



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.07.2024 Patentblatt 2024/29

(21) Anmeldenummer: **23000178.6**

(22) Anmeldetag: **14.12.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22B 3/08 (2006.01) **C22B 3/44** (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) **C22B 3/00** (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01) **C22B 47/00** (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01) **C25C 1/02** (2006.01)
C25C 1/08 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22B 7/005; C22B 3/08; C22B 3/44; C22B 23/043;
C22B 23/0461; C22B 26/12; C22B 47/00;
C22B 59/00; C25C 1/02; C25C 1/08

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **15.12.2022 DE 102022004722**

(71) Anmelder: **Tadios, Tesfu**
60389 Frankfurt (DE)

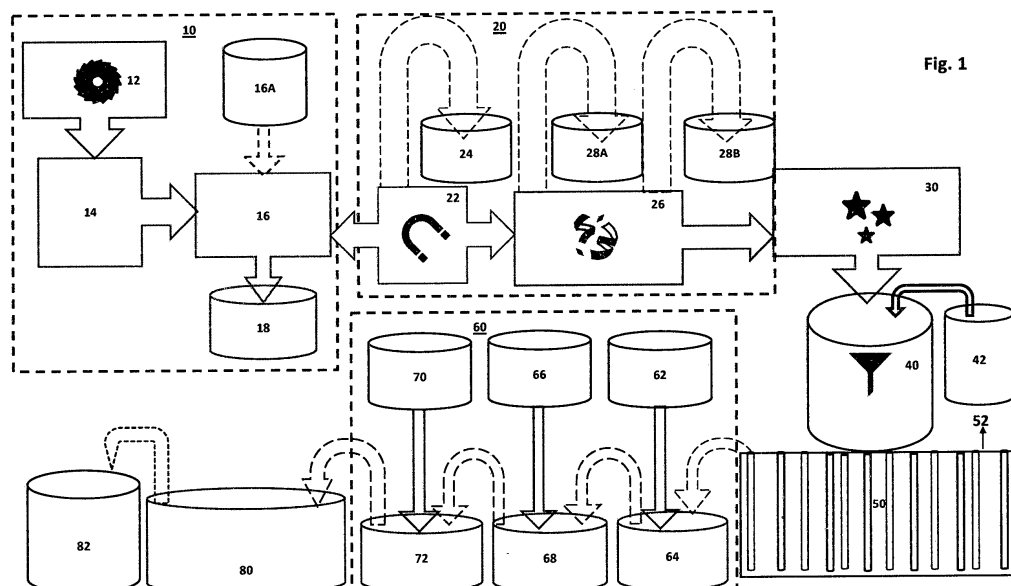
(72) Erfinder: **Tadios, Tesfu**
60389 Frankfurt (DE)

(74) Vertreter: **Borbach, Markus**
Dr. Borbach
Patentanwalts-gesellschaft mbH
Liebigstraße 20
60323 Frankfurt (DE)

(54) **MEHRSTUFIGES RECYCLINGVERFAHREN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Bauteilen. Genauer geht es um ein Recyclingverfahren, welches besonders geeignet ist zur Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Batterien und Akkus, aber auch aus Starkmagneten und Brennstoffzellen. Insbesondere geht es um ein Verfahren zur Rohstoffrückgewinnung aus Bauteilen, welche zumindest Kobalt und Nickel enthalten, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- mechanische Behandlung der Bauteile
- chemische Behandlung der Bauteile in einer Lösung, wobei die Bauteile zumindest teilweise zersetzt werden
- Behandlung der Kobalt-Ionen mit Chlorid-Ionen zur Komplexbildung
- elektrochemische Gewinnung von Kobalt aus der Lösung
- elektrochemische Gewinnung von Nickel aus der Lösung



BeschreibungGebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Bauteilen. Genauer geht es um ein Recyclingverfahren, welches besonders geeignet ist zur Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Batterien und Akkus, aber auch aus Starkmagneten und Brennstoffzellen.

Hintergrund der Erfindung

10 **[0002]** Im Hinblick auf steigende Rohstoffpreise und auch ökologische Vorteile ist das Recyceln von gebrauchten Bauteilen immer relevanter.

[0003] Die US-Patent-Anmeldung 2013/0206607 A1 offenbart ein Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium aus Lithium-Ionen-Batterien. Das Batterie Material wird dazu bei 50 °C in ein Säurebad gegeben.

15 **[0004]** Das europäische Patent 3 279 343 B1 offenbart eine Methode zur Rückgewinnung von Kupfer aus Lithium-Ionen-Batterien. Im Rahmen des Verfahrens wird Kupfer durch Auswaschen mit einer sauren Lösung gewonnen und dann aus der Lösung abgeschieden.

[0005] Die beschriebenen beiden Verfahren sind sehr spezifisch. Sie offenbaren kein vollständiges geschlossenes Recycling-Verfahren, bei denen mehrere Rohstoffe systematisch zurückgewonnen werden können. Die Verfahren lassen

20 ebenfalls nicht erwarten, dass Rohstoffe in hoher Reinheit zurückgewonnen werden können.
[0006] Das erfindungsgemäße Recycling-Verfahren möchte ein vollständiges Recycling, sowohl im Hinblick auf die Anzahl der zurückgewonnenen Rohstoffe, als auch im Hinblick auf deren Qualität erreichen. Das Verfahren soll für Batterien aber auch für andere Bauteile geeignet sein, welche in nennenswertem Umfang insbesondere seltene Erden aufweisen.

