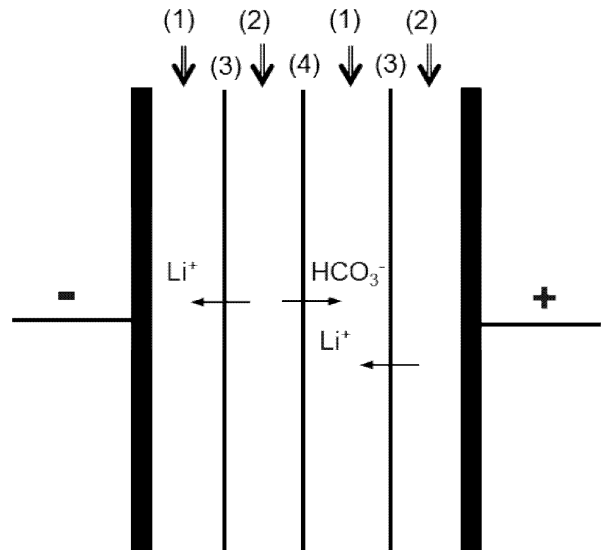
|           |                         |           |
|-----------|-------------------------|-----------|
| <b>US</b> | <b>2007 / 0 196 725</b> | <b>A1</b> |
| <b>US</b> | <b>2009 / 0 286 137</b> | <b>A1</b> |
| <b>US</b> | <b>5 888 463</b>        | <b>A</b>  |

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterierückständen mittels CO<sub>2</sub>-Behandlung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterie- und/oder Akkumulatorrückständen, mit den Schritten  
a) Feinkörnige Zerkleinerung von lithiumhaltigen Elektrolytmaterial  
b) Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in wässriger Suspension unter Druck mit CO<sub>2</sub> und Umsetzung des im Elektrolytmaterial enthaltenen reinen und/oder chemisch gebundenen Lithiums zu Lithiumhydrogencarbonat  
c) Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung und Ausfällung des Lithiumcarbonats wobei der Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in einer wässrigen Suspension mit einem Masseverhältnis Feststoff/Wasser von 1: 1 bis 1:100 und bei einem Druck von 20 bis 50 bar erfolgt.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterie- bzw. Akkumulatorenrückständen, insbesondere aus feinkörnigen Elektrolytmaterialien.

## Stand der Technik

**[0002]** Lithiumcarbonat ist das wichtigste Lithiumderivat zur Herstellung von Folgeprodukten und wird hauptsächlich aus Salaren oder lithiumhaltigen Erzen wie Spodumen  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , Lepidolith  $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3[(\text{F},\text{OH})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ , Zinnwaldit  $(\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$ , Petalit  $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  oder Amblygonit  $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}[(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4]$  gewonnen. Die weltweiten primären Vorkommen sind dabei so groß, dass sekundären Lithiumquellen bislang kein signifikanter Einfluss auf die Gesamtrohstoffversorgung zuzuschreiben ist.

**[0003]** Derzeit wird kein großtechnisches Li-Recycling durchgeführt, sodass Szenarien davon ausgehen, dass im Jahr 2050 lediglich 25 % der Lithiumnachfrage durch Sekundärlithium abgedeckt werden können [G. Angerer, F. Marscheider-Weidemann, M. Wendl, M. Wietschel, "Lithium für Zukunftstechnologien", zu finden unter [http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn\\_nbn\\_de\\_0011-n-1233149.pdf](http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-1233149.pdf), 2009]. Das größte Potential ist im Recycling von Li-Ionen-Akkumulatoren zu finden. Derzeit eingesetzte Prozesse, wie der pyrolytische VAL'EAS Prozess (Umicore, Brüssel, Belgien) oder die Tieftemperaturzerlegung (TOXCO Inc., Anaheim, USA), zielen jedoch hauptsächlich auf die Rückgewinnung der wertvolleren Metalle Kobalt und Nickel ab [T. C. Wanger, Conservation Letters 2011, 4, 202–206; F. Treffer in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien (Hrsg.: R. Korthauer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013].

