



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit

Charakterisierung und Optimierung
eines zweistufigen Verfahrens zur
Rückgewinnung von Graphit aus
verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien

Caroline Hauler, BSc.

Februar 2024

Danksagung

An dieser Stelle würde ich mich gerne bei all jenen bedanken, die an der Entstehung dieser Diplomarbeit mitgewirkt haben.

Vielen Dank an Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch, Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, für die wissenschaftliche Betreuung und Begutachtung meiner Diplomarbeit sowie für die Vermittlung der vielen Inhalte im Rahmen diverser Lehrveranstaltungen des Masterstudiums Recyclingtechnik. Es freut mich sehr, meine Diplomarbeit im Fachbereich der Nichteisenmetallurgie verfassen zu dürfen.

Außerdem möchte ich meinen Dank gegenüber Frau Dipl.-Ing. Dr.mont. Eva Gerold aussprechen. Die wertvolle fachliche Unterstützung war mir eine große Stütze sowohl bei der Labortätigkeit als auch beim Verfassen der schriftlichen Arbeit.

Für den fachlichen Austausch möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Reinhard Lerchbammer bedanken, der stets ein offenes Ohr für meine Fragen hatte. Vielen Dank auch an alle weiteren Kolleginnen und Kollegen vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, die mir bei den praktischen Tätigkeiten im Labor zur Seite standen.

Abschließend bedanke ich mich herzlich bei meiner Familie für die Unterstützung über die gesamte Zeit meines Studiums in Leoben.

Abstract

Graphite is a modification of carbon used in a wide range of applications such as electrodes, refractory materials, and lubricants. Graphite is also commonly used as an anode material for lithium-ion batteries. Due to its classification as a critical raw material in the European Union and the increasing demand in electromobility as well as other future technologies, recycling of this resource has become of great importance and a main focus of research. This results in the necessity, to recover the raw material from residuals as an alternative to primary mining. Recycling processes can be categorised into either pyro- or hydrometallurgical routes, both of which can also be combined. Pyrometallurgical processing of lithium-ion batteries is nowadays often integrated into recycling operations for other metallurgical waste streams. Within these process schemes, it is not possible to selectively recover individual elements. Furthermore, graphite is only used as an energy source and reducing agent, but the material itself is not recycled. Hydrometallurgical technologies have enhanced the separation of individual metals for further recycling. In hydrometallurgy, most of the graphite remains in the solid residue, which is obtained by a solid-liquid-separation. The hydrometallurgical process development of the recovery of graphite from spent lithium-ion-batteries is discussed in this thesis, with additional emphasis placed on the characterisation of the purified fraction. A two-stage leaching process removes valuable metals such as cobalt, nickel, manganese and further accompanying elements. The objective is the production of a graphite fraction with high purity and low levels of metallic and oxidic impurities. In order to limit the environmental impact, the experiments are conducted at low temperatures and with the help of citric acid as a leaching agent. To assess the success of the process, the fine powder obtained from the latter process is characterised in detail. Gelation effects occurred in some experiments, which also impacted the further processing of the residues. The best results were obtained using a medium temperature leach (32.5 °C) for 24 hours, with an acid concentration of 1.5 mol/L and 2.5 vol.-% hydrogen peroxide as reducing agent.

Kurzfassung

Bei Graphit handelt es sich um eine Modifikation von Kohlenstoff, welche in vielfältigen Anwendungsbereichen wie Elektroden, Feuerfestmaterialien oder Schmiermitteln eingesetzt wird. Technisch von besonderer Bedeutung ist Graphit auch als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Aufgrund seiner Einstufung als kritischer Rohstoff in der Europäischen Union und dem steigenden Bedarf im Bereich der Elektromobilität sowie weiterer Zukunftstechnologien rückt das Recycling immer stärker in den Fokus der Forschung. Dadurch kann der Rohstoff, alternativ zum primären Abbau, auch aus Reststoffen rückgewonnen werden. Hierbei erfolgt die verfahrenstechnische Einteilung in pyro- und hydrometallurgische Routen, außerdem existieren Mischprozesse, bei welchen eine Kombination von Methoden der beiden genannten Wege zum Einsatz kommen. Pyrometallurgisch findet die Aufarbeitung von Lithium-Ionen-Batterien häufig im Rahmen von Recyclingverfahren anderer metallischer Reststoffe statt. Mithilfe dieser Verfahren ist keine selektive Rückgewinnung der einzelnen Elemente möglich und Graphit dient als Energieträger und Reduktionsmittel, wird jedoch nicht stofflich verwertet. Hydrometallurgische Technologien ermöglichen die gezielte Abtrennung einzelner Metalle für weiterführendes Recycling. In der Hydrometallurgie verbleibt der Graphit größtenteils im Rückstand, welcher nach der Fest-Flüssig-Trennung anfällt. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Prozessentwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens, welches gereinigtes Graphit als Produkt gewinnt. Ein zweistufiger Prozess entfernt Wertmetalle wie Kobalt, Nickel und Mangan sowie weitere Begleitelemente. Ziel ist die Herstellung einer Graphitfraktion mit hoher Reinheit und einem niedrigen Gehalt an metallischen und oxidischen Verunreinigungen. Um negative Umweltauswirkungen zu minimieren, finden die Versuche bei niedrigen Temperaturen und mithilfe von Citronensäure als Laugungsmittel statt. Das gewonnene feine Pulver durchläuft anschließend eine Charakterisierung zur Beurteilung des Prozesserfolgs. Bei einigen Experimenten traten Gelierungseffekte auf, wodurch sich auch Auswirkungen auf die weitere Verarbeitung der Rückstände zeigten. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Laugung bei mittlerer Temperatur (32,5 °C), welche 24 Stunden dauerte, eine Säurekonzentration von 1,5 mol/L aufwies und unter Zugabe von 2,5 Vol.-% Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel erzielt werden.



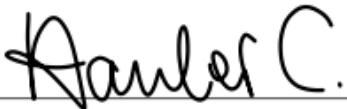
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 26.01.2024



Unterschrift Verfasser/in
Caroline Theresa Hauler

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien	3
2.1.1	Aufbau und Funktionsweise	4
2.1.2	Recycling von Lithium-Ionen-Batterien	7
2.2	Graphit	13
2.2.1	Eigenschaften und Anwendungen	13
2.2.2	Arten und Entstehung	13
2.2.3	Graphit als kritischer Rohstoff	14
2.2.4	Verwendung von Graphit in Lithium-Ionen-Batterien	17
2.2.5	Möglichkeiten der Charakterisierung	17
2.3	Graphitrückgewinnung aus Lithium-Ionen-Batterien	19
2.3.1	Rückgewinnung von Graphit durch Flotation	19
2.3.2	Rückgewinnung von Graphit durch Laugung	20
2.3.3	Kombinierte Verfahren	22
2.3.4	Übersicht zur Prozesseffizienz verschiedener Recyclingverfahren	22
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	24
3.1	Verwendetes Versuchsmaterial	24
3.2	Übersicht des Gesamtprozesses	25
3.3	Vorbehandlung	25
3.3.1	Pyrolyse	25
3.3.2	Siebung	26
3.4	Laugungsversuche	27
3.4.1	Versuchsaufbau Laugung	27
3.4.2	Erste Stufe: Metallaugung	28
3.4.3	Zweite Laugungsstufe: Reinigungs-laugung	31
3.5	Analyse von Rückständen und Filtraten aus der zweiten Laugungsstufe	35
3.5.1	Optische Charakterisierung mittels Digitalmikroskop	35
3.5.2	Analyse der Rückstände mittels Rasterelektronenmikroskopie	35
3.5.3	Analyse der Filtrate mittels MP-AES	35
3.5.4	Dichtebestimmung mittels Pyknometer	35
3.6	Massenflussanalyse	36
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
4.1	Messergebnisse	37
4.1.1	Analyse von Prozessrückständen: Massen- und pH-Bestimmung	37
4.1.2	Laugungseffizienzen der durchgeführten Versuche	38
4.1.3	Metallgehalte in den Feststoffen	42
4.2	Bewertung der Proben	45
4.2.1	Versuche mit hohen Laugungseffizienzen	45
4.2.2	Versuche mit niedrigen Laugungseffizienzen	49
4.2.3	Proben mit abweichender Versuchscharakteristik	53
4.2.4	Dichtebestimmung ausgewählter Proben	56

4.3	Gesamtbetrachtung und Vernetzung der Ergebnisse	58
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	59
6	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	60
7	TABELLENVERZEICHNIS	64
8	ANHANG A	67
9	LITERATUR	80

1 Einleitung

In den letzten Jahren rückte der Fokus im Bereich des Umweltschutzes zunehmend von lokalen Maßnahmen zum Schutz von Mensch, Tier und Umwelt hin zu einem verstärkten Bewusstsein für die Relevanz globaler Lösungsansätze zur Eindämmung des Klimawandels. Durch die Nutzung fossiler Brennstoffe erreichte die Konzentration von Kohlenstoffdioxid (CO₂) in der Atmosphäre im Mai 2023 einen historischen Höchstwert von 400 ppm [1] verglichen mit dem präindustriellen Niveau von 280 ppm [2]. Der Einfluss von Industrie und Transport auf globale Klimaveränderungen ist im Bewusstsein von Gesellschaft und Politik angekommen. Alleine der Transportsektor trug laut einem Report der International Energy Agency [3] mit 7,98 Gt im Jahr 2022 etwa 21,7 % zu den globalen CO₂-Emissionen bei. [2–5]

Im Rahmen der „Sustainable Development Goals“ (SDGs) bekennen sich die Mitgliedsstaaten der Vereinten Nationen zu 17 Zielen (vgl. Abbildung 1) im Bereich der drei Säulen der Nachhaltigkeit (Ökologie, Ökonomie und Sozialität), welche bis 2030 erreicht werden sollen. [6,7]



Abbildung 1: Übersicht der 17 "Sustainable Development Goals" der Vereinten Nationen [7]

Das elfte SDG lautet „Nachhaltige Städte und Gemeinden“ und beinhaltet die Förderung von klimaschonender Mobilität. Nachdem der Transportsektor einerseits mit vielen anderen Bereichen wie Energie, Ernährungssicherheit oder Gesundheit verknüpft und andererseits für einen großen Anteil an Treibhausgasemissionen verantwortlich ist, spielt dieser auch eine besonders wichtige Rolle bei der Erreichung von globalen Klimazielen wie dem „2 °C“-Ziel des Pariser Klimaabkommens aus dem Jahr 2015. [5]

Aus diesen Gründen erfolgt ein massiver Ausbau im Bereich der Elektromobilität, was ein erhöhtes Abfallaufkommen an Lithium-Ionen-Batterien (LIB) aus dem Automobilbereich zur Folge hat. Im Rahmen einer durchgeführten Studie von Richa et al. [8] wird die im Jahr 2040 anfallende Masse an End-of-Life-LIBs (EoL-LIBs) auf bis zu 340.000 Tonnen geschätzt. Diese Zukunftsaussichten stellen die Industrie vor verschiedene Herausforderungen wie dem Ausbau einer Sammel- und Verwertungsinfrastruktur sowie der Entwicklung von Recyclingprozessen, welche aufgrund von stark variierender Zusammensetzung flexibel gestaltet sein müssen. [8]

Aktuell liegt das Hauptaugenmerk im Recycling von LIBs noch stark auf der Rückgewinnung von Wertmetallen wie Nickel oder Kobalt. Graphit verbleibt häufig im Rückstand von hydrometallurgischen Prozessen oder wird als Reduktionsmittel in der Pyrometallurgie genutzt. Aufgrund der Einstufung von Graphit als kritischen Rohstoff in der europäischen Union und dem steigenden Bedarf im Bereich der Zukunftstechnologien ist mit einem Anstieg bei der Nachfrage bei recyceltem Graphit aus Batterieabfällen zu rechnen. [9,10]

Nachdem Graphit bisher hauptsächlich als Rückstand aktueller Prozesse anfällt, sind Anreicherungsschritte nötig, bevor daraus ein wiedereinsatzbares Produkt entsteht. Neben der Forschung hinsichtlich neuer Verfahren, um Kohlenstoff aus Lithium-Ionen-Batterien rückzugewinnen, ist eine Recherche hinsichtlich weiterer Anwendungsgebiete für Recyclinggraphit notwendig. [11–13]

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Prozessentwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens zur Rückgewinnung von Graphit aus verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien. Der Fokus soll auf der Aufarbeitung des Rückstandes aus einer ersten Laugungsstufe liegen, bei welcher zum Großteil die Entfernung der Wertmetalle erfolgt. Es sollen Parameter gefunden werden, bei welchen sich die metallischen und oxidischen Verunreinigungen bestmöglich entfernen lassen, um eine hohe Reinheit des Graphits zu erreichen. Um einen idealerweise umweltschonenden und industrienahen Prozess anzustreben, kommt ein organisches Laugungsmittel in Kombination mit niedrigen Temperaturen zum Einsatz. Abschließend findet eine Charakterisierung des hergestellten Recyclinggraphits mithilfe verschiedener Methoden statt. Hierfür findet die Digitalmikroskopie zur Analyse der Körnung und Verwachsungsverhältnisse Verwendung, mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgt eine weitere optische Beurteilung sowie die Bestimmung der Elementverteilung einzelner Ausschnitte. Mithilfe eines Pyknometers findet die Bestimmung der Feststoffdichte zur Unterscheidung der erhaltenen Kohlenstoffprodukte statt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieser Abschnitt soll einen Überblick zu Lithium-Ionen-Batterien und deren Recyclingverfahren sowie Graphit als Batterierohstoff geben. Außerdem erfolgt eine Zusammenfassung und Evaluierung des Stands der Technik sowie bestehender Methoden zur Rückgewinnung von Graphit aus vergleichbaren metallischen Reststoffen.

2.1 Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien

Die erste LIB wurde 1991 in Japan verkauft und bestand aus einer Lithium-Kobaltoxid-Kathode und einer Kohlenstoffanode. Seit damals hat sich nicht nur die Leistung des Batterietyps verändert, sondern es sind vor allem auch die Kosten pro Kilowattstunde (kWh) rapide gesunken. So entwickelten sich LIBs zu einem häufig eingesetzten Energiespeichersystem, welches in den verschiedensten Bereichen Anwendung findet. [14,15]

Die unterschiedlichen Einsatzgebiete reichen von der Nutzung in Kleingeräten wie Smartphones oder Tablets über Computer und E-Scooter bis hin zu großen Batteriesystemen in Elektrofahrzeugen oder Industriebatterien. Die Einteilung der Batterien erfolgt in vier wie in Abbildung 2 dargestellte Kategorien: Geräte-, Fahrzeug-, Traktions- sowie Industriebatterien. [16]

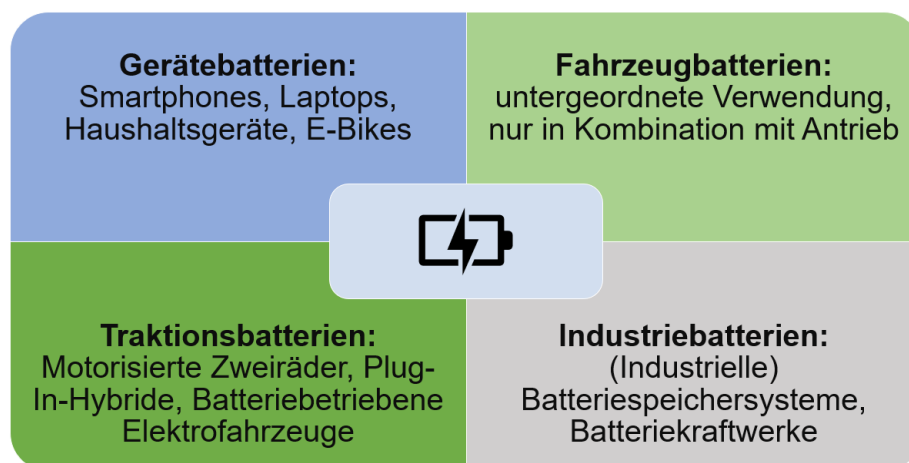


Abbildung 2: Arten von Lithium-Ionen-Batterien nach ihrem Einsatzgebiet, modifiziert nach [16]

LIBs haben sich aufgrund verschiedener Vorteile in vielen Bereichen gegenüber anderen Batterietechnologien durchgesetzt. Sie heben sich durch eine große spezifische Energie und Leistung von anderen Entwicklungen ab. Die Technologie zeichnet sich außerdem durch eine geringe Selbstentladung aus. Ein wichtiger Aspekt ist jedoch auch die Sicherheit, da die Batterien bei mechanischer Beanspruchung eine Zündquelle darstellen können. Dies muss in der Abfallwirtschaft besonders bei Transport und Lagerung berücksichtigt werden. [17,18]

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Bei Lithium-Ionen-Batterien handelt es sich um wiederaufladbare Akkumulatoren, welche sich aus einzelnen in Serie geschalteten Zellen zusammensetzen, die aus je einer negativen und einer positiven Elektrode sowie dem Elektrolyten bestehen. Als negatives Elektrodenmaterial, welches bei der Entladung als Anode wirkt, kommt Kohlenstoff in Form einer porösen Verbindung oder als Graphit zum Einsatz, während Lithium-Metalloxide oder Lithium-Eisenphosphat die Rolle des Kathodenmaterials übernehmen. Es existieren flüssige und polymere Elektrolytsysteme, wobei aktuell hauptsächlich ein Lithiumsalz wie LiPF_6 in einem organischen Lösungsmittel als Flüssigelektrolyt zum Einsatz kommt. Die beiden Elektroden sind durch einen elektronenundurchlässigen Separator voneinander getrennt, welcher nur Ionen passieren lässt, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Die gesamte Zelle wird von einem Gehäuse aus Aluminium oder Stahl umschlossen. [8,14,17,19,20]

Abbildung 3 veranschaulicht den beschriebenen Aufbau anhand verschiedener Zelltypen von Lithium-Ionen-Batterien.

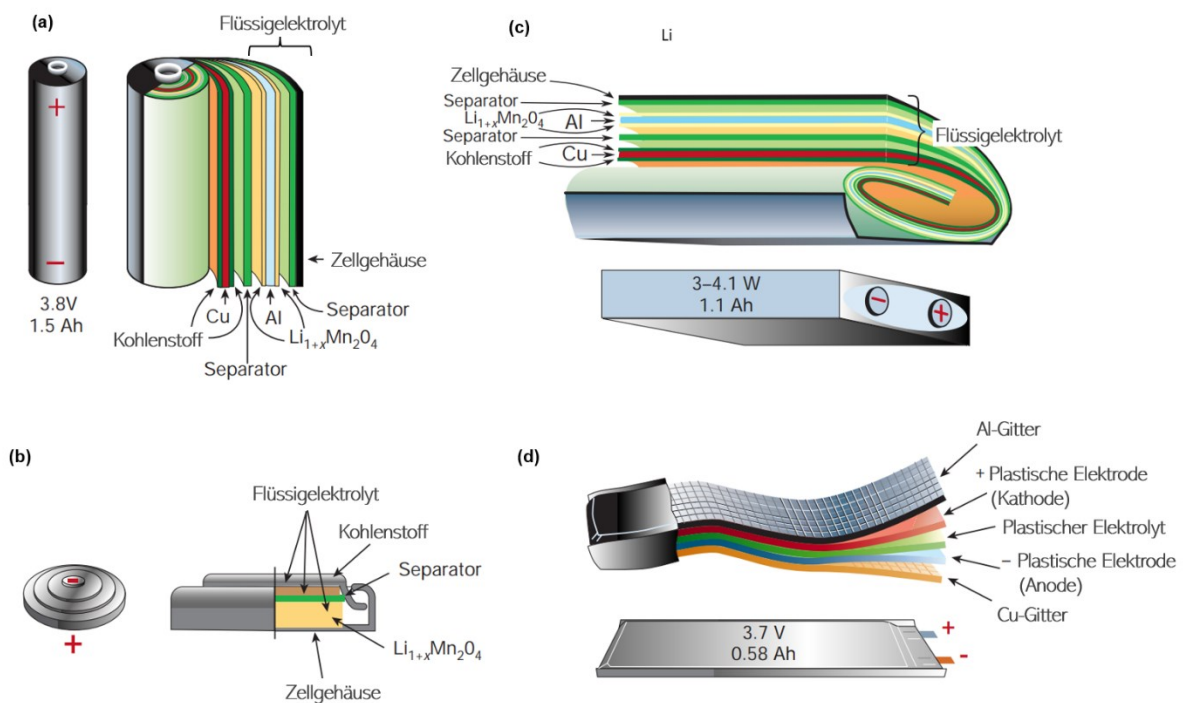


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus verschiedener Zelltypen von Lithium-Ionen-Batterien: (a) zylindrische, (b) Knopfzelle, (c) prismatische, (d) flache, plastische Batterie (modifiziert nach [15])

Die beiden Elektroden sind von einer Elektrolytlösung umgeben. Während des Entladevorgangs wandern Lithium-Ionen (Li^+) zur positiven Elektrode und lagern sich dort ein. Dieser Vorgang wird als Interkalation (aus dem Lateinischen, *intercalare* = einschieben) bezeichnet. Beim Laden kehrt sich der Prozess um, Li^+ -Kationen passieren den Elektrolytraum

und lagern sich in die Anode ein. Elektrische Energie entsteht bei LIBs durch Umwandlung von chemischer Energie aufgrund von Redox-Reaktionen. [14]

Kathodenmaterialien

In den letzten Jahren haben sich mehrere Kathodenmaterialien entwickelt und großtechnischen Einsatz gefunden. Grundsätzlich handelt es sich meist um Metalloxide oder -phosphate. Der häufigste Zelltyp mit einer Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-Kathode (NMC), basiert auf der Verwendung eines Übergangsmetalloxides als Kathodenmaterial. Da Kobalt jedoch teuer und der Rohstoff hinsichtlich des Versorgungsrisikos als kritisch eingestuft ist, kommen zunehmend auch höhere Anteile von Nickel oder Mangan in den Akkumulatoren vor. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie handelt es sich bei dem eingesetzten Material um $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$. Neben den genannten Materialien kommen außerdem je nach Anwendungsgebiet häufig Kathoden aus Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) und seltener Lithium-Mangan-Oxid (LMO) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA) vor. [14]

Einige Eigenschaften der gängigsten Kathodenmaterialien sind der Gegenüberstellung in Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Verschiedene Kathodenmaterialien im Vergleich: NMC - Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid, LCO - Lithium-Kobalt-Oxid, LFP - Lithium-Eisen-Phosphat, LMO - Lithium-Mangan-Oxid, NCA - Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (modifiziert nach [14])

Kathodenmaterial	NMC	LCO	LFP	LMO	NCA
Formel	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	LiCoO_2	LiFePO_4	LiMn_2O_4 Spinell	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
Zellspannung [V]	3,7	3,7	~3,5	3,8	3,7
Spezifische Energie [Wh kg^{-1}]	< 180	90–180	80–120	160	140
Spezifische Leistung	mäßig	gering	mäßig	hoch	hoch
Sicherheit	mäßig	mäßig	hoch	gut	mäßig
Preis	hoch	hoch	mäßig	gering	hoch
Verwendung in mobilen Geräten	nein	ja	nein	nein	nein
Verwendung in Elektrofahrzeugen	ja	nein	ja	ja	ja

Wie in Tabelle 1 ersichtlich, befindet sich die Zellspannung für die genannten Typen in einem ähnlichen Bereich, während es bei der spezifischen Energie große Unterschiede gibt. Besonderes Augenmerk ist auch auf die jeweiligen Anwendungen zu richten, da alle Typen außer LCO Einsatz in der Elektromobilität finden, während ausschließlich dieses Kathodenmaterial für mobile Geräte genutzt wird. Die Zellchemie kann je nach Batterietyp

stark variieren und hat sich in den letzten Jahren immer wieder verändert. Auch innerhalb derselben Kategorie kommt es über verschiedene Generationen zu Veränderungen des chemischen Aufbaus. So steigt beispielsweise der Nickelgehalt neuerer NMC-Kathoden an, während immer weniger Kobalt zum Einsatz kommt. Eine aktuell häufig verwendete Zusammensetzung ist beispielsweise NMC911. [9,14,21–23]

Eine gängige Zusammensetzung ist NMC622 ($\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), welche Vorteile wie eine hohe spezifische Kapazität, einfache Herstellung und niedrige Kosten bietet. Durch die Erhöhung des Nickelanteils verbessert sich die Kapazität. Diese Änderung wirkt sich negativ auf die thermische und zyklische Stabilität aus, was sich wiederum Folgen für die Sicherheit der Elektroden nach sich zieht. [24–27]

Anodenmaterialien

Gängige Batterietypen haben mittlerweile meist Kohlenstoffanoden, da diese über gute Eigenschaften hinsichtlich ihrer mechanischen Stabilität, ihrer spezifischen Ladung und des Redoxpotenzials verfügen. Alternativen wären Metalloxide, Chalcogenide oder Polymere, diese kommen jedoch selten zum Einsatz. Zukünftig könnten Lithiumlegierungen oder Nitride Anwendung finden. Graphit dient als günstiges Anodenmaterial, welches aus einer großen Anzahl an Ebenen aus hexagonal vernetzten Kohlenstoffringen aufgebaut ist. Während des Ladevorgangs erfolgt die Einlagerung (Interkalation) von Lithium-Ionen in die Graphitstruktur. Neben Naturgraphit finden auch alternative Kohlenstoffmaterialien wie künstlich hergestellter Graphit, amorpher Kohlenstoff oder Kohlenstoffnanomaterialien Verwendung. Aufgrund seiner günstigen Eigenschaften, wie einer hohen theoretischen Kapazität, erfolgt zunehmend die Dotierung der Graphitanode mit Silizium, was sich positiv auf die Energiedichte der Akkumulatoren auswirkt [28]. Eine weitere Möglichkeit bieten Lithiumtitanat-Interkalationselektroden, welche sich durch eine hohe Leistungsfähigkeit und thermische Stabilität auszeichnen. Deren spezifische Energie ist jedoch um etwa 50 % geringer als bei LIBs mit Graphitanoden. Lithiumtitanat ist als Elektrodenmaterial vorwiegend in Bereichen mit hohen Leistungsanforderungen oder in sehr großen Zellen zu finden. Besonders hohe Energiedichten sowie große spezifische Kapazitäten weisen Lithiumlegierungen auf. Nachteilig sind jedoch deren niedrige Beständigkeit und Sicherheitsbedenken, da es während des Ladevorgangs teils zu starken Volumenausdehnungen kommt. Daher ist dieses Anodenmaterial eher bei kleineren Batterien wie z.B: Knopfzellen zu finden. [14,17]

2.1.2 Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Das Recycling von LIBs gewinnt durch zunehmende Bemühungen im Bereich der Kreislaufwirtschaft sowie aufgrund der hohen Umweltbelastungen der Primärproduktion von Akkumulatoren immer größere Bedeutung. Abgesehen von den ökologischen und ressourcenorientierten Aspekten ist es gesetzlich vorgeschrieben, Batterien einer Verwertung zuzuführen. [29]

Im Sinne der Abfallhierarchie (siehe Abbildung 4), einer fünfstufigen Pyramide zur Priorisierung von Verwertungs- und Beseitigungsverfahren, ist eine Verwertung von Abfällen jeglicher Art auf alle Fälle der Deponierung vorzuziehen. Das Modell stammt aus der Abfallrahmenrichtlinie der Europäischen Union aus dem Jahr 2008 [30]. An oberster Stelle steht die „Abfallvermeidung“, welche im Optimalfall anzustreben ist, danach folgt die „Vorbereitung zur Wiederverwendung“. Als dritte Stufe ist das „Recycling“ eingeordnet, wozu jegliche Technologien der stofflichen Verwertung zählen. Die vierte und fünfte Kategorie bilden die „sonstige Verwertung“ sowie „Beseitigung“, wobei letztere wenn möglich zu vermeiden ist. Die moderne Abfall- und Kreislaufwirtschaft basiert auf dieser Pyramide. Nachfolgend beschriebene Prozesse, bei welchen die Wertstoffe aus Batterien zurückgewonnen werden, fallen somit in Kategorie „Recycling“. Im Rahmen pyrometallurgischer Routen dient Graphit oft nur als Energieträger und wird stofflich nicht recycelt. Diese Art der Nutzung wäre demnach ein Verfahren der „sonstigen Verwertung“. [30–32]

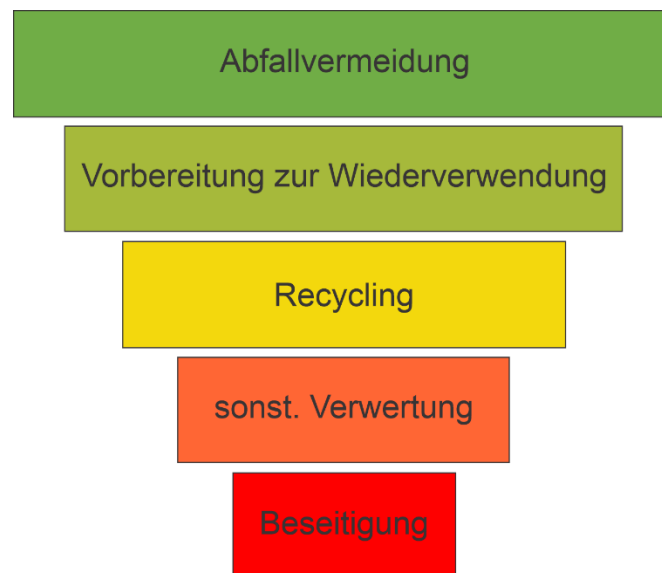


Abbildung 4: Abfallhierarchie gemäß der Abfallrahmenrichtlinie der Europäischen Union, modifiziert nach [31]

Herausforderungen bestehen bereits im Bereich der Sammlung, welche zukünftig aufgrund steigender Stückzahlen verbrauchter LIBs aus dem Haushalts- und Automobilbereich noch weiter an Relevanz gewinnt. Aktuell existiert keine einheitliche Sammelinfrastruktur für LIBs,

zahlreiche verbrauchte Gerätebatterien werden privat gelagert und sind somit einer Verwertung nicht zugänglich. Beim Recycling lag der Fokus lange auf den darin enthaltenen Wertmetallen. Zunehmend ist jedoch auch die Rückgewinnung von Graphit sowie des Elektrolyten und des Leitsalzes von Interesse. Auch diese Reststoffe fallen in großen Mengen an und sind neben ihrer Funktion als Sekundärrohstoff aufgrund ihres Gefährdungspotenzials in jedem Fall einer Abfallbehandlung zu unterziehen. Es existiert eine Vielfalt an Prozessvarianten, bei welchen jeweils andere Schwerpunkte hinsichtlich der Rückgewinnung verschiedener Materialien liegen. [33,34]

Recyclingunternehmen konzentrieren sich aktuell noch verstärkt auf die Rückgewinnung einzelner Metalle mit hohem wirtschaftlichen Wert, während „closed-loop-recycling“, also die Herstellung von neuen Akkumulatoren aus verbrauchten LIBs, noch nicht industriell zur Anwendung kommt. Durch die Aufbereitung und Verarbeitung von Batteriematerialien zu neuen Akkus könnten derartige Konzepte zukünftig realisiert werden. [35,36]

Das Recycling von LIBs erfolgt in vielen Fällen, besonders in der Pyrometallurgie, durch das Einbringen in bereits bestehende Verfahren (z.B. primäre oder sekundäre Co-, Cu- oder Ni-Metallurgie) oder durch die reine Verwertung von Komponenten, welche einen großen Anteil der Masse ausmachen, wie beispielsweise dem Gehäuse [37]. Daher erfolgte der Beschluss der Europäischen Union, von gewichts- auf elementbasierte Recyclingquoten umzustellen. Laut Anhang XII, Teil B der Batterieverordnung von 2023 der Europäischen Union müssen bis Ende des Jahres 2025 zumindest 65 % und bis 2030 mindestens 70 % des durchschnittlichen Gewichts von Lithium-Batterien recycelt werden. [29]

Tabelle 2 soll die elementbasierten Quoten, welche jeweils bis 2027 bzw. 2031 zu erfüllen sind, veranschaulichen.