25 Nähere Beschreibung

[0007] Das erfindungsgemäße Recyclingverfahren umfasst eine Vielzahl einzelner Verfahrensschritte. Das Verfahren hebt sich von anderen Verfahren dadurch ab, dass eine besonders hohe Rohstoffrückgewinnungsquote erreicht werden kann. Beispielsweise kann eine Quote von mehr als 97 % (Gew.-%) des zugeführten Materials als weiterverarbeitbarer Rohstoff zurückgewonnen werden. Darüber hinaus ist relevant, dass ein sehr hoher Reinheitsgrad, im Einzelfall auch ein Reinheitsgrad von mehr als 97 %, mehr als 98 %, mehr als 99 %, mehr als 99,5 %, mehr als 99,7 oder auch mehr als 99,9 oder 99,95 % oder 99,98 oder 99,99 % erreicht werden kann.

30 **[0008]** Diese besondere Effizienz des Verfahrens hängt von der konsequenten Kombination aller hierin im Weiteren näher beschriebenen Verfahrensschritte ab. Dabei ergeben sich auch Synergien zwischen den verschiedenen Verfahrensschritten. Diese Synergien sind dem Fachmann in der Regel offensichtlich, werden aber nachfolgend auch noch in vielen Fällen zusätzlich angesprochen.

Physikalische Verfahrensschritte

40 **[0009]** Die ersten Schritte des Verfahrens können zusammenfassend als physikalische Verfahrensschritte beschrieben werden. Diese physikalischen Verfahrensschritte umfassen insbesondere die physikalische Rohstoffvorbereitung, die Entladung von geladenen Zellen und physikalische Trennverfahren, insbesondere die Zerkleinerung der Rohstoffe.

[0010] Das vorliegende Verfahren eignet sich insbesondere für Bauteile, welche Metallsalze enthalten, aus welchen im Rahmen dieses Verfahrens Metalle wiedergewonnen werden können. Insbesondere können aus den entsprechenden Metallsalzen Lithium (Li), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) abgeschieden werden. Die Bauteile können verschiedene Verbindungen mit den genannten und anderen Metallen oder Metallsalzen aufweisen, wobei der Begriff Metallverbindung hierin auch das Metall selbst umfassen soll.

50 **[0011]** Die zu recycelnden Materialien können dabei beispielsweise Komponenten aus Brennstoffzellen (Fuel Cells) sein oder auch aufladbare Batterien oder Magnete. Das Recycling von Magneten ist insbesondere im Hinblick auf deren Einsatz in Motoren von Elektroautos oder auch Generatoren von Windkraftanlagen interessant. Dabei bilden Starkmagnete - und insbesondere Starkmagnete, welche seltene Erden enthalten -, einen Fokus. Wiederaufladbaren Batterien werden häufig als Akkus bezeichnet, hierin wird das Wort Batterie und das Wort Akku aber austauschbar verwendet.

55 **[0012]** Größere Batterien, beispielsweise Automobil-Batterien, umfassen eine große Anzahl (mehr als 100 oder typischerweise mehr als 1.000) einzelner Batteriezellen, beispielsweise in der Form von Lithium-Ionen-Zellen. Die einzelnen Zellen haben typischerweise eine Spannung von 1-5 V und werden zu Modulen zusammengefasst, welche ihrerseits eine Spannung von 5 V-80 V haben. Diese Module wiederum bilden Systeme, welche eine Spannung von 80 V-800 V haben können. Ein solches System kann das wesentliche Element einer Automobil-Batterie darstellen.

[0013] Soweit in diesem Verfahren Batterien recycelt werden, ist davon auszugehen, dass diese über eine Restladung verfügen. Zur Vorbereitung der weiteren Verfahrensschritte sind die Batterien möglichst vollständig zu entladen. Hierzu kommen in der Regel Geräte zum Einsatz, welche einen AC/DC-Wechselrichter aufweisen. Während der Entladung werden in der Regel auch Entladeprotokolle angefertigt. Zweckmäßig ist es, wenn die Restenergie, die in Batterien gespeichert war, zurückgewonnen wird und auch eine Netzzurückspeisung stattfindet.

[0014] Alternativ oder zusätzlich kommt auch eine Salzlösungsentladung infrage. Über die Salzlösung wird ein Kurzschluss zwischen den Batteriepolen hergestellt. Dabei können Salzlösungen zum Einsatz kommen, die eine so geringe Leitfähigkeit haben, dass eine plötzliche kurzschlussartige Entladung ausgeschlossen ist. In der Regel wird dabei eine Lösung, vorzugsweise eine 6-Gew.-%ige Lösung, aus NaHCO_3 und Na_2CO_3 eingesetzt.

[0015] Bei einer Automobil-Batterie ist ein früher Schritt die Demontage (meist der erste Schritt nach der Entladung). Diese Demontage kann manuell und zerstörend erfolgen, beispielsweise auch mit Trennschleifern oder Meißeln. Dabei werden auch leicht unterscheidbare Bauteile, etwa Lithium-Ionen-Zellen und Gehäuse und Leitungselemente oder Elektronikkomponenten, voneinander getrennt.