**[0004]** Als Einsatzstoff für das Lithium-Recycling eignet sich insbesondere die lithiumreiche Fraktion der Elektrodenbeschichtung in lithiumhaltigen Batterien oder Akkumulatoren. Diese lithiumreiche Fraktion wird im Recyclingprozess von Batterien oder Akkumulatoren mit lithiumhaltigen Elektrodenmaterialien erhalten. Unter dem Begriff lithiumhaltigen Elektrodenmaterialien versteht man sämtliche, in Akkumulatoren eingesetzte Lithiumverbindungen oder reines Lithium. Bevorzugt sind die lithiumhaltigen Verbindungen ausgewählt aus Lithium-Kobaltoxid, Lithium-Titanat, Lithiumoxid, Lithiumsulfid, Lithium-Mangandioxid, Lithium-Eisenphosphat, Kohlenstoff-Lithiumsulfid.

**[0005]** Die lithiumhaltigen Elektrodenmaterialien können aus jeglichen lithiumhaltigen Batterien bzw.

Akkumulatoren stammen, wie sie beispielsweise in Mobilgeräten und Fahrzeugen eingesetzt werden.

**[0006]** Die lithiumhaltige, nichtmagnetische Fraktion der Schicht- und Elektrolytmaterialien wird u.a. als Schwarzmasse (engl. black mass), Kathodenbeschichtung oder Staubprodukt bezeichnet und enthält meist noch Kobalt und Kohlenstoff, sowie weitere Nebenkomponenten. Es spielt keine Rolle, ob die Aufarbeitung nasschemisch, thermisch oder mechanisch erfolgt. Die lithiumreiche Fraktion wird zumeist mittels Magnetscheidung und/oder Wirbelstromsortierung von den magnetischen Gehäusewerkstoffen und den nichtmagnetischen Gehäuse-, Elektrodenwerkstoffen, sowie den Separatoren getrennt.

**[0007]** Bekannte Prozesse zur Laugung der lithiumhaltigen Fraktion [A. Chagnes, J. Światowska, Lithium process chemistry. Resources, extraction, batteries, and recycling, Elsevier, Amsterdam, 2015, 242–267] der Batterierückstände nutzen anorganische Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), Wasserstoffperoxid oder organischen Säuren. Dabei werden aber jeweils Lithium und Kobalt in die flüssige Phase überführt. Zur Aufarbeitung der Aufschlusslösung wird zumeist Kobalt abgetrennt, die Lösung neutralisiert und anschließend Lithium als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ausgefällt. Nachteilig werden dabei große Mengen Aufschluss-, Neutralisations- und Fällungsmedium benötigt. Zudem weisen diese Aufschlussvarianten keinerlei Selektivität bezüglich Lithium auf.

**[0008]** Kobalt kann beispielsweise durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure, DEHPA; PC-88A, Cyanex 272) entfernt werden. Das Lithiumcarbonat kann anschließend mittels Sodazugabe gefällt werden.

CO<sub>2</sub>-Einsatz zur Reinigung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**[0009]** Der Einsatz von CO<sub>2</sub> zur Reinigung von technischem Lithiumcarbonat über die Zwischenstufe des Lithiumhydrogencarbonat ist in den Patentschriften DE 19809420A1 und US 6048507 offenbart. So wird beispielsweise in DE 19809420A1 ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Überführung von technischem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in LiHCO<sub>3</sub> beschrieben. Nach Durchlaufen eines Ionenaustauschprozesses erhält man durch anschließende Fällung hochreines Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**[0010]** Die deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 221 759.0 offenbart die Gewinnung von Lithiumcarbonat mittels CO<sub>2</sub>-Aufschluss von getemperten, lithiumhaltigen Mineralien wie Erzen wie Spodumen  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , Lepidolith  $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3[(\text{F},\text{OH})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ , Zinnwaldit  $(\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$ , Petalit  $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  oder Amblygonit  $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}[(\text{F},\text{OH})\text{IPO}_4]$ . Die Mineralien werden dazu zunächst bei hohen Temperaturen von 950 bis 1200°C getempert, wo-

durch die lithiumhaltige Mineralphase zu  $\beta$ -Spodumen konvertiert. Das getemperte, lithiumhaltige Material wird dann als wässrige Suspension unter Druck mit  $\text{CO}_2$  zu Lithiumhydrogencarbonat umgewandelt. Nach Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung wird Lithiumcarbonat in hoher Reinheit daraus ausgefällt.