Tabelle 2: Festgelegte Rückgewinnungsquoten (RQ) gemäß Batterieverordnung der Europäischen Union aus dem Jahr 2023 für die stoffliche Verwertung von Lithium-Ionen-Batterien [29]

Element	RQ bis 31.12.2027	RQ bis 31.12.2031
Kobalt	90 %	95 %
Kupfer	90 %	95 %
Lithium	50 %	80 %
Nickel	90 %	95 %

Grundsätzlich lassen sich die Recyclingrouten von Lithium-Ionen-Batterien in pyro- und hydrometallurgische Verfahren einteilen. Ein junges Forschungsfeld stellt außerdem die Biometallurgie in diesem Zusammenhang dar. Die vorbereitenden Schritte sind grundsätzlich dieselben, bei pyrometallurgischen Technologien fallen jedoch teilweise Teilschritte der Vorbehandlung weg, so ist beispielsweise eine Demontage nicht immer notwendig. [36]

Sammlung, Charakterisierung und Demontage

Den ersten Schritt des Recyclings stellt für alle Verfahrensrouten die Sammlung sowie eine darauffolgende Charakterisierung der Materialien dar. LIBs bergen bei der Sammlung von Abfällen ein gewisses Sicherheitsrisiko, da während des Sammelvorgangs durch mechanisches Pressen oder Verdichten in Containern Beschädigungen nicht auszuschließen sind [18]. Teilweise erfolgt auch bei pyrometallurgischer Verarbeitung eine Demontage der Zellen, um eine entsprechend hohe Produktqualität sicherzustellen und den Anteil an Störstoffen im Prozess zu reduzieren. In jedem Fall werden Batterien, welche in die hydrometallurgische Route gelangen, sowie besonders große Zellen entladen und demontiert, wobei sich der Strom entweder in einem anderen System speichern oder ins Netz einspeisen lässt. Die vollständige Entladung erfolgt meist über einen Ohm'schem Widerstands (besonders bei großen Zellen) oder mithilfe einer elektrisch leitfähigen Flüssigkeit (eher für kleine Zellen) [38]. Dies ist aus Sicherheitsgründen für nachfolgende Prozesse ein besonders wesentlicher Schritt. Unter die Demontage fallen die Öffnung des Deckels sowie die Entfernung der elektrischen Komponenten wie Kabel, Kühlsystem und Hochvoltmodul. Ein Pack beschreibt eine größere Einheit mehrerer Module, welche wiederum einige Zellen enthalten. Das Modulgehäuse besteht meist aus Kunststoff oder Metall. [39]

Die getrennte Sammlung von LIBs ist nicht nur aus Gründen der Wertstoffrückgewinnung sinnvoll, sondern würde auch die Sicherheit von Sammelfahrzeugen und Recyclinganlagen erhöhen, da die Akkus immer wieder zu Brandereignissen führen und insbesondere bei unsachgemäßer Entsorgung (z.B. über den Restmüll) große Schäden an Anlagen verursachen können. [18]

Mechanische Vorbehandlung

Die mechanische Vorbehandlung ermöglicht die Rückgewinnung von Gehäuseteilen oder elektronischen Komponenten der Batterie, außerdem reichern sich dabei die Wertstoffe in einer Pulverfraktion an. [36]

Um die Brand- und Explosionsgefahr zu minimieren, ist die Entladung oder thermische Behandlung (Pyrolyse) vor der Weiterverarbeitung wesentlich. Im Rahmen der mechanischen Aufbereitung erfolgt im Anschluss die Zerkleinerung der Zellen oder Module. Es entsteht eine Schredderfraktion und durch erste Klassier- sowie Sortierschritte lässt sich die pulverförmige Schwarzmasse, welche überwiegend aus Aktivmaterial der Anode und Kathode besteht, von größeren Bestandteilen wie Folien abtrennen. Dieser Schritt ist für die Rückgewinnung der enthaltenen Metalle wesentlich. Typische mechanische Vorbehandlungsschritte in diesem Zusammenhang sind die mehrstufige Siebung, die Klassierung im Windsichter sowie Magnetscheidung oder Dichtesortierung. [33,40]

Pyrometallurgische Verfahren

Dem pyrometallurgischen Recycling können sowohl Batteriemodule als auch ganze Packs zugeführt werden, auch der Einsatz von aufbereiteter Schwarzmasse ist möglich. Die Pyrometallurgie von EoL-LIBs hat meist die Reduktion der im Kathodenmaterial enthaltenen Metalloxide durch Kohlenstoff zum Ziel. Durch derartige Prozesse liegt der Fokus der Rückgewinnung vorwiegend auf den edleren Metallen wie Kobalt und Nickel sowie Kupfer. Unedlere Elemente wie Lithium oder Aluminium gehen dahingegen in die Schlacke über. [39,41]

Eine Möglichkeit im Bereich der Pyrometallurgie stellt das Umicore-Verfahren dar. Bei der Verhüttung im Schachtofen im Rahmen dieser Technologie dienen Bestandteile wie Graphit, organische Lösungsmittel oder Kunststoffteile als Energieträger, welche danach einer stofflichen Verwertung nicht mehr zugänglich sind [9,42]. Ähnlich verhält es sich bei weiteren pyrometallurgischen Batterierecyclingprozessen von Sony [43], Accurec [44] oder der Aalto Universität [33,45]. Hierbei erfolgt die Nutzung von Graphit ausschließlich thermisch sowie als Reduktionsmittel. [42]

Auch kombinierte Verfahren aus Röstung, Kalzination und Reduktion stellen eine Möglichkeit zur Rückgewinnung von Wertmetallen aus Reststoffen dar, im industriellen Maßstab haben derartige pyrometallurgische Prozesse bisher jedoch noch keine Anwendung gefunden. [40,46]

Forschung wird auch hinsichtlich der Verknüpfung von pyro- und hydrometallurgischen Methoden betrieben, so erfolgt beispielsweise beim Accurec-Prozess die hydrometallurgische Aufarbeitung eines pyrometallurgisch gewonnenen Materials, welches Lithium enthält. Bei diesem Verfahren kommt die pelletierte Feinfraktion aus der mechanischen Aufbereitung als Inputmaterial in einem Elektrolichtbogenofen zum Einsatz, wodurch sich eine kobaltbasierte Legierung von der Schlacke trennen lässt. Lithium reichert sich sowohl im Flugstaub als auch in der Schlacke an. Im Anschluss ist eine Laugung der zerkleinerten Schlacke sowie der Feinfraktion in Schwefelsäure und ein Ausfällen von Lithiumkarbonat technisch möglich. [47] Aufgrund des prognostizierten Anstiegs in der Produktionsmenge von LIBs ist es essentiell, auch Graphit und Lithium beim Recycling stärker zu berücksichtigen, da es sich laut der Einstufung in der Europäischen Union bei beiden Elementen um kritische Rohstoffe handelt. Die Verbrennung von Graphit im Rahmen von Hochtemperaturprozessen sowie der Verlust von Lithium über die Schlacke ist nicht zielführend. Nachdem die bestehenden pyrometallurgischen Prozesse in ihrer aktuellen Form teilweise an ihre Grenzen stoßen, wird eine dahingehende Optimierung oder eine nachfolgende Aufarbeitung der Reststoffe notwendig. [10,36]

Hydrometallurgische Verfahren

Hydrometallurgische Recyclingverfahren basieren auf der Laugung von vorbehandelter Schwarzmasse aus der Aufbereitung mithilfe von anorganischen oder organischen Säuren. Die Metalloxide lösen sich in der Säure selektiv auf, Restbestandteile von Folien aus Aluminium und Kupfer nur zu geringen Anteilen und Graphit verhält sich inert gegenüber Säuren. Typische Laugungschemikalien sind Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄) oder Salpetersäure (HNO₃), der Trend geht jedoch aus Gründen der Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit auch zunehmend in Richtung der Verwendung von organischen Alternativen wie Citronensäure. [48,49]

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Natriumsulfit (Na₂SO₃) oder Natriummetabisulfit (Na₂S₂O₅) als Reduktionsmittel können die Laugungsraten deutlich erhöht werden [50]. H₂O₂ reduziert im Rahmen des Prozesses das in der Schwarzmasse enthaltene Co³⁺ zu löslichem Co²⁺. Wichtige Parameter bei der Durchführung von derartigen Laugungsprozessen sind die Säurekonzentration, das Fest-Flüssig-Verhältnis (S/L-Verhältnis), die Laugungsdauer, die Temperatur sowie die Rührgeschwindigkeit. Auch die Art der Säure sowie die Zugabe von Reduktionsmittel haben einen Einfluss auf die Ausbeute. [11–13,49,51]

Im Anschluss an die Laugung erfolgt meist eine Fest-Flüssig-Trennung sowie die Trocknung der Rückstände. Der Fokus bei der Analyse der Materialien liegt in den meisten Studien jedoch auf den erhaltenen Flüssigphasen, da sich daraus die Laugungseffizienzen der einzelnen Metalle bestimmen lassen. [49,52,53]

Die selektive Fällung stellt eine Methode zur gezielten Entfernung bestimmter Metalle aus der Lösung dar. So ist unter anderem die Ausfällung von Kobalt und Nickel aus schwefelsauren Laugen mithilfe von Oxalsäure möglich. Forschung wird auch im Bereich der selektiven Laugung und anschließenden Rückgewinnung der Wertmetalle durch Solventextraktion (SX-Technologie) betrieben. Für zukünftige Batteriegenerationen könnte diese Methode an Bedeutung gewinnen, da der Trend in Richtung noch komplexer aufgebauten Kathodenmaterialien geht, wodurch die gezielte Rückgewinnung einzelner Elemente von wachsender Bedeutung ist. [52,54–56]

Biometallurgische Verfahren

Neben den klassischen Methoden der Pyro- und Hydrometallurgie haben sich in den letzten Jahren auch Verfahren entwickelt, welche dem Bereich der Biometallurgie zuzuordnen sind. Diese bieten vielversprechende alternative Ansätze, hydrometallurgische Verfahren angepasst zu nutzen, um auch zukünftige Generationen von Batterien umweltfreundlich zu recyceln. Darunter sind Prozesse zu verstehen, bei welchen Mikroorganismen unterstützend zur Gewinnung von Metallen aus Erzen oder Reststoffen wirken. Speziell die

Biohydrometallurgie findet beim Batterierecycling Anwendung, um durch die Laugung mithilfe von Bakterien Metalle rückzugewinnen. Vorteile der Biometallurgie sind ihre Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit, niedrige Emissionen und eine hohe Energie- und Kosteneffizienz. Für derartige Laugungsprozesse finden säureproduzierende Organismen Verwendung, welche die Auslaugung der Schwarzmasse ermöglichen. Die Berücksichtigung von limitierenden Aspekten ist jedoch wesentlich, so ist die Kinetik dieser Reaktionen langsam, das S/L-Verhältnis begrenzt und manche Mikroorganismen reagieren empfindlich auf toxische Metalle. Biometallurgische Prozesse bieten interessante Lösungsvorschläge, welche die bewährten Verfahrensrouten sinnvoll ergänzen, weshalb dieser junge Fachbereich ein wachsendes Forschungsfeld darstellt. [54,56–58]

In Abbildung 5 sind die beschriebenen Methoden übersichtlich zusammengefasst.

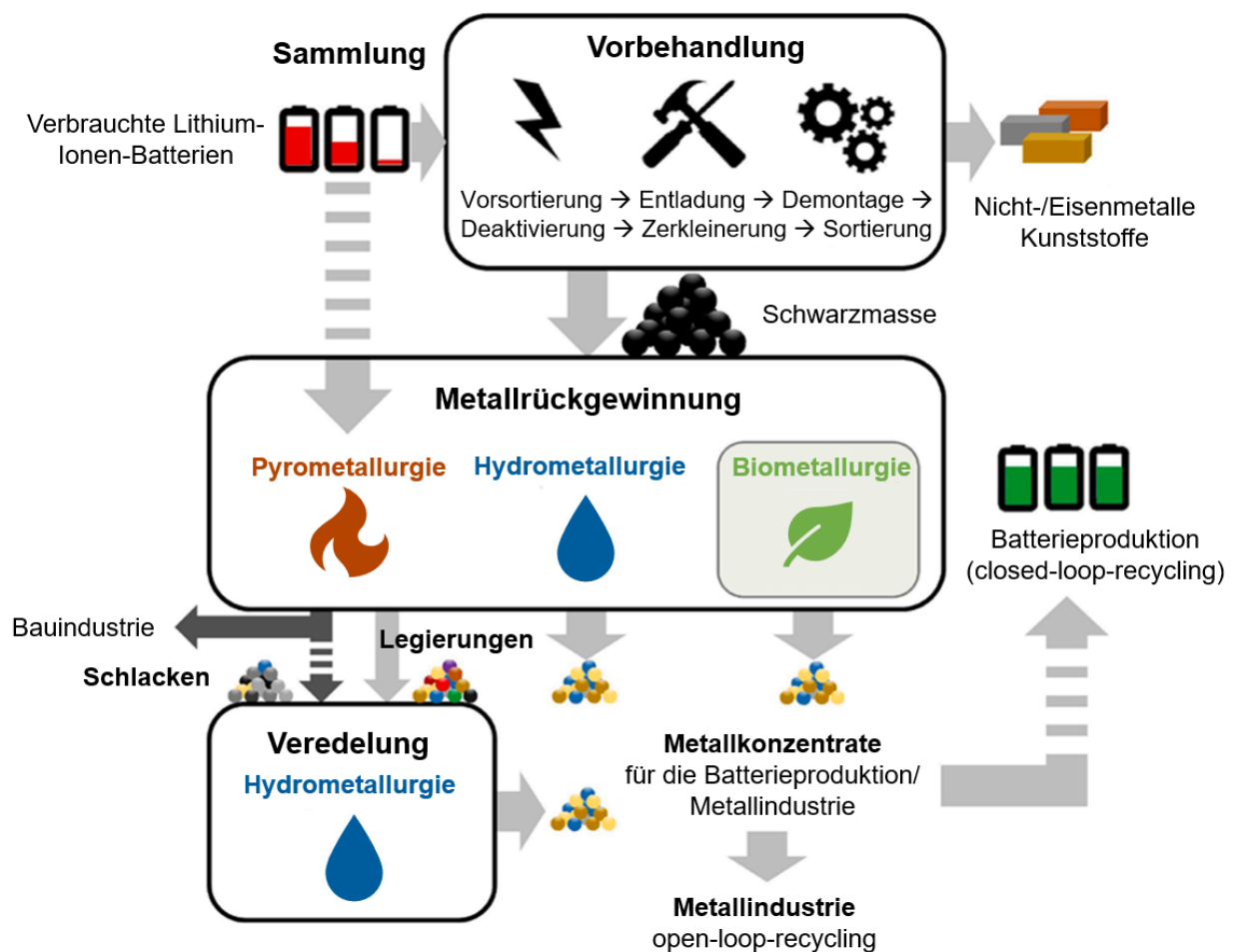


Abbildung 5: Schematischer Überblick zu vorbereitenden Prozessen (Sammlung, Vorbehandlung) sowie aktuellen Verfahren des LIB-Recyclings (pyro-, hydro- und biometallurgische Route), closed-loop-recycling = Herstellung von neuen LIBs aus Batterieabfällen, open-loop-recycling = sonstige stoffliche Verwertung, modifiziert nach [36]

2.2 Graphit

Graphit ist ein weiches, grau-schwarzes Mineral, welches metallisch glänzt und aufgrund seiner Eigenschaften unter anderem Anwendung in Batterien, Elektroden, Feuerfestmaterialien oder Schmiermitteln findet [59]. Aktuell erlebt der Graphitmarkt einen Wandel, die Nachfrage nach dem Rohstoff steigt aufgrund der Zunahmen im Bereich der Elektromobilität und der erneuerbaren Energien. Daher liegt der Fokus nicht mehr nur rein auf der Produktion von natürlichem Graphit, sondern vor allem auch auf der Rückgewinnung aus Reststoffen wie Batterien. [12]

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Gewinnung von natürlichem Graphit sind die Technologien zur Anreicherung, um den Gehalt an Verunreinigungen so weit wie möglich zu reduzieren. [60]

2.2.1 Eigenschaften und Anwendungen

Graphit hat eine Dichte von $2,09\text{--}2,23\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und ist ein sehr weiches Material, welches gemäß der Mohs'schen Härteskala eine Härte von 1–2 hat. Das besondere Material zeichnet sich sowohl durch metallische Eigenschaften wie seine thermische und elektrische Leitfähigkeit aus, weist jedoch auch nicht-metallische Charakteristiken wie sein inertes Verhalten, hohe thermische Beständigkeit und Schmierfähigkeit auf. Durch diese Merkmale ist Graphit ein gern genutztes Material in verschiedensten industriellen Bereichen. [59,61,62]

Wesentliche Kriterien sind die Reinheit, Kornform und Partikelgröße sowie die Art des Materials (siehe Kapitel 2.2.2). Neben der Nutzung als Elektrodenmaterial kommt Graphit beispielsweise in Bremsbelägen, bei der Stahlerzeugung, in Form von Tiegeln oder auch als Schmiermittel zum Einsatz. Eine weitere Verwendung findet das Material in Form von Bleistiften, welche historisch bedingt ihren Namen behielten, da lange Zeit vermutet wurde, dass es sich um eine Form von Blei handeln könnte. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts erfolgt die Nutzung von Graphit auch in Elektroden, welche in verschiedensten elektrolytischen und elektrothermischen Prozessen zur Anwendung kommen. Die Erkenntnis, Graphit als Elektrode in einer elektrochemischen Zelle in Kombination mit der Interkalation von Lithium-Ionen zu nutzen, führte letztendlich zur Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie. [60,61,63]

2.2.2 Arten und Entstehung

Die Einteilung des Materials erfolgt grundsätzlich in natürlichen und synthetischen Graphit. Natürlicher Graphit kann weiter in die Unterkategorien Flocken-, Gang- und amorpher Graphit klassifiziert werden (siehe Abbildung 6). Aus den verschiedenen Arten des Minerals ergeben sich Unterschiede in den Eigenschaften sowie in der chemischen Zusammensetzung, welche durch den jeweiligen Entstehungsprozess geprägt sind. [60–62]

Natürlicher Graphit entsteht über mehrere Millionen Jahre in der Erdkruste. Für diesen Prozess sind Temperaturen von etwa 750 °C und ein hoher Druck (> 5000 bar) nötig. Um synthetischen Graphit bei Normaldruck herzustellen bedarf es demnach hoher Temperaturen von über 3000 °C, was mit hohen Herstellkosten und einem enormen Energiebedarf einhergeht. Ein Vorteil des künstlich hergestellten Materials ist jedoch die höhere Reinheit, welche sich durch den Prozess erzielen lässt und 97–99,9 % beträgt. [60]

Der Fokus im Abbau liegt auf Flockengraphit, welcher häufig in metamorphisiertem Gestein wie Marmor oder Gneis in Form von Flocken oder kristallisierten Schichten zu finden ist [59]. Geringe Mengen kommen auch in Ablagerungen mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff, wie beispielsweise Schiefer, vor. [59,64]

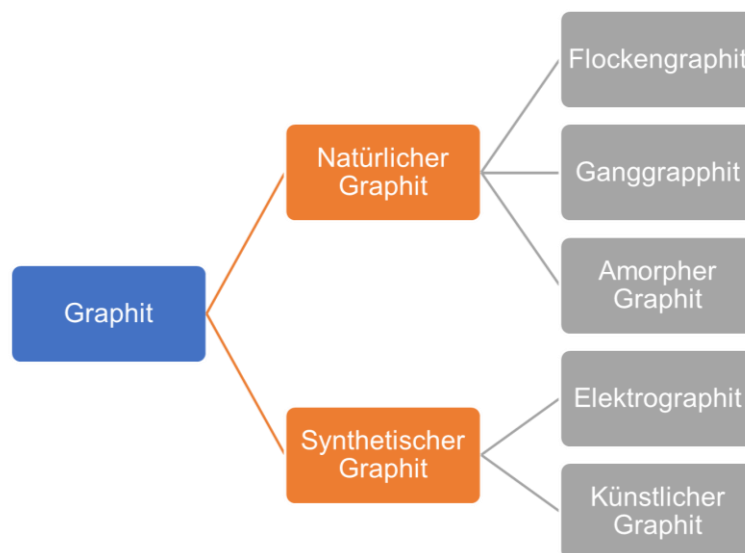


Abbildung 6: Einteilung von Graphit, modifiziert nach [65]

2.2.3 Graphit als kritischer Rohstoff

Als kritische Rohstoffe werden von der Europäischen Union (EU) jene Metalle, Mineralien und Naturmaterialien bezeichnet, welche einerseits eine wesentliche wirtschaftliche Bedeutung haben und andererseits ein hohes Versorgungsrisiko aufweisen. Im Rahmen des europäischen „Green Deals“ spielen viele dieser kritischen Rohstoffe eine wichtige Rolle, da sie zum Beispiel im Bereich der erneuerbaren Energien, bei Batteriesystemen oder Wasserstofftechnologien Anwendung finden. Die Liste der kritischen Rohstoffe für die EU wird seit der ersten Veröffentlichung 2011 alle drei Jahre evaluiert und gegebenenfalls durch weitere Materialien ergänzt. Wesentlich ist dabei, dass es sich ausschließlich um eine Bewertung auf Basis von Daten aus der Vergangenheit handelt und im Rahmen der Liste keine Zukunftsprognose erfolgt. [10,60]

Wie der Matrix in Abbildung 7 zu entnehmen ist, zählt Naturgraphit zu diesen kritischen Rohstoffen.

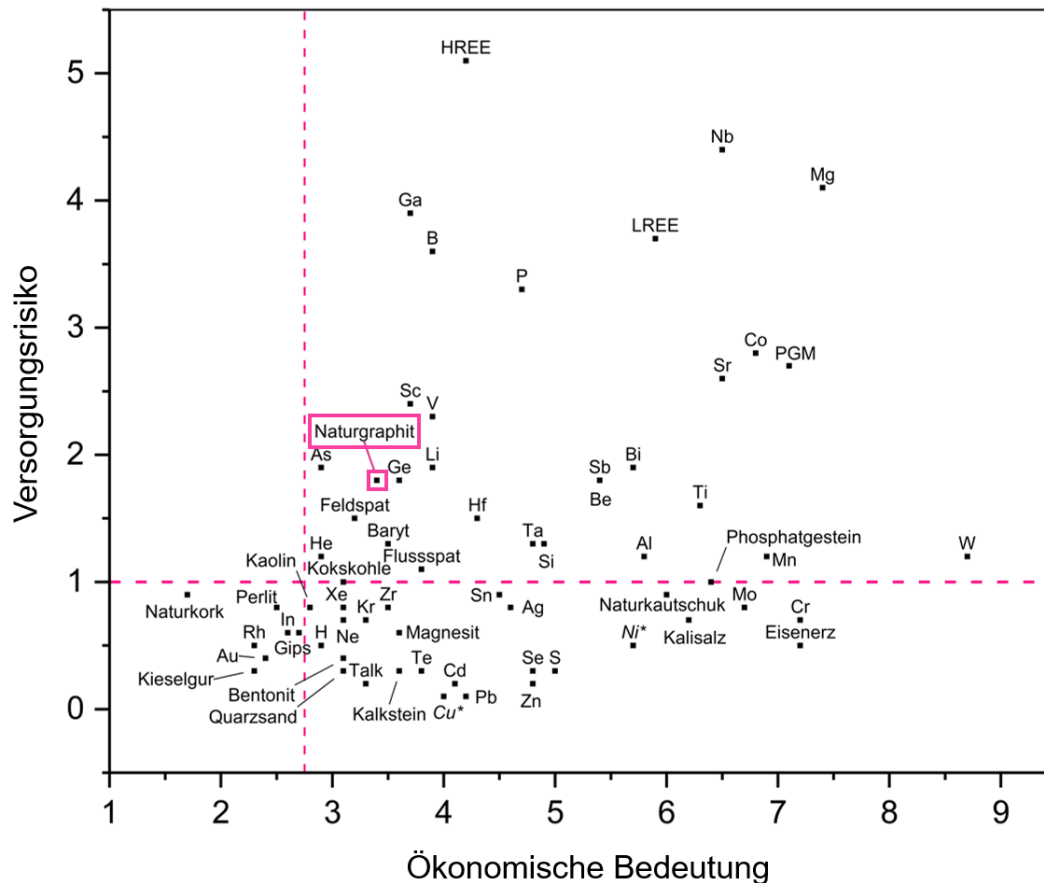


Abbildung 7: Matrix der kritischen Rohstoffe der Europäischen Union von 2023, modifiziert nach [10]

Aufgrund des als steigend eingeschätzten Bedarfs an Graphit, besonders Flockengraphit, für Hochtechnologieanwendungen spielt dieser Rohstoff eine wesentliche Rolle für die Industrie, weshalb die Exploration neuer Lagerstätten sowie die Weiterentwicklung der Anreicherungsmethoden essentiell ist. [59,60]

Durch den Marktausbau im Bereich der LIBs ist auch ein Anstieg des Graphitkonsums prognostiziert (siehe Abbildung 8). Im Jahr 2023 befand sich die LIB-Produktion auf einem Niveau von etwa 600 GWh, der Graphitbedarf lag bei ca. 700 kt. Bis 2030 sollen jedoch Batterien mit einer Gesamtenergie von über 2000 GWh pro Jahr zur Verfügung stehen, was einen entsprechenden Graphitbedarf (> 1800 kt) mit sich bringt. Für die nächsten Jahre wird ein stetiges leichtes Marktwachstum erwartet. Gemäß dieser Prognose deckt sich dieser zum Großteil aus natürlichen Ressourcen, einen wesentlichen Beitrag (etwas weniger als ein Drittel) liefert auch synthetischer Graphit. Die Menge an Graphit, welche in sonstige Anwendungen geht, macht nur einen minimalen Prozentsatz der Gesamtkapazität aus. [66]

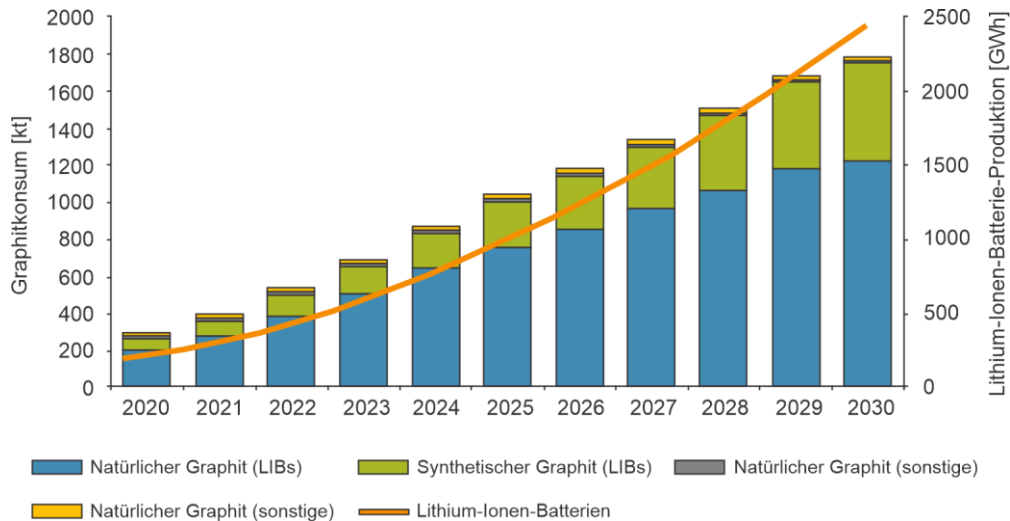


Abbildung 8: Gegenüberstellung des prognostizierten Graphitkonsums und der voraussichtlichen Lithium-Ionen-Batterie-Produktion bis 2030, modifiziert nach [66]

China dominiert den Markt mit etwa 50 % der globalen Produktion von synthetischem Graphit und liegt besonders in der Gewinnung von natürlichem Flockengraphit, welcher als Anodenmaterial Anwendung findet, mit über 70 % Marktanteil klar vor den anderen Lieferanten (vgl. Abbildung 9). Es existieren angereicherte Flockengraphitlagerstätten, bei welchen der Abbau im Tagebau stattfindet, was diese Reserven besonders für Industrieländer aufgrund niedrigerer Kosten ökonomisch interessant macht. International liegen einige Bemühungen darin, andere Explorationsprojekte, unter anderem in afrikanischen Staaten, zu starten, um die Abhängigkeit von China zu reduzieren. [59,64]

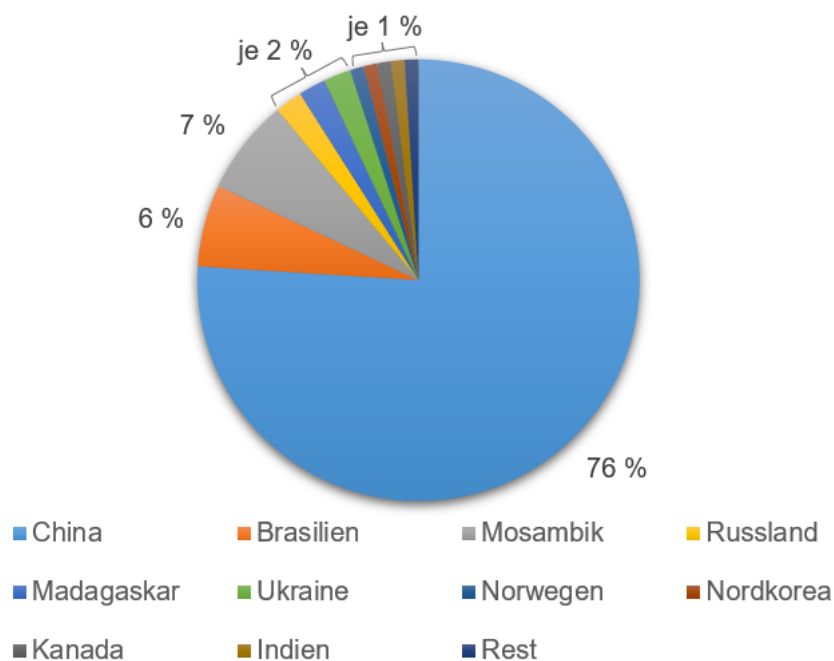


Abbildung 9: Globale Produktion von Flockengraphit 2021 nach Ländern, modifiziert nach [67]

2.2.4 Verwendung von Graphit in Lithium-Ionen-Batterien

In Batterien findet überwiegend natürlicher Flockengraphit Anwendung (siehe Abbildung 8), welcher aus flachen plättchenartigen Partikeln besteht. Der Kohlenstoffgehalt dieser Plättchen reicht von 80 bis 95 %. Technisch könnte auch Ganggraphit für Batterien genutzt werden, aufgrund deutlich höherer Kosten und stark limitiertem Vorkommen ist dieser jedoch keine wirkliche Alternative zu Flockengraphit. Vor der Nutzung als Anodenmaterial findet eine mechanische Vorbehandlung statt, um die Reinheit des natürlichen Rohstoffs zu erhöhen und den geometrischen Anforderungen für LIBs zu entsprechen. [59,68,69]

Um natürlichen Graphit industriell beispielsweise in Batterien einsetzen zu können, sind verschiedene Prozesse zur Entfernung von Verunreinigungen nötig. Eine Anreicherung kann unter anderem mithilfe von hydro- sowie pyrometallurgischen Methoden, aber auch durch aufbereitungstechnische Verfahren wie Schwerkrafttrennung, Magnet- oder Elektroscheidung, sowie durch Flotation erfolgen. [60,61,70]

2.2.5 Möglichkeiten der Charakterisierung

Nachfolgend sind verschiedene Möglichkeiten der Charakterisierung von graphithaltigen Feststoffen und Filtraten aus hydrometallurgischen Verfahren angeführt. Der Fokus liegt hierbei jedoch auf der Analyse des Feststoffs, nur eine ausgewählte Methode behandelt die Messung von Metallgehalten wässriger Lösungen.

