

Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien. Gemäß eines zweiten Aspekts betrifft die Erfindung eine Wiedergewinnungsanlage zum Verarbeiten von Lithium-Batterien.

- 5 Lithium-Batterien sind Batterien, bei denen die elektrische Energie durch elektrochemische Reaktion gespeichert wird, die auf Lithium beruht. Lithium-Batterien werden in weitem Umfang eingesetzt. Das Recycling von Lithium-Batterien bereitet noch Probleme. So ist es bislang nicht möglich, den Graphit, der in Elektroden enthalten ist, in einer solchen Qualität wiederzugewinnen, dass er erneut bei der Herstellung
10 von Lithium-Batterien einsetzbar ist. Auch die Rückgewinnung des Lithiums bereitet Probleme. Die Rückgewinnung von Kobalt, Nickel, Mangan, die in Lithium-Batterien enthalten sein können, ist zudem in der Regel nur in einer solchen Reinheit möglich, dass es einen Einsatz in neuen Lithium-Batterien wirtschaftlich nicht möglich macht. Ganzheitlich betrachtet liegt die stoffliche Recycling-Effizienz bekannter Wiederverwertungsverfahren hinsichtlich der Betrachtungsebene der Batteriezelle unter
15 50 Gew.-%.

- Aus der US 2004/0028 585 A1 ist ein Verfahren zum Wiedergewinnen von Vanadium aus Lithiummetall-Polymer-Batterien bekannt. Dabei wird gemäß einer Variante das
20 Zerkleinerungsgut mit 30 prozentiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der entstehenden wasserhaltigen Lösung wird danach das Vanadium als Vanadiumpentoxid gewonnen. Ein derartiges Verfahren ist nur dann sinnvoll einsetzbar, wenn der Vanadiumgehalt im Zerkleinerungsgut hinreichend hoch ist. Das ist aber beispielsweise in den häufig verwendeten Lithium-Ionen-Batterien nicht der Fall. Zudem können
25 weitere metallische Bestandteile, beispielsweise Kobalt, Nickel und Mangan nur schlecht extrahiert werden. Vom Einsatz konzentrierter Schwefelsäure wird unter anderem aus Sicherheitsgründen abgeraten.

- Aus der US 2017/0077564 A1 ist ein Verfahren zum Wiederverwerten von Lithium-Ionen-Batterien bekannt, bei dem das Zerkleinerungsmaterial mit verdünnter Schwefelsäure und einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gelaugt wird. Nachteilig an
30

einem solchen Verfahren ist, dass es aufwändig ist, damit höchste Wiedergewinnungsraten zu erreichen.

Der Artikel „Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries“ von Nayl et al, Arabian
5 Journal of Chemistry, 2017, 10, S3632-S3639 beschreibt ebenfalls ein Laugungsverfahren von Lithium-Batterien, bei dem verdünnte Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid verwendet werden. Es wird gefunden, dass der Laugungsgrad mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure zunächst zunimmt und ab 3 M abfällt. Die höchste untersuchte Konzentration sind 4 M.

10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Wiederverwertung von Lithium-Batterien zu verbessern.

Die Erfindung löst das Problem durch ein Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien mit den Schritten (a) Aufschließen von Zerkleinerungsgut, das zerkleinerte Bestandteile von Elektroden von Lithium-Batterien enthält, mit, insbesondere konzentrierter, Schwefelsäure, sodass Abgas und ein Aufschlussmaterial entstehen, (b) Abführen des Abgases und (c) nasschemisches Extrahieren zumindest eines metallischen Bestandteils des Aufschlussmaterials, insbesondere zumindest eines metallischen Bestandteils, (vorzugsweise von zwei, drei, vier oder mehr metallischen Bestandteilen) der ausgewählt ist aus der Liste, die Kobalt, Lithium, Mangan, Nickel und Titan umfasst.