**[0011]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein für Lithium hochselektives, ökonomisch effizientes Verfahren mit hohen Aufschlussraten zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterie- und Akkumulatorrückständen bereitzustellen.

**[0012]** Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterie- und/oder Akkumulatorrückständen, mit den Schritten

- a) Feinkörnige Zerkleinerung von lithiumhaltigen Elektrolytmaterial
- b) Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in wässriger Suspension unter Druck mit  $\text{CO}_2$  und Umsetzung des im Elektrolytmaterial enthaltenen reinen und/oder chemisch gebundenen Lithiums zu Lithiumhydrogencarbonat
- c) Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung und Ausfällung des Lithiumcarbonats

wobei der Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in einer wässrigen Suspension mit einem Masseverhältnis Feststoff/Wasser von 1:1 bis 1:100 und bei einem Druck von 20 bis 50 bar erfolgt.

**[0013]** Lithiumhaltiges Elektrolytmaterial bezeichnet die lithiumreiche Fraktion der Elektrodenbeschichtung in lithiumhaltigen Akkumulatoren und/oder Batterien. Diese lithiumhaltige, nichtmagnetische Fraktion der Schicht- und Elektrolytmaterialien bezeichnet man auch als Schwarzmasse (engl. black mass), Kathodenbeschichtung oder Staubprodukt. Das lithiumhaltige Elektrolytmaterial enthält reines Lithium und/oder chemisch gebundenes Lithium in Form von lithiumhaltigen Verbindungen. In einer weiteren bevorzugten Ausführung enthält das lithiumhaltige Elektrolytmaterial zusätzlich Kobalt und/oder Kohlenstoff, sowie weitere NebenkompONENTEN.

**[0014]** Die Gewinnung lithiumhaltiger Elektrolytmaterialien erfolgt durch Aufbereitung lithiumhaltiger Batterien oder Akkumulatoren nach verschiedenen, aus dem Stand der Technik bekannten Methoden [H.-G. Jäckel, L. Wuschke, U. A. Peuker, Chemie Ingenieur Technik 2014, 86, 806–813; M. Fuhrland, M. Bertau, Abschlussbericht Hybride Lithiumgewinnung, TU Bergakademie Freiberg, 2013].

**[0015]** Besonders für Li-Gerätebatterien wie Handy- oder Laptopakkus wird das sogenannte ACCUREC Verfahren angewendet, bei dem die gesammelten

Alt-Batterien und Akkumulatoren zunächst einer Pyrolyse unterzogen werden. Nach einer Zerkleinerung der Rückstände erfolgt die Trennung der magnetischen Metalle wie Eisen und Nickel durch Magnetabscheidung. Über Siebklassierung und Wirbelstromsortierung wird die lithiumhaltige Fraktion abgetrennt.

**[0016]** Li-Transaktionsbatterien, wie sie für automobiler Anwendungen zum Einsatz kommen, werden alternativ über das LITHOREC Verfahren aufbereitet, das ohne Pyrolyseschritt verläuft. Nach Restentladung der Alt-Batterien erfolgt zunächst die Zerlegung in Einzelzellen und die Trennung von Kathoden- und Anodenmaterialien. Die lithiumhaltige Kathodenbeschichtung wird durch hydrometallurgische Aufbereitung abgetrennt und man erhält Li, Co, Ni und Mn-haltiges Aktivmaterial.

**[0017]** In einem bevorzugten Verfahren erfolgt nach der Vorzerlegung der Alt-Batterien zunächst eine Kapazitätsmessung zur Ermittlung der Restladung und Beurteilung des Gefährdungspotentials. Nach Entladung und Aufschlusszerkleinerung werden die Rückstände durch Magnetscheidung, Wirbelstromsortierung und Dichtesortierung in Gehäuse-, und Elektrodenwerkstoffe sowie Schicht- und Elektrolytmaterialien aufgetrennt.