Metallgehalt und Strukturanalyse mit Rasterelektronenmikroskop

Mithilfe eines Rasterelektrodenmikroskops (REM) ist die Charakterisierung der Mikrostruktur möglich. Es können Aussagen über die Verwachsungsverhältnisse, Homogenität und Partikelgröße der Probe getroffen werden. Die Aufnahme von Spektren größerer Bereiche ermöglicht eine grobe Analyse der Feststoffprobenzusammensetzung, während Detailspektren Aufschluss über die Bestandteile einzelner Partikel geben. Durch die Elementverteilungsanalyse erfolgt die Bestimmung der örtlichen Verteilung verschiedener Elemente in der Probe. [12,13]

Optische Charakterisierung mittels Digitalmikroskop

Ähnlich wie die optische Beurteilung der Proben im REM ist eine Charakterisierung im Digitalmikroskop möglich. Die Betrachtung der Partikel unter dem Digitalmikroskop gestattet eine subjektive Beurteilung der Probe durch Erfassung der Korngröße bei verschiedenen Vergrößerungen. Eine weitere Option ist die Bestimmung der Korngrößenverteilung. [71]

Chemische Analyse mittels Mikrowellen-Plasma-Atomemissions-Spektrometrie

Mikrowellen-Plasma-Atomemissions-Spektrometrie (MP-AES) ist eine chemische Analysemethode zur Bestimmung von Elementgehalten in flüssigen Proben. Sie ist noch relativ jung, findet jedoch in verschiedenen Bereichen wie Geologie, Umwelttechnik, Pharmazie oder Energie Anwendung. Es handelt sich um eine spektrochemische Methode, bei welcher eine Eindüsung der Probe in ein magnetisch angeregtes Stickstoffplasma erfolgt. Durch dieses hochenergetische Plasma ist es möglich, verschiedene Elemente anzuregen. Mithilfe eines Monochromators erfolgt die Auftrennung der einzelnen Signale, welche von einem Detektor empfangen werden. Die Ausbildung spektraler Interferenzen und eine niedrigere Sensitivität sind Nachteile dieser Methode. [72]

Dichtemessung mittels Gaspyknometer

Basierend auf dem Archimedischen Prinzip und dem Gesetz von Boyle kann die Bestimmung des wahren Volumens und der Feststoffdichte mithilfe von Gaspyknometern erfolgen. Hierfür kommt ein inertes Gas, welches in die Poren der festen Probe eindringt, zum Einsatz. Helium ist aufgrund seiner Inertheit und seines Atomdurchmessers gut geeignet, auch Stickstoff kann als Analysegas Verwendung finden. Für die Messung kommt eine Probe mit bekannter Masse in die Probenkammer, welche versiegelt und durch Einströmen eines Gases mit Druck beaufschlagt wird. Durch die Expansion des Gases in eine Referenzkammer mit bekanntem Volumen kann jenes der Probe ermittelt werden, woraus sich die wahre Dichte berechnen lässt. [73]

Elektrochemische Eigenschaften

Graphitproben sind auch hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften vergleichbar. Hier ist unter anderem die Bestimmung der spezifischen Kapazität, des Coulombschen Wirkungsgrades, der zyklischen Stabilität oder des Ladungstransportwiderstands möglich. [13,19,74]

Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche kann außerdem anhand des Brunauer-Emmett-Teller-Verfahrens (BET) durch die Adsorption von Gas an der Probenoberfläche erfolgen. Als Adsorptionsgas dient ein Gas wie z.B. Stickstoff oder CO₂. Vor der tatsächlichen Messung erfolgt die Entgasung der Probe für einige Stunden. Im Anschluss wird die Oberfläche der gemahlene Probe mithilfe des Messgeräts bestimmt, indem das Adsorptionsgas unter Vakuumatmosphäre in das Probenröhrchen einströmt und durch die Anlagerung des Gases an die Oberfläche sowie in die Poren der Pulverteilchen auf die spezifische Oberfläche rückgeschlossen werden kann. [75]

2.3 Graphitrückgewinnung aus Lithium-Ionen-Batterien

Bisher lag der Fokus im Recycling von Lithium-Ionen-Batterien verstärkt auf den darin enthaltenen Wertmetallen wie Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer aber auch Aluminium sowie in letzter Zeit auch besonders auf Lithium. In der Pyrometallurgie erfolgt häufig die Verbrennung des Graphits und bei vielen hydrometallurgischen Prozessen verbleibt die Kohlenstofffraktion im Reststoff, welcher bei hohen Temperaturen zu verbrennen oder zu deponieren ist. Aufgrund der Zunahme der LIB-Produktion und der damit einhergehenden steigenden Nachfrage erlangt die Rückgewinnung von Graphit sowohl in der Industrie, als auch vor allem in der Forschung zunehmend Aufmerksamkeit. [16,76]

Eine klassische pyrometallurgische Reduktion mit Graphit anstelle von Koks beschreibt eine Veröffentlichung von Ruismäki et al. [32] aus dem Jahr 2020. Dabei erfolgt das Einbringen einer aus der Flotation gewonnenen Graphitfraktion, welche als Reduktionsmittel für die Gewinnung von Co, Ni und Cu dient. Restgehalte von Mn und Al aus der Flotation werden verschlackt. Hierbei erfolgt keine stoffliche Nutzung des Graphits, es dient ausschließlich als Substitut für Koks und wirkt als Reduktionsmittel und Energieträger. [32]

Klassische Verunreinigungen im Recyclinggraphit aus Altbatterien sind Li, Al, Co, Cu, Ni, Fe, Mn sowie Elektrolyt und organisches Lösungsmittel. Diese Bestandteile gehen durch verschiedene mechanische Aufbereitungsverfahren in die Graphitfraktion über. Eine Rückgewinnung der Wertmetalle sowie die Entfernung der unerwünschten Begleitstoffe aus der Kohlenstofffraktion bilden die Hauptaufgaben für nachfolgende Prozesse. [19,38,77]

Um Graphit für den Einsatz in Batterien wiederzugewinnen, ist eine sehr hohe Reinheit nötig. Daher ist in diesen Fällen die Verarbeitung im Rahmen von Laugungs- oder Hochtemperaturprozessen üblich. Für andere Anwendungen wie die Nutzung als Graphen in Superkondensatoren oder als Additiv für Kunststoffe ist eine entsprechend aufwändige Reinigung nicht notwendig, wodurch Recyclingprozesse dafür einfacher gestaltet sind. [78]

2.3.1 Rückgewinnung von Graphit durch Flotation

Aktuelle Recyclingprozesse basieren hauptsächlich auf Flotation zur Rückgewinnung von Graphit. Wesentlich ist hierbei die Trennung von Graphitpartikeln von Lithiummetalloxiden in der Schwarzmasse. Eine Studie von Salces et al. [79] von 2022 erzielte Rückgewinnungsraten von 91 % Graphit aus Schwarzmasse. Allerdings hat die Schaumflotation den Nebeneffekt, dass auch ein hoher Austrag (etwa 30 %) von Metallen (Nickel, Mangan und Kobalt) im Schaum erfolgt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Graphit in das Überlaufprodukt geht, während Lithiummetalloxide in den Unterlauf gelangen. Eine Steigerung der Prozesseffizienz könnte durch selektivere Reagenzien sowie durch Beobachtung des Flotationsverhaltens erfolgen. [79,80]

Die Schaumflotation dient außerdem der Anreicherung der metallischen Bestandteile in der Schwarzmasse, was für nachfolgende hydrometallurgische Prozesse vorteilhaft ist. Durch die unreine Schaumfraktion, welche neben Graphit auch noch einen Anteil von 10–15 % Metalloxide enthält, gehen wertvolle Metalle verloren und der Kohlenstoff kann nicht genutzt werden. Um hochwertige Produkte zu generieren, ist die vollständige Abtrennung des organischen Binders aus den Batterien nötig. Des Weiteren bereitet die Agglomeration von Partikeln aktuell noch Schwierigkeiten. [80]

Durch verschiedene Vorbereitungsverfahren wie Röstung, Mahlung oder andere mechanische Methoden lassen sich höhere Graphitgehalte sowie Ausbeuten erzielen. Eine Möglichkeit ist auch die Aufbereitung mithilfe einer Kombination aus Mahlung und Flotation, wobei durch wirkende Scherkräfte die lamellare Struktur des Graphits abblättert und neue hydrophobe Oberflächen gebildet werden. Die Mahlung bewirkt außerdem die Freilegung des hydrophilen LiCoO_2 , wodurch sich aufgrund der unterschiedlichen Benetzbarkeit der beiden Fraktionen eine gute Trennung erzielen lässt. [81]

Um die Flotationseffizienz zu erhöhen, findet Forschung im Bereich der Vorbehandlung statt. Diese kann mithilfe verschiedener Verfahren erfolgen, unter anderem durch Fenton-Oxidation oder durch Röstung, wodurch die Selektivität zwischen den Metallen und der Graphitfraktion steigt. [82,83]

Ein alternativer Zugang wird von einem Team rund um Anna Vanderbruggen [84] beschrieben, dabei kommt in Anschluss an die VakuumPyrolyse ein mechanischer Zerkleinerungsprozess in Wasser zum Einsatz. Im Rahmen dieses Verfahrens konnte eine Rückgewinnung von 87,5 % des eingesetzten Graphits erzielt werden, die Reinheit des Kohlenstoffproduktes beträgt 74,2 %. [84]

2.3.2 Rückgewinnung von Graphit durch Laugung

Es existieren verschiedene Verfahren zur Laugung von Schwarzmasse, welche auf der Verwendung unterschiedlicher Säuren basieren. Ziel dieser Methoden ist es, die in der Schwarzmasse enthaltenen Metalle vollständig in Lösung zu überführen. Recyclingprozesse nachhaltig und umweltfreundlich zu gestalten gewinnt neben dem primären Zweck, der Rückgewinnung von Wertstoffen, zunehmend an Bedeutung. Da anorganische Säuren als Laugungsmittel oft mit hohen toxischen Abwassermengen und Gasemissionen einhergehen, rücken organische Säuren zunehmend in den Fokus. Häufig kommt daher alternativ z.B. Citronensäure zum Einsatz. Das „Global Warming Potential“ von verschiedenen Pilotprozessen zur Rückgewinnung von Graphit liegt im Bereich von 0,53 bis 9,76 kg CO_2 -Äquivalente pro Kilogramm Recyclinggraphit [19]. Im Rahmen der zugrundeliegenden Studie [19] erfolgte die Bilanzierung verschiedener Recyclingprozesse ausgehend von der aufbereiteten Schwarzmasse. Vorbereitende Schritte wie die Demontage oder Entladung

wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der tatsächlichen stofflichen Recyclingprozesse zu gewährleisten. [19]

Hohen Umweltwirkungen liegen oft die übermäßige Verwendung von anorganischen Säuren sowie der Energieeintrag unter anderem durch die Prozesstemperaturen zu Grunde. Alleine durch die Reduktion der verwendeten Säuremenge lassen sich deutliche Verbesserungen in der Umweltverträglichkeit der Verfahren erzielen. Die Prozessparameter von Untersuchungen verschiedener Studien variieren stark, sowohl bei den verwendeten Temperaturen als auch bei der Säurekonzentrationen gibt es große Unterschiede. Eine Tendenz zu kürzeren Laugungsdauern (50–120 min) ist erkennbar. [11,19,49,51]

Eine Veröffentlichung von Sahu et al. [85] beschreibt die zweistufige Laugung von Schwarzmasse. In der ersten Stufe konnten bei einer Temperatur von 70 °C das gesamte darin enthaltene Li und 99,5 % Co entfernt werden. Nachteilig ist hier jedoch die recht hohe notwendige Temperatur, da die Laugungsraten bei 30 °C deutlich sinken (84,1 % für Li und 79,5 % für Co). Im Anschluss erfolgt die Laugung des Rückstandes mithilfe anorganischer Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Der Fokus in der zweiten Laugung liegt auf der Entfernung des noch enthaltenen Aluminiumoxid, was mithilfe von HNO₃ realisierbar ist. Durch den beschriebenen Prozess ist eine simultane Rückgewinnung der Wertmetalle und des Graphits möglich. [85]

In Tabelle 3 sind die Rahmenbedingungen ausgewählter hydrometallurgischer Laugungsprozesse gegenübergestellt, um einen Einblick in aktuelle Parameterkombinationen zur Graphitrückgewinnung in der Forschung zu geben.

Tabelle 3: Prozessparameter verschiedener Laugungsprozesse zur Rückgewinnung von Graphit

Säure	Säurekonzentration	Temperatur	S/L-Verhältnis	Dauer	Rührgeschwindigkeit	Reduktionsmittel	Quelle
[-]	[mol/L]	[°C]	[g/L]	[min]	[rpm]	[-]	[-]
C ₆ H ₈ O ₇	1,30	40	100	60	350	ja	[49]
C ₆ H ₈ O ₇	1,25	70	100	120	k.A.	ja	[12]
C ₆ H ₈ O ₇	0,20	90	20	50	300	k.A.	[11]
HCl	1,50	k.A.	100	60	k.A.	k.A.	[51]
H ₂ SO ₄	2,04	90	133	60	k.A.	k.A.	[13]
C ₆ H ₈ O ₆	0,80	70	50	60	k.A.	k.A.	[85]

2.3.3 Kombinierte Verfahren

Bei kombinierten Prozessen handelt es sich um Verfahren, welche sowohl pyro- als auch hydrometallurgische Methoden beinhalten. Es kann dabei sowohl die hydrometallurgische Aufarbeitung von Rückständen aus der Schmelzmetallurgie erfolgen, als auch die pyrometallurgische Weiterverarbeitung von Fraktionen aus der Hydrometallurgie. Oft finden auch vorbereitende Schritte wie Kalzination oder Röstung statt, bevor das Material nasschemisch weiterverarbeitet wird. Kombinierte Verfahren sind aus ökologischen Gründen durchaus vorteilhaft, kommen im Bereich der Graphitrückgewinnung bisher jedoch nur vereinzelt zur Anwendung. [19]

2.3.4 Übersicht zur Prozesseffizienz verschiedener Recyclingverfahren

Der Tabelle 4 lassen sich die Bedingungen entnehmen, unter welchen die jeweiligen Recyclingprozesse erfolgen, sowie der dadurch erzielte Anteil an rückgewonnenem Graphit und dessen Reinheit. Auffallend ist, dass sowohl im Ausbringen als auch in der Reinheit große Unterschiede zwischen den Verfahren bestehen. Unter Berücksichtigung der angewandten Methoden wird jedoch deutlich, dass auch diese sich stark voneinander unterscheiden. Nachdem nicht alle Quellen Angaben zu beiden Qualitätskriterien machen, ist es kaum möglich, eine Bewertung des Prozesseserfolgs insgesamt zu treffen. So liegt der höchste Anteil an rückgewonnenem Graphit bei 96,1–97,7 % aus einem Flotationsprozess [80], während die höchsten Gehaltsangaben mit 99,6 % [13] bzw. 100 % [85] auf Laugungsverfahren basieren. Da jedoch bei diesen Verfahren jeweils nur eine Qualitätsangabe veröffentlicht wird, ist hierfür keine ganzheitliche Bewertung des Prozesseserfolgs möglich. Für Methoden, welche sowohl den Anteil der Rückgewinnung als auch den Graphitgehalt angeben, liegen beide Qualitätsangaben unter den genannten Maximalwerten, beim C-Gehalt im Bereich von 48–82 % und beim Anteil der Rückgewinnung zwischen 33 und 90 %. [11,13,51,80–84]

Tabelle 4: Parameter einiger Recyclingprozesse sowie Rückgewinnung und Gehalt des Graphits

Prozess	Prozessparameter	Rück- gewinnung Graphit	Gehalt Graphit	Quelle
Einheit		[%]	[%]	
Kombination: Kalzinierung/Laugung	Zweistufige Kalzinierung, Laugung mit HCl (1,5 mol/L), 60 min, S/L = 100 g/L	keine Angabe	keine Angabe	[51]
Laugung Citronensäure	Laugung bei 90 °C, S/L=20 g/L, c = 0,2 mol/L, 50 min	keine Angabe	keine Angabe	[11]
Kombination: Säurehärtung/Laugung/ Kalzinierung	Säurehärtung, Laugung mit H ₂ SO ₄ , Kalzinierung	-	99,6	[13]
Zweistufige Laugung	Erste Laugung: 70 °C, 60 min, S/L = 50 g/L, 0,8 mol/L Ascorbinsäure; Zweite Laugung: 1,0 mol/L HNO ₃ , S/L = 10 g/L, 60 min, 70 °C	-	100,0	[85]
Schaumflotation	80 g Material in 1170 mL Wasser, Rührer (1000 rpm), 350 g/t ESCAID 110 (3 min), 150 g/t MIBC (1 min), Luftströmungsrate 5 L/min	96,1–97,7	-	[80]
Kombination: Mahlung/Flotation	Mahlung (5 min) in Hardgrove- Maschine vor Flotation	73,6	82,6	[81]
Reine Flotation	Flotation der unbehandelten Schwarzmasse	79,0–95,0	50,0–57,0	[82]
Fenton Oxidation + Flotation	Vorbehandlung mit 0,5 molarem Fentonreagenz	33,0–65,0	48,0–74,0	[82]
Röstung/ Flotation	Rösten bei 450 °C für 30 min	75,0	77,0	[82]
Kombination: Röstung/Flotation	Siebung, Mahlung, Röstung (350–450 °C für 30 min), Flotation	90,0	~50,0	[83]
Kombination: Mechanischer Abrieb/Flotation	Vakuumpyrolyse (T = 500– 600 °C) Attrition (16.000 U/min, 40 % FS, Flotation mit 6,5 % FS [1000 rpm, Kerosin (3 min) MIBC (1 min)])	87,5	74,2	[84]

Anmerkungen: MIBC - Methylisobutylcarbinol, ESCAID 110 – Hydrocarbonfluid, Chemikalie (Eigename)

3 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen der durchgeführten Experimente soll untersucht werden, inwiefern es durch einen angepassten Laugungsprozess möglich ist, den Graphitanteil in den hydrometallurgisch behandelten Rückständen zu erhöhen und die Metallgehalte so weit wie möglich zu senken. Im Vergleich zu vielen anderen durchgeführten Studien, welche sich auf Flotationsprozesse, oft auch in Kombination mit mechanischen oder thermischen Vorbehandlungsverfahren stützen, handelt es sich im Rahmen dieser Arbeit um eine rein hydrometallurgische Anreicherung. Um eine umweltfreundliche Methode mit unbedenklichen Abwasserströmen und ohne giftige Emissionen zu entwickeln, erfolgt die Laugung mithilfe von Citronensäure. Außerdem liegt der Fokus im Sinne einer energiesparenden Prozessführung auf niedrigen Temperaturen in Kombination mit längeren Laugungszeiten. Ein zweistufiger Prozess soll die Abtrennung der Wertmetalle aus dem Kohlenstoffanteil ermöglichen. Die behandelten Rückstände werden hinsichtlich der noch enthaltenen Metallgehalte analysiert sowie mittels Digitalmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Des Weiteren findet die Bestimmung der Feststoffdichte des Filterkuchens zur Einteilung des erhaltenen Kohlenstoffproduktes sowie eine chemische Analyse der im Prozess entstandenen Filtrate statt.

3.1 Verwendetes Versuchsmaterial

Als Inputmaterial für die durchgeführten Versuche dient eine Schredderfraktion aus zerkleinerten NMC-Akkumulatoren aus dem Elektromobilitätsbereich. Die Bereitstellung des Probenmaterials erfolgte durch die deutsche Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Das geschredderte Gut enthält neben der Feinfraktion noch grobe elektrische Bauteile und Folien. Das Aktivmaterial setzt sich gemäß einer Analyse mittels Massenspektrometrie (vgl. Tabelle 5) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zum Großteil aus Kohlenstoff sowie den Metallen Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer, Aluminium und Lithium zusammen. Es enthält jedoch auch Restgehalte an Zink, Eisen, Magnesium sowie weitere Verunreinigungen, welche beispielsweise aus dem Batteriegehäuse stammen und in geringen Masseanteilen (< 0,05 Massen-%) vorliegen, weshalb diese in der Analyse nicht gesondert angeführt sind.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Aktivmaterials bestimmt mittels ICP-MS

Element	C	Ni	Mn	Co	Cu	Al	Li
Mittlerer Masseanteil [Massen-%]	37,9	25,5	10,4	9,4	6,1	5,3	5,4

3.2 Übersicht des Gesamtprozesses

In Abbildung 10 ist der Verfahrensablauf schematisch dargestellt. Hilfsprozesse wie die Zerkleinerung des Materials vor der zweiten Laugung sowie die Trocknung der Rückstände im Trockenschrank wurden zur besseren Übersicht nicht separat eingezeichnet.

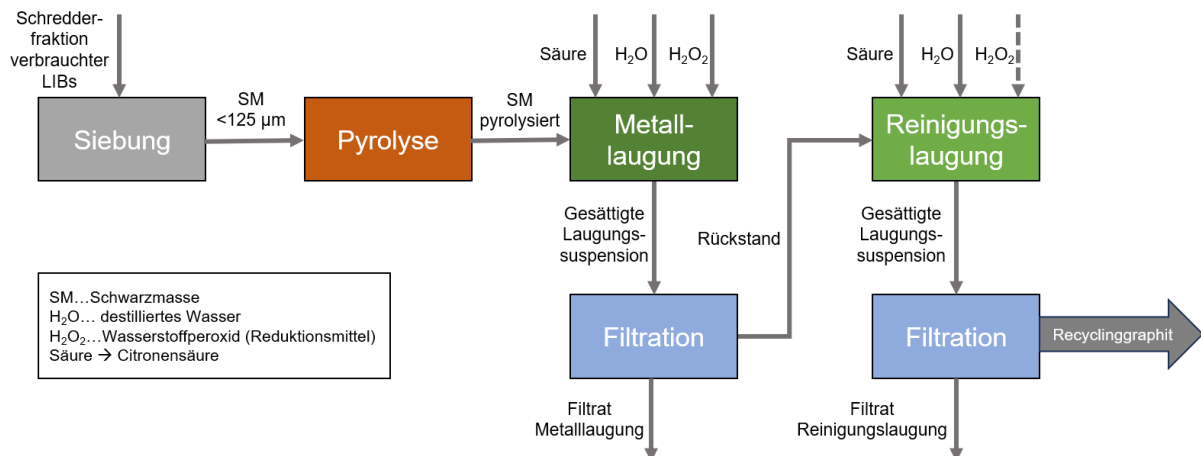


Abbildung 10: Schematisches Prozessfließbild der zweistufigen Laugung einschließlich vorbereitender Schritte (Siebung und Pyrolyse) und Filtration

3.3 Vorbehandlung

Um das Aktivmaterial auf den hydrometallurgischen Laugungsprozess vorzubereiten, erfolgt die Pyrolyse sowie eine Siebung der Schredderfraktion. Die Pyrolyse entfernt den Elektrolyten sowie den Binder aus der Matrix. Vor diesem Verfahrensschritt findet eine manuelle Sortierung zur Entfernung der größten Bestandteile wie Kabel oder größere elektronische Bestandteile der Batterie statt.

3.3.1 Pyrolyse

Den ersten Vorbehandlungsschritt stellt die Pyrolyse der geschredderten Schwarzmasse in einem Pyrolyseofen von Nabertherm T80 (550 °C für 8 Stunden) dar. Die Einwaage der Schwarzmasse inklusive größerer Folienbestandteile beträgt 5634,55 g.

Durch die Pyrolyse lassen sich flüchtige organische Komponenten der Schwarzmasse, insbesondere Fluorverbindungen entfernen. Dieser vorbereitende Schritt ist wesentlich, da sich die Abtrennung der organischen Bestandteile positiv auf den hydrometallurgischen Prozess auswirkt. [39]

Nach erfolgtem Abschwelen im Ofen ist eine optische Veränderung der Schüttung wahrzunehmen, welche besonders an den rötlichen Kupferfolien ersichtlich ist (siehe Abbildung 11).

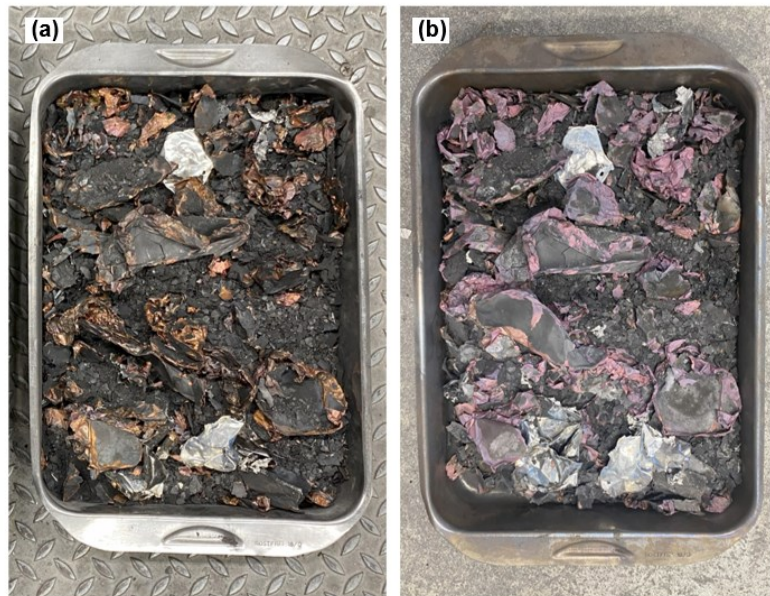


Abbildung 11: Schredderfraktion (a) vor bzw. (b) nach der Pyrolyse

Im Anschluss an die Pyrolyse erfolgt die händische Zerkleinerung der groben Partikel, um die an den Folien anhaftenden Kohlenstoffpartikel abzulösen, welche durch die Entfernung des Binders zugänglich werden.

3.3.2 Siebung

Die mechanische Vorbehandlung stellt eine Siebung mittels Schwingsieb auf eine Korngröße von $< 125 \mu\text{m}$ dar. Diese Feinheit lässt sich durch Siebschnitte bei Maschenweiten von 1 mm, 500 μm , 250 μm und 125 μm erzielen. Nach erfolgter Siebung (Dauer jeweils eine Minute) beträgt die Masse der erhaltenen Gesamtfraktion mit der gewählten Zielkorngröße ($< 125 \mu\text{m}$) 720 g.



Abbildung 12: Siebturm: Siebschnitte bei Maschenweiten von 1 mm, 500 μm , 250 μm und 125 μm

3.4 Laugungsversuche

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit besteht aus Laugungsversuchen mit dem Ziel, den in der Schwarzmasse enthaltenen Graphit in hoher Qualität und Quantität zurückzugewinnen sowie entsprechende Parameter zu finden, unter welchen die Verunreinigungen im gelaugten Rückstand minimal sind.

3.4.1 Versuchsaufbau Laugung

Die Durchführung der Laugungsversuche erfolgt jeweils mit dem selben Ablauf der durchgeführten Schritte mithilfe des dargestellten Versuchsaufbaus (siehe Abbildung 13). Die Reaktion findet in einem wassertemperierten Doppelwandgefäß statt, welches mit einem Mehrhalsdeckel verschlossen ist. Abhängig vom Laugungsschritt werden Doppelwandgefäße unterschiedlicher Volumina verwendet (Metalllaugung: 5 L, Reinigungslaugung: 0,5 L). Über den Deckel ist ein externes Thermometer eingeführt, außerdem gelangt durch die weiteren Schlißöffnungen Stickstoff zur Oberflächenspülung sowie (bei ausgewählten Versuchen) das Reduktionsmittel in den Versuchsreaktor. Das Reaktionsgefäß steht auf einer Magnetrührplatte, an welcher ein Stativ zur Befestigung des Rückflusskühlers angebracht ist. Das Wasser, welches zur Temperierung des Gefäßes zum Einsatz kommt, läuft über einen Umlaufthermostat (Lauda Bad Umwälzthermostat Pro Line P 26). Die Dosierung des Reduktionsmittels erfolgt mithilfe einer Spritzenpumpe (Braun perfusor compact, 50 mL Spritzenvolumen) langsam und kontinuierlich, um einen möglichst homogenen Temperaturbereich über die Laugungsdauer zu gewährleisten. Gasförmige Emissionen gelangen aus dem Gefäß über eine Waschflasche in den Abzug.

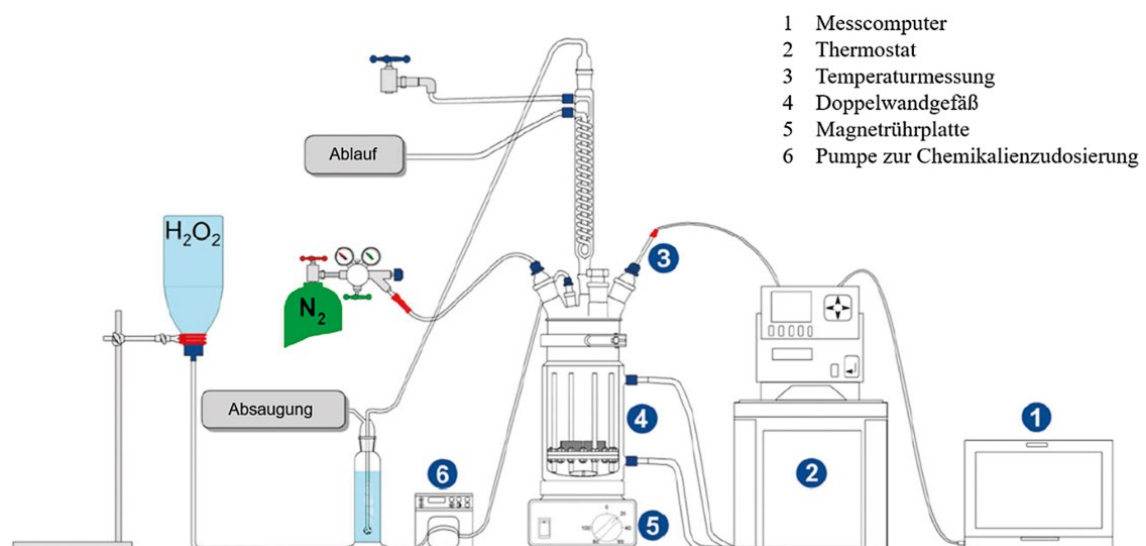


Abbildung 13: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der durchgeführten Laugungsversuche [86]

3.4.2 Erste Stufe: Metalllaugung

Den ersten Prozessschritt stellt eine Laugung zur Vorentfernung der enthaltenen Metalle dar. Dies erfolgt in einem Doppelwandgefäß mit einem Fassungsvermögen von fünf Litern unter den in Tabelle 7 angegebenen Parametern aus vorangegangenen Studien [87]. Die Berechnung der nötigen Säurekonzentration basiert auf der EDX-Analyse der pyrolysierten Schwarzmasse (siehe Tabelle 6) zur Ermittlung der Gehalte von Nickel, Kobalt und Mangan. Der Lithiumgehalt ist auf diese Weise nicht bestimmbar und wird daher mit 4 % [88] angenommen.

Tabelle 6: Analyse der Massenanteile und Standardabweichung in der pyrolysierten Schwarzmasse mithilfe von REM/EDX

Element	Masseanteil w [m-%]	Standardabweichung σ [m-%]	Berechnete Masse m [g]
Ni	9,7	0,1	67,91
Mn	3,1	0,0	21,93
Co	2,4	0,0	16,98
C	60,4	0,2	423,01
O	20,3	0,2	142,18
Li	4,0 (Annahme)	-	28,00

Über die Massenanteile aus der Analyse und die molare Masse der einzelnen Elemente erfolgt die Ermittlung der jeweiligen Stoffmenge (siehe Gleichung 1–4). Die molaren Massen sind Tabelle 27 im Anhang zu entnehmen.

$$n = \frac{m}{M} \quad (1)$$

$$n_{\text{Metalloxide}} = n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \quad (2)$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{ theoretisch}} = n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \quad (3)$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{ praktisch}} = m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{ theoretisch}} \cdot 1,3 \quad (4)$$

$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$...Stoffmenge Citronensäure [mol]

M_x ...molare Masse von x [g/mol]

$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{ theoretisch}}$...Masse Citronensäure theoretisch

$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{ praktisch}}$...Masse Citronensäure mit Überschuss

Aus der in der Schwarzmasse enthaltenen Stoffmenge an zu laugenden Metalloxiden errechnet sich die nötige Säuremenge für das Monohydrat der Citronensäure mit 621,98 g. Um mit einem Säureüberschuss von 1,3 zu arbeiten, da bei einer schwachen Säure nicht von einer vollständigen Dissoziation auszugehen ist, beträgt die tatsächliche Säureeinwaage 808,58 g. In Tabelle 7 sind die Parameter der Metalllaugung detailliert angeführt.

Tabelle 7: Parameter der ersten Laugungsstufe (Metalllaugung)

Parameter	Säure- konzentration	Temperatur	Dauer	Reduktions- mittel	S/L- Verhältnis
Einheit	[mol/L]	[°C]	[h]	[Vol-%]	[g/L]
Sollwert	1,07	40	1,5	5	200

Den ersten Schritt stellt die Einwaage von kristalliner Citronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in das Laugungsgefäß dar, welche im Anschluss mit destilliertem Wasser in Lösung gebracht wird. Vor der Zugabe der Schwarzmasse findet noch eine Oberflächenspülung mit Stickstoff statt, um überschüssigen Sauerstoff aus der Reaktoratmosphäre zu entfernen. Die genauen Massen der eingewogenen Chemikalien sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Über einen Trichter rieselt die Schwarzmasse ($m = 700 \text{ g}$) in das Reaktionsgefäß, die Temperatur bei der Zugabe liegt konstant bei $35,0 \text{ °C}$. Anschließend beginnt unter konstantem Rühren die Wasserstoffperoxidzugabe über einen Tropftrichter. Dabei ist auf ein besonders langsames Eintropfen zu achten, um ein plötzliches Aufschäumen der Suspension zu vermeiden. Das gesamte Laugungsvolumen ist nach Beenden der Peroxidzufuhr erreicht und beträgt $3,5 \text{ L}$, woraus sich ein tatsächliches S/L-Verhältnis von 200 g/L ergibt. Die Temperatur beträgt zu diesem Zeitpunkt $39,5 \text{ °C}$.

Um eine vollständige Durchmischung der Reaktanden zu gewährleisten, erfolgt der Versuch unter ständigem Rühren bei ca. 200 Umdrehungen pro Minute.

Tabelle 8: Theoretische sowie tatsächliche Einwaagen für die Metalllaugung

Einwaage	Masse Soll [g]	Masse Ist [g]
Wasser (destilliert)	3306,00	3308,20
Citronensäure-Monohydrat	808,58	808,58
Wasserstoffperoxid	194,25	194,32
Schwarzmasse	700,00	700,00

Nach Abschluss der Laugung erfolgt eine zweistufige Filtration mithilfe von Rundfiltern aus Cellulose des Herstellers Rotilabo im Durchmesser von 185 mm . In der ersten Stufe kommt ein Filter des Typs 11A, $12\text{--}15 \text{ }\mu\text{m}$ zum Einsatz, für die Nachfiltration ein Filter des Typs 115A mit einer Maschenweite von $2\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$.

Der Rückstand aus der ersten Laugung dient als Einsatzstoff für die nachfolgende zweite Extraktionsstufe, wofür als Zwischenschritt eine Trocknung des Filterkuchens für 24 Stunden im Trockenschrank erfolgt. Es ergibt sich eine Trockenmasse von $530,58 \text{ g}$. Als Vorbereitungsschritt für die zweite Laugungsstufe erfolgt die Zerkleinerung des Rückstandes mithilfe eines Mörsers. Die Struktur des vorgelaugten Materials ist in Abbildung 14 ersichtlich.