20

Vorzugsweise erfolgt das Aufschließen bei einer Aufschluss-Temperatur von zumindest 100°C, vorzugsweise zumindest 120°C, besonders bevorzugt zumindest 140°C. Es ist aber auch möglich, dass die Aufschluss-Temperatur unter 100°C beträgt.

25

Gemäß eines zweiten Aspekts löst die Erfindung das Problem durch eine Wiedergewinnungsanlage zum Verarbeiten von Lithium-Batterien, insbesondere von gebrauchten Lithium-Batterien, mit (a) einem Reaktor zum Aufschließen von Zerkleinerungsgut, das zerkleinerte Bestandteile von Elektroden der Lithium-Batterien enthält, mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Aufschluss-Temperatur von zumindest 100°C, (b) einer Schwefelsäure-Zuführvorrichtung zum Zuführen von Schwefelsäure

30

zum Zerkleinerungsgut und (c) einer Abführvorrichtung, die angeordnet ist zum Abführen von Abgas aus dem Reaktor. Die Abführvorrichtung ist insbesondere so ausgebildet, dass sie fluorwasserstoffdicht ist. In anderen Worten kann Fluorwasserstoff nicht in die Umgebung entweichen.

5

Vorteilhaft an der Erfindung ist, dass beim Aufschließen des Zerkleinerungsguts mit Schwefelsäure, bei der es sich vorzugsweise um konzentrierte Schwefelsäure handelt, Fluor, das im Zerkleinerungsgut vorhanden sein kann, vollständig austreibbar ist. Fluorverbindungen können Fluorwasserstoff bilden, der unter Arbeitssicherheitsgesichtspunkten hochgradig problematisch ist. Zudem ist Fluorwasserstoff stark korrosiv. Durch das Aufschließen des Zerkleinerungsguts mit Schwefelsäure wird das Fluor aus dem Zerkleinerungsgut entfernt, sodass die nachfolgenden Prozessschritte unter geringeren Sicherheitsvorkehrungen, mit geringerem Materialverschleiß durchgeführt werden können. Manche Trennverfahren (bspw. Membrantrennverfahren, Elektrodialyse mit bipolarer Membran) können in Flüssigkeiten mit hohen Fluoridgehalten gar nicht durchgeführt werden, werden durch diese Vorbereitung jedoch ermöglicht. Zudem können keine Verunreinigungen durch fluorhaltige Substanzen entstehen, sodass die weiteren Bestandteile des Zerkleinerungsguts in der Regel mit einer hohen Reinheit zurückgewinnbar sind.

20

Vorteilhaft ist zudem, dass der Batteriegraphit häufig in so hoher Reinheit wiedergewonnen werden kann, dass er für die Herstellung neuer Elektroden einsetzbar ist.

Günstig ist es zudem, dass das Verfahren in der Regel so durchgeführt werden kann, dass das Lithium in einer hinreichend hohen Reinheit zurückgewonnen wird, sodass es für die Herstellung neuer Lithium-Batterien tauglich ist. Auch Kobalt, Nickel und/oder Mangan können, soweit im Zerkleinerungsgut enthalten, häufig in einer hohen Reinheit wiedergewonnen werden, die einen erneuten Einsatz in einer Batterie ermöglichen.

30

Vorteilhaft ist insbesondere, dass eine Recyclingeffizienz bezogen auf eine Batteriezelle von über 50 Gew.-% in den meisten Fällen erreichbar ist.

Es sei darauf hingewiesen, dass die oben genannten Vorteile eintreten können, nicht aber eintreten müssen.

5 Bekannte Verfahren fokussieren auf die Rückgewinnung von Kobalt und Nickel, da diese den höchsten Materialwert in gebrauchten Lithium-Batterien darstellen. Dass andere Komponenten gebrauchter Lithium-Batterien, beispielsweise der Graphit und/oder das Lithium nicht wiedergewonnen werden können, wird in Kauf genommen. Auch die Rückgewinnung von Fluor steht bei bekannten Verfahren nicht im Vordergrund, da der Wiederverkaufswert vergleichsweise gering ist.