**[0018]** Vorteilhaft erfolgt in diesem bevorzugten Verfahren eine automatisierte Vorsortierung von Li-Einzelzellen nach den Restenergieinhalten (state of charge, SoC) bzw. in Gefährdungsklassen (Gk). Im kontinuierlichen Betrieb einer Recyclinganlage muss garantiert werden, dass nur vollständig entladene Li-Akkus in die Aufschlusszerkleinerung im Granulator gelangen. Mittels einer Online-Detektion werden die Restladungszustände bestimmt und die Li-Einzelzellen nach Restenergieinhalten unterteilt. Außerdem werden sowohl defekte Akkus ohne Restladung (für eine sofortige Zerkleinerung) als auch völlig intakte Akkus (ggf. für Wiederverwendungsszenarien) vorselektiert. Dadurch lässt sich z. B. der Entlade-Aufwand im praktischen Betrieb maßgeblich verringern.

**[0019]** Zur Gewinnung der Elektrolytmaterialien für den Aufschluss in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die lithiumhaltigen Batterie- oder Akkumulatorrückstände durch eine Online-Detektion nach Restenergieinhalten unterteilt in

- a) < 10% der Ursprungsladung, (Gefährdungsklasse 1, unkritisch) – Diese können ohne weitere Behandlung in die Aufschlusszerkleinerung überführt werden,
- b) 10 bis 70% der Ursprungsladung (Gefährdungsklasse 2, problematisch) – Diese werden auf < 10% der Ursprungsladung entladen und können

dann der Aufschlusszerkleinerung zugeführt werden.

c) > 70 % der Ursprungsladung (Gefährdungsklasse 3, kritisch) – Diese werden direkt einer Wiederverwendung zugeführt.

**[0020]** Die < 10% der Ursprungsladung enthaltenden Batterie- und oder Akkumulatorrückstände oder auf < 10% der Ursprungsladung entladenen Batterie- und oder Akkumulatorrückstände werden nach der Aufschulsszerkleinerung einer Magnetscheidung, Wirbelstromsortierung und Dichtesortierung unterzogen. Dabei werden die lithiumhaltigen Elektrolytmaterialien abgetrennt und können dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt werden.

**[0021]** Bevorzugt werden Elektrolytmaterialien aus Batterie- und oder Akkumulatorrückständen verwendet, die < 10% der Ursprungsladung enthalten oder auf < 10% der Ursprungsladung entladen wurden.

**[0022]** Vorteilhaft wird damit im weiteren Verfahren die Wärmeentwicklung durch Restenergieinhalte und die damit einhergehende Entwicklung brennbarer bzw. schadstoffhaltiger Gasemissionen vermindert.

**[0023]** Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten lithiumhaltigen Elektrolytmaterialien enthalten reines Lithium und/oder chemisch gebundenes Lithium in Form von lithiumhaltigen Verbindungen. Bevorzugt sind die lithiumhaltigen Verbindungen ausgewählt aus sämtlichen, in Akkumulatoren oder Batterien eingesetzten Lithiumverbindungen, besonders bevorzugt ausgewählt aus Lithium-Kobaltoxid, Lithium-Titanat, Lithiumoxid, Lithiumsulfid, Lithium-Mangandioxid, Lithium-Eisenphosphat und/oder Kohlenstoff-Lithiumsulfid.

**[0024]** Erfindungsgemäß werden die Elektrolytmaterialien vor dem Aufschluss feinkörnig zerkleinert auf Korngrößen < 10.000 µm, bevorzugt < 500 µm, besonders bevorzugt < 50 µm. Bevorzugt werden Brecher-(Primär-Kreiselbrecher, Backenbrecher, Horizontal-Prallbrecher, etc.) und Mahlwerke (Schlag- und Prallmühlen) zur Zerkleinerung der Mineralien eingesetzt.

**[0025]** Erfindungsgemäß erfolgt im nächsten Schritt der Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in wässriger Suspension unter Druck mit CO<sub>2</sub> und Umsetzung des im Elektrolytmaterial enthaltenen reinen und/oder chemisch gebundenen Lithiums zu Lithiumhydrogencarbonat

**[0026]** Das feinkörnige Elektrolytmaterial wird erfindungsgemäß in wässriger Suspension vorgelegt, um unter Druck mit CO<sub>2</sub> aufgeschlossen zu werden. Das im Elektrolytmaterial enthaltene reine und/oder chemisch gebundene Lithium aus Lithiumverbindungen

oder lithiumhaltigen Verbindungen wird dabei zu Lithiumhydrogencarbonat umgesetzt.