Abbildung 14: Zerkleinerung der hydrometallurgisch vorbehandelten Schwarzmasse aus der Metalllaugung

Aus dem Filtrat fällt nach mehreren Tagen bei gleichbleibender Temperatur ein kristalliner Niederschlag (siehe Abbildung 15) aus, was darauf hindeutet, dass es sich um eine übersättigte Lösung handelt und in der Metalllaugung bereits eine effektive Entfernung der Metalle aus dem Feststoff erreicht wurde.



Abbildung 15: Kristalliner Niederschlag im Filtrat der Metalllaugung unter dem Digitalmikroskop

Die Betrachtung der Stoffmengenanteile des kristallinen Produktes (siehe Tabelle 9) legen die Vermutung nahe, dass es sich dabei um gemischte Citratverbindungen handelt. Die errechneten Verhältnisse lassen auf Mischcitrate aus Nickel, Kobalt und Mangan schließen (mit der Formel für Ni: $C_{12}H_{10}Ni_3O_{14}$, Co: $C_{12}H_{10}Co_3O_{14}$ und Mn: $C_{12}H_{10}Mn_3O_{14}$). Die Abweichung von der theoretischen Formel ist unter anderem auf die Messgenauigkeit der EDX-Analyse zurückzuführen.

Tabelle 9: Massen- und daraus ermittelte Stoffmengenanteile des kristallinen Niederschlags aus dem Filtrat der Metalllaugung bestimmt mittels REM/EDX

Anteil	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Summe
Massenanteil [Massen-%]	40,6	55,5	1,4	1,2	0,5	1,4	100
Stoffmengenanteil [Mol-%]	48,5	49,8	0,7	0,3	0,3	0,3	100

3.4.3 Zweite Laugungsstufe: Reinigungslaugung

Der zweite Laugungsschritt dient der zusätzlichen Reinigung des Graphits aus der Metalllaugung, um diesen für einen weiteren Einsatz entsprechend zu konditionieren. Das Zwischenprodukt wurde nach der Trocknung mithilfe eines Mörsers zerkleinert, um in der nachfolgenden Prozessstufe eine große Oberfläche für einen guten Stoffaustausch zu schaffen. Versuchsaufbau und Ablauf sind ähnlich wie bei der ersten Laugungsstufe, der Prozess läuft jedoch in einem kleineren Gefäß ab, da pro Versuch die Einwaage der Schwarzmasse jeweils 20 g beträgt. Das Volumen an zugegebenem deionisiertem Wasser ist für alle Versuche gleich und entspricht 200 mL, woraus sich jeweils ein S/L-Verhältnis von 100 g/L ergibt. Auch hier kommt als Laugungsmedium das Monohydrat der Citronensäure zum Einsatz, bei ausgewählten Experimenten erfolgt der Einsatz von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel. Die Reihenfolge, in welcher die Zugabe der einzelnen Reaktanden in das Gefäß erfolgt, ist für alle Versuche ident, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Zu Beginn findet der Lösevorgang der kristallinen Citronensäure in destilliertem Wasser unter leichtem Rühren statt, um die Oberflächenspannung herabzusetzen und das feine Aktivmaterial effektiv in die Lösung zu bringen. Außerdem ist das Einbringen einer Spatelspitze an Tensid von Vorteil. Anschließend findet eine Oberflächenspülung mit Stickstoff statt, nach deren Abschluss die Schwarzmasse über einen Trichter langsam zugeführt wird. Nach Zugabe der gesamten Menge an Aktivmaterial beginnt der Laugungsprozess. Das Wasserstoffperoxid tropft mithilfe einer Spritzenpumpe kontinuierlich in das Reaktionsgefäß. Die Zugabe des Reduktionsmittels erfolgt für alle Versuche in den ersten zwei Stunden der Laugung und ist je nach Volumen mit einer Durchflussrate von 1,25 bzw. 2,5 mL/h definiert. Für die durchzuführenden Experimente erfolgt die Festlegung verschiedener Parameter, durch deren Variation die optimalen Prozessbedingungen eruiert werden sollen. Als wesentliche Einflussgrößen ließen sich im Rahmen dieser Arbeit Säurekonzentration, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Laugungsdauer sowie das Volumen an zugegebenem Reduktionsmittel identifizieren. Die minimalen und maximalen Parametereinstellungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Minimale und maximale Einstellung der Prozessparameter als Grundlage zur Erstellung des Versuchsplans

Parameter	Säurekonzentration	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Dauer	Reduktionsmittel
Einheit	[mol/L]	[°C]	[U/min]	[h]	[Vol-%]
Minimum	1	25	100	6	0
Maximum	2,5	40	500	48	5

Bei der Wahl der Extremwerte liegt der Fokus auf niedrigen Laugungstemperaturen und dementsprechend längeren Prozesszeiten. So soll ein umweltfreundlicher Niedertemperaturprozess entwickelt werden, welcher auch im industriellen Maßstab sinnvoll durchzuführen ist. Aus den gegebenen Randbedingungen ergibt sich eine Versuchsreihe bestehend aus 19 Einzelexperimenten. Die Erstellung des Versuchsplans erfolgt durch Unterstützung der statistischen Versuchsplanungssoftware Modde 13. Die gewählten Laugungszeiten (6–48 h) sind im Vergleich zu ähnlichen hydrometallurgischen Verfahren (siehe Tabelle 3) sehr lang. Die Prozessbedingungen für die durchgeführten Experimente sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Versuchsplan der zweiten Laugungsstufe (Reinigungslaugung)

Versuch	Laugungs- dauer	Säure- konzentration	Temperatur	Reduktions- mittel	Rührer
	[h]	[mol/L]	[°C]	[Vol.-%]	[rpm]
C1	6	2,50	25,0	0,0	100
C2	6	1,00	40,0	0,0	100
C3	6	1,00	25,0	5,0	100
C4	6	2,0	40,0	5,0	100
C5	6	1,25	25,0	0,0	500
C6	6	2,00	25,0	5,0	500
C7	6	1,00	40,0	5,0	500
C8	6	1,50	25,0	2,5	300
C9	24	1,75	32,5	0,0	300
C10	48	1,00	25,0	0,0	100
C11	48	2,00	40,0	0,0	100
C12	48	2,00	25,0	5,0	100
C13	48	2,50	25,0	0,0	500
C14	48	1,00	40,0	0,0	500
C15	48	1,00	25,0	5,0	500
C16	48	1,00	32,5	2,5	300
C17	24	1,50	32,5	2,5	300
C18	24	1,50	32,5	2,5	300
C19	24	1,50	32,5	2,5	300

Nach der Laugung erfolgt eine Vakuumfiltration mit einem Filter des Typs 115A (Durchmesser 95 mm). Die Filtratlösungen weisen verschiedene Färbungen auf, welche von einem helleren grün über braun bis hin zu dunkelgrün gehen. Abbildung 16 zeigt vier repräsentative Filtrate, welche unterschiedlich ausgeprägte Farbeffekte aufweisen, was auf unterschiedliche Metallgehalte in den Lösungen schließen lässt. Der Rückstand wird für mindestens 24 h bei 105 °C getrocknet, während das Filtrat direkt auf Masse und pH-Wert bestimmt und abgefüllt wird.



Abbildung 16: Färbung der Filtrate aus der Reinigungslaugung (C6, C12, C13, C19)

Es äußern sich verschiedene Besonderheiten bei den Versuchen, so bilden ausgewählte Laugungssuspensionen während der hydrometallurgischen Behandlung, speziell bei längeren Laugungsdauern, gallertartige Konsistenzen aus. Diese erhöhte Viskosität zeigt sich besonders beim Filtrationsvorgang. In manchen Fällen gehen diese viskoserer Proben auch mit einer deutlich verringerten Filtratmenge einher. Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich im Trocknungsverhalten dieser hochviskosen Proben. So schäumen diese während der Behandlung im Trockenschrank auf und bilden sphärische Oberflächen auf dem Urglas, welche auch nach Entnahme bei Raumtemperatur stabil sind (siehe Abbildung 17).



Abbildung 17: Probe C15 (vorne) aufgebläht aus dem Trockenschrank im Vergleich mit Proben ohne Auffälligkeiten beim Trocknen (hinten)

Dieser Effekt konnte vor allem bei den Rückständen aus den Versuchen C13, C15 und C16 beobachtet werden. Die halbkugelförmige Struktur ist bei ausgewählten Proben (im Speziellen C13) stark mit dem Filterpapier verwachsen, sodass eine saubere Trennung kaum möglich ist, während andere sich leicht ablösen lassen. Beim Mörsern wird die besondere Porosität und Oberfläche dieser Proben deutlich. Die Partikel brechen wesentlich gröber und zeigen ein spröderes Zerkleinerungsverhalten als die übrigen Proben. In Abbildung 18 ist die schwammartige Morphologie dieses Rückstands ersichtlich, verglichen mit einer zerkleinerten Probe, welche im Trockenschrank keine Auffälligkeiten gezeigt hat.

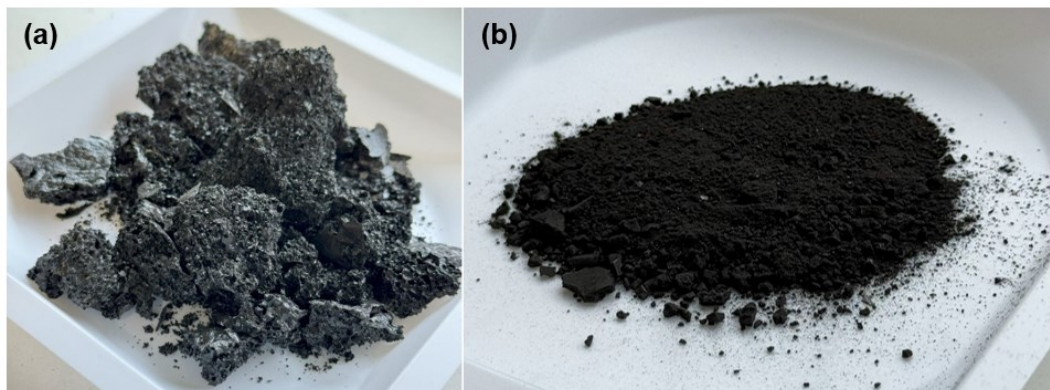


Abbildung 18: (a) zerkleinerte geschäumte Probe (C15) nach Entnahme aus dem Trockenschrank, (b) gemörserte Probe (C4) ohne Auffälligkeiten während des Trocknungsvorgangs

Das Phänomen des Aufschäumens der Rückstände trat bei drei Experimenten mit einer Versuchsdauer von jeweils 48 Stunden auf. Eine Gemeinsamkeit dieser Untersuchungen war die relativ hohe Rührgeschwindigkeit, die mindestens 300 U/min betrug (bei den Versuchen C13 und C15 lag sie bei dem im Versuchsplan vorgegebenen Maximum von 500 U/min). Hinsichtlich der gewählten Prozesstemperatur sowie der Säurekonzentration konnte kein Zusammenhang festgestellt werden. Auch die Menge des zugegebenen Reduktionsmittels variierte zwischen den Versuchen.

3.5 Analyse von Rückständen und Filtraten aus der zweiten Laugungsstufe

Sowohl die Filtrate als auch die Rückstände aus der Laugung werden anhand ausgewählter Analyseverfahren charakterisiert sowie die Metallgehalte bestimmt. Hierfür findet zur Probenvorbereitung der Filtrate eine Verdünnung statt, für die Methoden der Mikroskopie erfolgt die Herstellung von Stamps.

3.5.1 Optische Charakterisierung mittels Digitalmikroskop

Mithilfe eines Digitalmikroskops des Typs VHX-7000 (Hersteller Keyence) erfolgt die optische Charakterisierung der Körnung, außerdem ist die Beurteilung von Anhaftungen und Verunreinigungen möglich. Durch die Beleuchtung der Proben mit der Einstellung Ringlicht und die Funktion „3D-Tiefenschärfe mit Glanzminimierung“ können Aufnahmen der stark reflektierenden, kornförmigen Proben realisiert werden. Mithilfe verschiedener Vergrößerungen ist es möglich, Überblicksbilder und Detailansichten zu erstellen.

3.5.2 Analyse der Rückstände mittels Rasterelektronenmikroskopie

Neben der Digitalmikroskopie findet eine weitere Analyse der Rückstände mittels eines Rasterelektronenmikroskops (JSM-IT300) der Firma Jeol statt. Damit erfolgt die Aufnahme von Bildern der Proben in stark vergrößerter Ansicht (250-fache bzw. 1000-fache Vergrößerung). Außerdem werden die festen Proben hinsichtlich der Gehalte von Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Silizium, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer bestimmt. Für ausgewählte Proben erfolgt zusätzlich eine Bestimmung der Elementverteilung in bestimmten Bereichen.

3.5.3 Analyse der Filtrate mittels MP-AES

Für die Analyse der Filtrate kommt eine Mikrowellen-Plasma-Atomemissions-Spektrometrie (Agilent 4210) zum Einsatz. Mithilfe dieser Methode findet die Bestimmung der Metallgehalte der Filtrate aus den Laugungsversuchen statt. Die Analyse der Lösungen erfolgt hinsichtlich der Gehalte von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Lithium, Mangan, Aluminium sowie Silizium.

3.5.4 Dichtebestimmung mittels Pyknometer

Die ermittelten Dichten der Rückstände basieren auf Messungen mit dem Gerät Ultracyc 5000 von Anton Paar. Diese Analyse findet jedoch nicht standardmäßig für alle Proben statt, sondern dient der ergänzenden Charakterisierung von einzelnen Proben, die sich aufgrund der anderen Analysemethoden hervorheben.

3.6 Massenflussanalyse

In nachfolgender Abbildung 19 sind schematisch die Massenflüsse ausgewählter Elemente anhand eines Versuchs dargestellt. Die Analyse erfolgte mittels REM/EDX der festen Rückstände aus den beiden Laugungsschritten. Nachdem eine Bestimmung von Lithium mittels REM nicht möglich ist, basiert die Darstellung auf der Annahme, dass dieses Metall aufgrund der Verwendung einer hohen Säurekonzentration zur Gänze in der Metalllaugung in Lösung gebracht wurde. Der Massenanteil errechnet sich demnach aus der Analyse des Filtrates aus der ersten Laugungsstufe und beträgt 2,5 Massen-%.

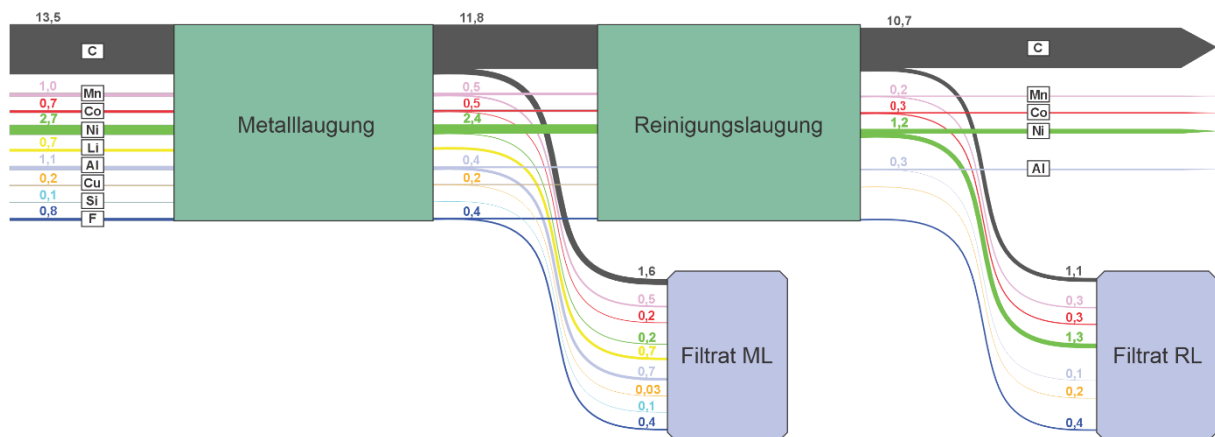


Abbildung 19: Massenflussanalyse eines ausgewählten Versuchs (Metall- und Reinigungslaugung), Abkürzungen in der Darstellung: ML - Metalllaugung, RL – Reinigungslaugung, Angaben in Gramm

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung und Diskussion der generierten Daten. Die aus den durchgeführten Versuchen erzeugten Rückstände und Filtrate wurden mithilfe definierter Methoden (siehe Unterkapitel 3.5) charakterisiert. Darüber hinaus werden die Ergebnisse interpretiert und die Proben entsprechend ihrer Auslaugbarkeit klassifiziert. Zur Unterstützung der tabellarischen Darstellungen kommen Bilder aus den verwendeten Methoden der Mikroskopie zum Einsatz, um die Struktur der Rückstände zu veranschaulichen.

4.1 Messergebnisse

Diesem Unterkapitel sind die gemessenen pH-Werte und Massen der Rückstände und Filtrate zu entnehmen. Aus den pH-Werten lassen sich Rückschlüsse auf den Säureverbrauch ziehen, anhand der bestimmten Massen sind Unterschiede und Abweichungen hinsichtlich des Masseverlustes abzuleiten. Außerdem werden die Konzentrationen verschiedener Metalle in den Filtraten und ihr Zusammenhang mit gewählten Prozessparametern sowie die Massegehalte in den Rückständen diskutiert. Darüber hinaus erfolgt einerseits die Beurteilung, inwiefern sich Korrelationen zwischen den Versuchsbedingungen und den erzielten Metallgehalten in den Filtraten zeigen. Andererseits gilt es zu ermitteln, ob sich die Schlussfolgerungen, die aus der Analyse der wässrigen Lösungen gezogen wurden, durch die Feststoffcharakterisierung bestätigen lassen.

4.1.1 Analyse von Prozessrückständen: Massen- und pH-Bestimmung

Aus Tabelle 31 im Anhang sind die Massen der Rückstände und Filtrate aller durchgeführten Laugungsversuche sowie die relative Zu- bzw. Abnahme im Verhältnis zur Einwaage ersichtlich. Außerdem erfolgt die Bestimmung des pH-Wertes der Filtratlösungen, um festzustellen, ob sich hierbei starke Abweichungen zeigen, was Rückschlüsse auf den Säureverbrauch während der Laugung zulässt. Die pH-Werte befinden sich alle im stark sauren Bereich, wobei der niedrigste bei 1,15 und der höchste bei 2,34 liegt. Aufgrund der im Allgemeinen niedrigen pH-Werte lässt sich schließen, dass der Säureverbrauch für alle Versuche in einer ähnlichen Größenordnung liegt. Die ermittelten Massen der Restlösungen liegen zwischen 130,93 g, was einer Abnahme von 34,54 % der eingesetzten Masse an destilliertem Wasser entspricht und 279,86 g (Zunahme um 39,93 %). Das eingesetzte Laugungsvolumen betrug 200 mL (dest. Wasser) und maximal 10 mL Reduktionsmittel. Eine Ausnahme bildet Probe (C15), bei welcher eine Filtration aufgrund der hohen Viskosität der Auslaugungssuspension nicht durchführbar ist. Im Bereich der festen Proben liegt das Minimum der ermittelten Massen bei 10,34 g bzw. einer Abnahme von 48,30 % (C12) und das

Maximum bei 26,03 g bzw. +30,15 % (C15, hier erfolgte keine Filtration) ausgehend von einer Einwaage an 20 g Schwarzmasse. Abgesehen von den geschäumten Proben beträgt die maximale Rückstandsmasse 15,61 g (C7), was einem Verlust von 21,95 % entspricht.

4.1.2 Laugungseffizienzen der durchgeführten Versuche

Diesem Unterkapitel sind die Laugungseffizienzen ausgewählter Metalle, ermittelt auf Basis der Metallgehalte aus der chemischen Analyse der Filtrate mithilfe MP-AES, zu entnehmen. Tabelle 12 zeigt die Laugungseffizienzen für Nickel, Kobalt, Mangan sowie Lithium, welche im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen erzielt werden konnten. Für Versuch C15 lassen sich keine Laugungseffizienzen ermitteln, da keine Filtration stattfand. Aufgrund von Messunsicherheiten bedingt durch hohe notwendige Verdünnungen in den Messinstrumenten, ergeben die Berechnungen für die Laugungsraten einiger Experimente Werte von über 100 %. Für diese Ergebnisse erfolgte daher nachträglich die Normierung auf 100 %, da dies einer vollständigen Überführung des entsprechenden Metallgehaltes in die Lösung entspricht. Weitere Auswertungen hinsichtlich des Laugungserfolgs ausgewählter Metalle sowie der Siliziumkonzentration in den Filtraten sind den Abbildung 35–50 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 12: Laugungseffizienzen ausgewählter Metalle, welche im Rahmen der zweiten Laugungsstufe (Reinigungslaugung) erzielt wurden

Probe	Laugungseffizienz Nickel	Laugungseffizienz Kobalt	Laugungseffizienz Mangan	Laugungseffizienz Lithium
[-]	[%]	[%]	[%]	[%]
C1	30,4	33,1	27,4	17,3
C2	71,8	83,1	71,2	30,1
C3	59,8	63,2	39,7	24,1
C4	67,2	76,0	62,7	25,1
C5	39,3	44,1	36,7	22,9
C6	51,4	56,0	38,8	22,3
C7	76,2	84,3	63,8	27,8
C8	56,2	63,4	48,2	25,0
C9	95,2	100,0	80,3	60,9
C10	100,0	100,0	100,0	98,5
C11	100,0	100,0	100,0	40,9
C12	66,6	77,1	63,3	25,4
C13	100,0	100,0	97,5	68,4
C14	100,0	100,0	88,1	56,4
C16	100,0	100,0	100,0	100,0
C17	88,8	100,0	78,5	29,8
C18	100,0	100,0	100,0	100,0
C19	100,0	100,0	100,0	94,7

In Tabelle 29 im Anhang sind die durch unterschiedliche Parametereinstellungen erzielten Konzentrationen in den Filtraten ersichtlich. Nachfolgend werden die Ergebnisse anhand der ermittelten Laugungseffizienzen für Nickel, Mangan, Kobalt und Lithium einzeln im Detail diskutiert, um eine übersichtliche Darstellung und entsprechende Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Der Fokus liegt hierbei auf besonders vielversprechenden Parametern und inwiefern diese Einfluss auf den Laugungserfolg nehmen.

Nickel

Nickel lässt sich im zweiten Laugungsschritt erfolgreich aus der Schwarzmasse entfernen, was an den hohen Laugungseffizienzen einiger Proben zu erkennen ist. In der Abbildung 20 ist zu erkennen, dass ausgewählte Versuche (C1–C8) tendenziell niedrigere Laugungseffizienzen für Nickel aufweisen, welche über eine Dauer von sechs Stunden liefen. Der Einfluss der Laugungsdauer zeigt sich auch insofern, als die Laugungseffizienz bei den Proben, die 48 Stunden lang gelaugt wurden (C10, C11, C13, C14 und C16), 100 % beträgt. Hier bildet einzig Versuch C12 eine Ausnahme, dessen Laugungsrate sich bei 66,6 % befindet. Zwischen zunehmender Säurekonzentration und erzieltm Laugungserfolg lässt sich für Nickel kein signifikanter Zusammenhang feststellen, da auch bei den niedrigen Konzentrationen des Lösungsmittels hohe Laugungseffizienzen erreicht wurden. Am wenigsten Nickel konnte bei einem Versuch (C1) mit einer hohen Citronensäurekonzentration gelöst werden (30,4 %), die Experimente C10, C11, C13, C14, C16, C18 und C19 erreichen basierend auf der durchgeführten Filtratanalyse die maximale Entfernung des betrachteten Metalls. Die erfolgreiche Reinigung der Schwarzmasse von Ni erfolgte mit Säurekonzentrationen von 1 bis 2,5 mol/L.

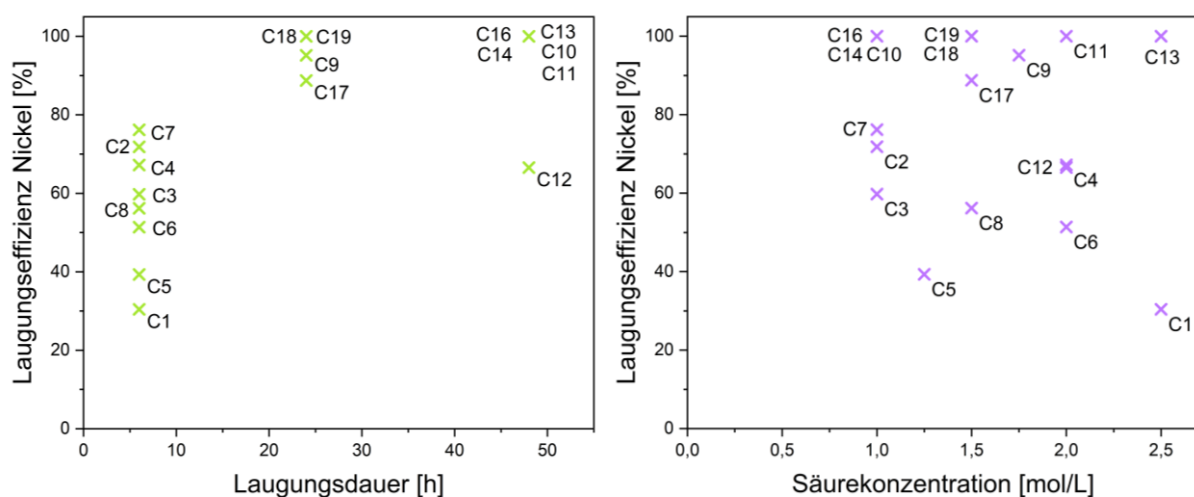


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen

Mangan

Wie in Abbildung 21 ersichtlich, verhalten sich die Zusammenhänge der Laugungseffizienzen für Mangan in Abhängigkeit von der Versuchsdauer ähnlich wie für Nickel. Es zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse bei den jeweiligen Laugungsdauern (6 h, 24 h sowie 48 h) und auch bei Betrachtung des Einflusses der Temperatur lassen sich Tendenzen ableiten. So ist in Abbildung 21 zu erkennen, dass einige Experimente (C1, C3, C5, C6 und C8) vergleichsweise niedrige Laugungseffizienzen für Mangan (< 50 %) aufweisen, welche über eine kurze Dauer sowie bei niedrigeren Temperaturen stattfanden. Interessant ist hierbei, dass ausgewählte Proben, welche entweder länger im Prozess verblieben (C12) oder bei höherer Temperatur behandelt wurden (C2, C4 und C7) bessere Ergebnisse (Effizienzen im Bereich von 62,7–71,2 %) erzielten. Versuche wie C10, C11, C13 und C16 haben eine Laugungsdauer von 48 h gemeinsam und konnten allesamt hohe Laugungseffizienzen für Mangan (97,5–100 %) erzielen. Hinsichtlich der Temperatur lässt sich die Annahme treffen, dass sich durch höhere Werte Mangan tendenziell besser aus der Schwarzmasse entfernen lässt, da Laugungsraten von unter 50 % nur bei Experimenten vorliegen, welche bei der gewählten Minimaltemperatur von 25 °C erfolgten. Einen weiteren möglichen Einflussfaktor auf den Laugungserfolg stellen die unterschiedlichen Oxidationszustände von Mangan dar, an deren Optimierung im Rahmen dieser Untersuchung nicht explizit gearbeitet wurde. Daraus folgt die Annahme, dass durch die Einstellung der entsprechenden Oxidationsstufe von Mn höhere Laugungseffizienzen möglich sind.

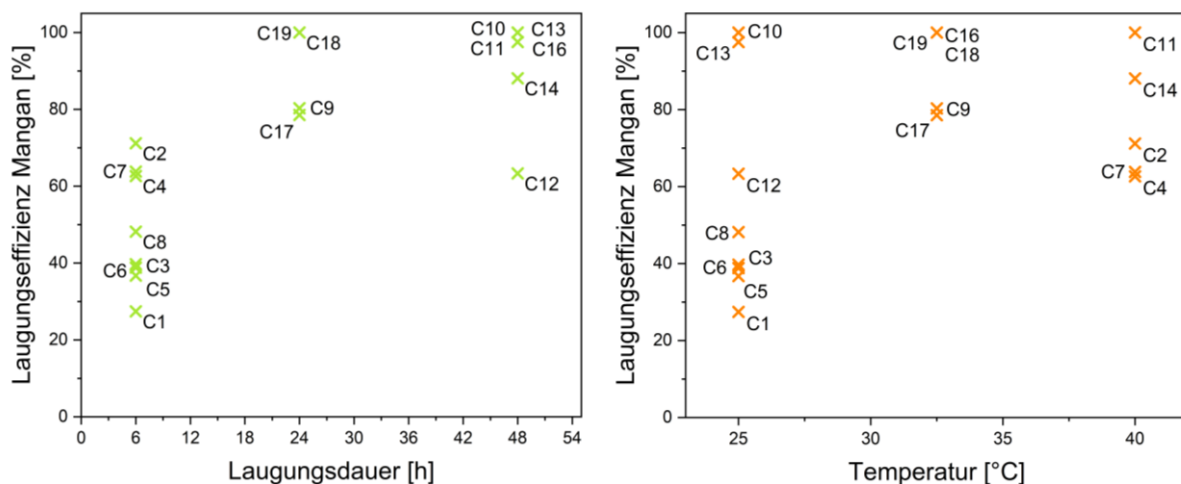


Abbildung 21: Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Temperatur und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen

Kobalt

In Abbildung 22 sind die Zusammenhänge der Laugungseffizienz für Kobalt und der Laugungsdauer sowie der Säurekonzentration dargestellt. Die Ergebnisse einiger

Experimente (C1–C8) mit kurzen Versuchszeiten (6 h) liegen bei Effizienzen von 33,1–84,3 %. Eine lange Laugungsdauer von 48 h ermöglichte eine effektive Kobaltentfernung aus der Schwarzmasse, hierbei erreichen gemäß der durchgeführten Filtratanalyse fünf Versuche (C10, C11, C13, C14, C16) die Laugungseffizienzen von 100 %. In einem weiteren Langzeitversuch (C12) konnte eine Manganentfernung von 77,1 % realisiert werden. Besonderes Augenmerk ist auch auf die unterschiedlichen Säurekonzentrationen zu legen, bei welchen die erzielten Laugungsraten für Kobalt jedoch stark variieren. So beträgt die niedrigste erreichte Effizienz 33,1 % (C1), das Maximum liegt bei 100 % (für Versuche C9, C10, C11, C13, C14, C16, C17, C18 und C19). Basierend auf diesen Ergebnissen begründet sich die Annahme, dass die Säurekonzentration hier keinen wesentlichen Einflussparameter darstellt, da sowohl beim vorab festgelegten Minimum von 1 mol/L als auch beim Maximum (2,5 mol/L) eine sehr erfolgreiche Reinigung des Aktivmaterials von Co stattfand.

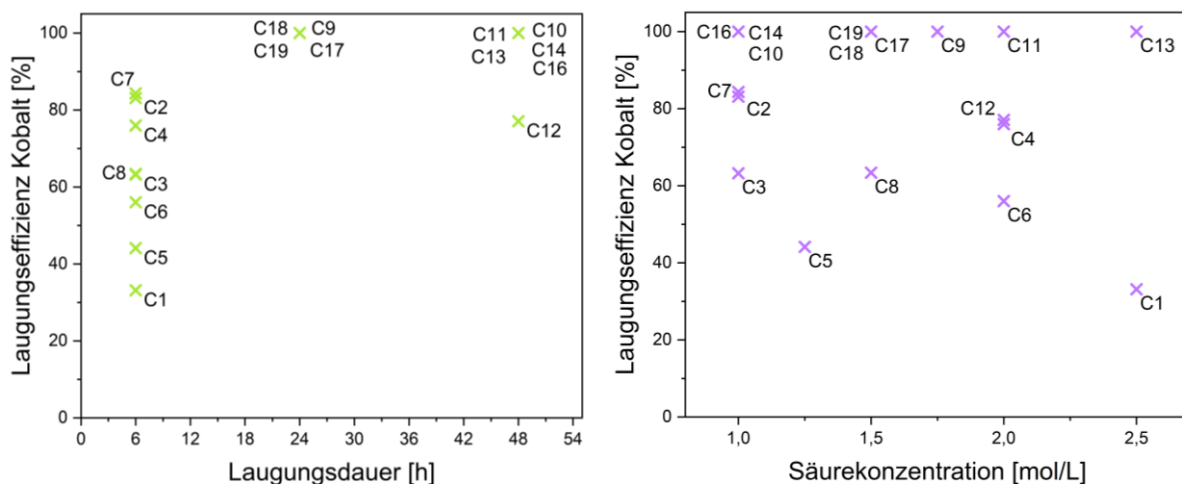


Abbildung 22: Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen

Lithium

Nachdem die Bestimmung des Lithiumgehaltes der festen Rückstände mittels EDX-Analyse nicht möglich ist, basiert die Berechnung der Laugungseffizienzen auf der Annahme, dass der vorgelaugte Rückstand aus der Metalllaugung 2,5 Massen-% Li aufweist (siehe Unterkapitel 3.6). Interessant ist im Speziellen bei den Ergebnissen für Lithium (siehe Abbildung 23), dass sich durch hohe Temperaturen (40 °C) und einem größeren Volumen an zugegebenem Reduktionsmittel (5 Vol.-%) niedrige Laugungsraten (< 28 %) einstellen. Dies ist bei den Versuchen C4 und C7 zu erkennen. Hingegen ergeben sich teilweise auch durch eine sehr niedrige Temperatur (25 °C) und bei der Prozessführung ohne Reduktionsmittel, was bei den Versuchen C1 und C5 der Fall ist, Effizienzen von unter 23 %. Besonders hohe Laugungsraten (94,7 bzw. 100 %) erzielten Proben C16, C18 und C19, welche somit auch für Lithium die

besten Ergebnisse liefern. Für die genannten Versuche, welche bei einer Temperatur von 32,5 °C stattfanden, erfolgte die Zugabe von 2,5 Vol.-% Wasserstoffperoxid. Daraus lässt sich die Annahme begründen, dass für hohe Laugungsraten von Lithium eine Temperatur von 32,5 °C und die Laugung mit einer geringen Menge an Reduktionsmittel vorteilhaft ist. Wie für die anderen bisher diskutierten Metalle erwies sich auch bei Lithium eine längere Versuchsdauer als vorteilhaft für die erzielten Ergebnisse, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Verwachsungsverhältnisse beim verwendeten Versuchsmaterial sehr hoch sind.