10

Besonders günstig ist es, dass das erfindungsgemäße Verfahren in den meisten Fällen so ausgestaltet werden kann, dass es im Gegensatz zu pyrometallurgischen Verfahren einen eindeutig geringeren Energiebedarf hat. Insbesondere umfasst das Verfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform keinen pyrometallurgischen Verfahrensschritt.

15

Aus der DE 10 2015 207 843 A1 ist bekannt, dass es vorteilhaft ist, die Batterien nach dem Zerkleinern bei niedriger Temperatur zu trocknen, um zu verhindern, dass fluororganische Substanzen gebildet werden können. Bei diesem Trocknen werden die organischen Carbonate, die in Elektrolyten vorhanden sind, abgezogen. Die Fluorverbindungen verbleiben daher im Zerkleinerungsgut. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Aufschließen damit an Zerkleinerungsgut durchgeführt, das zumindest eine Fluorverbindung enthält.

20

25 Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung wird unter einem Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien insbesondere ein Verfahren verstanden, bei dem metallische Bestandteile der Lithium-Batterien wiedergewonnen werden. In diesem Sinne ist das erfindungsgemäße Verfahren auch ein Verfahren zum Extrahieren von metallischen Bestandteilen aus Lithium-Batterien. Die metallischen Bestandteile sind beispielsweise Lithium und/oder Nebengruppenmetalle, insbesondere Metalle der sechsten, siebten und achten Nebengruppe. Die Nebengruppenmetalle sind vorzugsweise Mangan, und/oder Kobalt und/oder Nickel. Günstig ist es zudem, wenn Kupfer und/oder Titan wiedergewonnen wird.

30

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung wird unter einer Lithium-Batterie insbesondere ein Akkumulator verstanden, bei dem die elektrochemische Reaktion Lithium und/oder Lithium-Ionen und/oder eine Lithium-Verbindung involviert. Eine Batterie enthält zumindest galvanische Elemente.

Vorzugsweise sind die Lithium- Batterien zumindest teilweise Lithium-Ionen-Batterien. Besonders bevorzugt enthält das Zerkleinerungsgut zu zumindest 40 Gewichtsprozent, insbesondere zumindest 60 Gewichtsprozent, Lithium-Ionen-Batterien. Lithium-Ionen-Batterien enthalten flüssige, fluorhaltige Elektrolyte, die das Verwerten der Lithium-Batterien deutlich erschweren.

Vorzugsweise ist der Gehalt an Fluor im Zerkleinerungsgut kleiner als 7 Gewichtsprozent, insbesondere kleiner als 5 Gewichtsprozent.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Fluor im Zerkleinerungsgut zumindest 0,5 Gewichtsprozent, insbesondere zumindest 1 Gewichtsprozent.

Unter einer Wiedergewinnungsanlage wird insbesondere eine Vorrichtung verstanden, mittels der 1, 2, 3 oder mehr metallische Bestandteile von Lithium-Batterien von anderen Komponenten der Lithiumbatterie getrennt wird bzw. werden, sodass eine Weiterverarbeitung möglich ist.

Wenn in der folgenden Beschreibung Temperaturen angegeben sind, so beziehen sich diese stets auf die mittlere Temperatur im entsprechenden Objekt. Beispielsweise wird unter dem Aufschließen bei einer Aufschluss-Temperatur von zumindest 100°C insbesondere verstanden, dass die Temperatur des über mit der Schwefelsäure vermengten Zerkleinerungsguts im Mittel 100°C beträgt. Dass lokal höhere oder tiefere Temperaturen existieren können, ist irrelevant. Wird keine Temperatur explizit genannt, wird der entsprechende Verfahrensschritt vorzugsweise bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt.

Wenn der unbestimmte Artikel verwendet wird, so ist dies so zu verstehen, dass zumindest ein entsprechendes Objekt vorhanden ist. Als Beispiel kann eine Wiedergewinnungsanlage genau eine Zerkleinerungseinheit aufweisen, aber auch zwei, drei oder mehr Zerkleinerungseinheiten.