**[0027]** Vorteilhaft erfolgt der Aufschluss hochselektiv. Es wird selektiv nur das in den lithiumhaltigen Elektrolytmaterialien enthaltene reine und/oder chemisch gebundene Lithium aufgeschlossen.

**[0028]** Das Massenverhältnis von Feststoff zu Wasser in der wässrigen Suspension beträgt 1:1 bis 1:100, bevorzugt 1:2 bis 1:30.

**[0029]** Die Suspension wird in einen Druckbehälter mit Rührer gefüllt. Der Druckbehälter und der Rührer bestehen aus großtechnisch verfügbaren Werkstoffen, bevorzugt hochwertigen Edelstählen.

**[0030]** Unter Rühren wird die Suspension bei Raumtemperatur mit CO<sub>2</sub> versetzt, mit einem CO<sub>2</sub>-Druck von 50 bis 250 bar und anschließend erhitzt. Im Druckbehälter steigt mit zunehmender Temperatur der Druck, wobei gasförmiges CO<sub>2</sub> bei Temperaturen > 30,98 °C und einem Druck > 73,75 bar in den überkritischen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß beträgt der Druck im Autoklaven 50 bis 250 bar, bevorzugt 100 bis 150 bar. Dabei erfolgt die Umsetzung des in den lithiumhaltigen Elektrolytmaterialien enthaltenen und/ oder chemisch gebundenen Lithiums zu Lithiumcarbonat, welches in der flüssigen Phase gelöst wird.

**[0031]** Die Aufschlusstemperatur im Druckbehälter wird über eine Wärmezufuhr geregelt. Bevorzugt erfolgt der Aufschluss bei einer Aufschlusstemperatur innerhalb des Druckbehälters von 20 bis 400 °C, besonders bevorzugt 200 bis 300 °C.

**[0032]** Die CO<sub>2</sub>-Umsetzung ist in der Regel in weniger als 24 h abgeschlossen, bevorzugt in weniger als 4 h. Nach Beendigung der Reaktion wird zunächst die Wärmezufuhr abgestellt und die Innentemperatur auf 10 bis 40°C, bevorzugt 20 bis 30 °C eingestellt. Bei diesen Temperaturen liegt das Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat, LiHCO<sub>3</sub>, in wässriger Lösung vor. Nicht umgesetztes CO<sub>2</sub> wird im Anschluss abgelassen und kann vorteilhaft einer erneuten Carbonatisierung zugeführt werden. Vorteilhaft ist damit auch der Einsatz des Verfahrens im Batch-Betrieb möglich.

**[0033]** Im Anschluss an den CO<sub>2</sub>-Aufschluss erfolgt eine Fest-Flüssig-Trennung zur Abtrennung des Laugungsrückstands mittels Filtration, Sedimentation im Dekanter oder Zentrifugation.

**[0034]** Bevorzugt erfolgt die Abtrennung des Laugungsrückstands über eine Filtration. Prinzipiell kann dabei jegliche Art eines Filters eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Bandfilter verwendet, der vorzugsweise ein Filterband mit einer Porenweite zwischen

1...100 µm aufweist. Voraussetzung für den nachfolgenden Elektrodialyseprozess ist immer ein klares Filtrat.

**[0035]** Mit diesem Verfahren werden vorteilhaft hohe Li-Aufschlussraten erzielt. Die Li-Aufschlussrate beträgt, u.a. abhängig von Druck, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Korngröße bzw. Massenverhältnis von Feststoff zu Wasser 70 bis 100 % bevorzugt über 90 %. Ein weiterer Vorteil ist, dass die CO<sub>2</sub>-Behandlung äußerst selektiv ist. In den Batterierückständen enthaltenes Kobalt wird zu weniger als 1 % aufgeschlossen. Die Kobalt-Rückstände können somit einer separaten Aufarbeitung zugeführt werden.

**[0036]** Der Li-Gehalt der nach der Filtration erhaltenen lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung liegt im Bereich von 100 bis 3.000 mg/L, in der Regel bei 500 bis 900 mg/L.

**[0037]** Erfindungsgemäß folgt deshalb nach der Abtrennung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung vom festen Laugungsrückstand eine Konzentrierung dieser Lösung.