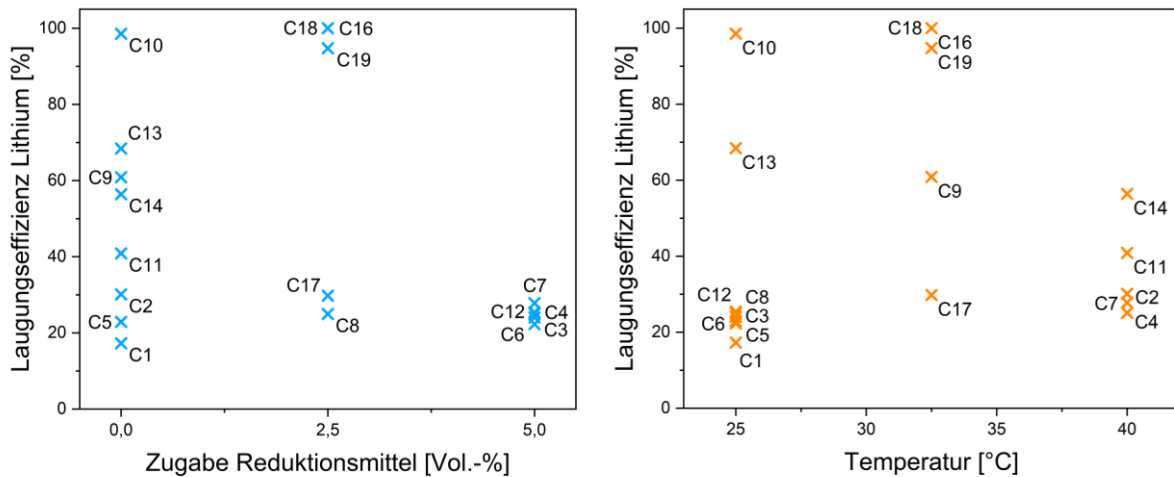


Abbildung 23: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe sowie Temperatur und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen

4.1.3 Metallgehalte in den Feststoffen

Die Ergebnisse der REM-Analyse von Rückständen aus Verfahren der Vorbereitung sind Tabelle 13 zu entnehmen. Einerseits erfolgte die Charakterisierung des pyrolysierten Aktivmaterials, welches laut dieser Messung einen Kohlenstoffgehalt von 52,3 Massen-% aufweist. Andererseits fand die Analyse des Rückstandes aus der Filtration der Metalllaugung sowie des auskristallisierten Feststoffs aus dem Filtrat (siehe Tabelle 13) statt. Der Anteil an Kohlenstoff liegt im Rückstand nach dem ersten Laugungsschritt bei 58,8 Massen-%, woraus auf eine Reinigung der Schwarzmasse im ersten Laugungsschritt zu schließen ist. Besonderes Augenmerk ist auf den Fluorgehalt zu legen, da die Entfernung dieses Elements eine Hauptaufgabe der Pyrolyse darstellt, der Restanteil jedoch auch noch im Rahmen der hydrometallurgischen Behandlung entfernt wird. Interessant ist außerdem das Verhältnis von Nickel, Mangan und Kobalt. So liegt dieses beim pyrolysierten Material bei 3,7:1,4:1,0 (Ni:Mn:Co), während nach der ersten Laugungsstufe der Massengehalt des Rückstandes an Nickel um den Faktor 4,5 höher ist als jene von Kobalt und Mangan. Daraus lässt sich schließen, dass sich Kobalt und Mangan unter den vorhandenen Bedingungen in der Metalllaugung besser lösen als Nickel.

Tabelle 13: Massenanteile ausgewählter Elemente in festen Rückständen aus vorbereitenden Schritten zur Reinigungslaugung bestimmt mittels REM/EDX

Probe	C	O	Al	Si	Mn	Co	Ni	Cu	F
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
Schwarzmasse pyrolysiert	52,3	22,0	4,3	0,5	3,9	2,8	10,3	0,7	3,2
Rückstand Metalllaugung	58,8	19,1	1,9	0,2	2,7	2,7	12,1	0,4	2,0
Kristallisierte Mutterlauge	22,5	63,8	0,1	-	5,2	2,6	5,7	0,3	-

Zu den in diesem Unterkapitel tabellarisch aufbereiteten Werten ist anzumerken, dass aufgrund der Inhomogenität des Materials und des recht kleinen analysierten Bereichs mit einem größeren Fehler zu rechnen ist. Außerdem basieren die Messungen nicht auf repräsentativen Proben, da jeweils nur ein Stamp mikroskopiert wurde und die optimale Homogenität der Gesamtprobe nicht vollständig gewährleistet ist. Die Ermittlung der hier angegebenen Ergebnisse erfolgt anhand von Mehrfachmessungen und Mittelwertbildung. Nachfolgend findet die Diskussion von Rückständen mit besonders hohen bzw. niedrigen Verunreinigungsgehalten sowie abweichendem Laugungs- und Trocknungsverhalten statt.

Verunreinigte Rückstände

In Tabelle 14 sind Proben angeführt, welche sich durch die niedrigsten Kohlenstoff- und damit höchsten Verunreinigungsgehalte aus den gelaugten Rückständen hervorheben. Interessant ist hierbei, dass es sich bei drei dieser Proben um jene handelt, die während des Trocknungsvorgangs das im experimentellen Teil beschriebene Schäumungsverhalten aufwiesen. Da bei diesen Versuchen teilweise keine bzw. eine erschwerte Abtrennung der Flüssigphase möglich war, kann auf eine Beeinflussung durch erhöhte Verunreinigungsanteile geschlossen werden.

Tabelle 14: Massegehalte ausgewählter Elemente in Rückständen aus der Reinigungslaugung mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt und hohem Verunreinigungsanteil bestimmt mittels REM/EDX

Probe	C	O	Al	Si	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
C1	58,2	18,1	2,9	0,3	2,2	2,9	13,5	1,7
C13	25,4	69,5	0,5	0,2	0,5	0,6	3,1	0,2
C15	41,0	43,7	1,2	0,1	1,6	2,2	9,7	0,7
C16	38,2	48,4	1,2	0,14	1,7	1,9	8,5	-

Den geringsten C-Gehalt weist C13 mit 25,4 Massen-% auf. Hier ist besonders der Sauerstoffgehalt mit 69,5 Massen-% überdurchschnittlich hoch, was mit dem

Schäumungsverhalten in Verbindung gebracht werden kann. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch bei den beiden Versuchen C15 und C16, da auch diese deutlich niedrigere Kohlenstoff- und hohe Sauerstoffanteile aufweisen. Auffälligerweise sind diese Rückstände jedoch nicht überdurchschnittlich stark metallisch verunreinigt, was vermuten lässt, dass durch die geschäumte Struktur metallische Partikel von dem entstandenen glasartigen Schaum eingeschlossen wurden. Es ist unwahrscheinlich, dass die Verunreinigungen in diesen Versuchen tatsächlich nahezu vollständig gelöst und durch Filtration abgetrennt werden konnten, wie die Ergebnisse vermuten lassen, da Schwierigkeiten bei der Fest-Flüssig-Trennung auftraten und sich kein oder nur sehr wenig Filtrat bildete. Eine Veröffentlichung von Gerold et al. [89] aus dem Jahr 2023 legt nahe, dass durch die gleichzeitige Anwesenheit von Säure (im Falle der Studie handelt es sich um Schwefelsäure), Reduktionsmittel und Silizium gallertartige Konsistenzen durch die Bildung von Metakieselsäure entstehen, welche sich negativ auf den Prozess durch eine Viskositätserhöhung auswirken. Es liegt die Vermutung nahe, dass dies auch bei den vorliegenden Experimenten mit Citronensäure eintritt und die Viskosität stark beeinflusst, was zu den beobachteten Effekten und einem erhöhten Sauerstoffgehalt führt. Besonders im Bereich um einen pH-Wert von 2 ist die Stabilität der Gelstruktur am höchsten. Die pH-Werte der Filtrate aus den im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuchen befinden sich wie in Unterkapitel 4.1.1 beschrieben zwischen 1,15 und 2,34. [89,90]

Rückstände mit geringen Verunreinigungsgehalten

Tabelle 15 enthält die Ergebnisse der Messungen ausgewählter Elementgehalte mithilfe des Rasterelektronenmikroskops, welche sich aufgrund ihres besonders hohen Kohlenstoffgehalts positiv hervorheben. Die Massenanteile für C liegen in einem Bereich von 64,4 bis 70,4 Massen-% und befinden sich somit deutlich über jenen der geschäumten Rückstände. In Probe C14, welche den höchsten Graphitgehalt aufweist, sind noch 6,4 Massen-% Nickel, 1,2 Massen-% Kobalt und 0,7 Massen-% Mn enthalten, was auf eine erfolgreiche Reinigung im zweiten Laugungsschritt hindeutet.

Tabelle 15: Massegehalte ausgewählter Elemente in Rückständen aus der Reinigungs-laugung mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigem Verunreinigungsanteil bestimmt mittels REM/EDX

Probe	C	O	Al	Si	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
C2	68,1	18,6	1,8	0,2	1,2	1,6	7,5	0,9
C5	64,4	19,4	2,0	0,2	1,8	2,1	9,3	0,9
C12	66,0	21,0	1,8	0,3	1,2	1,5	7,2	1,0
C14	70,4	16,7	2,8	0,3	0,7	1,2	6,4	1,4

4.2 Bewertung der Proben

Nachdem es sich bei der Analyse der Filtrate mittels MP-AES um die genauere Methode verglichen mit der EDX-Messung handelt, erfolgt die weitere Diskussion der Ergebnisse überwiegend auf Basis dieser filtratbezogenen Daten. Proben mit besonders hohen oder niedrigen Verunreinigungsgehalten sowie jene, welche während der Trocknung Besonderheiten aufwiesen, werden im Folgenden näher beschrieben. Bilder aus der Rasterelektronen- sowie Digitalmikroskopie sollen die charakteristischen Besonderheiten hinsichtlich der Struktur der einzelnen Proben verdeutlichen.

Auf den Bildern lassen sich Verwachsungsverhältnisse der Rückstände beurteilen, was beispielhaft in Abbildung 24 ersichtlich ist. Grundsätzlich handelt es sich um recht feinkörnige schwarze Partikel, welche Licht stark reflektieren. Deutlich heben sich vor allem metallische Kupferteilchen von der Schwarzmasse ab, welche die charakteristische rötliche Färbung aufweisen. Besonderes Augenmerk ist auf die Kohlenstoffpartikel zu legen, welche durch mechanische Beanspruchung meist zerkleinert vorliegen, manchmal jedoch als sphärischer Graphit sichtbar sind.

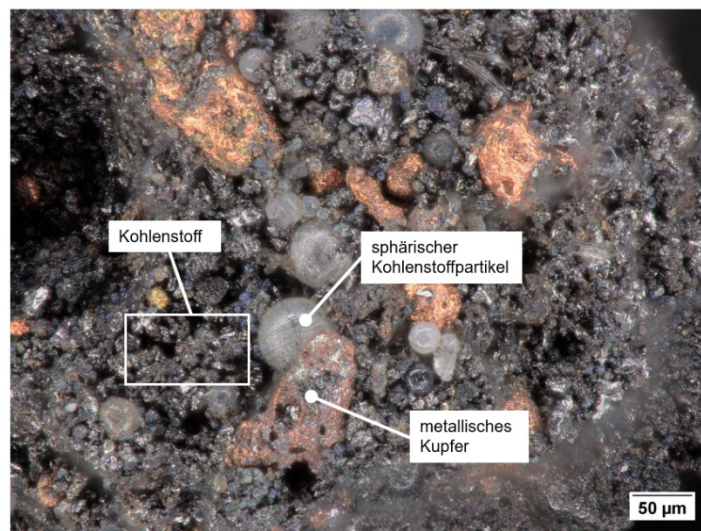


Abbildung 24: Veranschaulichung verschiedener Partikel in gelaugter Schwarzmasse, welche im Digitalmikroskop ersichtlich sind: fein disperse C-Partikel, sphärischer, weiß schimmernder Kohlenstoff, metallische, rötlich schimmernde Kupferpartikel

4.2.1 Versuche mit hohen Laugungseffizienzen

Analog zur Einteilung der Rückstände nach ihrem Kohlenstoffgehalt erfolgt hier die Kategorisierung anhand der Metallkonzentrationen in den Filtraten. Für jedes Metall wurden die jeweils höchsten und niedrigsten Werte identifiziert und jene Proben, welche die größte Anzahl an Extremwerten beinhalten, sind in Tabelle 16 und Tabelle 20 angeführt.

Tabelle 16: Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit hohen Effizienzen bei der Reinigungslaugung bestimmt mittels MP-AES

Probennummer	Fe	Cu	Ni	Co	Li	Mn	Al	Si
[-]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
C10	876,7	388,8	16520,2	4845,3	2463,6	3683,6	3236,4	1534,7
C16	914,4	393,8	19055,3	5505,6	2639,0	4002,7	3782,9	954,0
C18	963,9	406,0	25728,6	7077,4	2998,9	4835,0	5220,6	562,3
C19	863,0	391,1	16854,6	4886,9	2368,4	3300,1	2995,1	520,1

Das Filtrat der Probe C10 weist hohe Konzentrationen an Nickel, Kobalt, Mangan und Lithium auf. Bei Betrachtung des entsprechenden Rückstands, welcher einen Kohlenstoffgehalt von 63,9 % aufweist, bestätigt sich die Annahme, dass bei Laugung C10 eine erfolgreiche Reinigung der Schwarzmasse stattfand. Interessant ist außerdem, dass hinsichtlich Viskosität und Trocknungsverhalten keine Veränderungen aufgrund des erhöhten Siliziumgehalts zu erkennen waren. Wie in Abbildung 25 ersichtlich, liegt die Korngrößenverteilung des Rückstands von Probe C10 grundsätzlich in einem engen Bereich, ausgewählte größere Teilchen heben sich von der homogenen Körnung ab. Bei den rötlich schimmernden Körnern handelt es sich höchstwahrscheinlich um metallisches Kupfer.

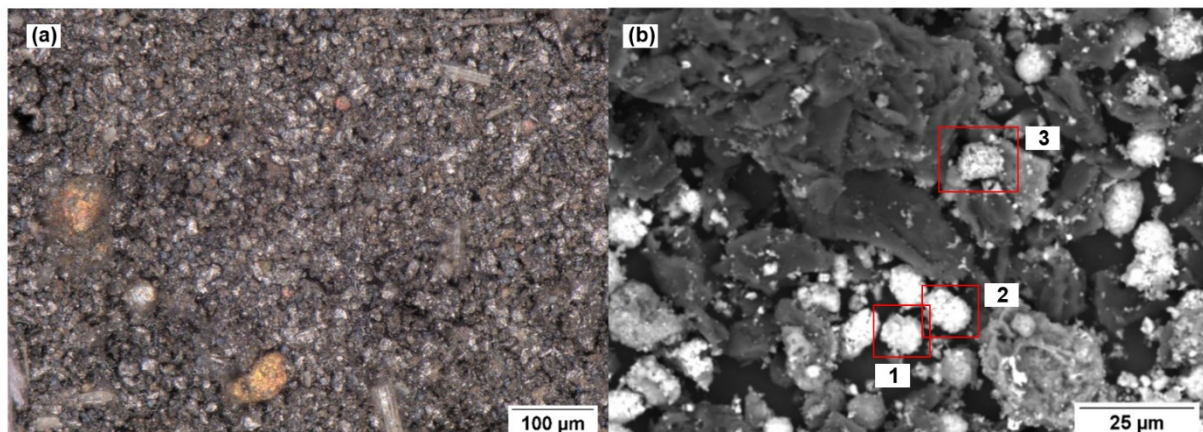


Abbildung 25: Aufnahme der Probe C10 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche

Die Metallgehalte des Rückstandes liegen im Mittel bei 1,4 % Mangan, 1,7 % Kobalt und 8,9 % Nickel, was auf eine effektive Reinigung bei dieser Laugung schließen lässt.

Mithilfe der Messung im REM erfolgte die Charakterisierung einzelner ausgewählter auffälliger Bereiche. Wie Tabelle 17 zu entnehmen ist, enthalten die Körner in den hervorgehobenen Ausschnitten 1–3 in Abbildung 25b hohe Gehalte an Nickel, Kobalt und Mangan, woraus sich die Annahme begründet, dass es sich hierbei um unreaktierte NMC-Partikel handelt.

Tabelle 17: Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C10 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 25b zu entnehmen)

Bereich	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
1	22,38	8,82	1,01	4,80	8,55	54,44	-
2	21,26	26,95	1,68	5,16	6,48	37,39	1,08
3	25,10	30,73	1,67	2,53	6,06	32,48	1,42

Probe C16 enthält insgesamt etwas höhere Gehalte an ausgewählten Metallen als C10. Obwohl es sich hier um einen Versuch handelt, bei dem der Rückstand Schäumungsverhalten zeigte, ist die Siliziumkonzentration im Filtrat niedriger. Die glasartige Struktur ist besonders deutlich in Abbildung 26a zu erkennen. Im Vergleich mit Rückstand C10 aus Abbildung 25 zeigt sich klar, dass hier keine einzelnen Körner zu erkennen sind, woraus sich schließen lässt, dass bei dieser Laugung (C16) abweichende Bedingungen vorlagen.

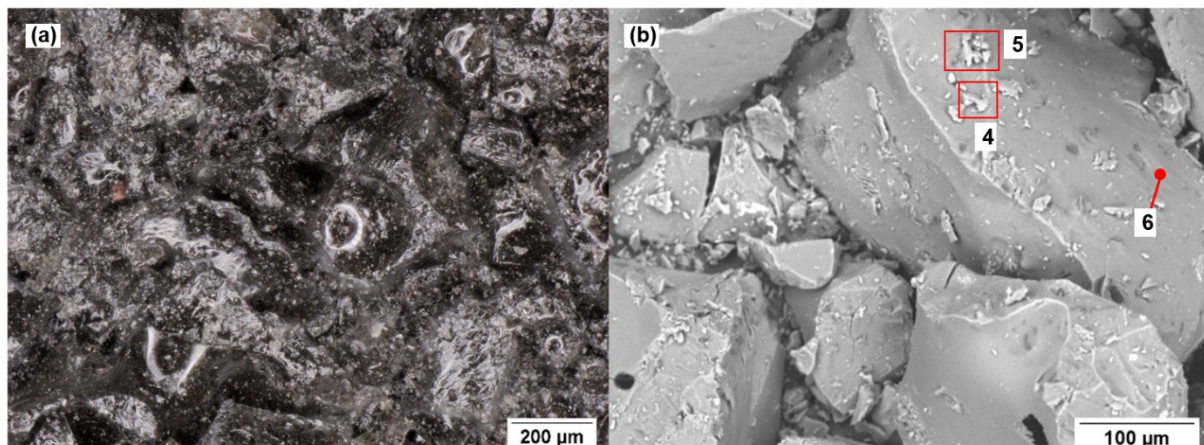


Abbildung 26: Aufnahme der Probe C16 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche

Anhand der Aufnahmen von Detailspektren in den hervorgehobenen Bildausschnitten 4–6 (siehe Tabelle 18) ist ersichtlich, dass sich Bereiche mit erhöhter Nickelkonzentration abzeichnen. Aufgrund der Filtratanalyse liegt die Vermutung nahe, dass bei Laugung C16 eine sehr effektive Reinigung erfolgte. Bei Betrachtung der Massenanteile der entsprechenden Rückstände wird deutlich, dass der Kohlenstoffgehalt der Probe sehr niedrig ist (38,2 %), was sich jedoch hauptsächlich auf den stark erhöhten Sauerstoffgehalt (48,4 %) zurückführen lässt. Aufgrund des abweichenden Laugungsverhaltens führt dies zu der Annahme, dass zwischen der porösen Struktur der Probe und dem erhöhten Sauerstoffgehalt ein Zusammenhang besteht.

Tabelle 18: Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C16 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 26b zu entnehmen)

Spektrnummer	C	O	Al	Mn	Co	Ni
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
4	16,61	4,64	1,35	7,57	12,72	56,20
5	15,49	4,33	2,20	5,44	10,67	61,23
6	16,54	6,08	1,97	5,76	8,23	61,43

Versuch C18 hebt sich aufgrund der sehr hohen Laugungseffizienzen (siehe Tabelle 12) hinsichtlich Ni, Co, Mn und Li (jeweils 100 %) von den übrigen ab. Auch der entsprechende Rückstand weist mit 64,3 % Kohlenstoff einen überdurchschnittlich hohen C-Gehalt auf (Durchschnitt aller Proben 58,8 %). Nachfolgender Tabelle 19 sind die durchschnittlichen Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Übersichtsspektren von Probe C18 und C19 zu entnehmen. Besonderes Augenmerk ist auf die Gehalte von Nickel, Kobalt und Mangan in Probe C18 zu legen, da sich diese in einem sehr niedrigen Bereich verglichen mit anderen Rückständen befinden.

Tabelle 19: Durchschnittliche Gehalte ausgewählter Elemente in den Rückständen der Proben C18 und C19 aus der Aufnahme von Übersichtsspektren anhand von Mehrfachmessungen

Probe	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
C18	64,3	23,3	1,6	1,2	1,5	7,0	0,8
C19	61,5	20,6	2,0	1,5	2,1	9,7	1,9

Aufgrund des positiven Laugungserfolgs und der niedrigen Gehalte an Verunreinigungen im Rückstand kann die Annahme getroffen werden, dass sich die bei diesem Experiment eingesetzten Prozessparameter sehr vorteilhaft auf die angestrebte Reinigung des Aktivmaterials auswirkten. Diese optimalen Ergebnisse wurden bei einer Temperatur von 32,5 °C, einer Säurekonzentration von 1,5 mol/L, einer Laugungsdauer von 24 h, mit der Zugabe von 2,5 Vol.-% Reduktionsmittel und bei einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm erzielt. Auch das Filtrat aus Laugung C19 weist vielversprechende Ergebnisse (Laugungseffizienzen zwischen 94,7 und 100 %) hinsichtlich der gelösten Metalle auf. Wie in Tabelle 19 ersichtlich ist, beträgt der Kohlenstoffgehalt des Laugungsrückstandes von C19 61,5 %. Der Rückstand aus Laugung C2 liegt mit einem Anteil von 68,1 % Kohlenstoff zwar deutlich über den beiden hier genannten, aufgrund der Ergebnisse aus der Filtratanalyse ist C2 mit niedrigen Laugungseffizienzen (siehe Tabelle 12) als Versuch mit besonders günstigen Parametern nicht geeignet. Die Rückstände C18 und C19 weisen eine enge Korngrößenverteilung auf, wie in Abbildung 27 ersichtlich. Die Betrachtung aller erfolgreich gereinigten Rückstände lässt auf eine effektive Reinigung schließen.

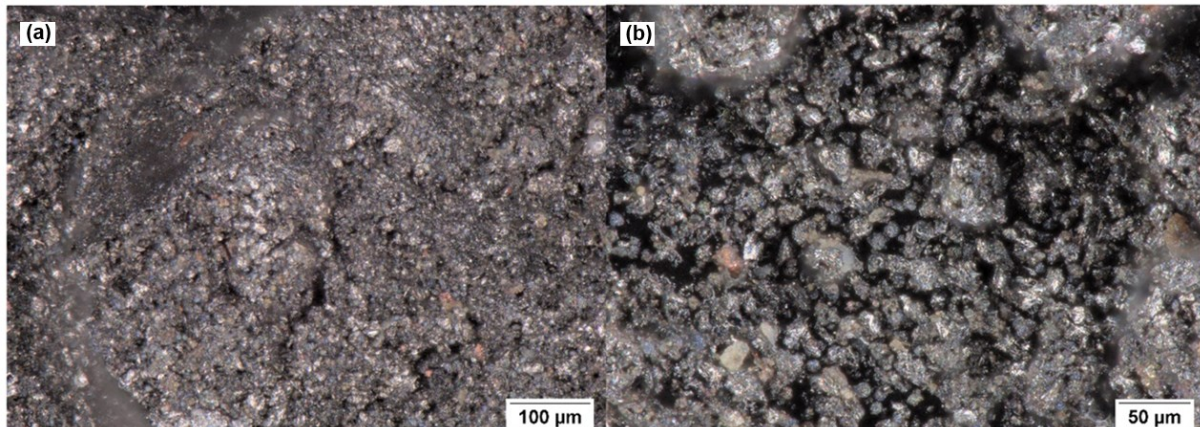


Abbildung 27: Aufnahmen der Proben (a) C18 und (b) C19 mittels Digitalmikroskop

4.2.2 Versuche mit niedrigen Laugungseffizienzen

In diesem Unterkapitel sind jene Proben zu finden, welche niedrige Laugungseffizienzen und hohe Verunreinigungsgehalte aufweisen. In Tabelle 20 ist ersichtlich, dass die Kupferkonzentration in den hier angeführten Filtraten laut Analyse 0,0 mg/L beträgt und somit Laugungsraten von 0,0 % vorliegen. Die in Tabelle 16 aufgelisteten Proben mit zufriedenstellenden Laugungsergebnissen weisen Effizienzen für Kupfer von 86,8–90,7 % (C10 bzw. C18) auf. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Metallen im Filtrat, sind niedrige Messwerte jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit mit einem höheren Fehler behaftet. Die entsprechenden Rückstände der hier genannten Proben weisen jedoch mit 1,7 % (C1), 1,4 % (C3), 0,9 % (C5) sowie 1,0 % (C6) insgesamt sehr niedrige Kupferanteile auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass nahezu alle Versuche eine effektive Kupferentfernung erzielten, auch wenn in einigen Filtratlösungen kein Kupfer nachweisen lässt.

Tabelle 20: Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit niedrigen Effizienzen bei der Reinigungslaugung bestimmt mittels MP-AES

Probennummer	Fe	Cu	Ni	Co	Li	Mn	Al	Si
[-]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
C1	21,1	0,0	3666,1	899,0	431,8	742,7	837,5	443,5
C3	50,0	0,0	7202,8	1715,0	601,4	1074,6	2339,0	1876,8
C5	38,9	0,0	4739,7	1196,7	572,4	994,3	1208,7	1002,6
C6	36,1	0,0	6193,4	1519,4	557,0	1050,8	1575,1	1329,7

Insgesamt hebt sich C1 mit besonders niedrigen Konzentrationen von den übrigen Proben ab. Abbildung 28 zeigt, dass die Probe ein gleichmäßiges Aussehen aufweist, der Verwachsungsgrad ist jedoch höher. Besonders in den REM-Aufnahmen sind viele

unterschiedliche Partikel zu erkennen, was auf eine inhomogene Zusammensetzung hindeutet.

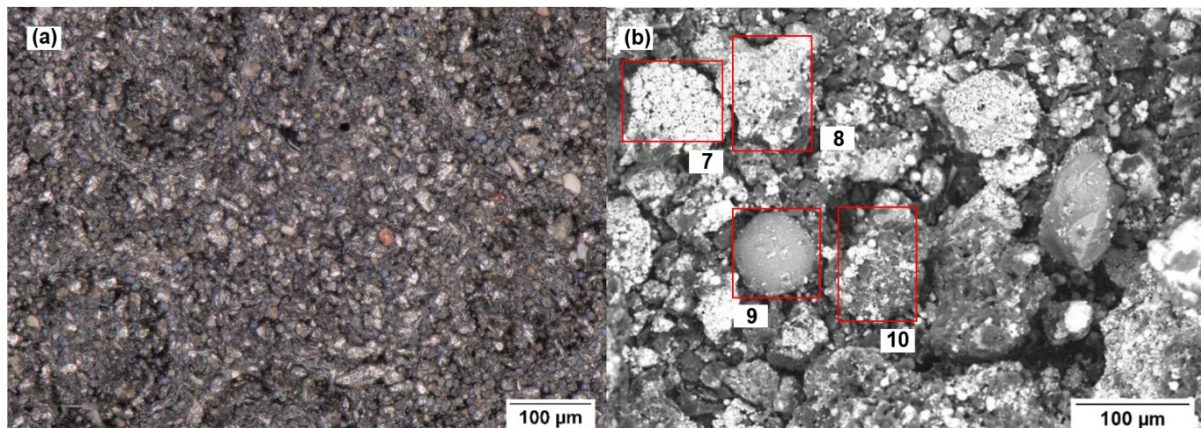


Abbildung 28: Aufnahme der Probe C1 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche

Die Massenverteilung der in Abbildung 28b angeführten Detailspektren sind Tabelle 21 zu entnehmen. Daraus ist abzuleiten, dass es sich bei den beiden hervorgehobenen Partikeln in Bildausschnitt 7 und 8 mit hoher Wahrscheinlichkeit um unreaktierte NMC-Teilchen handelt, da die Gehalte von Nickel, Kobalt und Mangan entsprechend erhöht sind. Den gemessenen Anteilen von Kupfer und Aluminium in diesen Bereichen (vor allem bei Spektrum 8) liegt die Mitbestimmung durch Randeinflüsse zu Grunde. Auch der hohe Aluminiumgehalt bei jenem sphärischen Korn in Bildausschnitt 9 ist auf derartige Randeinflüsse bei der Messung zurückzuführen. Das Agglomerat aus Detailspektrum 10 enthält 46,51 Massen-% Nickel und außerdem jeweils hohe Gehalte an Mangan (9,26 Massen-%) sowie Kobalt (11,54 Massen-%), was auf ein NMC-Mischoxidteilchen hindeutet.

Tabelle 21: Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C1 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 28b zu entnehmen)

Bereich	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
7	14,29	48,79	0,75	5,60	6,23	23,52	0,31
8	19,96	21,94	19,79	2,75	3,10	14,86	13,29
9	26,21	38,49	31,40	0,42	0,58	2,64	0,25
10	15,79	6,66	2,05	9,26	11,54	46,51	7,74

Die Filtratanalyse von C3 weist etwas höhere Metallkonzentrationen im Vergleich zu Proben mit insgesamt nicht zufriedenstellenden Laugungsergebnissen (C1, C5, C6) auf. So liegt beispielsweise Nickel mit 7202,8 mg/L höher konzentriert vor, außerdem erfolgte die Entfernung von 1715,0 mg/L Co. Verglichen mit der Maximalkonzentration der beiden Metalle

im Filtrat der oben diskutierten Probe C18 (25728,6 mg/L Ni) und (7077,4 mg/L Co) wird der Unterschied im Laugungserfolg zu der hier angeführten Probe jedoch deutlich. Abbildung 29 zeigt den Rückstand des Experiments C3 in stark vergrößerten Ansichten, auch hier lassen sich wie in Abbildung 28 verschiedene Partikel und eine breite Korngrößenverteilung erkennen.

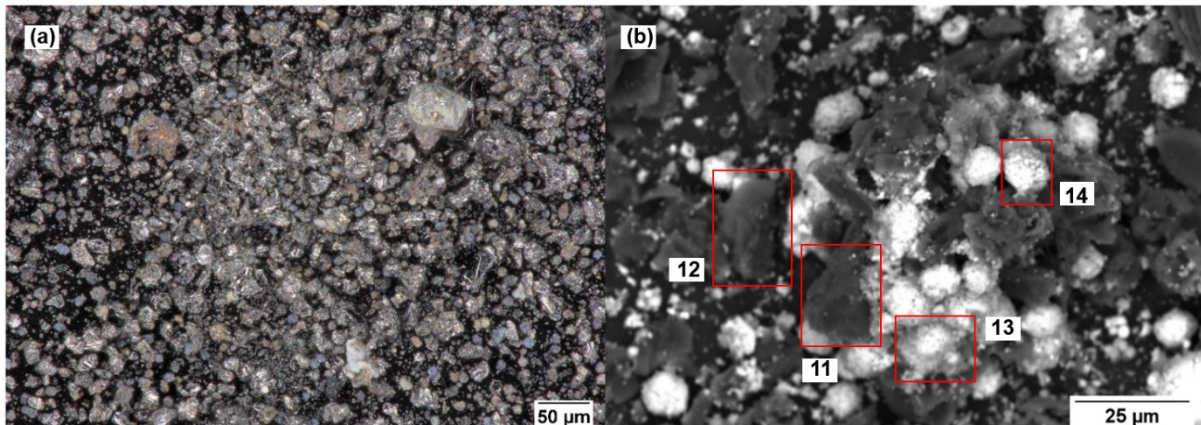


Abbildung 29: Aufnahme der Probe C3 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche

Wie in Abbildung 29 ersichtlich, erscheint die Schüttung ungleichmäßig, einzelne Partikel stechen in der Ansicht im Digitalmikroskop bereits stark aufgrund ihrer Größe hervor. Anhand der Darstellung mittels REM (siehe Abbildung 29b) sind unterschiedliche Teilchentypen zu erkennen, welche durch die Ergebnisse der Analyse von Detailspektren in Tabelle 22 aufgeschlüsselt sind.