5

Unter einem Aufschließen wird insbesondere verstanden, dass keine verdünnte Schwefelsäure verwendet wird. Insbesondere liegt zumindest zu einem Zeitpunkt der Reaktion die Konzentration der Schwefelsäure oberhalb von 90%, insbesondere 95%, besonders bevorzugt 98%.

10

Das Aufschließen wird insbesondere so durchgeführt, dass Fluor in Form gasförmiger Fluorverbindungen ausgetrieben wird. Insbesondere wird das Aufschließen so durchgeführt, dass Fluorbestandteile im Zerkleinerungsgut in Form von Fluorwasserstoff in das Abgas übergehen. Es ist in anderen Worten so wenig Wasser in der Mischung aus Zerkleinerungsgut und Schwefelsäure vorhanden, dass eine Konzentration an wasserlöslichem Fluorid unterhalb von 100 Milligramm pro Kilogramm Aufschlussmaterial, insbesondere unterhalb von 10 Milligramm pro Kilogramm Aufschlussmaterial, liegt.

15

20 Unter dem Merkmal, dass das Zerkleinerungsgut mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen wird, wird insbesondere verstanden, dass in einem Zeitintervall beim Durchführen des Verfahrens die Konzentration der Schwefelsäure so hoch ist, dass die oben angegebene Konzentration wasserlöslichen Fluorids pro Kilogramm Aufschlussmaterial erreicht wird. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Schwefelsäure dazu beim Durchführen des Verfahrens zumindest 95%, vorzugsweise zumindest 98%. Anders als bei der Verwendung von nicht-konzentrierter Schwefelsäure führt die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure dazu, dass kaum Fluorid im Aufschlussmaterial enthalten ist.

25

30 Insbesondere ist ein Aufschließen kein Laugen, da ein Laugen stets mit einer wässrigen Flüssigkeit durchgeführt wird.

Das Aufschlussmaterial ist insbesondere fest. Anders als bei Verfahren, bei denen keine konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt wird, können sich die Reaktionsprodukte, also insbesondere die Metallsulfate, nicht in Wasser lösen und verbleiben als Feststoffe.

5

Unter Zerkleinerungsgut wird insbesondere ein Material verstanden, das durch Zerkleinern von Lithium-Batterien oder zumindest eines Bestandteils von Lithium-Batterien, insbesondere von Elektroden, und gegebenenfalls einer Nachbearbeitung, beispielsweise einem Trocknen, hervorgegangen ist. So können nach dem Zerkleinern
10 mehrere Trennschritte zur Abtrennung von zerkleinerten metallischen Folien, Kunststofffolien oder Zellhüll- und Modulbestandteilen folgen. Es ist günstig, wenn das Zerkleinerungsgut höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-%, an Kunststoffen und/oder metallischen Verunreinigungen enthält. Das Zerkleinerungsgut kann pulverförmige Bestandteile von Elektroden von Lithium-Batterien enthalten. In einer
15 allgemeineren Form kann statt des Zerkleinerungsguts auch unzerkleinertes Material verwendet werden, insbesondere Elektrodenmaterial. Günstig ist es jedoch, wenn dieses Elektrodenmaterial zerkleinert ist.

Das Zerkleinerungsgut kann insbesondere ein Material sein, das keiner pyrometallurgischen Behandlung, insbesondere keinem Rösten und keinem Verbrennen, unterzogen wurde. Allerdings wäre es auch möglich und von der Erfindung umfasst, dass
20 das Zerkleinerungsgut einer pyrometallurgischen Behandlung unterzogen wurde.