[0016] Die mechanische Behandlung kann auch die Zerlegung der Bauteile mit einem Wasserstrahl umfassen.

[0017] Das physikalische Trennverfahren umfasst als wesentlichen Schritt einen Schritt der Zerkleinerung. Hierbei werden die in der Regel manuell vorzerkleinerten Bauteile unter hohem mechanischem Pressdruck weiter zerkleinert. Neben den Druckkräften können auch Scher- und Reißkräfte wirken, beispielsweise, wenn eine Arbeitsoberfläche (beispielsweise eine Walzenoberfläche) mit entsprechenden Strukturen versehen ist (beispielsweise mit Zähnen).

[0018] Der mechanische Trennvorgang wird auch als Schreddern bezeichnet. Bekannte Vorrichtungen zum Schreddern können eingesetzt werden.

[0019] Zweckmäßig ist eine Vier-Wellen-Zerkleinerungsmaschine. Unter dieser Maschine können Siebvorrichtungen angeordnet werden. So kann erreicht werden, dass die Bauteile nicht nur in Partikelgrößen von weniger als 10 mm zerkleinert werden, sondern dass verschiedene Partikelgrößen auch sortiert werden. Beispielsweise kann eine Sortierung für Partikelgrößen von 5 mm bis 0,5 mm erfolgen. Das mechanische Trennverfahren sollte in jedem Fall geeignet sein, Partikel mit Durchmessern von weniger als 10 mm, aber auch einzelne Partikel mit Durchmessern von weniger als 1 mm zu erzeugen.

[0020] Die mechanische Zerkleinerung sollte in der Regel unter Schutzgas erfolgen, beispielsweise unter Stickstoff oder Argon. Die möglicherweise in Batterien enthaltene Restenergie kann eine Brand- oder Explosionsgefahr bedeuten.

[0021] Es ist ferner zweckmäßig, die Batterien vor Anwendung des physikalischen Trennverfahrens stark abzukühlen, beispielsweise Batterien eine Stunde lang in flüssigem Stickstoff zu deaktivieren. Dies führt zu einer noch vollständigeren Entladung und erlaubt auch die leichtere Zerkleinerung der Batterie.

[0022] Während des physikalischen Trennens wird in aller Regel auch Elektrolyt aus den Batterien freigesetzt. Beispielsweise werden in Lithium-Ionen-Batterien wasserfreie aprotische Lösungsmittel eingesetzt. Diese Lösungsmittel werden destillativ gereinigt.

[0023] In einem weiteren physikalischen Trennvorgang wird eine magnetische Trennung in Eisen- und Nichteisenmetalle vorgenommen. Hierzu wird ein magnetischer Abscheider eingesetzt. Der Abscheider arbeitet mit Schwerkraft. Pulverförmiges Material kann aufgrund der Schwerkraft nach unten fallen, etwa durch ein Gitter. In dem fallenden Partikelstrom werden Eisenpartikel aber durch ein starkes Magnetfeld abgelenkt und abgetrennt. Ein solches starkes Magnetfeld lässt sich effektiv mit Neodym-Magneten erzeugen. Die Magnete können auch zum Sammeln der eisenhaltigen Metalle verwendet werden.

[0024] In einem nächsten Schritt der physikalischen Trennung kann eine Luftstromtrennung eingesetzt werden. Bei diesem Trennverfahren wirkt ebenfalls die Schwerkraft. Entgegen der Schwerkraftwirkung - also von unten - wird Luft eingeblasen. Schwere Teile fallen gegen den Luftstrom nach unten, leichte Teile werden vom Luftstrom nach oben befördert. Somit ist also eine Trennung in eine leichte und eine schwere Partikelfraktion möglich. Die Trennung erfolgt abhängig von der Partikelgröße und der Materialdichte. Leicht trennbar sind beispielsweise Kupfer und Aluminium wegen ihrer stark verschiedenen Materialdichten (Kupfer 8,96 g/cm³, dagegen Aluminium 2,7 g/cm³). Metalle mit ähnlichen Materialdichten können häufig auch deshalb gut getrennt werden, weil sie in verschiedener Form vorliegen, so liegt Kupfer typischerweise als Metallfolie vor und Kobalt liegt als Kobaltoxyd-Salz vor.

Chemische Behandlung und Trennung

Chemisches Aufschließen:

[0025] Nach der mechanischen Zerkleinerung der Rohmaterialien und Überführung in Partikel werden diese Partikel chemisch weiter aufgeschlossen. Dazu kommt eine Säure, vor allem verdünnte Schwefelsäure in Betracht. Die Partikel werden dabei in (Schwefelsäure-) Lösung überführt. Nachfolgend wird diese Lösung einschließlich der Partikel als Lösung bezeichnet. Die Partikel werden häufig als "schwarze Masse" bezeichnet, wenn sie im Wesentlichen das Kathodenmaterial von Lithium-Ionen-Batterien umfassen. Zweckmäßigerweise geschieht die chemische Behandlung in

einem Temperaturbereich von 60 bis 80°C, besonders zweckmäßig bei um 70°C.

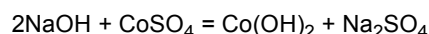
[0026] Dieser Aufschlussprozess kann durch Zugabe von Kaliumpermanganat kontrolliert werden. Kaliumpermanganat wird als Oxidationsmittel für die Aufschließung der Metallionen eingesetzt und überführt diese in Lösung. Dort ist eine weitere chemische und elektrochemische Behandlung leicht möglich.