Tabelle 22: Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C3 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 29b zu entnehmen)

Bereich	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
11	86,24	9,13	0,77	0,39	0,58	1,90	0,99
12	83,67	10,69	0,39	0,97	0,81	3,09	0,39
13	28,89	3,05	0,93	10,74	12,13	41,91	2,24
14	12,96	19,04	0,74	9,52	13,17	42,65	1,91

Die beiden hervorgehobenen Partikel in Ausschnitt 11 und 12 bestehen demnach aus 86,24 bzw. 83,67 Massen-% Kohlenstoff, während es sich bei den mit 13 und 14 bezeichneten Bereichen mit Gehalten von 41,91 % (Spektrum 13) bzw. 42,65 % Ni (Spektrum 14) um NMC-Partikel handelt. Für den in Abbildung 29b dargestellten Ausschnitt erfolgte weiters eine EDX-Analyse im REM, um die örtliche Verteilung der Elemente zu bestimmen. Diese optische Auswertung ist in Abbildung 30 ersichtlich. Anhand dieser Darstellung lässt sich ableiten, dass

sich Nickel und Kobalt in ähnlichen Bereichen sammeln, auch Mangan überschneidet sich teilweise mit jenen, ist jedoch in weniger verteilter Form zu finden. Daraus lässt sich die Annahme treffen, dass Kobalt und Nickel unter den gegebenen Laugungsbedingungen schwerer vollständig in Lösung gehen als Mangan. Kohlenstoff liegt wie zuvor diskutiert eher in Form von größeren Körnern vor.

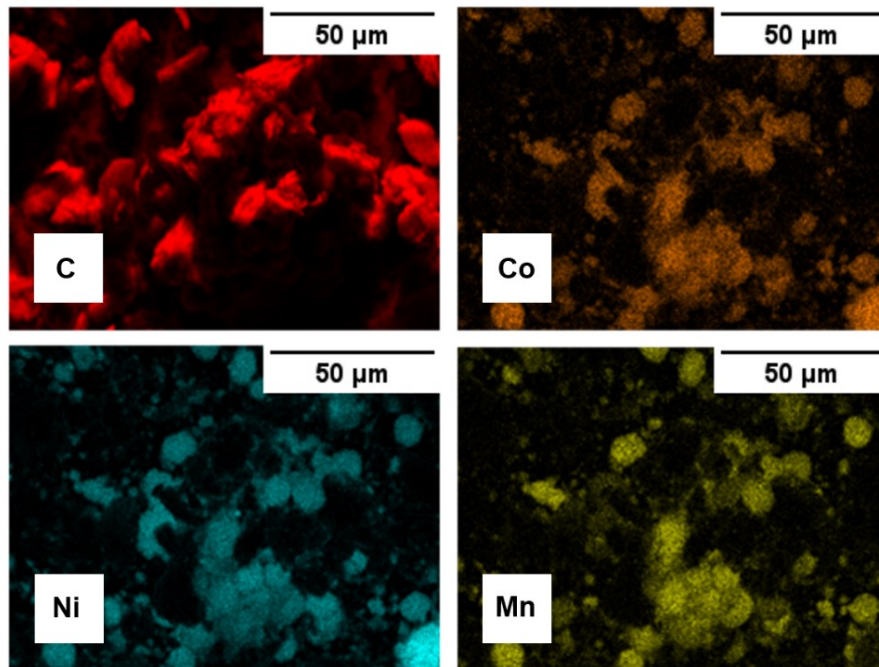


Abbildung 30: Elementverteilung für C, Co, Ni und Mn bestimmt mittels REM/EDX für den Rückstand der Probe C3

Nachfolgend ist der Rückstand von Probe C5 dargestellt (siehe Abbildung 31). Interessant sind hierbei vor allem die verschiedenen optischen Ausprägungen der Partikel, deren Zusammensetzung in Tabelle 23 aufgeschlüsselt ist.

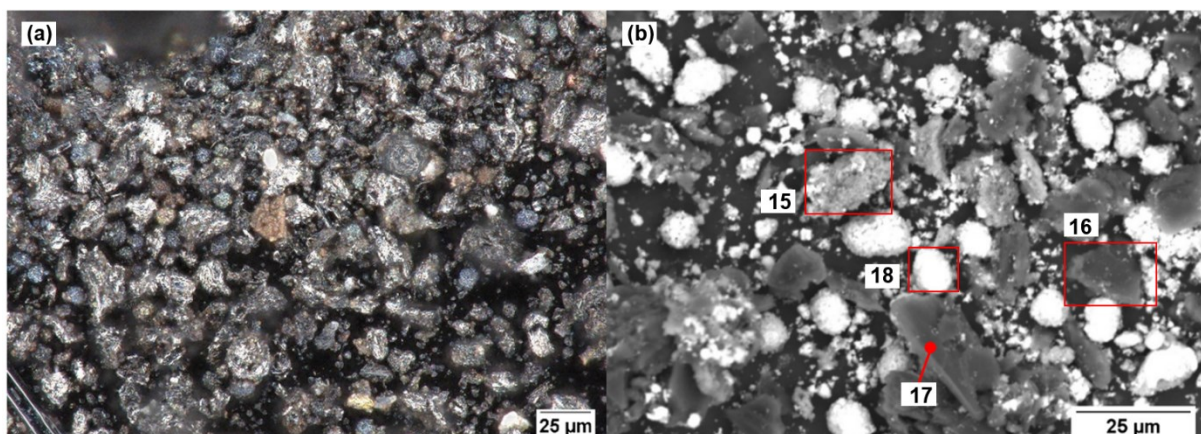


Abbildung 31: Aufnahme der Probe C5 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche

Bei den beiden Partikeln in Bildausschnitt 16 und 17 handelt es sich aufgrund der hohen Gehalte (95,49 und 99,71 Massen-% an C) um Kohlenstoff. Interessant ist außerdem das Detailspektrum in Bildausschnitt 18, welches mit einem hohen Nickelanteil sowie durch erhöhte Gehalte von Mangan und Kobalt hervorsteicht, was auf ein NMC-Partikel hindeutet.

Tabelle 23: Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C5 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 31b zu entnehmen)

Bereich	C	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
[-]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
15	18,14	48,11	30,08	0,39	0,69	2,21	0,38
16	95,49	-	0,34	0,48	0,51	2,04	0,68
17	99,71	-	-	-	-	0,29	-
18	27,02	24,78	0,47	6,74	6,99	34,00	-

Auch Versuch C6 erwies sich laut der Filtratanalyse als weniger erfolgreich hinsichtlich der Reinigung der Schwarzmasse. Die Laugungseffizienzen für diesen liegen bei 51,4 % Nickel, 56,0 % Kobalt, 38,8 % Mangan sowie 22,3 % Lithium. Die isolierte Betrachtung der EDX-Analyse des Rückstandes ist hier daher nicht zielführend, obwohl die feste Probe mit 63,0 % einen hohen Kohlenstoffgehalt aufweist.

4.2.3 Proben mit abweichender Versuchscharakteristik

Wie bereits diskutiert, stellen jene Rückstände eine eigene Gruppe mit charakteristischem Aussehen dar, welche im Rahmen der Trocknung ein Schäumungsverhalten zeigten und bereits während der Laugung eine erhöhte Viskosität aufwiesen. Die Ergebnisse der Filtratanalysen dieser ausgewählten Proben sind hier gesondert in Tabelle 24 angeführt, um diese separat zu diskutieren. Bei Versuch C15 konnte aufgrund der hohen Viskosität keine Fest-Flüssig-Trennung der Laugungssuspension durchgeführt werden, weshalb eine Analyse der Filtrate nicht möglich ist. Nachfolgend sind Mikroskopaufnahmen und EDX-Analysen des getrockneten Materials zu finden, um die optischen Besonderheiten dieser Probenkategorie zu unterstreichen. Wie in Tabelle 24 zu sehen ist, weist vor allem das Filtrat der Laugung C16 hohe Konzentrationen der bestimmten Metalle und somit hohe Laugungseffizienzen auf. Dieser Versuch wurde daher schon im Rahmen der Proben mit besonders positiven Laugungsergebnissen diskutiert. Interessant ist außerdem, dass die Siliziumkonzentration in den Filtraten der geschäumten Proben nicht stark von den Analysen der anderen Proben abweicht. Im Bereich der Feststoffanalysen liegen die Siliziumgehalte mit 0,1–0,2 % etwas unter den übrigen Versuchen. Daraus lässt sich schließen, dass die isolierte Betrachtung der Si-Konzentration im Filtrat nicht ausreicht, um eine Aussage über das chemische Verhalten zu treffen.

Ähnlich wie für Kupfer ist außerdem davon auszugehen, dass den Messungen hier ein größerer Fehler aufgrund der niedrigen Konzentration zu Grunde liegt. Es ist dennoch zu vermuten, dass Silizium einen Einfluss auf die Viskosität der Lösungen hat.

Tabelle 24: Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit abweichenden Laugungs- und Trocknungseigenschaften bei der Reinigungs- und Trocknungslaugung bestimmt mittels MP-AES

Probennummer	Fe	Cu	Ni	Co	Li	Mn	Al	Si
[-]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
C13	0,0	0,0	12876,7	3279,16	1710,6	2640,4	2372,9	711,5
C15*	-	-	-	-	-	-	-	-
C16	914,4	393,8	19055,3	5505,6	2639,0	4002,7	3782,9	954,0

* aufgrund der nicht möglichen Fest-Flüssig-Trennung fand keine Analyse des Filtrats statt

Nachfolgend sind Bilder aus der optischen Analyse des geschäumten Rückstands sowie des Filters von Probe C13 angeführt (siehe Abbildung 32). Darin ist deutlich die glasartige Struktur des Rückstandes zu erkennen. Aufgrund der Ausprägung des Feststoffes ist davon auszugehen, dass bei dieser Probe höhere Verwachsungsverhältnisse bestehen und eine größere Inhomogenität vorliegt, was zu größeren Unsicherheiten bei der Analyse führt.

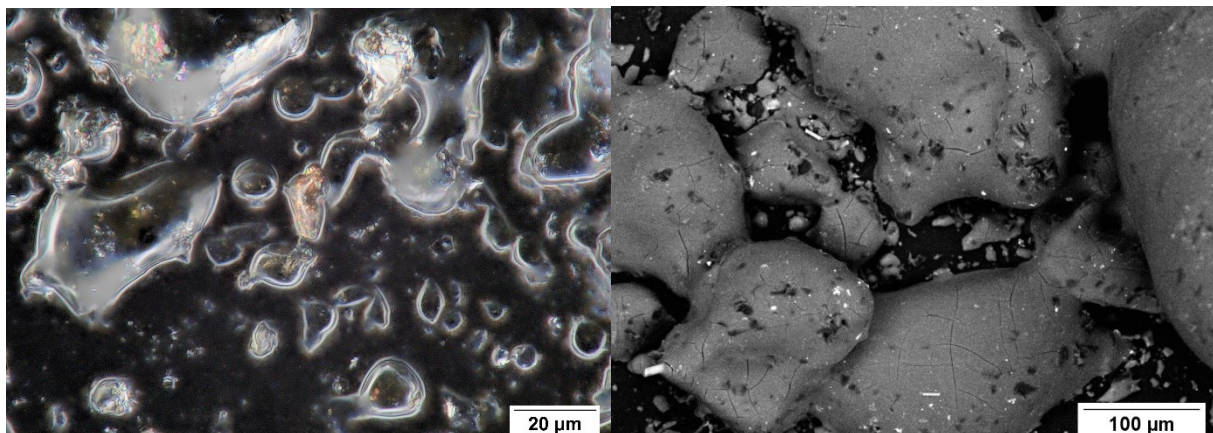


Abbildung 32: Aufnahme (a) der Probe C13 mittels Digitalmikroskop sowie (b) des Filters aus Versuch C13 mittels Rasterelektronenmikroskop

Der Rückstand aus Laugung C13 wies nach der Trocknung eine starke Verwachsung mit dem Filterpapier auf, weshalb eine detaillierte Aufnahme der Elementverteilung im REM erfolgte (siehe Abbildung 33). Kobalt und Mangan scheinen gleichmäßig verteilt in feiner Körnung vorzuliegen. Nickel lässt sich etwas deutlicher auf die groben blasenförmigen Strukturen lokalisieren, womit sich die Annahme begründen lässt, dass der Ni-Gehalt in der betrachteten Probe etwas höher als jener von Mangan und Kobalt ist. Die Betrachtung der Spektren bestätigt dies, da Nickel in der ausgewählten Probe mit einem durchschnittlichen Gehalt von 3,1 Massen-% vorliegt, während sich Kobalt und Mangan bei 0,6 Massen-% bzw. 0,5 Massen-% befinden. Anhand der Filtratanalyse errechneten sich Laugungseffizienzen von

100 % für sowohl Kobalt als auch Nickel, auch Mangan weist mit 97,5 % ein sehr positives Ergebnis auf. Daraus lässt sich schließen, dass das gewonnene Filtrat möglicherweise die tatsächlichen Laugungsverhältnisse nicht repräsentativ wiedergibt bzw. die glasartige Struktur metalloxidische Verunreinigungen einschließt, wodurch die Analyse verfälscht wird.

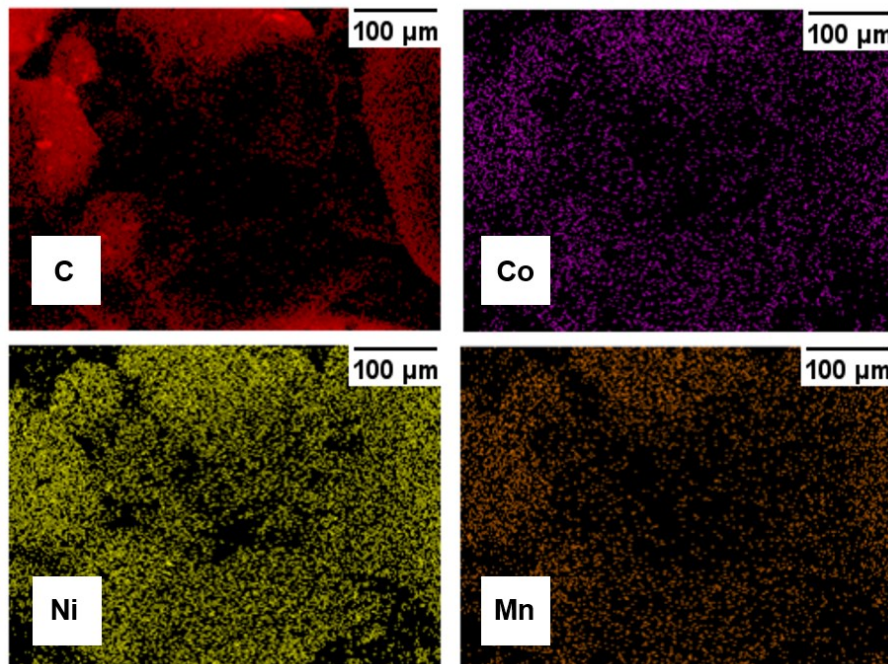


Abbildung 33: Aufnahme der Elementverteilung mittels Rasterelektrodenmikroskop des Rückstands der Probe C13 mittels REM/EDX

Anhand von Abbildung 34 ist die glasartige Struktur der getrockneten Laugungssuspension aus Versuch C15 deutlich zu erkennen. Die Oberfläche erscheint sehr spröde und schimmert im Ausschnitt des Digitalmikroskops deutlich. Einzelne Partikel lassen sich hier kaum identifizieren, da die Oberflächenstruktur kaum Poren aufweist.

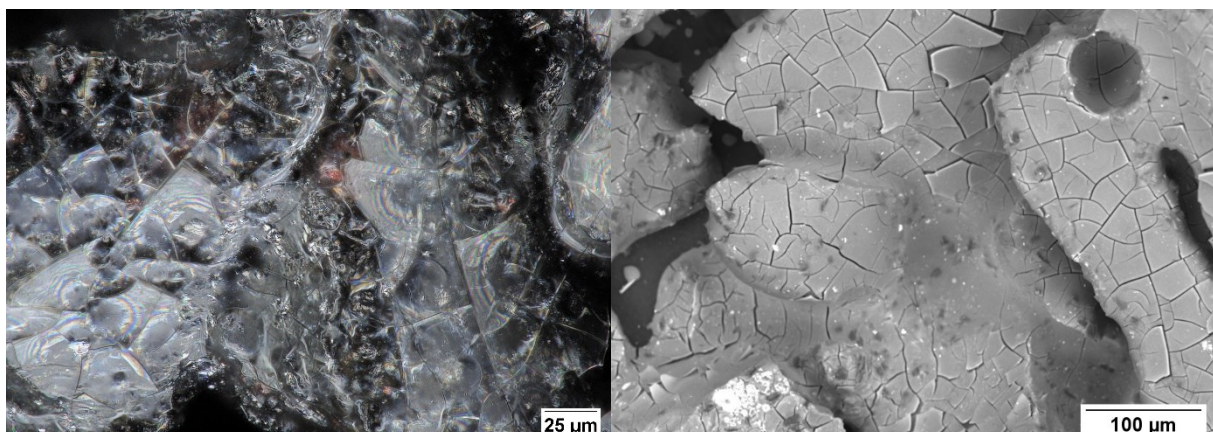


Abbildung 34: Aufnahme der Probe C15 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop

4.2.4 Dichtebestimmung ausgewählter Proben

Für die in Kapitel 4.2 diskutierten Proben erfolgte die Bestimmung der wahren Dichte, um zu evaluieren, ob dieser Stoffwert Aufschluss über Proben mit abweichendem Laugungs- und Trocknungsverhalten gibt. Es soll im Besonderen untersucht werden, ob sich die Feststoffdichte geschäumter Proben von jenen der übrigen Rückstände unterscheidet. Die Ergebnisse dieser Messung sind Tabelle 25 zu entnehmen. Als Referenzwert ist auch die Dichte eines pyrolysierten Standardaktivmaterials vom Typ NMC 622 angegeben.

Tabelle 25: Ergebnisse der durchgeführten Dichtemessung mittels Gaspyknometer

Probe	Masse	Feststoffdichte	Volumen	Varianz	Abweichung von Referenz
[-]	[g]	[g/cm ³]	[cm ³]	[%]	[%]
C1	5,0098	0,5016	9,9882	0,0407	-9,0
C3	6,3406	0,6246	10,1516	0,0099	+13,3
C5	4,9049	0,5020	9,7706	0,0017	-9,0
C6	6,0978	0,5983	10,1912	0,0201	+8,5
C10	6,1397	0,5961	10,2992	0,0041	+8,1
C13*	6,7717	0,5887	11,5024	0,0077	+6,8
C15*	4,6381	0,4429	10,4732	0,0339	-19,7
C16*	3,1701	0,3204	9,8946	0,0108	-41,9
C19	5,0663	0,5068	9,9962	0,0184	-8,1
Referenzprobe (NMC 622)	5,2427	0,5514	9,5080	0,0125	0

* während Trocknung aufgeschäumt

Die Rückstände aus den Versuchen C1, C3, C5 und C6 wurden aufgrund niedriger Laugungseffizienzen für die Dichtemessung ausgewählt, während die Messung der Proben C10, C16 und C19 erfolgte, da diese Versuche sich durch hohe Laugungseffizienzen hervorhoben. Bei den Proben C13, C15 und C16 handelt es sich um jene, welche hohe Viskositäten zeigten. Probe C16 ist hier dementsprechend einerseits aufgrund ihrer guten Laugungsergebnisse und andererseits als aufgeschäumter Rückstand angeführt. Besonderes Augenmerk ist auf zwei der geschäumten Rückstände (C15, C16) zu legen, da diese sich in der Dichte stärker von Proben, welche kein abweichendes Laugungs- und Trocknungsverhalten aufwiesen, unterscheiden. Die Ergebnisse der Dichtemessung befinden sich in einem Bereich von 0,3204 g/cm³ (C16) bis 0,6246 g/cm³ (C3). Die stark abweichende Dichte von Probe C15 (19,7 % niedriger als die Dichte der Referenzprobe) ist wahrscheinlich auf den fehlenden Filtrationsschritt zurückzuführen, auch bei Versuch C16 (41,9 % niedriger als Referenz) lag eine stark erhöhte Viskosität vor. Die höchste Dichte weist der Rückstand aus Versuch C3 (13,3 % höher als jene der Referenz) auf. Anhand der vorliegenden Übersicht

der bestimmten Feststoffdichte lässt sich die Annahme begründen, dass eine sehr niedrige Dichte ($< 0,5 \text{ g/cm}^3$) auf Unregelmäßigkeiten bei der Versuchsdurchführung hindeuten kann. Für Versuche, welche durch niedrige Laugungseffizienzen charakterisiert sind, liegen die Werte der gemessenen wahren Dichte in einem Bereich von $0,5016 \text{ g/cm}^3$ (C1) bis $0,6246 \text{ g/cm}^3$ (C3). Hier ist kein starker Zusammenhang zwischen der Dichte und den Laugungsergebnissen festzustellen. Für jene Proben mit hohen Laugungsraten liegen die Werte zwischen $0,3204 \text{ g/cm}^3$ (C16) und $0,5961 \text{ g/cm}^3$ (C10), wobei es sich bei C16 um einen der geschäumten Rückstände handelt, welcher daher gesondert zu betrachten ist. C19 und C10 weisen jeweils eine Abweichung von 8,1 Prozentpunkten im Vergleich zur gemessenen Referenzprobe auf, woraus geschlossen werden kann, dass eine Dichte in der Größenordnung der Referenzprobe auf erfolgreiche Laugungen hinweist.

4.3 Gesamtbetrachtung und Vernetzung der Ergebnisse

Wie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, lassen sich einige Proben mit besonders hohen bzw. niedrigen Laugungseffizienzen sowie aufgrund ihres Verhaltens während der Versuchsdurchführung zusammenfassen. So ergaben sich mehrere Gruppen, welche nachfolgend noch einmal tabellarisch (siehe Tabelle 26) zusammengefasst sind. Anhand der Gegenüberstellung mit dem Anteil von Kohlenstoff im festen Rückstand erfolgt die ganzheitliche Bewertung der durchgeführten Experimente. Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen wird angenommen, dass es sich bei den wesentlichen Einflussparametern um Temperatur und Laugungsdauer handelt. So wirkt sich eine höhere Temperatur durch ihren Einfluss auf die Reaktionskinetik tendenziell positiv auf die erzielte Reinigung der Schwarzmasse aus. Den Haupteinflussfaktor stellt die Laugungsdauer dar, woraus sich schließen lässt, dass ein längerer Versuchszeitraum die stattfindenden Diffusionsprozesse begünstigt.

Tabelle 26: Zusammenfassung der Laugungseffizienzen (LE) für Nickel, Kobalt, Mangan und Lithium ausgewählter Versuche in Gegenüberstellung mit dem Kohlenstoffgehalt im Rückstand dieser Proben und den entsprechenden Prozessparametern Temperatur und Laugungsdauer

Probe	LE Ni	LE Co	LE Mn	LE Li	Gehalt C	Temperatur	Laugungsdauer
[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[m-%]	[°C]	[h]
Versuche mit niedrigen Laugungseffizienzen							
C1	30,4	33,1	27,4	17,3	58,2	25	6
C3	59,8	63,2	39,7	24,1	62,2	25	6
C5	39,3	44,1	36,7	22,9	64,4	25	6
C6	51,4	56,0	38,8	22,3	63,0	25	6
Versuche mit hohen Laugungseffizienzen							
C10	100,0	100,0	100,0	98,5	63,9	25	48
C16	100,0	100,0	100,0	100,0	38,2	32,5	48
C18	100,0	100,0	100,0	100,0	64,3	32,5	24
C19	100,0	100,0	100,0	94,7	61,5	32,5	24
Versuche mit abweichenden Laugungs- und Trocknungseigenschaften							
C13	100,0	100,0	97,5	68,4	25,4	25	48
C15	-	-	-	-	-	25	48
C16	100,0	100,0	100,0	100,0	38,2	32,5	48

Außerdem sind abweichende Laugungsmechanismen aufgrund von Silizium zu berücksichtigen. Durch die Dotierung von Anodenmaterial mit Silizium ist zukünftig auch in hydrometallurgischen Prozessen mit steigenden Si-Gehalten zu rechnen, weshalb davon auszugehen ist, dass atypisches Laugungs- und Trocknungsverhalten zunehmend Berücksichtigung in der Entwicklung hydrometallurgischer Prozesse finden wird.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen globaler Entwicklungen im Bereich des Umwelt- und Klimaschutzes gewinnen alternative Technologien auch im Mobilitätssektor zunehmend an Bedeutung. In diesem Zusammenhang spielen Lithium-Ionen-Batterien für Elektroautos eine wesentliche Rolle. Abgesehen von der Verwendung in Fahrzeugen kommen LIBs auch in Kleingeräten wie Smartphones, Laptops oder Haushaltsgeräten zum Einsatz. Die für diese Akkumulatoren benötigten Materialien wie Graphit, Kobalt oder Lithium sind laut der Europäischen Union als kritische Rohstoffe klassifiziert, da sie von ökonomischer Bedeutung sind und ein entsprechendes Versorgungsrisiko besteht. Aus diesem Grund finden viele Forschungsarbeiten im Bereich des Recyclings von Wertstoffen aus verbrauchten LIBs statt. Im Rahmen von verschiedenen pyro- oder hydrometallurgischen Verfahren erfolgt die Rückgewinnung der Wertmetalle, die Regeneration von Graphit stand bisher jedoch weniger im Fokus, weshalb der Kohlenstoff bei vielen Prozessen im Rückstand verbleibt oder bei hohen Temperaturen verbrennt. Einige Studien reinigen die Schwarzmasse mithilfe mechanischer Aufbereitungsverfahren oder durch Flotation. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, das Aktivmaterial zu laugen und somit eine simultane Rückgewinnung der Wertmetalle und des Graphits zu erzielen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte daher die Optimierung und Charakterisierung eines Verfahrens zur Rückgewinnung von Graphit mithilfe eines zweistufigen, hydrometallurgischen Prozesses. Durch die Laugung mittels Citronensäure wurden in einer ersten Stufe die in der Schwarzmasse enthaltenen Metalle vorentfernt. Im zweiten Schritt lag der Fokus auf der Reinigung des Rückstandes, um einen möglichst hohen Kohlenstoffgehalt und einen niedrigen Verunreinigungsgrad zu erreichen. Mithilfe verschiedener Kombinationen der gewählten Prozessparameter (Temperatur, Laugungsdauer, Säurekonzentration, Rührgeschwindigkeit und Volumen an zugegebenem Reduktionsmittel) erfolgte die Evaluierung der optimalen Versuchsbedingungen für eine möglichst hohe Qualität des Recyclinggraphits. Die besten Ergebnisse (Laugungseffizienzen von 100 % für die Metalle Kobalt, Mangan, Nickel und Lithium) stellten sich bei einer Temperatur von 32,5 °C, einer Säurekonzentration von 1,5 mol/L, einer Laugungsdauer von 24 h, durch die Zugabe von 2,5 Vol.-% Reduktionsmittel und bei einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm ein. Im Rahmen der durchgeführten Experimente wiesen ausgewählte Proben ein abweichendes Laugungs- und Trocknungsverhalten auf, was sich in der Struktur der entsprechenden Rückstände sowie an der Dichte jener zeigte. Um diese Effekte besser zu verstehen und die Bedingungen für die Reinigung des Recyclinggraphits zusätzlich zu optimieren, ist weiterführende Forschung in diesem Gebiet notwendig.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht der 17 "Sustainable Development Goals" der Vereinten Nationen [7]	1
Abbildung 2:	Arten von Lithium-Ionen-Batterien nach ihrem Einsatzgebiet, modifiziert nach [16].....	3
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des Aufbaus verschiedener Zelltypen von Lithium-Ionen-Batterien: (a) zylindrische, (b) Knopfzelle, (c) prismatische, (d) flache, plastische Batterie (modifiziert nach [15])	4
Abbildung 4:	Abfallhierarchie gemäß der Abfallrahmenrichtlinie der Europäischen Union, modifiziert nach [31]	7
Abbildung 5:	Schematischer Überblick zu vorbereitenden Prozessen (Sammlung, Vorbehandlung) sowie aktuellen Verfahren des LIB-Recyclings (pyro-, hydro- und biometallurgische Route), closed-loop-recycling = Herstellung von neuen LIBs aus Batterieabfällen, open-loop-recycling = sonstige stoffliche Verwertung, modifiziert nach [36].....	12
Abbildung 6:	Einteilung von Graphit, modifiziert nach [65]	14
Abbildung 7:	Matrix der kritischen Rohstoffe der Europäischen Union von 2023, modifiziert nach [10]	15
Abbildung 8:	Gegenüberstellung des prognostizierten Graphitkonsums und der voraussichtlichen Lithium-Ionen-Batterie-Produktion bis 2030, modifiziert nach [66].....	16
Abbildung 9:	Globale Produktion von Flockengraphit 2021 nach Ländern, modifiziert nach [67].....	16
Abbildung 10:	Schematisches Prozessfließbild der zweistufigen Laugung einschließlich ..	25
Abbildung 11:	Schredderfraktion (a) vor bzw. (b) nach der Pyrolyse	26
Abbildung 12:	Siebturm: Siebschnitte bei Maschenweiten von 1 mm, 500 µm, 250 µm und 125 µm	26
Abbildung 13:	Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der durchgeführten Laugungsversuche [86].....	27
Abbildung 14:	Zerkleinerung der hydrometallurgisch vorbehandelten Schwarzmasse aus der Metallaugung	30
Abbildung 15:	Kristalliner Niederschlag im Filtrat der Metallaugung unter dem Digitalmikroskop	30
Abbildung 16:	Färbung der Filtrate aus der Reinigungslaugung (C6, C12, C13, C19).....	33
Abbildung 17:	Probe C15 (vorne) aufgebläht aus dem Trockenschrank im Vergleich mit Proben ohne Auffälligkeiten beim Trocknen (hinten)	33

Abbildung 18:	(a) zerkleinerte geschäumte Probe (C15) nach Entnahme aus dem Trockenschrank, (b) gemörserte Probe (C4) ohne Auffälligkeiten während des Trocknungsvorgangs.....	34
Abbildung 19:	Massenflussanalyse eines ausgewählten Versuchs (Metall- und Reinigungslaugung), Abkürzungen in der Darstellung: ML - Metalllaugung, RL – Reinigungslaugung, Angaben in Gramm	36
Abbildung 20:	Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen....	39
Abbildung 21:	Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Temperatur und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen	40
Abbildung 22:	Zusammenhang zwischen Laugungsdauer sowie Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen ...	41
Abbildung 23:	Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe sowie Temperatur und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen.....	42
Abbildung 24:	Veranschaulichung verschiedener Partikel in gelaugter Schwarzmasse, welche im Digitalmikroskop ersichtlich sind: fein disperse C-Partikel, sphärischer, weiß schimmernder Kohlenstoff, metallische, rötlich schimmernde Kupferpartikel	45
Abbildung 25:	Aufnahme der Probe C10 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche	46
Abbildung 26:	Aufnahme der Probe C16 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche	47
Abbildung 27:	Aufnahmen der Proben (a) C18 und (b) C19 mittels Digitalmikroskop	49
Abbildung 28:	Aufnahme der Probe C1 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche	50
Abbildung 29:	Aufnahme der Probe C3 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche	51
Abbildung 30:	Elementverteilung für C, Co, Ni und Mn bestimmt mittels REM/EDX für den Rückstand der Probe C3.....	52
Abbildung 31:	Aufnahme der Probe C5 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop inklusive Kennzeichnung detailliert untersuchter Bereiche	52

Abbildung 32:	Aufnahme (a) der Probe C13 mittels Digitalmikroskop sowie (b) des Filters aus Versuch C13 mittels Rasterelektrodenmikroskop.....	54
Abbildung 33:	Aufnahme der Elementverteilung mittels Rasterelektrodenmikroskop des Rückstands der Probe C13 mittels REM/EDX.....	55
Abbildung 34:	Aufnahme der Probe C15 (a) mittels Digitalmikroskop und (b) mittels Rasterelektronenmikroskop	55
Abbildung 35:	Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen	71
Abbildung 36:	Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen.....	71
Abbildung 37:	Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen.....	72
Abbildung 38:	Zusammenhang zwischen der Laugungsdauer und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen	72
Abbildung 39:	Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen	73
Abbildung 40:	Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen	73
Abbildung 41:	Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen	74
Abbildung 42:	Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen	74
Abbildung 43:	Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen	75
Abbildung 44:	Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen.....	75
Abbildung 45:	Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen	76
Abbildung 46:	Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen	76
Abbildung 47:	Zusammenhang zwischen der Laugungsdauer und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche.....	77
Abbildung 48:	Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche ...	77
Abbildung 49:	Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche.....	78