Unter dem Abführen des Abgases wird insbesondere verstanden, dass das Abgas
25 von dem Ort des Aufschließens zumindest zu überwiegendem Teil weggeführt wird. Es ist möglich, dass das Abgas abgesaugt wird. Das Abgas enthält in der Regel eine Fluorverbindung, insbesondere Fluorwasserstoff. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass der Fluorwasserstoff aus dem Abgas entfernt wird, insbesondere durch Fälen, vorzugsweise mit einer Kalziumverbindung. Es ist auch möglich, dass das Abgas
30 einem chemischen Prozess zugeführt wird.

Unter dem nasschemischen Extrahieren wird insbesondere verstanden, dass eine Substanz, die bei 1013 hPa und Raumtemperatur flüssig ist oder in dem Zustand, in

dem sie zugegeben wird, flüssig ist, zum Aufschlussmaterial oder einer Substanz, die aus dem Aufschlussmaterial hervorgeht, hinzugegeben wird, wodurch zumindest eine Substanz, die ein Metall enthält oder ein Metall selber ist, separiert wird.

- 5 Die Schwefelsäure ist vorzugsweise zumindest 90%ig, insbesondere vorzugsweise zumindest 95%ig. Es ist jedoch möglich, dass eine Schwefelsäure mit geringerer Konzentration dem Zerkleinerungsgut zugeführt wird. In diesem Fall beträgt die Auf-
- 10 schluss-Temperatur vorzugsweise zumindest die Temperatur, die notwendig ist, um so viel Wasser aus der Schwefelsäure zu verdampfen, dass diese eine Konzentra-
- tion von zumindest 90%, insbesondere zumindest 95%, hat. Prozentangaben beziehen sich grundsätzlich auf Gewichtsprozent.

- Das Aufschließen des Zerkleinerungsguts umfasst vorzugsweise den Schritt des Vermischens des Zerkleinerungsguts mit der Schwefelsäure. Das Vermischen kann ein
- 15 Besprühen mit Schwefelsäure und/oder Zwangsmischen umfassen, beispielsweise ein Extrudieren, Kneten oder Rühren.

- Die Aufschluss-Temperatur ist vorzugsweise kleiner als die Siedetemperatur der Schwefelsäure, um ein Verdampfen der Schwefelsäure zu verhindern. Vorzugsweise
- 20 ist die Aufschluss-Temperatur daher niedriger als 335°C. Vorzugsweise ist die Aufschluss-Temperatur kleiner als eine Binder-Zersetzungstemperatur eines Binders, mit dem das Aktivmaterial an seinem Träger angebunden ist. Alternativ kann die Auf-
- schluss-Temperatur größer sein als die Binder-Zersetzungstemperatur. So wird vermieden, dass der Binder den Graphit verunreinigt. Es sei jedoch darauf hingewiesen,
- 25 dass es möglich, nicht aber notwendig ist, dass das Zerkleinerungsgut einen entsprechenden Binder enthält. Besonders günstig sind Temperaturen im Intervall von 150°C bis 250°C.

- Das Aufschließen kann zur Vermeidung der Oxidation von Graphit – wie die anderen
- 30 Verfahrensschritte – unter Schutzgas, bspw. Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass auch andere Verfahrensschritte unter Schutzgas durchgeführt werden.

Das Aufschließen kann – wie die anderen Verfahrensschritte – diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Aufschlussmaterial höchstens 15 % Wasser, insbesondere unter 10 % Wasser, vorzugsweise unter 5 % Wasser. Ist kaum oder kein Wasser vorhanden, wird Fluor als Fluorwasserstoff ausgetrieben, sodass kaum oder keine Fluorverbindungen verbleiben.

10 Vorzugsweise wird das Aufschließen so lange durchgeführt, bis im Abgas eine Fluorwasserstoff-Konzentration unterhalb von 0,83 mg pro Kubikmeter liegt. Vorzugsweise liegt die Fluorwasserstoff-Konzentration unterhalb der Nachweisschwelle. Die Nachweisschwelle bezieht sich insbesondere auf eine infrarotspektrometrische Messung. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass in den nachfolgenden Prozessschritten kein Fluorwasserstoff in signifikanter Menge abgegeben werden kann.