[0027] In dem Aufschlussschritt werden aus Salzen, insbesondere aus Li, Ni, Mn und Co, Metallsulfate gebildet.

Chemische Separierung der Metallsulfate:

[0028] Verschiedene Metallsulfate können in jeweils spezifischen Reaktionen aus der Lösung separiert werden, in der Regel geschieht dies durch Fällung (Präzipitation). Die einzelnen Reaktionen können parallel oder hintereinander verlaufen. Neben den hier aufgezählten Reaktionen für bestimmte Metalle können je nach eingesetztem Rohstoff noch weitere Reaktionen verwendet werden.

[0029] *Ausfällung von Kobalt:* Die Ausfällung von Kobalt aus der Sulfatlösung kann zweckmäßigerweise mit Natronlauge geschehen. Der Reaktionsablauf ist dabei wie folgt:



[0030] Es entsteht also Kobalt(II)-hydroxid.

[0031] *Ausfällung von Nickel:* Die Ausfällung von Nickel aus der Sulfatlösung kann zweckmäßigerweise mit mehrzähligen Liganden geschehen, beispielsweise mit Diacetyldioxim oder auch mit Butandiondioxim.

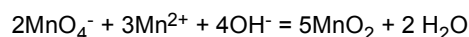
[0032] *Abtrennung von Kobalt aus nickelhaltiger Sulfatlösung:* Insbesondere, wenn eine nickelhaltige Sulfatlösung vorliegt, ist die Abtrennung von Kobalt mit Cyanex 272 (Trihexyltetradecylphosphonium-bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinat) zweckmäßig. Die gleichzeitige Elektrolyse von Kobalt und Nickel ist praktisch nicht möglich, da deren Standardpotenziale sich kaum unterscheiden (-0,226 Volt für Nickel und -0,280 Volt für Kobalt).

[0033] Durch die Vorbehandlung mit Cyanex 272 ist es aber möglich, dass praktisch nur Kobalt aus der Sulfatlösung extrahiert wird und die Extraktion von Nickel vernachlässigbar bleibt. Nickel kann dann in einem separaten Schritt elektrochemisch gewonnen werden.

[0034] Wie weiter unten beschrieben, kommt es auch alternativ infrage, mehrere Metallionen, insbesondere auch Ni-Co- und Mn-Ionen gleichzeitig elektrochemisch abzuscheiden.

[0035] *Trennung von Mangan:* Mangan kann aus der (Sulfat-)Lösung besser durch eine Synproportionierungsreaktion als etwa durch eine Fällung bestehen. Dabei wird ausgenutzt, dass Mangan in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann. Zweckmäßig ist, wenn eine gleichzeitige Reduktion und Oxidation von Mangan aus einer höheren und einer niedrigeren Oxidationsstufe erfolgt. Dabei wird ausgehend von der dazwischenliegenden vierwertigen Oxidationsstufe Braunstein (MnO_2) gebildet.

[0036] In der Summe sieht die Reaktion wie folgt aus:



Elektrochemische Trennverfahren

[0037] Am Ende der chemischen Behandlung liegen die Rohmaterialien typischerweise in Form von einem Metallsalz vor, welches das abzuscheidende Metall enthält. Wie beschrieben, gilt dies insbesondere für Co, Ni und Mn.

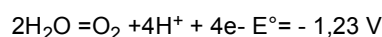
[0038] Durch Elektrolyse kann aus den entsprechenden Metallsalzen das Metall gewonnen werden, indem in der Regel an der Kathode das Metallkation zum elementaren Metall reduziert wird.

[0039] Die entsprechenden Elektrolysereaktionen sind für Co und Ni folgende:



Anodenreaktion dabei:

[0040]



[0041] Neben den Reaktionen ist auch jeweils das Standardpotenzial für die Reaktion angegeben. Wie deutlich wird, ist das Standardpotenzial für Nickel und für Kobalt sehr ähnlich. Daher ist es nicht möglich, aus einer gemischten Sulfatlösung Nickel und Kobalt gleichzeitig abzuscheiden. Es ist bei einer solchen gemischten Sulfatlösung zweckmäßig, wenn die Elektrolyse erst nach einer chemischen Vorbehandlung stattfindet. Diese Vorbehandlung kann mit Cyanex 272 stattfinden. Nach dieser Vorbehandlung kann Kobalt aus der Sulfatlösung extrahiert werden. Nickel kann dann in einem weiteren separaten Schritt elektrochemisch gewonnen werden.

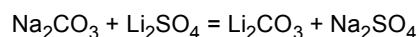
[0042] *Gleichzeitige Elektrolyse von Nickel und Braunstein:* Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn Nickel und Braunstein gleichzeitig abgeschieden werden.

[0043] In einer solchen Doppelreaktion wird Nickel reduktiv an der Kathode abgeschieden (wie oben beschrieben). Braunstein dagegen kann gleichzeitig durch Oxidation an der Anode abgeschieden werden. Dies geschieht, indem zweiwertige Mangan-Ionen zu dreiwertigen Mangan-Ionen oxidiert werden. Diese wiederum zerfallen wieder zu zweiwertigen und vierwertigen Mangan-Ionen. Aus diesen bildet sich Braunstein, welcher sich dann an der Anode ablagert.