- Abbildung 50: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche ... 78
- Abbildung 51: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche ... 79

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verschiedene Kathodenmaterialien im Vergleich: NMC - Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid, LCO - Lithium-Kobalt-Oxid, LFP - Lithium-Eisen-Phosphat, LMO - Lithium-Mangan-Oxid, NCA - Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (modifiziert nach [14]).....	5
Tabelle 2:	Festgelegte Rückgewinnungsquoten (RQ) gemäß Batterieverordnung der Europäischen Union aus dem Jahr 2023 für die stoffliche Verwertung von Lithium-Ionen-Batterien [28].....	8
Tabelle 3:	Prozessparameter verschiedener Laugungsprozesse zur Rückgewinnung von Graphit.....	21
Tabelle 4:	Parameter einiger Recyclingprozesse sowie Rückgewinnung und Gehalt des Graphits	23
Tabelle 5:	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Aktivmaterials bestimmt mittels ICP-MS.....	24
Tabelle 6:	Analyse der Massenanteile und Standardabweichung in der pyrolysierten Schwarzmasse mithilfe von REM/EDX	28
Tabelle 7:	Parameter des ersten Laugungsschrittes zur Entfernung der Metalle.....	29
Tabelle 8:	Theoretische sowie tatsächliche Einwaagen für die Metallaugung.....	29
Tabelle 9:	Massen- und daraus ermittelte Stoffmengenanteile des kristallinen Niederschlags aus dem Filtrat der Metallaugung bestimmt mittels REM/EDX	30
Tabelle 10:	Minimale und maximale Einstellung der Prozessparameter als Grundlage zur Erstellung des Versuchsplans	31
Tabelle 11:	Versuchsplan der Reinigungslaugung (zweite Laugungsstufe)	32
Tabelle 12:	Laugungseffizienzen ausgewählter Metalle, welche im Rahmen der zweiten Laugungsstufe (Reinigungslaugung) erzielt wurden.....	38
Tabelle 13:	Massegehalte ausgewählter Elemente in festen Rückständen aus vorbereitenden Schritten zur Reinigungslaugung bestimmt mittels REM/EDX	43
Tabelle 14:	Massegehalte ausgewählter Elemente in Rückständen aus der Reinigungslaugung mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt und hohem Verunreinigungsanteil bestimmt mittels REM/EDX	43
Tabelle 15:	Massegehalte ausgewählter Elemente in Rückständen aus der Reinigungslaugung mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigem Verunreinigungsanteil bestimmt mittels REM/EDX	44

Tabelle 16:	Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit hohen Effizienzen bei der Reinigungs- und Trocknungslaugung bestimmt mittels MP-AES.....	46
Tabelle 17:	Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C10 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 25b zu entnehmen)	47
Tabelle 18:	Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C16 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 26b zu entnehmen)	48
Tabelle 19:	Durchschnittliche Gehalte ausgewählter Elemente in den Rückständen der Proben C18 und C19 aus der Aufnahme von Übersichtsspektren anhand von Mehrfachmessungen.....	48
Tabelle 20:	Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit niedrigen Effizienzen bei der Reinigungs- und Trocknungslaugung bestimmt mittels MP-AES.....	49
Tabelle 21:	Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C1 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 28b zu entnehmen)	50
Tabelle 22:	Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C3 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 29b zu entnehmen)	51
Tabelle 23:	Gehalte ausgewählter Elemente aus der Aufnahme von Detailspektren der Probe C5 (entsprechende Bildausschnitte sind der Abbildung 31b zu entnehmen)	53
Tabelle 24:	Konzentrationen ausgewählter Metalle von Versuchen mit abweichenden Laugungs- und Trocknungseigenschaften bei der Reinigungs- und Trocknungslaugung bestimmt mittels MP-AES	54
Tabelle 25:	Ergebnisse der durchgeführten Dichtemessung mittels Gaspyknometer.....	56
Tabelle 26:	Zusammenfassung der Laugungseffizienzen (LE) für Nickel, Kobalt, Mangan und Lithium ausgewählter Versuche in Gegenüberstellung mit dem Kohlenstoffgehalt im Rückstand dieser Proben und den entsprechenden Prozessparametern Temperatur und Laugungsdauer	58
Tabelle 27:	Übersicht über die Molmassen ausgewählter Elemente	67
Tabelle 28:	Übersicht über die theoretischen Einwaagen bzw. Volumina der verwendeten Reagenzien	67
Tabelle 29:	Ergebnisse der Analyse der Filtrate mittels MP-AES zur Bestimmung der Metallgehalte	68
Tabelle 30:	Durchschnittliche Gehalte ausgewählter Elemente in festen Proben aus vorbereitenden Schritten sowie in Rückständen aller Laugungsversuche	

	aus der Aufnahme von Übersichtsspektren anhand von Mehrfachmessungen.....	69
Tabelle 31:	Übersicht über die gemessenen pH-Werte der Filtrate sowie deren Massen und die Massen der getrockneten Rückstände	70

8 Anhang A

Tabelle 27: Übersicht über die Molmassen ausgewählter Elemente

Element	Molmasse
[-]	[g/mol]
H	1,008
Li	6,941
C	12,011
O	15,999
Mn	54,938
Ni	58,693
Co	58,933

Tabelle 28: Übersicht über die theoretischen Einwaagen bzw. Volumina der verwendeten Reagenzien

	Stoffmenge Säure	Einwaage Säure	Volumen H₂O₂	Einwaage H₂O₂	Einwaage H₂O	Einwaage SM
	[mol]	[g]	[mL]	[g]	[g]	[g]
C1	0,5	105,1	0	0,00	200,00	20
C2	0,2	42,0	0	0,00	200,00	20
C3	0,2	42,0	10	11,10	200,00	20
C4	0,4	84,1	10	11,10	200,00	20
C5	0,3	52,5	0	0,00	200,00	20
C6	0,4	84,1	10	11,10	200,00	20
C7	0,2	42,0	10	11,10	200,00	20
C8	0,3	63,0	5	5,55	200,00	20
C9	0,4	78,8	0	0,00	200,00	20
C10	0,2	42,0	0	0,00	200,00	20
C11	0,4	84,1	0	0,00	200,00	20
C12	0,4	84,1	10	11,10	200,00	20
C13	0,5	105,1	0	0,00	200,00	20
C14	0,2	42,0	0	0,00	200,00	20
C15	0,2	42,0	10	11,10	200,00	20
C16	0,2	42,0	5	5,55	200,00	20
C17	0,3	63,0	5	5,55	200,00	20
C18	0,3	63,0	5	5,55	200,00	20
C19	0,3	63,0	5	5,55	200,00	20

Tabelle 29: Ergebnisse der Analyse der Filtrate mittels MP-AES zur Bestimmung der Metallgehalte

Probennummer	Fe	Cu	Ni	Co	Li	Mn	Al	Si
[-]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Mutterlauge	0,0	452,3	8133,0	1727,4	5075,8	326,0	3102,4	5064,0
C1	21,1	0,0	3666,1	899,0	431,8	742,7	837,5	443,5
C2	65,4	0,0	8657,8	2254,7	752,9	1926,8	1851,1	761,7
C3	50,0	0,0	7202,8	1715,0	601,4	1074,6	2339,0	1876,8
C4	39,4	29,1	8099,4	2060,7	627,2	1696,2	1477,1	620,6
C5	38,9	0,0	4739,7	1196,7	572,4	994,3	1208,7	1002,6
C6	36,1	0,0	6193,4	1519,4	557,0	1050,8	1575,1	1329,7
C7	65,9	0,0	9183,8	2287,1	694,4	1726,9	1665,2	457,1
C8	39,4	0,0	6772,3	1719,4	624,2	1303,8	1519,3	1621,8
C9	0,0	0,0	11471,2	2886,3	1521,8	2173,4	1431,8	2120,0
C10	876,7	388,8	16520,2	4845,3	2463,6	3683,6	3236,4	1534,7
C11	112,0	0,0	17301,4	4380,3	1021,9	3734,3	3028,5	363,5
C12	50,6	0,0	8022,1	2091,0	634,9	1714,5	2055,5	1860,4
C13	0,0	0,0	12876,7	3279,16	1710,6	2640,4	2372,9	711,5
C14	0,0	0,0	12561,6	3104,63	1410,2	2384,8	1757,2	1220,0
C16	914,4	393,8	19055,3	5505,6	2639,0	4002,7	3782,9	954,0
C17	73,7	0,0	10698,6	2713,4	744,2	2126,1	1960,7	1236,4
C18	963,9	406,0	25728,6	7077,4	2998,9	4835,0	5220,6	562,3
C19	863,0	391,1	16854,6	4886,9	2368,4	3300,1	2995,1	520,1

Tabelle 30: Durchschnittliche Gehalte ausgewählter Elemente in festen Proben aus vorbereitenden Schritten sowie in Rückständen aller Laugungsversuche aus der Aufnahme von Übersichtsspektren anhand von Mehrfachmessungen

Probe	C	O	Al	Si	Mn	Co	Ni	Cu	F
[-]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]
Schwarz- masse pyrolysiert	52,3	22,0	4,3	0,5	3,9	2,8	10,3	0,7	3,2
Rückstand Metall- laugung	58,8	19,1	1,9	0,2	2,7	2,7	12,1	0,4	2,0
Kristallisierte Mutterlauge	22,5	63,8	0,1		5,2	2,6	5,7	0,3	-
C1	58,2	18,1	2,9	0,3	2,2	2,9	13,5	1,7	-
C2	68,1	18,6	1,8	0,2	1,2	1,6	7,5	0,9	-
C3	62,2	17,2	2,3	0,8	2,3	2,5	11,4	1,4	-
C4	62,8	20,3	2,5	0,2	1,6	1,9	9,0	1,6	-
C5	64,4	19,4	2,0	0,2	1,8	2,1	9,3	0,9	-
C6	63,0	19,6	2,2	0,3	2,0	2,2	9,7	1,0	-
C7	62,8	19,0	2,6	0,4	1,9	2,0	9,9	1,3	-
C8	59,9	21,4	2,1	0,3	2,1	2,4	10,7	1,0	-
C9	64,0	19,3	2,5	0,3	1,5	1,9	9,3	1,2	-
C10	63,9	20,4	2,5	0,2	1,4	1,7	8,9	0,9	-
C11	59,8	24,0	2,6	0,6	0,9	1,6	8,4	2,1	-
C12	66,0	21,0	1,8	0,3	1,2	1,5	7,2	1,0	-
C13	25,4	69,5	0,5	0,2	0,5	0,6	3,1	0,2	-
C14	70,4	16,7	2,8	0,3	0,7	1,2	6,4	1,4	-
C15	41,0	43,7	1,2	0,1	1,6	2,2	9,7	0,7	-
C16	38,2	48,4	1,2	0,1	1,7	1,9	8,5		-
C17	61,8	18,0	2,6	0,3	1,8	2,4	11,4	1,6	-
C18	64,3	23,3	1,6	0,2	1,2	1,5	7,0	0,8	-
C19	61,5	20,6	2,0	0,7	1,5	2,1	9,7	1,9	-

Tabelle 31: Übersicht über die gemessenen pH-Werte der Filtrate sowie deren Massen und die Massen der getrockneten Rückstände

	pH-Wert	Masse Filtrat	relative Änderung Masse flüssig	Masse Rückstand trocken	relative Änderung Feststoff	Anmerkung
	[-]	[g]	[%]	[g]	[%]	[-]
C1	1,58	269,41	+34,71	11,67	-41,65	-
C2	2,19	210,78	+5,39	14,36	-28,20	-
C3	2,18	232,81	+16,41	13,44	-32,80	-
C4	1,81	252,29	+26,15	14,46	-27,70	-
C5	2,00	252,77	+26,39	14,75	-26,25	-
C6	1,86	279,86	+39,93	14,22	-28,90	-
C7	2,34	200,40	+0,20	15,61	-21,95	-
C8	1,95	237,27	+18,64	15,11	-24,45	-
C9	1,74	209,54	+4,77	13,35	-33,25	-
C10	2,17	130,93	-34,54	13,96	-30,20	-
C11	1,51	163,62	-18,19	12,32	-38,40	-
C12	1,85	246,86	+23,43	10,34	-48,30	-
C13	1,15	133,02	-33,49	17,68	-11,60	in Trocknung geschäumt
C14	2,31	238,08	+19,04	11,82	-40,90	-
C15	-	-	-	26,03	+30,15	in Trocknung geschäumt, nicht filtriert
C16	2,66	3,49	-98,26	23,16	+15,80	in Trocknung geschäumt
C17	2,01	219,31	+9,65	13,88	-30,60	-
C18	2,02	88,48	-55,76	16,68	-16,60	Filterreste in Rückstand
C19	1,90	152,46	-23,77	12,11	-39,45	-

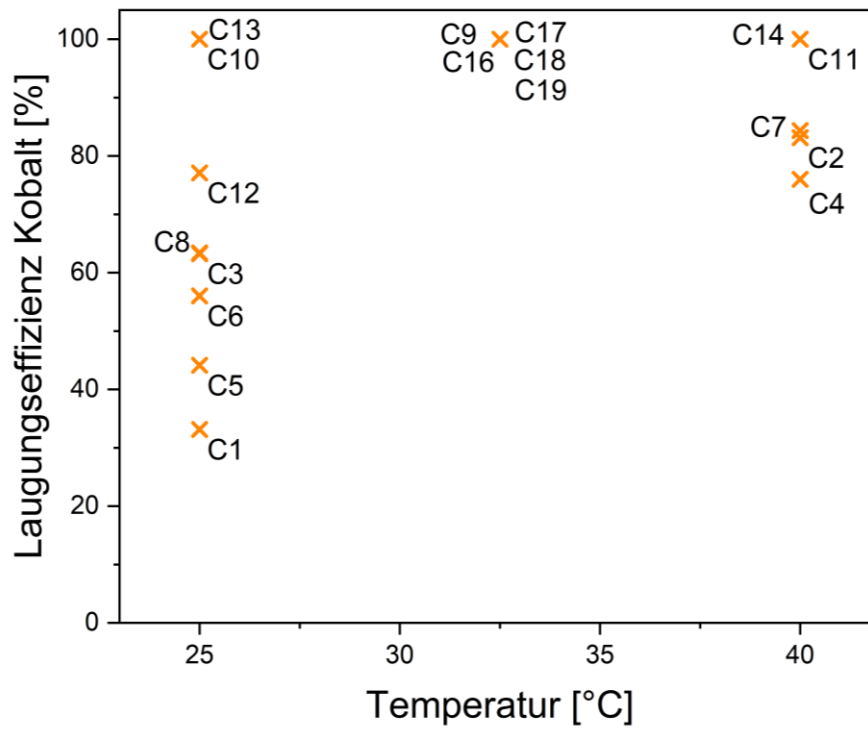


Abbildung 35: Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen

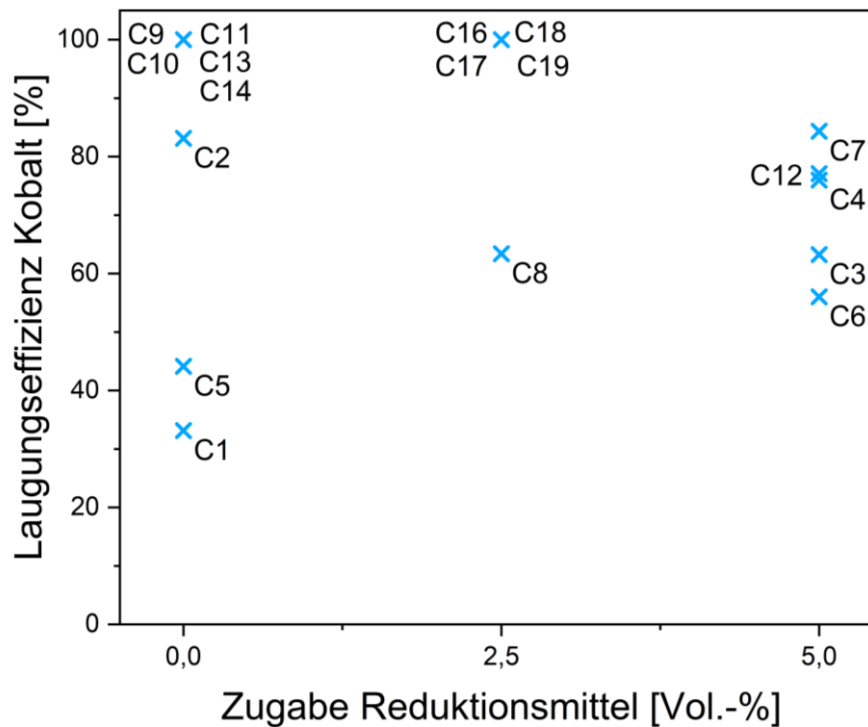


Abbildung 36: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen

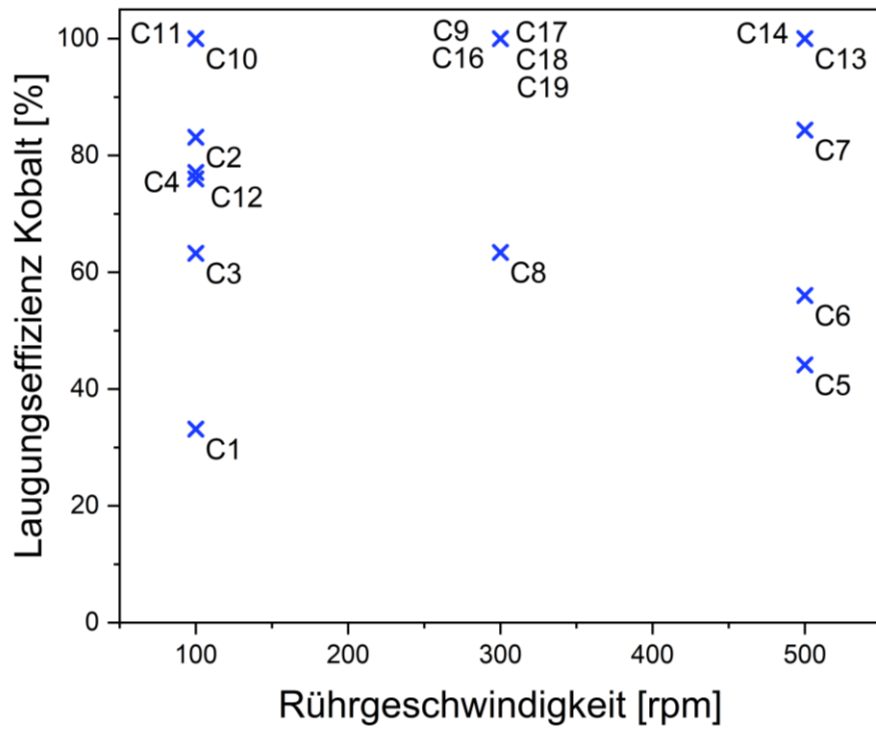


Abbildung 37: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Kobalt in den durchgeführten Versuchen

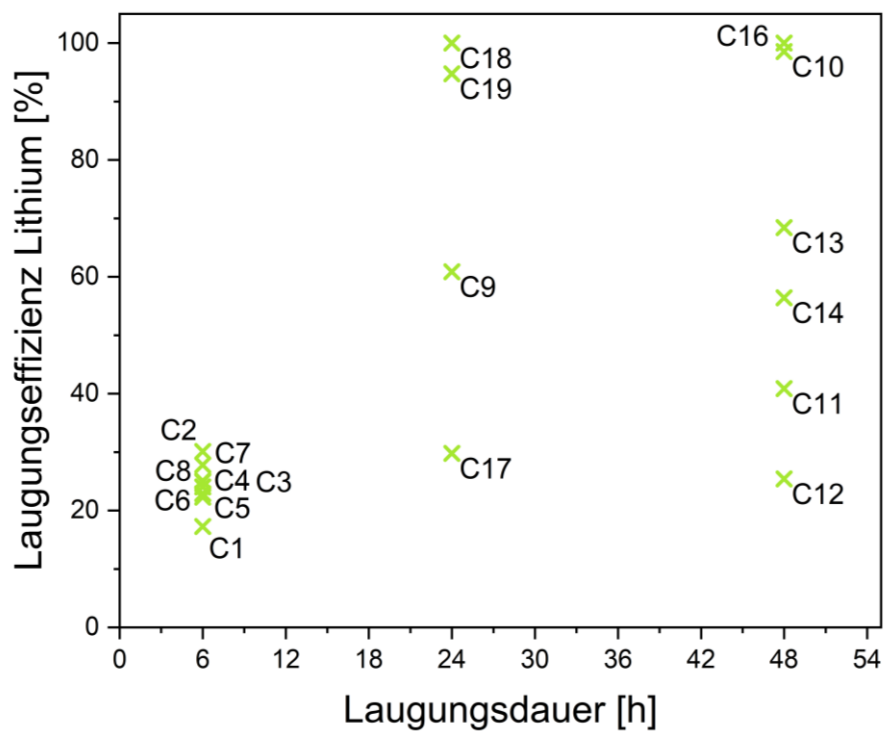


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen der Laugungsdauer und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen

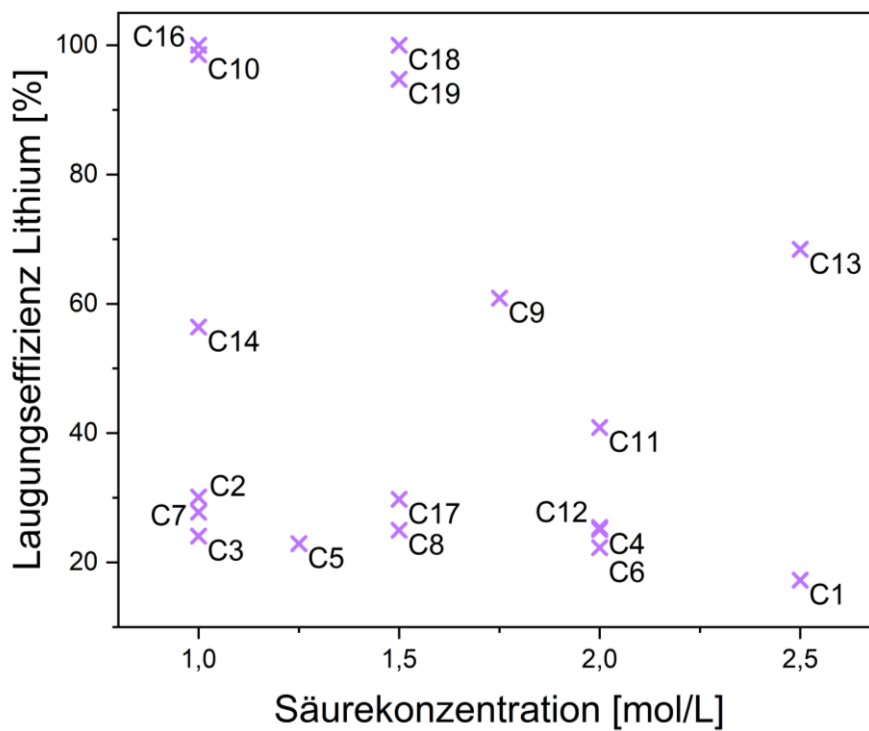


Abbildung 39: Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen

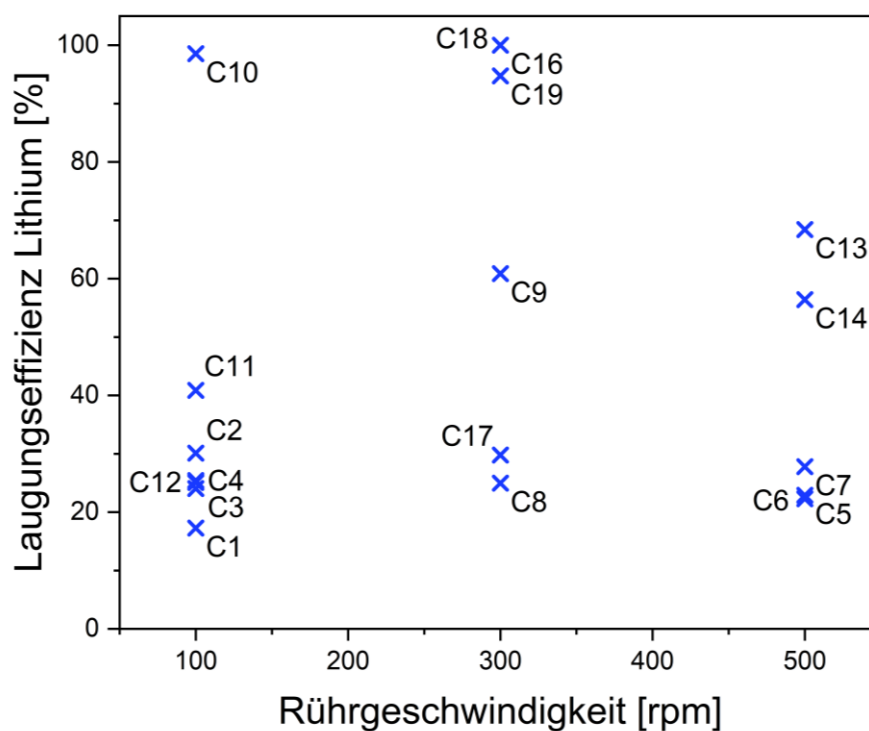


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Lithium in den durchgeführten Versuchen

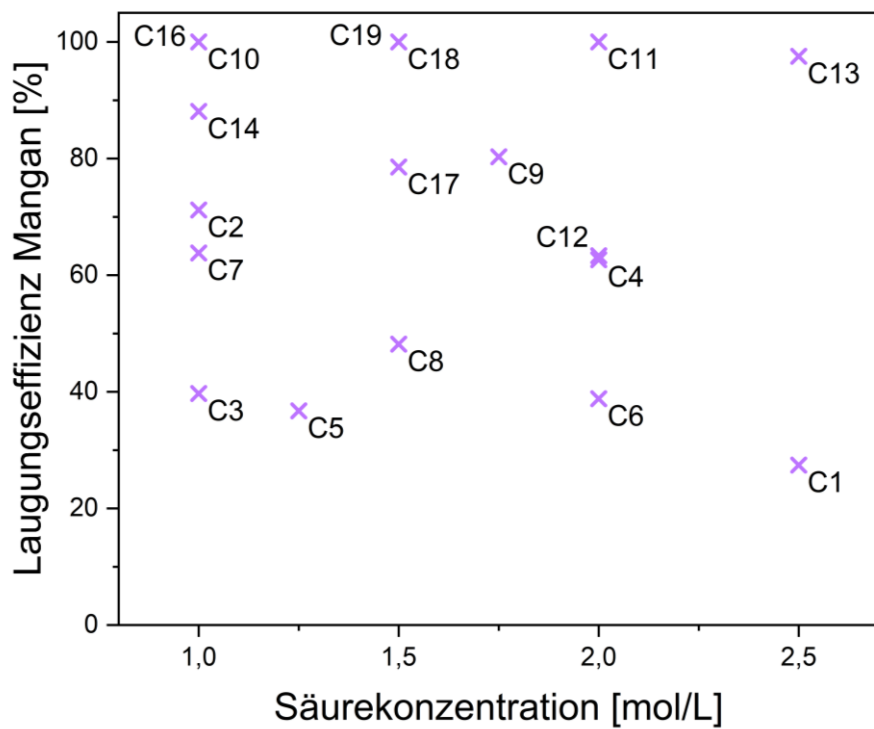


Abbildung 41: Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen

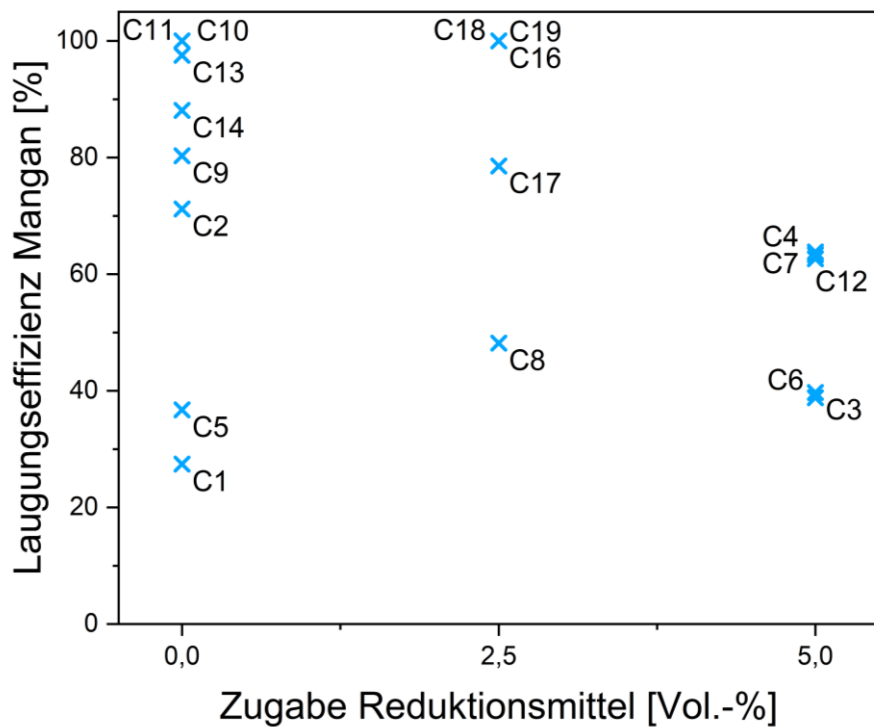


Abbildung 42: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen

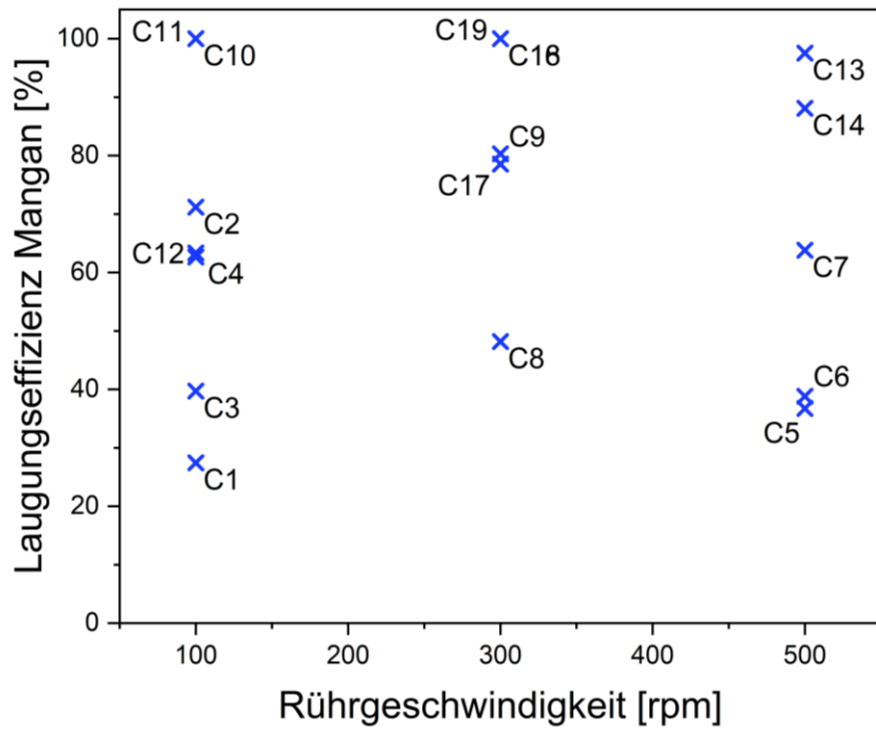


Abbildung 43: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Mangan in den durchgeführten Versuchen