**[0038]** Bevorzugt erfolgt die Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung mittels Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen.

**[0039]** Bevorzugt erfolgt die Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung in einer Mehrkammerelektrodialysezelle.

**[0040]** Die Elektrodialyse ist eine dem Fachmann bekannte Methode zur Entfernung ionischer Komponenten aus wässrigen Lösungen über deren Transport durch Ionenaustauschermembranen. Diese Ionenaustauschermembranen befinden sich in einer Elektrodialysezelle, auch Membranstack genannt. Der Transport der Ionen erfolgt unter der Triebkraft eines elektrischen Feldes.

**[0041]** Die Li-Gehalte nach Beendigung der Elektrodialyse liegen im Diluatkreislauf bei < 100 mg<sub>Li</sub>/L, bevorzugt < 20 mg<sub>Li</sub>/L und im Konzentratkreislauf bei > 4,0 g<sub>Li</sub>/L, bevorzugt > 6,0 g<sub>Li</sub>/L.

**[0042]** Der Li-Gehalt nach Beendigung der Elektrodialyse liegt dabei aber stets unter der Sättigungsgrenze von Lithiumhydrogencarbonat (z.B. bei 20 °C 87 g/L (~8,9 g<sub>Li</sub>/L)) um Ausfällungen im Konzentratkreislauf, sogenanntes Membranscaling zu vermeiden.

**[0043]** Für Elektroden und Elektrolyt, Pumpen und Behälter werden Materialien eingesetzt, die aus dem Stand der Technik und insbesondere dem Fachmann bekannt sind.

**[0044]** Bevorzugt ist die Ionenaustauschermembran eine Kationenaustauschermembranen für die Migration einwertiger Kationen (u.a. Neosepta® CMS Tokuyama Corporation). Vorteilhaft können damit schon während der Konzentrierung lösliche Carbonate und Hydrogencarbonate mehrwertiger Ionen abgetrennt werden. Nach Konzentrierung der Lithiumhydrogencarbonatlösung erfolgt die Ausfällung von Lithiumcarbonat in bekannter Weise.

**[0045]** Zur Fällung von Lithiumcarbonat werden die dem Fachmann bekannten Löslichkeitsverhalten von Alkalicarbonat-Verbindungen und das Lithiumcarbonathydrogencarbonat-Gleichgewicht ausgenutzt. Während die Löslichkeit von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, nehmen die Löslichkeiten von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu.

**[0046]** Bei Temperaturen über 50 °C erfolgt unter CO<sub>2</sub>-Freisetzung die Umsetzung von LiHCO<sub>3</sub> zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aus diesem Grund erhitzt man für die Fällung die konzentrierte LiHCO<sub>3</sub>-haltige Lösung auf Temperaturen von 60 bis 100 °C, bevorzugt 80 bis 90 °C bei Atmosphärendruck, wobei reines Lithiumcarbonat ausfällt, während die Carbonate anderer einwertiger Ionen in der Lösung verbleiben.

**[0047]** Das gefällte Lithiumcarbonat wird mittels einer Fest-Flüssig-Trennung durch Filtration, Sedimentation im Dekanter oder Zentrifugation vom Filtrat abgetrennt. Das gesättigte Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-haltige Filtrat wird vorteilhafterweise als Laugungsmedium zur erneuten Carbonatisierung der getemperten Gesteine eingesetzt. Das abgetrennte Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> weist in der Regel eine Reinheit von > 98 % auf und kann direkt eingesetzt werden, oder mit einem, dem Stand der Technik entsprechenden, Aufreinigungsverfahren zu hochreinem Lithiumcarbonat weiterverarbeitet werden.