[0044] Mit folgenden elektrochemischen Parametern kann sowohl die Anodenreaktion wie auch die Kathodenreaktion optimal ablaufen: 3 Volt Spannung, 250 Ampere/m² Stromdichte. Temperatur von ungefähr 50°C.

[0045] Es ist auch möglich, Ni-, Co- und Mn-Ionen gleichzeitig elektrochemisch abzuscheiden. Zur Trennung der Metalle ist dann eine chemische Nachbehandlung erforderlich. Das an der Kathode abgeschiedene Kobalt und Nickel wird in Salzsäure gelöst. Aus dieser Salzsäurelösung können die 2-wertigen Ionen chemisch abgeschieden werden, und zwar durch Komplexbildung mit Cyanex 272 für Kobalt und Diacetyldioxim für Nickel.

[0046] *Behandlung und Ausfällung von Lithiumionen:* Nach den beschriebenen Reaktionen verbleiben in der (Sulfat-)Lösung typischerweise noch Lithium-Ionen. Diese Lithium-Ionen können zunächst chemisch mit Natriumcarbonat (Na₂CO₃) als Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) aus der Lösung ausgefällt werden:



[0047] Im Weiteren kann das Lithiumcarbonat durch Umkristallisierung gereinigt werden. Anschließend kann Lithiumcarbonat im aprotischen Lösungsmittel (einer ionischen Flüssigkeit) gelöst und als Lithiummetall elektrochemisch abgeschieden werden.

[0048] In weiteren Reaktionsschritten können Metalle seltener Erden abgeschieden werden. Insbesondere ist dies für das Recycling von Neodym, beispielsweise aus Neodym-Magneten relevant (solche Magnete werden auch gerne in Windkraftanlagen eingesetzt).

[0049] *Ausfällung von Seltenerdelementen:* In der Lösung sind neben Metallsulfaten in der Regel Seltenerdelemente enthalten, insbesondere wird in zu recycelnden Bauteilen Neodym verwendet. Beispielsweise kommt das Recyceln von Neodym-Eisen-Bor-Magneten in Betracht. Der Sulfatlösung mit einer Mischung von Metall, Halbmetall und Seltenerd-Ionen werden in einem ersten Schritt durch Zugabe zwei Komponenten zugefügt: Schwefelsäure und Natriumhydroxid. Zweckmäßig ist dabei für 1.000 ml UrLösung (Sulfatlösung) 200 ml Schwefelsäure (Konzentration 150 g/l) und 665 ml Natronlauge (Konzentration 200 g/l) zu verwenden. Die chemische Abscheidung findet somit im Verhältnis von 2:1:1 Milliliter UrLösung zu Milliliter Schwefelsäure zu Milliliter NaOH statt.

[0050] Um eine Ausfällung der Seltenen Erden zu erreichen, ist eine Erhöhung des pH-Werts auf 2 erforderlich. Die Zugabe von Natriumsulfat vor der Erhöhung des pH-Werts ist nötig, um die Seltenen Erden trotz Laugung mit Natronlauge als Doppelsulfat fällen zu können.

[0051] Dieser wässrigen Lösung wird zur Extraktion eine organische Phase zugegeben; diese organische Phase besteht aus einem Lösungsmittel und einem organischen Komplexbildner. Als Lösungsmittel eignet sich Kerosin. Als Komplexbildner kommen Tri-n-butylphosphat (TBA) infrage, besonders für die Trennung leichter Seltenerdmetalls, und für schwerere Seltene Erden verschiedene Ethylhexyl-Phosphorsäureester (HDEHP, EHEHPA).

[0052] Die so gewonnene Lösung wird in einer Mischanlage (Schütteltrichter) durch starkes Rühren gemischt. Die anschließende Entmischung der wässrigen und der organischen Phase erlaubt die Trennung dieser Phasen. In einem nächsten Schritt wird die organische Phase mit einer wässrigen Lösung ausgewaschen. In dieser Weise erhält man eine wässrige Lösung mit einem einzelnen Seltenerdelement, z. B. Neodym.

[0053] Diese Lösung mit einem Seltenerdelement kann einer Fällungsreaktion unterworfen werden, beispielsweise durch Zugabe einer Oxalsäure. Dabei erhält man ein Seltenerdoxalat. Das Seltenerdoxalat wiederum kann leicht in ein Seltenerdoxyd umgewandelt werden. Seltenerdoxyde sind gängige Handelsprodukte. Die Umwandlung geschieht durch Calcinierung bei ca. 800°C an Luft unter CO₂-Abspaltung.

Elektrochemische Trennverfahren in ionischer Flüssigkeit

[0054] Ionische Flüssigkeiten erlauben die Anwendung von Trennverfahren für eine Reihe von Wertstoffen, die in der (Sulfat-)Lösung typischerweise gelöst sind. Es ist beispielsweise auch möglich, Neodym durch ein elektrochemisches Trennverfahren statt durch Fällungsreaktionen zu gewinnen.