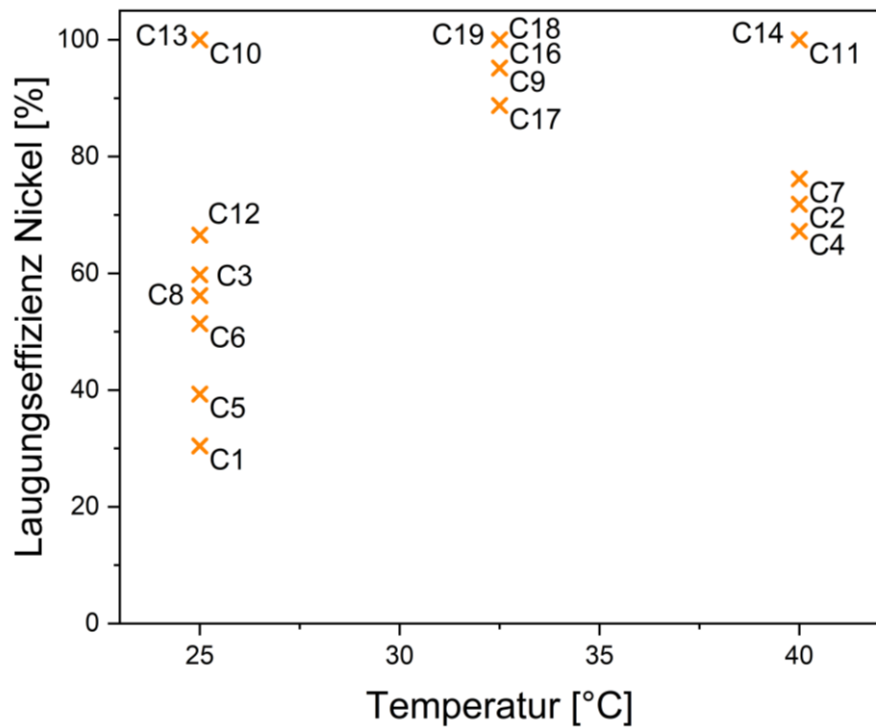


Abbildung 44: Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen

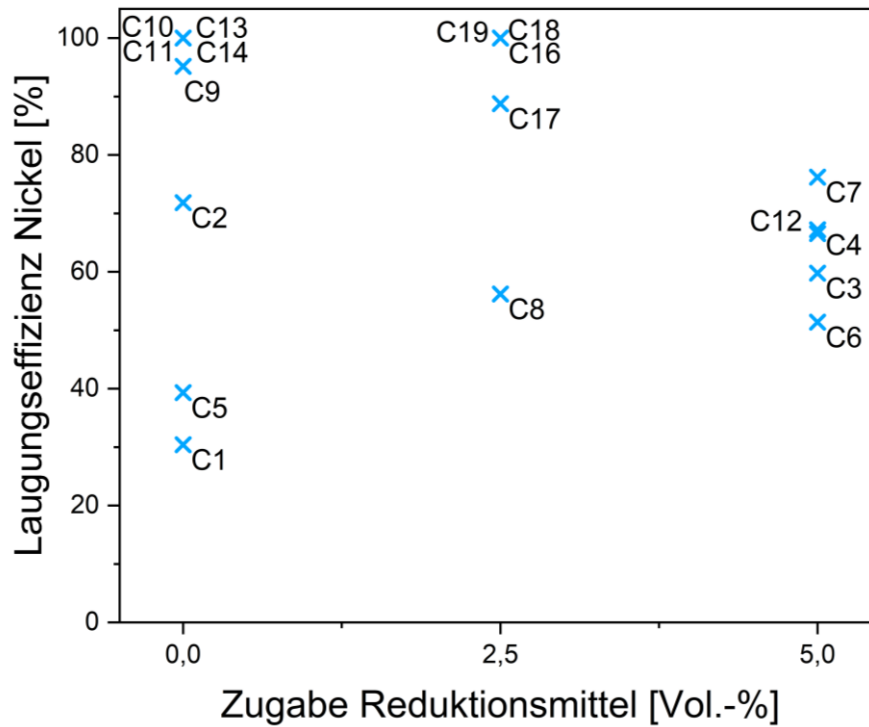


Abbildung 45: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen

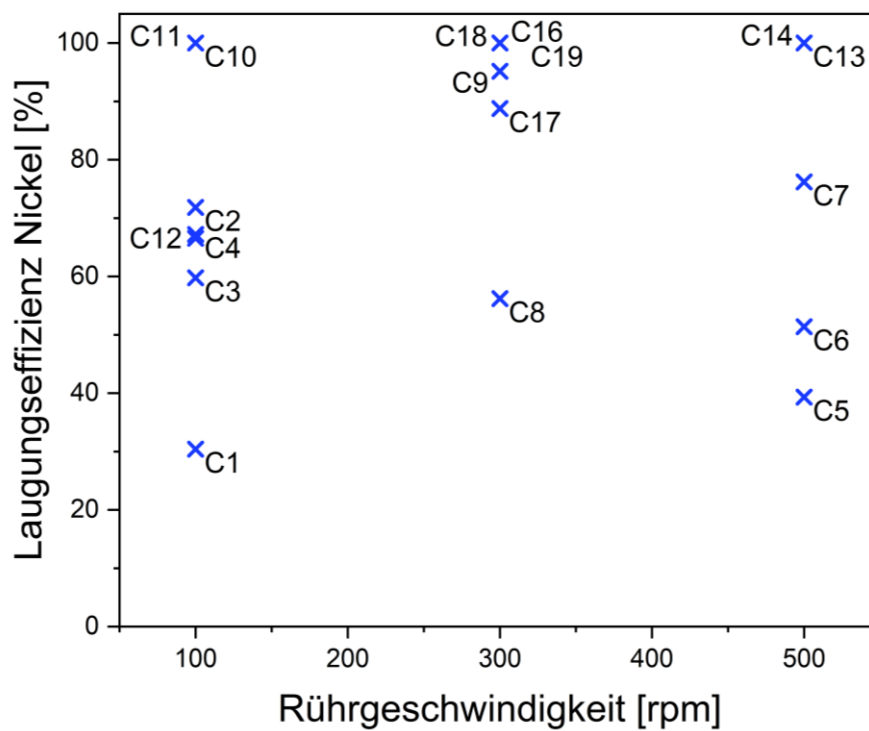


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Laugungseffizienz von Nickel in den durchgeführten Versuchen

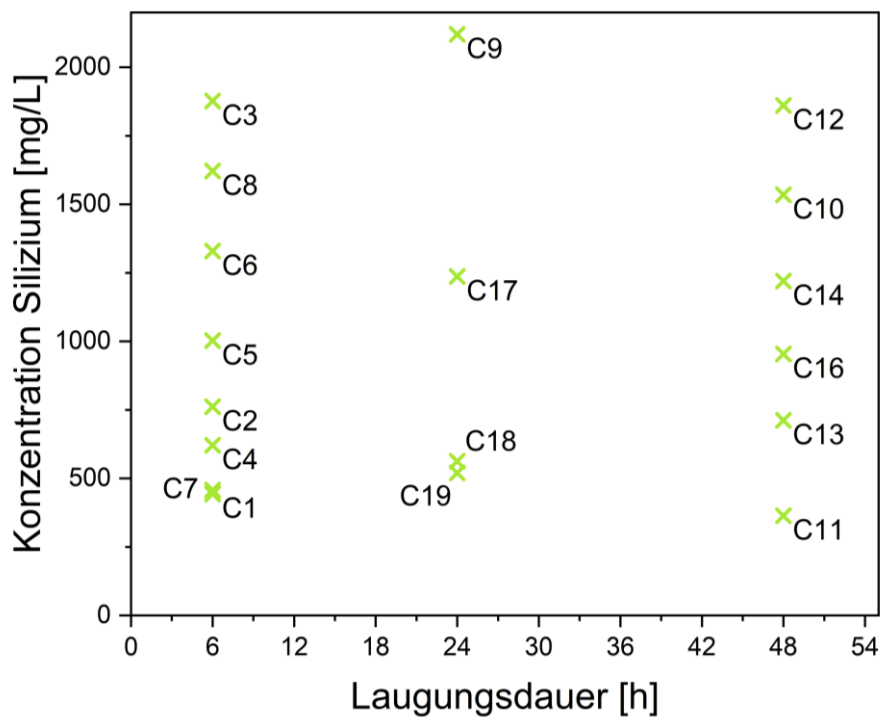


Abbildung 47: Zusammenhang zwischen der Laugungsdauer und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche

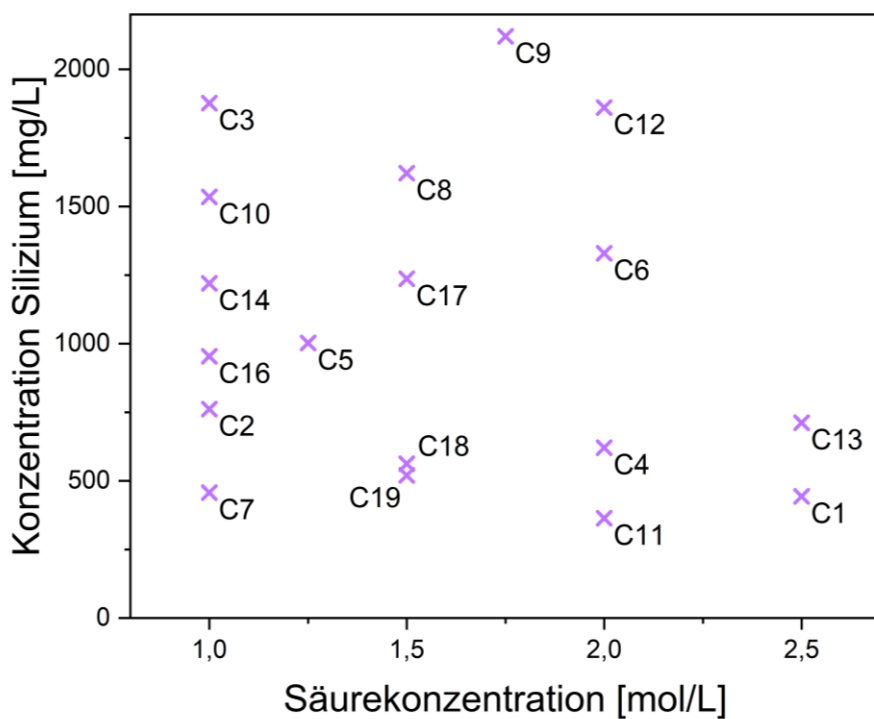


Abbildung 48: Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche

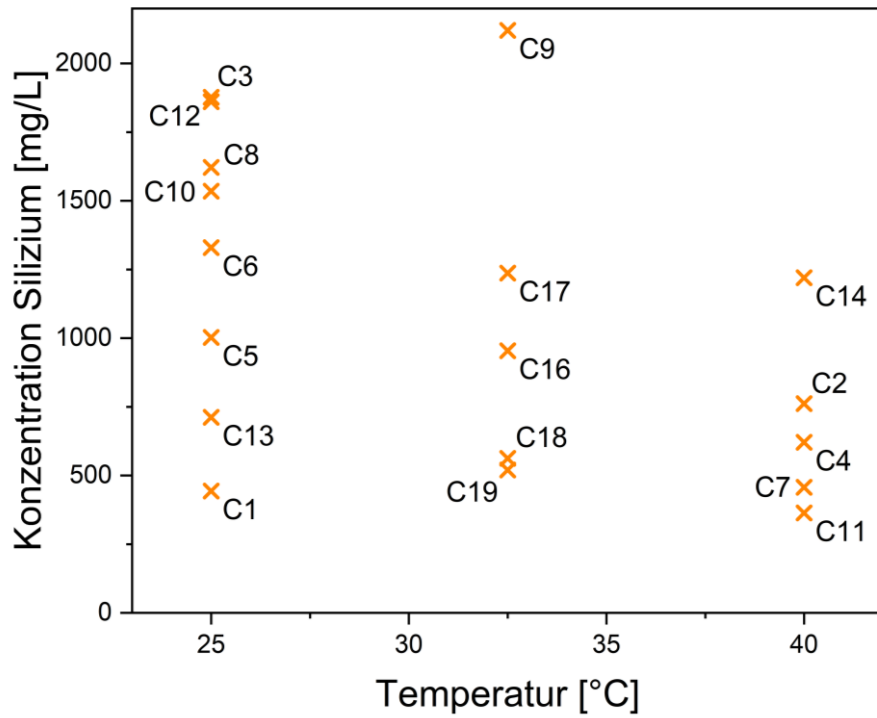


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche

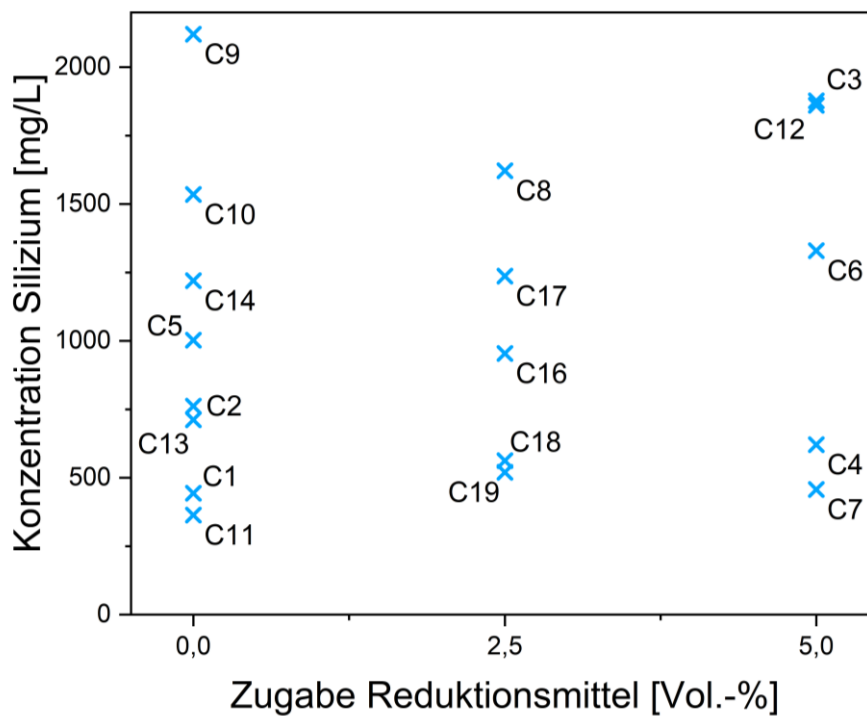


Abbildung 50: Zusammenhang zwischen der Reduktionsmittelzugabe und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche

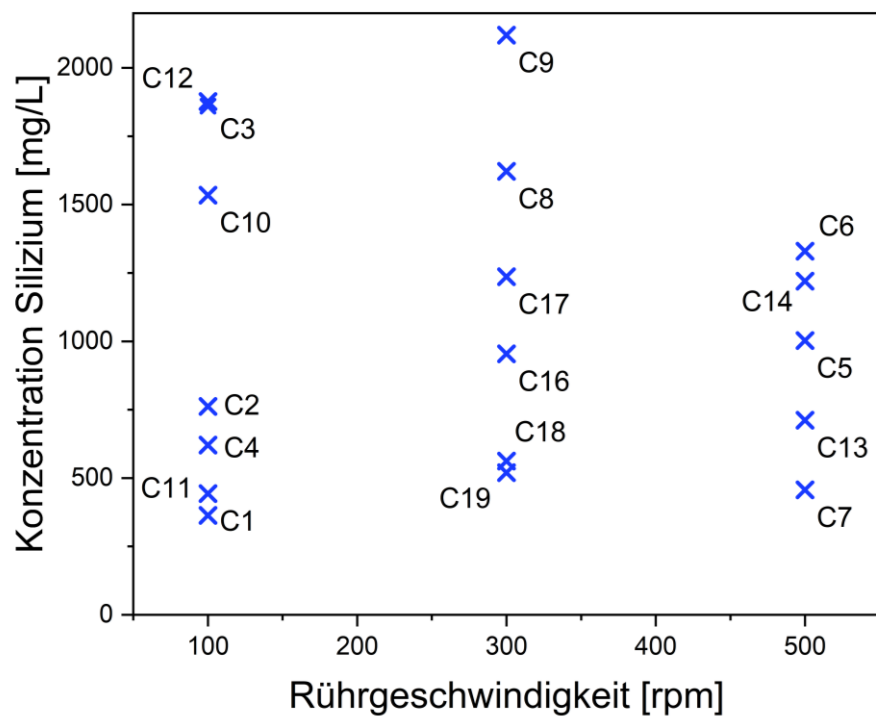


Abbildung 51: Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Konzentration von Silizium in den Filtraten der durchgeführten Versuche

9 Literatur

- [1] R. Lindsey, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide#:~:text=In%20May%202023%2C%20carbon%20dioxide,people%20are%20burning%20for%20energy (abgerufen: 08.01.2024).
- [2] G. Brasseur, D. Jacob, S. Schuck-Zöller, Klimawandel in Deutschland: Entwicklung, Folgen, Risiken und Perspektiven, Springer Berlin, Berlin, 2017.
- [3] International Energy Agency, CO2 Emissions in 2022. www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022 (abgerufen: 08.01.2024).
- [4] Statista GmbH, Anteil der Verkehrsträger an den weltweiten CO2-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in den Jahren 2018 und 2019. de.statista.com/statistik/daten/studie/317683/umfrage/verkehrstraeger-anteil-co2-emissionen-fossile-brennstoffe/ (abgerufen: 01.08.2023).
- [5] United Nations - Department of Economic and Social Affairs, Sustainable transport. sdgs.un.org/topics/sustainable-transport (abgerufen: 01.08.2023).
- [6] D. Griggs, M. Stafford-Smith, O. Gaffney, J. Rockström, M.C. Ohman, P. Shyamsundar, W. Steffen et al., Sustainable development goals for people and planet, *Nature* 495 (2013) 305–307.
- [7] Bundesministerium für europäische und internationale Angelegenheiten, Sustainable Development Goals (SDG). www.bmeia.gv.at/ministerium/aktuelles/sustainable-development-goals-sdg/ (abgerufen: 02.08.2023).
- [8] K. Richa, C.W. Babbitt, G. Gaustad, X. Wang, A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles, *Resources, Conservation and Recycling* 83 (2014) 63–76.
- [9] M. Buchert, J. Sutter, Stand und Perspektiven des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus der Elektromobilität. www.erneuerbar-mobil.de/sites/default/files/2020-09/Strategiepapier-Mercator-Recycling-Batterien.pdf (abgerufen: 01.08.2023).
- [10] Europäische Kommission, Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken. eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474 (abgerufen: 02.08.2023).

-
- [11] J. Yang, E. Fan, J. Lin, F. Arshad, X. Zhang, H. Wang, F. Wu et al., Recovery and Reuse of Anode Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries via Citric Acid Leaching, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 6261–6268.
- [12] L. Alcaraz, C. Díaz-Guerra, J. Calbet, M.L. López, F.A. López, Obtaining and Characterization of Highly Crystalline Recycled Graphites from Different Types of Spent Batteries, *Materials (Basel, Switzerland)* 15 (2022).
- [13] Y. Gao, C. Wang, J. Zhang, Q. Jing, B. Ma, Y. Chen, W. Zhang, Graphite Recycling from the Spent Lithium-Ion Batteries by Sulfuric Acid Curing–Leaching Combined with High-Temperature Calcination, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 9447–9455.
- [14] P. Kurzweil, O.K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*, 1st ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [15] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367.
- [16] P. Beigl, S. Scherhauser, A. Jandric, S. Salhofer, T. Nigl, M. Altendorfer, R. Pomberger et al., Entwicklung einer Wertschöpfungskette für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) in Österreich: Endbericht. www.klimafonds.gv.at/wp-content/uploads/sites/16/Beigl-et-al_2021_Recycling-von-Lithium-Ionen-Batterien-in-Oesterreich_Endbericht.pdf (abgerufen: 02.08.2023).
- [17] R. Korthauer (Ed.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [18] T. Nigl, M. Baldauf, M. Hohenberger, R. Pomberger, Lithium-Ion Batteries as Ignition Sources in Waste Treatment Processes—A Semi-Quantitate Risk Analysis and Assessment of Battery-Caused Waste Fires, *Processes* 9 (2021) 49.
- [19] I. Rey, C. Vallejo, G. Santiago, M. Iturrondobeitia, E. Lizundia, Environmental Impacts of Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries Based on Life Cycle Assessment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (2021) 14488–14501.
- [20] P. Bottke, Primäre und wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien: Skriptum zum Laborversuch "Lithium-Ionen-Batterien. www.tugraz.at/fileadmin/user_upload/Institute/ICTM/education/downloads/Skript_Lithium-Ionen-Batterien.pdf (abgerufen: 02.08.2023).
- [21] Element Energy Limited, Cost and performance of EV batteries: Final report for The Committee on Climate Change. www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-

content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost_-Element-Energy-report_March2012_Finalbis.pdf (abgerufen: 02.08.2023).

- [22] N. Lebedeva, F. Di Persio, L. Boon-Brett, Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe, [Publications Office of the European Union], [Luxembourg], 2016.
- [23] M. Buchert, P. Dolega, S. Degreif, Gigafactories für Lithium-Ionen-Zellen – Rohstoffbedarfe für die globale Elektromobilität bis 2050: Kurzstudie erstellt im Rahmen des BMBFVerbundprojektes Fab4Lib - Erforschung von Maßnahmen zur Steigerung der Material- und Prozesseffizienz in der Lithium-Ionen-Batteriezellproduktion über die gesamte Wertschöpfungskette. www.oeko.de/fileadmin/oekodoc/Fab4Lib-Rohstoffe-Elektromobilitaet.pdf (abgerufen: 04.08.2023).
- [24] A.L. Lipson, J.L. Durham, M. LeResche, I. Abu-Baker, M.J. Murphy, T.T. Fister, L. Wang et al., Improving the Thermal Stability of NMC 622 Li-Ion Battery Cathodes through Doping During Coprecipitation, *ACS applied materials & interfaces* 12 (2020) 18512–18518.
- [25] N. Zhang, J. Li, H. Li, A. Liu, Q. Huang, L. Ma, Y. Li et al., Structural, Electrochemical, and Thermal Properties of Nickel-Rich $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Materials, *Chem. Mater.* 30 (2018) 8852–8860.
- [26] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S.D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim et al., Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy, *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014) 22594–22601.
- [27] L. Kong, C. Li, J. Jiang, M. Pecht, Li-Ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies, *Energies* 11 (2018) 2191.
- [28] S. He, S. Huang, S. Wang, I. Mizota, X. Liu, X. Hou, Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications, *Energy Fuels* 35 (2021) 944–964.
- [29] Europäisches Parlament und Europäischer Rat, Verordnung (EU) 2023/1542 des Europäischen Parlament und des Rates vom 12. Juli 2023 über Batterien und Altbatterien, zur Änderung der Richtlinie 2008/98/EG und der Verordnung (EU) 2019/1020 und zur Aufhebung der Richtlinie 2006/66/EG, 2023.
- [30] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union, Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien, 2008.

- [31] Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie, Grundsätze der Abfallwirtschaft.
www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/abfall/aws/awsgrundsaeetze.html (abgerufen: 23.12.2023).
- [32] R. Ruismäki, T. Rinne, A. Dańczak, P. Taskinen, R. Serna-Guerrero, A. Jokilaakso, Integrating Flotation and Pyrometallurgy for Recovering Graphite and Valuable Metals from Battery Scrap, *Metals* 10 (2020) 680.
- [33] Velázquez-Martínez, Valio, Santasalo-Aarnio, Reuter, Serna-Guerrero, A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective, *Batteries* 5 (2019) 68.
- [34] J.F. Peters, M. Baumann, M. Weil, Recycling aktueller und zukünftiger Batteriespeicher: Technische, ökonomische und ökologische Implikationen Ergebnisse des Expertenforums am 6. Juni 2018 in Karlsruhe, Karlsruhe, 2018.
- [35] R. Sommerville, P. Zhu, M.A. Rajaeifar, O. Heidrich, V. Goodship, E. Kendrick, A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes, *Resources, Conservation and Recycling* 165 (2021) 105219.
- [36] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser et al., Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, *Waste management (New York, N.Y.)* 138 (2022) 125–139.
- [37] S. Rothermel, M. Evertz, J. Kasnatscheew, X. Qi, M. Grützke, M. Winter, S. Nowak, Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem* 9 (2016) 3473–3484.
- [38] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton et al., Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature* 575 (2019) 75–86.
- [39] H. Heimes, A. Kampker, C. Offermanns, K.D. Kreisköther, A. Kwade, S. Doose, M. Ahuis et al., Recycling von Lithium-Ionen-Batterien.
www.researchgate.net/publication/354652993_Recycling_von_Lithium-Ionen-Batterien (abgerufen: 17.11.2023).
- [40] S. Windisch-Kern, A. Holzer, C. Ponak, H. Raupenstrauch, Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept, *Processes* 9 (2021) 84.

-
- [41] B. Makuza, Q. Tian, X. Guo, K. Chattopadhyay, D. Yu, Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *Journal of Power Sources* 491 (2021) 229622.
- [42] Umicore Battery Recycling Solutions, Our Recycling Process. brs.umicore.com/en/recycling/ (abgerufen: 17.11.2023).
- [43] F. Cardarelli, J. Dube, Method for recycling spent lithium metal polymer rechargeable batteries and related materials(US 7,192,564 B2).
- [44] Accurec Recycling GmbH, Lithium: Recycling von Li-Ion Batterien. accurec.de/lithium (abgerufen: 16.01.2024).
- [45] A. Porvali, M. Aaltonen, S. Ojanen, O. Velazquez-Martinez, E. Eronen, F. Liu, B.P. Wilson et al., Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste, *Resources, Conservation and Recycling* 142 (2019) 257–266.
- [46] A. Holzer, S. Windisch-Kern, C. Ponak, H. Raupenstrauch, A Novel Pyrometallurgical Recycling Process for Lithium-Ion Batteries and Its Application to the Recycling of LCO and LFP, *Metals* 11 (2021) 149.
- [47] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 207 (2012) 173–182.
- [48] G. Gao, X. He, X. Lou, Z. Jiao, Y. Guo, S. Chen, X. Luo et al., A Citric Acid/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ System for the Efficient Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries, *JOM* 71 (2019) 3673–3681.
- [49] E. Gerold, C. Schinnerl, H. Antrekowitsch, Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *Recycling* 7 (2022) 4.
- [50] N. Vieceli, C.A. Nogueira, C. Guimarães, M.F.C. Pereira, F.O. Durão, F. Margarido, Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, *Waste management (New York, N.Y.)* 71 (2018) 350–361.
- [51] Y. Yang, S. Song, S. Lei, W. Sun, H. Hou, F. Jiang, X. Ji et al., A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery, *Waste management (New York, N.Y.)* 85 (2019) 529–537.
- [52] E. Gerold, S. Luidold, H. Antrekowitsch, Selective Precipitation of Metal Oxalates from Lithium Ion Battery Leach Solutions, *Metals* 10 (2020) 1435.

- [53] M. Yu, Z. Zhang, F. Xue, B. Yang, G. Guo, J. Qiu, A more simple and efficient process for recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries with citric acid, *Separation and Purification Technology* 215 (2019) 398–402.
- [54] A. Chagnes, B. Pospiech, A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *J of Chemical Tech & Biotech* 88 (2013) 1191–1199.
- [55] T.A. Atia, G. Elia, R. Hahn, P. Altimari, F. Pagnanelli, Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium ion batteries: Towards zero-waste process and metal recycling in advanced batteries, *Journal of Energy Chemistry* 35 (2019) 220–227.
- [56] G. Mishra, R. Jha, A. Meshram, K.K. Singh, A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108534.
- [57] J.J. Roy, B. Cao, S. Madhavi, A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach, *Chemosphere* 282 (2021) 130944.
- [58] A.H. Kaksonen, N.J. Boxall, Y. Gumulya, H.N. Khaleque, C. Morris, T. Bohu, K.Y. Cheng et al., Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterisation, *Hydrometallurgy* 180 (2018) 7–25.
- [59] G.J. Simandl, S. Paradis, C. Akam, Graphite deposit types, their origin, and economic significance, *Symposium on critical and strategic materials. British Columbia Geological Survey Paper* (2015).
- [60] A.D. Jara, A. Betemariam, G. Woldetinsae, J.Y. Kim, Purification, application and current market trend of natural graphite: A review, *International Journal of Mining Science and Technology* 29 (2019) 671–689.
- [61] S. Chehreh Chelgani, M. Rudolph, R. Kratzsch, D. Sandmann, J. Gutzmer, A Review of Graphite Beneficiation Techniques, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37 (2016) 58–68.
- [62] H. Li, Q. Feng, L. Ou, S. Long, M. Cui, X. Weng, Study on washability of microcrystal graphite using float–sink tests, *International Journal of Mining Science and Technology* 23 (2013) 855–861.
- [63] S. Natarajan, V. Aravindan, An Urgent Call to Spent LIB Recycling: Whys and Wherefores for Graphite Recovery, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2002238.
- [64] R. Backhaus, Batterierohstoffe - Woher und wohin?, *ATZ Automobiltech Z* 123 (2021) 8–13.

- [65] T.C. Mokhena, M.J. Mochane, J.S. Sefadi, S.V. Motloun, D.M. Andala, Thermal Conductivity of Graphite-Based Polymer Composites, in: A. Shahzad (Ed.), Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies, InTech, 2018.
- [66] Westwater Resources, Inc., Graphite Market. westwaterresources.net/minerals-portfolio/graphite-market/ (abgerufen: 24.11.2023).
- [67] Gareth Taylor, Africa's Growing Graphite Mining Potential. www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/research/africa-s-growing-graphite-mining-potential (abgerufen: 24.10.2023).
- [68] A. Kavanagh, R. Schlögl, The morphology of some natural and synthetic graphites, *Carbon* 26 (1988) 23–32.
- [69] M. Rapp, M. Mundszinger, S. Farsi, U. Golla-Schindler, U. Kaiser, M. Wachtler, Herstellung und Bewertung mechanisch gerundeter Graphite als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. www.dkg.de/Vortraege%20-%20AKK%20Veranstaltungen/2016_fruehjhrssitzung/herstellung-und-bewertung-mechanisch-gerundeter-graphite_manfred-rapp.pdf (abgerufen: 28.12.2023).
- [70] K. Zaghbi, X. Song, A. Guerfi, R. Rioux, K. Kinoshita, Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 8–15.
- [71] Keyence Corporation (Ed.), Digitalmikroskop: Modellreihe VHX-7000, 2022.
- [72] V. Balaram, Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review, *Microchemical Journal* 159 (2020) 105483.
- [73] Anton Paar QuantaTec, Inc., Instruction Manual and Safety Information: Ultracyc 3000 | Ultracyc 5000, Ultracyc 5000 Foam, Ultracyc 5000 Micro - True Density Analyzers, 2022.
- [74] K. Liu, S. Yang, L. Luo, Q. Pan, P. Zhang, Y. Huang, F. Zheng et al., From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries, *Electrochimica Acta* 356 (2020) 136856.
- [75] S.H. Ng, C. Vix-Guterl, P. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer et al., Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries, *Carbon* 47 (2009) 705–712.
- [76] J. Liu, H. Shi, X. Hu, Y. Geng, L. Yang, P. Shao, X. Luo, Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: A review, *The Science of the total environment* 816 (2022) 151621.

- [77] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, *Chemical Society reviews* 47 (2018) 7239–7302.
- [78] M. Abdollahifar, S. Doose, H. Cavers, A. Kwade, Graphite Recycling from End-of-Life Lithium-Ion Batteries: Processes and Applications, *Adv Materials Technologies* 8 (2023).
- [79] A.M. Salces, I. Bremerstein, M. Rudolph, A. Vanderbruggen, Joint recovery of graphite and lithium metal oxides from spent lithium-ion batteries using froth flotation and investigation on process water re-use, *Minerals Engineering* 184 (2022) 107670.
- [80] A. Vanderbruggen, J. Sygusch, M. Rudolph, R. Serna-Guerrero, A contribution to understanding the flotation behavior of lithium metal oxides and spheroidized graphite for lithium-ion battery recycling, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 626 (2021) 127111.
- [81] J. Yu, Y. He, Z. Ge, H. Li, W. Xie, S. Wang, A promising physical method for recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation, *Separation and Purification Technology* 190 (2018) 45–52.
- [82] H. Qiu, C. Peschel, M. Winter, S. Nowak, J. Köthe, D. Goldmann, Recovery of Graphite and Cathode Active Materials from Spent Lithium-Ion Batteries by Applying Two Pretreatment Methods and Flotation Combined with a Rapid Analysis Technique, *Metals* 12 (2022) 677.
- [83] X. Yang, A. Torppa, K. Kärenlampi, Evaluation of Graphite and Metals Separation by Flotation in Recycling of Li-Ion Batteries, in: *International Conference on Raw Materials and Circular Economy*, MDPI, Basel Switzerland, 2021, p. 30.
- [84] A. Vanderbruggen, A. Salces, A. Ferreira, M. Rudolph, R. Serna-Guerrero, Improving Separation Efficiency in End-of-Life Lithium-Ion Batteries Flotation Using Attrition Pre-Treatment, *Minerals* 12 (2022) 72.
- [85] S. Sahu, N. Devi, Two-step leaching of spent lithium-ion batteries and effective regeneration of critical metals and graphitic carbon employing hexuronic acid, *RSC advances* 13 (2023) 7193–7205.
- [86] E. Gerold, H. Antrekowitsch, Potenzialabschätzung von Synergieeffekten zur simultanen Rückgewinnung von Wertmetallen aus komplexen, metallhaltigen Reststoffen, *Österr Wasser- und Abfallw* 74 (2022) 22–31.
- [87] E. Gerold, Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingkonzeptes für Lithium-Ionen-Batterien, Montanuniversität Leoben, 2021.

- [88] C. Wilke, D.M. Werner, A. Kaas, U.A. Peuker, Influence of the Crusher Settings and a Thermal Pre-Treatment on the Properties of the Fine Fraction (Black Mass) from Mechanical Lithium-Ion Battery Recycling, *Batteries* 9 (2023) 514.
- [89] E. Gerold, R. Lerchbammer, H. Antrekowitsch, Evaluation of the Influence Exerted by Increased Silicon Contents on the Leaching Behavior of NMC-Based Black Mass, *Metals* 13 (2023) 785.
- [90] P.B. Queneau, C.E. Berthold, Silica in Hydrometallurgy: An Overview, *Canadian Metallurgical Quarterly* 25 (1986) 201–209.