#### Ausführungsbeispiele

**[0048]** Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand **Fig. 1** und Ausführungsbeispiel 1 näher erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

**[0049]** **Fig. 1** zeigt den schematischen Aufbau des Membranstacks zur Elektrodialyse zur Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung mit den Komponenten

#### Bezugszeichenliste

- 1 Konzentratkreislauf
- 2 Diluatkreislauf
- 3 Kationenaustauschermembran,
- 4 Anionenaustauschermembran

**[0050]** Im Diluatkreislauf (2) wird die niedrig konzentrierte lithiumhydrogencarbonathaltige Lösung ge-

führt und im Konzentratkreislauf (1) Wasser. Während des Prozesses erfolgt eine Migration der Lithiumkationen durch die Kationenaustauschermembran (3) vom Diluat- zum Konzentratkreislauf. Die Hydrogencarbonat-Anionen ( $\text{HCO}_3^-$ ) migrieren durch die Anionenaustauschermembran (4) ebenfalls in den Konzentratkreislauf. Aufgrund der Volumenverhältnisse ( $V_{\text{Diluat}} \gg V_{\text{Konzentrat}}$ ) wird im Konzentratkreislauf eine höherkonzentrierte Lithiumhydrogencarbonat-Lösung erhalten, aus der anschließend das Lithiumcarbonat ausgefällt werden kann.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Herstellung von Lithiumcarbonat  
aus nichtmagnetischen  
feinkörnigen Elektrolytmaterialien

**[0051]** 50 g in der Planetenkugelmühle zerkleinertes lithiumhaltiges Elektrodenmaterial ( $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ , Li-Gehalt = 3,05 Gew.-%, Co-Gehalt = 22,5 Gew.-%) werden mit 2,0 L Wasser im Druckbehälter mittels Rührer suspendiert und bei 230 °C und 100 bar  $\text{CO}_2$ -Druck für 4 h gelaugt. Anschließend wird der Druckbehälter auf 25 °C abgekühlt und nach einer weiteren Stunde nicht umgesetztes  $\text{CO}_2$  abgelassen. Die Li-Aufschlussrate beträgt 95 % und die  $\text{LiHCO}_3$ -haltige Lösung weist einen Li-Gehalt von 725 mg/L auf. Der Co-Gehalt in der Aufschlusslösung ist < 10 mg/L.

**[0052]** Im Anschluss an die Fest-Flüssig-Trennung mittels Druckfiltration wird das  $\text{LiHCO}_3$ -haltige Filtrat elektrodialytisch konzentriert. Hierfür wird die lithiumhaltige Lösung im Diluatkreislauf (2) der Elektrodialyse eingefüllt und im Konzentratkreislauf (1) 0,15 L destilliertes Wasser vorgelegt. Als Elektrolyt zur Umspülung der Elektrodenmaterialien wird eine 2,5 Gew.-%ige  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet. Zur Verhinderung des starken Abfalls der Stromausbeute, wird der Prozess bei einem 98 %igen Li-Umsatz gestoppt. Aufgrund von Ionen- und Hydrathüllenwanderung erhöht sich das im Konzentratkreislauf vorgelegte Wasservolumen von 0,2 L auf 0,25 L. Der verbleibende Li-Gehalt im Diluat liegt bei ~10 mg/L. Im Konzentratkreislauf beträgt der Li-Gehalt nach der elektrodialytischen Konzentrierung 5,7 g/L. Beim Erhitzen der konzentrierten Lösung auf 80 °C fällt kristallines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Trockensubstanz: ~4,2 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) aus, welches nach der Filtration und Trocknung bei 80 °C eine Reinheit von 99 % (Hauptverunreinigung K, Na) aufweist.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- DE 19809420 A1 [0009, 0009]
- US 6048507 [0009]
- DE 102015221759 [0010]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- G. Angerer, F. Marscheider-Weidemann, M. Wendl, M. Wietschel, "Lithium für Zukunftstechnologien", zu finden unter [http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn\\_nbn\\_de\\_0011-n-1233149.pdf](http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-1233149.pdf), 2009 [0003]
- T. C. Wanger, Conservation Letters 2011, 4, 202–206; F. Treffer in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien (Hrsg.: R. Korthauer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013 [0003]
- A. Chagnes, J. Światowska, Lithium process chemistry. Resources, extraction, batteries, and recycling, Elsevier, Amsterdam, 2015, 242–267 [0007]
- H.-G. Jäckel, L. Wuschke, U. A. Peuker, Chemie Ingenieur Technik 2014, 86, 806–813; M. Fuhrland, M. Bertau, Abschlussbericht Hybride Lithiumgewinnung, TU Bergakademie Freiberg, 2013 [0014]