[0055] Unter einer ionischen Flüssigkeit wird hierin eine ionisch aufgebaute aprotische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C verstanden. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt sogar unterhalb von 25°C, sodass die ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur in der Regel in flüssiger Form vorliegt. Solche ionischen Flüssigkeiten werden auch als RTIL (oder *Room Temperature Ionic Liquids*) bezeichnet. Je nach zu lösendem Stoff ist eine andere ionische Flüssigkeit zweckmäßig. Die Metallabscheidung erfolgt im Rahmen dieser Erfindung in aller Regel an einer Aluminium-/Titan-Katode und einer Platin-Anode.

[0056] *Elektrochemische Abscheidung von Neodym:* Die Neodym-Abscheidung wird zweckmäßigerweise in einer Phosphonium-basierten ionischen Flüssigkeit bei einem Potenzial von Nd^{3+}/ND von -2,431 Volt vs. Platin durchgeführt. Eine zweckmäßige ionische Flüssigkeit ist dabei Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid.

[0057] *Elektrochemische Lithium-Abscheidung:* Diese wird mit einer Piperidiniumbasierten ionischen Flüssigkeit bei einem Potenzial von -2,3 Volt gegenüber der Platinanode durchgeführt.

[0058] *Elektrochemische Dysprosium-Abscheidung:* Diese Abscheidung wird zweckmäßigerweise mit einer Guanidinium-basierten ionischen Flüssigkeit auf einem Aluminiumblech vorgenommen. Dabei wird ein Potenzial von -0,7 Volt (oder weniger -0,8 Volt ...) gegenüber der Platinanode angelegt. Die Reduktion von Dy(III) zu Dy(0) erfolgt hier über einen einzelnen Reaktionsschritt.

[0059] *Elektrochemische Abscheidung von Gold, Platin und Ruthenium:* Die Metalle werden in einer ionischen Flüssigkeit in Lösung gebracht, dabei wird zusätzlich Eisensulfat und/oder Zinksulfat als Reduktionsmittel hinzugegeben. Dies wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 70° C vorgenommen.

[0060] Vorzugsweise wird dabei wie folgt vorgegangen: Platin, Gold und/oder Ruthenium werden in einer ionischen Flüssigkeit (vorzugsweise: 1-Butyl-1-methylpyrrol-idinium-bis (trifluoromethansulfonyl)imid) in Anwesenheit von FeSO_4 oder ZnSO_4 -Lösung als Reduktionsmittel bei einer Temperatur von 70°C in Lösung gebracht. Die gelösten 2- wertigen Edelmetall-Ionen werden elektrochemisch bei Reduktionspotentiale von Platin, Gold und Ruthenium bei 1,20 V, 1,40 V bzw. 0,45 V auf einer Trägerelektrode (Alu/Titan-Blech) zum elementaren Metall reduziert.

Elektrochemische Reinigung von Graphit:

[0061] Die Lösung kann auch Graphit enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch die chemische und/oder elektrochemische Reinigung von Graphit umfassen. Dabei können insbesondere Aluminium- und Kupfer-Kontaminationen entfernt werden.

[0062] Die beschriebenen chemischen Reaktionen (Fällungen) und elektrochemischen Reaktionen lassen in der Lösung noch Kleinmengen von Metallionen (Li, Co, Mn, Ni, Al) zurück. Diese können in einer Neutralisationsanlage mit Schwermetallabscheider elektrochemisch dialysiert werden.

[0063] In Fig. 1 ist in einem Diagramm ein exemplarischer Prozess zur Rohstoffgewinnung dargestellt. Der Prozess beginnt mit einigen, im Wesentlichen physikalischen Schritten zur Rohstoffvorbereitung, dargestellt im Feld 10. In einem ersten Schritt 12 werden die Rohstoffe zerkleinert. Neben manueller Vorbereitung kommt dabei im Wesentlichen ein Schredder zum Einsatz. Dieser liefert ein Rohstoff-Pulver, welches in einem Behälter 14 gesammelt wird. Vor dem Schreddern findet in der Regel eine Entladung geladener Bauteile statt.

[0064] Bei der Zerkleinerung von Batterien, beispielsweise Lithium-Ionen-Batterien, wird enthaltene Elektrolytflüssigkeit aufgefangen. Hierzu ist das Elektrolytflüssigkeit von Lithium-Ionen-Batterien besteht typischerweise aus wasserfreien, aprotischen Lösemitteln und einem Leitsalz, meist Lithiumhexafluorophosphat.

[0065] Das Leitsalz haftet am Rohstoff-Pulver, so dass die Zugabe eines organischen Lösungsmittels (z.B. Acetonitril) vorgesehen werden kann, um das Leitsalz auszuwaschen.

[0066] Zu diesem Zweck ist ein Mischbehälter für Pulver und Lösungsmittel 16 vorgesehen. Er wird durch einen Lösungsmittelvorratsbehälter 16A ergänzt. extrahierter Elektrolyt kann in einem Behälter 18 aufgefangen werden.

[0067] Die so vorbereiteten pulverförmigen Rohstoffe werden in weiteren Verfahrensschritten physikalisch getrennt. Dies geschieht in den Prozesseinheiten im Rahmen 20.

[0068] Insbesondere findet zunächst eine magnetische Separation 22 statt, bei der aus dem Pulver Eisenpulver abgeschieden wird und im Behälter 24 gesammelt wird. Das Material wird weiter einer Luftstromtrennung 26 ausgesetzt. Hierbei werden Aluminium- und Kupferbestandteile separiert. Diese können dann in geeigneten Containern gesammelt werden, etwa einem Container 28A für Aluminium-Pulver und einem Container 28B für Kupfer-Pulver. Nach diesem Prozessschritt 26 erhält man aus Ausgangsmaterial für die weiteren Prozessschritte die schwarze Masse 30.

[0069] Diese schwarze Masse 30 wird in der Mischanlage 42 mit weiteren Substanzen vermischt, vor allem mit Schwefelsäure. Neben Schwefelsäure können auch Oxidationsmittel zugemischt werden, etwa Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat. Die entsprechenden Stoffe werden in geeigneten Behältern, beispielsweise dem Behälter 42, bereitgestellt.

[0070] Nach der Vorbereitung des schwarzen Pulvers in der Mischanlage wird es einer Elektrolyseeinheit 50 übergeben. Hier kann insbesondere die Nickel- und Braunstein-Elektrolyse stattfinden.

[0071] Bei dieser Elektrolyse wird in der Regel Wasserstoff gewonnen. Dieser Wasserstoff kann über eine Leitung

abgeführt werden und in geeigneter Weise weiterverwendet werden. Eine günstige Weiterverwendung kann in einem Blockkraftheizwerk 52 erfolgen. In dieser Weise kann die Anlage ganz oder zumindest teilweise energie-autark betrieben werden.

[0072] Im Bereich 60 werden geeignete nasschemische Verfahrensschritte durchgeführt. Zweckmäßig ist die Gewinnung von Kobalt oder einer Kobalt-Verbindung, die anschließende Gewinnung von Mangan oder einer Mangan-Verbindung und die anschließende Gewinnung von Lithium oder einer Lithium-Verbindung.

[0073] Insbesondere kann der verbleibenden Masse aus dem Vorratsbehälter 62 ein Stoff zugegeben werden, der im Behälter 64 die Gewinnung von Cobalt-(II)-hydroxid erlaubt. Ein geeigneter Stoff ist Natriumhydroxid.

[0074] Insbesondere kann der verbleibenden Masse aus dem Vorratsbehälter 66 ein Stoff zugegeben werden, der im Behälter 68 die Gewinnung von Mangandioxid erlaubt. Ein geeigneter Stoff ist Kaliumpermanganat.

[0075] Insbesondere kann der verbleibenden Masse aus dem Vorratsbehälter 70 ein Stoff zugegeben werden, der im Behälter 72 die Gewinnung von Lithiumcarbonat erlaubt. Ein geeigneter Stoff ist Natriumcarbonat.

[0076] Am Ende dieser Verfahrensschritte steht die fast vollständige Rückgewinnung der hinzugegebenen Rohstoffe. In einem abschließenden Verfahrensschritt wird das Restmaterial zu einer Neutralisationsanlage 80 überführt, in der Säuren und Laugen neutralisiert werden. Vorteilhafterweise weist diese auch einen Schwermetallabscheider ab.

[0077] Aus der Neutralisationsanlage 80 kann reines Prozess-Wasser gewonnen werden und im Behälter 82 gesammelt werden. Auch das gesammelte Prozess-Wasser kann im Prozess selbst verwendet werden. Dazu wird es vorteilhafterweise zur Mischanlage 40 geführt, wo es zur Aufbereitung der schwarzen Masse 30 eingesetzt werden kann.

[0078] Insgesamt kann so ein sehr effizienter Prozess zu einer ungewöhnlich vollständigen Rohstoffrückgewinnung aufgebaut werden. Die Rohstoffe werden dabei in hoher Reinheit gehalten. Durch die Rückgewinnung des Prozesswassers und auch die Nutzung des bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffs zur Energiegewinnung kann der Prozess weitgehend autark betrieben werden.

Bezugszeichenliste

[0079]

10	Physikalische Vorbereitung
12	Zerkleinerung
14	Pulver
16	Mischbehälter
16A	Lösungsmittelvorratsbehälter
18	Auffangbehälter für Elektrolyt
20	Physikalische Trennung
22	magnetische Separation
24	Eisen-Pulver-Behälter
26	Luftstromtrennung
28A	Aluminium-Pulver-Behälter
28B	Kupfer-Pulver-Behälter
30	schwarze Masse
40	Mischanlage
42	Zuführtank
50	Elektrolyseeinheit
52	Wasserstoff-Ableitung
54	Blockheizkraftwerk
60	elektrochemische Einheiten
62	Reagenz für Kobalt-Abscheidung
64	Kobalt-/Kobaltverbindungs-Abscheidung
66	Reagenz für Mangan-Abscheidung
68	Mangan-/Manganverbindungs-Abscheidung
70	Reagenz für Lithium-Abscheidung
72	Lithium-/Lithiumverbindungs-Abscheidung
80	Neutralisationsanlage
82	Prozesswasser-Container

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rohstoffrückgewinnung aus Bauteilen, welche zumindest Kobaltverbindungen und Nickelverbindungen enthalten, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- mechanische Behandlung der Bauteile
- chemische Behandlung der Bauteile in einer Lösung, wobei die Bauteile zumindest teilweise zersetzt werden
- Behandlung der Kobalt-Ionen mit Chlorid-Ionen zur Komplexbildung
- elektrochemische Gewinnung von Kobalt aus der Lösung
- elektrochemische Gewinnung von Nickel aus der Lösung

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die mechanische Behandlung die Zerlegung der Bauteile mit einem Schredder und/oder einem Wasserstrahl umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lösung eine Sulfatlösung ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Sulfatlösung Metallsalze gelöst werden.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem gelöste Metallsalze chemisch maskiert werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Bauteile Manganverbindungen enthalten und in der Lösung Mangandioxid vorliegt und eine Reduktion von Mangandioxid zu Mangan (II)-Oxid erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Lösung Nickelionen und Manganionen vorliegen eine Redox-Reaktion zur Reduktion von Nickel bei gleichzeitiger Oxidation der Manganionen stattfindet.