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterie- und/oder Akkumulatorkückständen, mit den Schritten

d) Feinkörnige Zerkleinerung von lithiumhaltigen Elektrolytmaterial

e) Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in wässriger Suspension unter Druck mit  $\text{CO}_2$  und Umsetzung des im Elektrolytmaterial enthaltenen reinen und/oder chemisch gebundenen Lithiums zu Lithiumhydrogencarbonat

f) Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung und Ausfällung des Lithiumcarbonats wobei der Aufschluss des feinkörnigen Elektrolytmaterials in einer wässrigen Suspension mit einem Masseverhältnis Feststoff/Wasser von 1:1 bis 1:100 und bei einem Druck von 20 bis 50 bar erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass das lithiumhaltige Elektrolytmaterial lithiumhaltige Verbindungen enthält, ausgewählt aus Lithium-Kobaltoxid, Lithium-Titanat, Lithiumoxid, Lithiumsulfid, Lithium-Mangandioxid, Lithium-Eisenphosphat und/oder Kohlenstoff-Lithiumsulfid.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass Elektrolytmaterialien aus Batterie- und oder Akkumulatorkückständen verwendet werden, die < 10% der Ursprungsladung enthalten oder auf < 10% der Ursprungsladung entladen wurden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, der Aufschluss bei einer Aufschlusstemperatur von 20 bis 400°C erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch dass die Konzentrierung der lithiumhydrogencarbonathaltigen Lösung mittels Elektrodialyse mit einer Ionenaustauschermembran erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet dass die Ionenaustauschermembran eine Kationenaustauschermembran für die Migration einwertiger Kationen ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

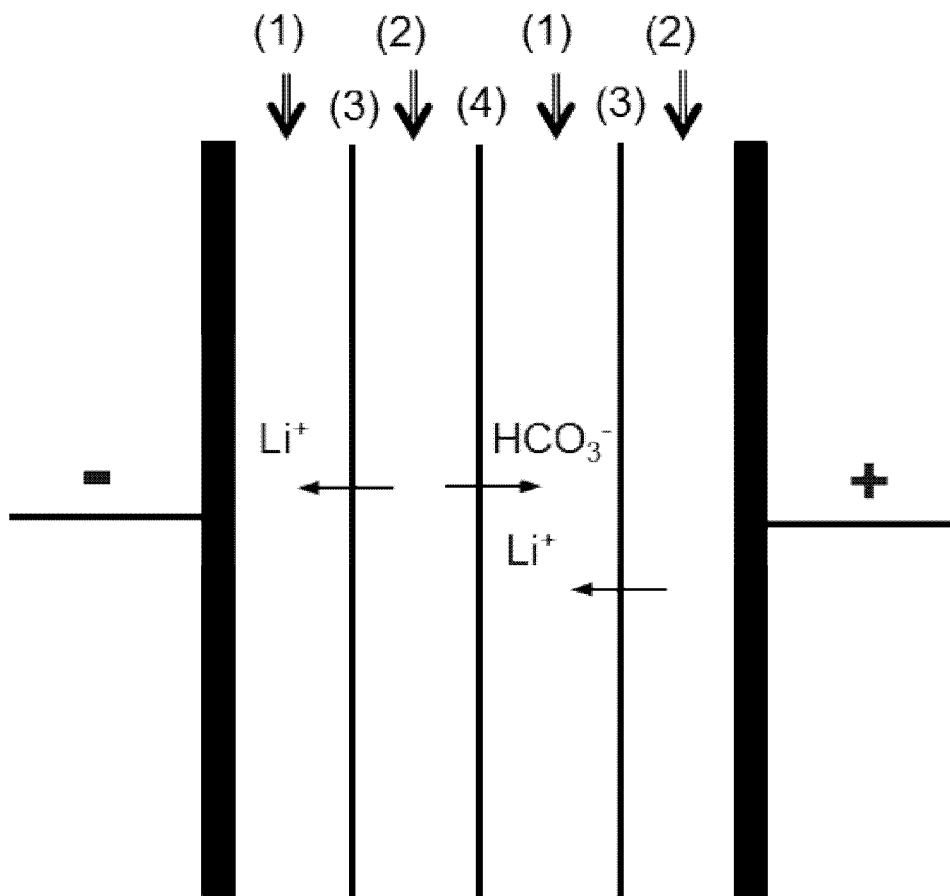


Fig. 1