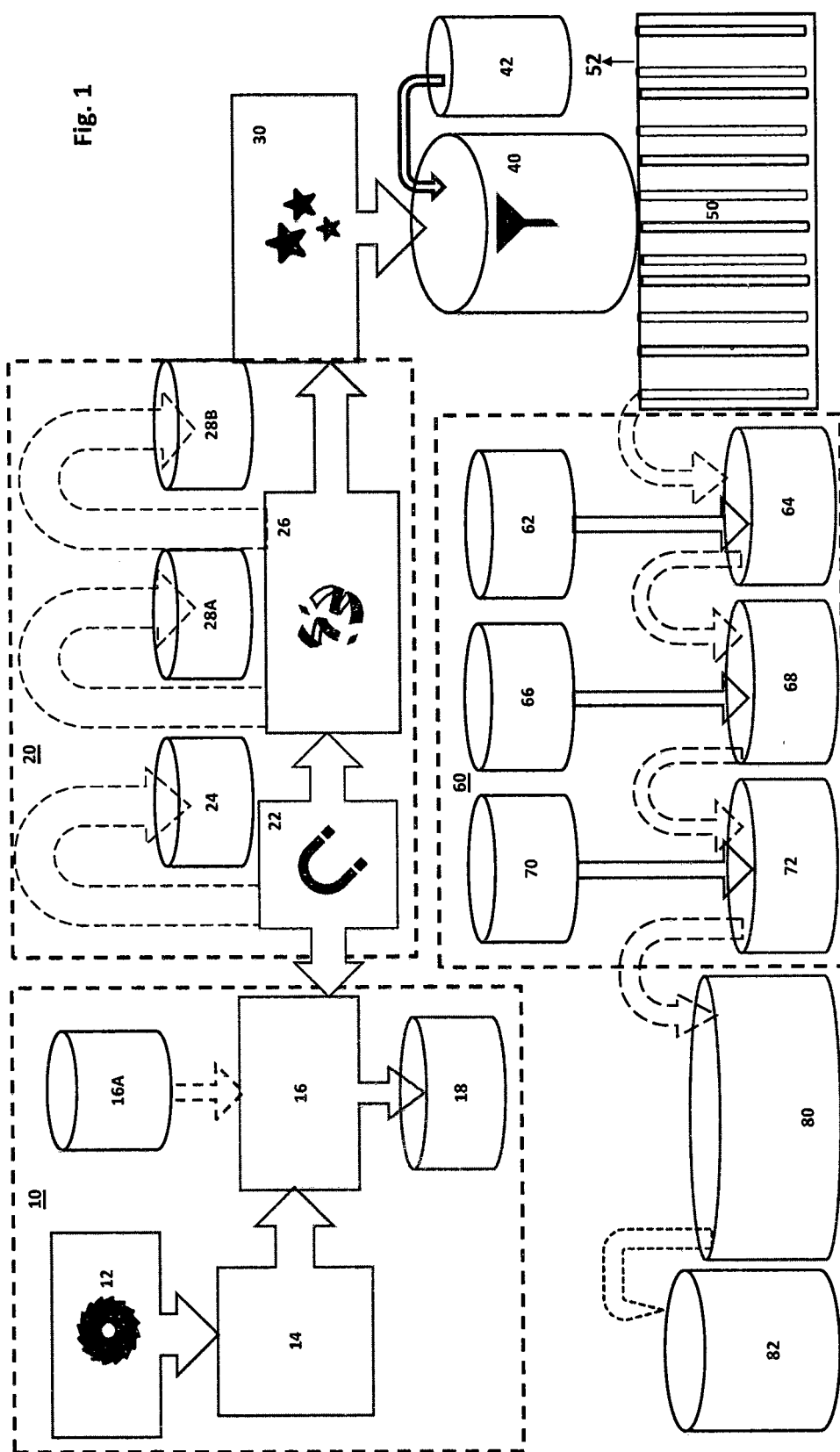
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Bauteile Lithiumverbindungen enthalten und in der Lösung Lithium-Ionen vorliegen, welche mit Hilfe von Natriumcarbonat als Lithiumcarbonat ausgefällt werden.

9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem Lithiumcarbonat mit einer ionischen Flüssigkeit gelöst wird und als Lithiummetall elektrochemisch abgeschieden wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei der elektrochemischen Gewinnung von Nickel Wasserstoff entsteht und dieser Wasserstoff gesammelt wird.

11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem der Wasserstoff in einem Blockheizkraftwerk verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in einer Neutralisationsanlage Wasser zurückgewonnen wird.



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20130206607 A1 [0003]
- EP 3279343 B1 [0004]