15 Alternativ oder zusätzlich wird das Aufschließen so lange durchgeführt, bis im Aufschlussmaterial eine Fluor-Konzentration c_F wasserlöslichen Fluorids unterhalb 100 Milligramm pro Kilogramm Aufschlussmaterial, vorzugsweise unter 10 mg/kg und besonders bevorzugt unterhalb der Nachweisschwelle liegt.

20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aufschließen des Zerkleinerungsguts die Schritte (a) Vermischen von konzentrierter Schwefelsäure und Zerkleinerungsgut, sodass eine Mischung entsteht, (b) Erfassen einer Mischungstemperatur der Mischung und (c) Regeln (i) eines Zudosier-Massenstroms der Schwefelsäure und/oder (ii) eines Zugabe-Massenstroms des Zerkleinerungsguts, sodass die
25 Mischungstemperatur innerhalb eines vorgegebenen Mischungstemperatur-Intervalls bleibt. Eine obere Intervallgrenze des Mischungstemperatur-Intervalls beträgt vorzugsweise höchstens 330°C, insbesondere höchstens 300°C, insbesondere höchstens 270°C. Die untere Intervallgrenze des Mischungstemperatur-Intervalls ist weniger relevant, da die Reaktion in der Regel exotherm ist. Beispielsweise ist die untere
30 Intervallgrenze 0°C.

Bevorzugt ist ein (a) Zudosieren von konzentrierter Schwefelsäure zum Zerkleinerungsgut mit einem Zudosier-Massenstrom, sodass die Mischung entsteht, (b) Erfassen der Mischungstemperatur der Mischung und (c) Regeln des Zudosier-Massenstroms, sodass die Mischungstemperatur innerhalb des vorgegebenen Mischungstemperatur-Intervalls bleibt.

Beispielsweise wird das Zerkleinerungsgut in einen Reaktor gefüllt und dann die Schwefelsäure zudosiert. Unter dem Zudosieren wird insbesondere verstanden, dass die Schwefelsäure so zum Zerkleinerungsgut zugegeben wird, dass sichergestellt ist, dass das Zugeben der Schwefelsäure so stark reduziert, insbesondere gestoppt werden kann, wenn die Mischungstemperatur außerhalb des vorgegebenen Mischungstemperatur-Intervalls liegt. Es ist günstig, nicht aber notwendig, dass das Zudosieren so erfolgt, dass ein Massenstrom bekannt ist und/oder kontrolliert beeinflusst wird.

Vorzugsweise wird die Schwefelsäure zumindest stöchiometrisch, vorzugsweise überstöchiometrisch, zum Zerkleinerungsgut zugegeben. Hierunter wird insbesondere verstanden, dass so viel Schwefelsäure zugegeben wird, dass alle Nicht-Edelmetalle und Kupfer im Zerkleinerungsgut extrahierbar sind und gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einem nachfolgenden Verfahrensschritt extrahiert werden. Insbesondere wird so viel Schwefelsäure zugegeben, dass alle Nicht-Edelmetalle und Kupfer im Zerkleinerungsgut zu zumindest 99 Gewichtsprozent in Lösung gehen. Es sei darauf hingewiesen, dass selbst bei überstöchiometrischer Zugabe von Schwefelsäure auf Grund der Endlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des sich einstellenden chemischen Gleichgewichts Metallreste verbleiben können, die nicht mit der Schwefelsäure reagiert haben.

Vorzugsweise wird die konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gewichtsverhältnis zum Gewicht des Zerkleinerungsguts von höchstens 40 zu 1, insbesondere höchstens 20 zu 1, bevorzugt höchstens 10 zu 1, eingesetzt. In anderen Worten werden pro Kilogramm Zerkleinerungsgut höchstens 40 Kilogramm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben.

Beispielsweise ist es günstig, wenn zumindest 1,8 Gramm H_2SO_4 pro Gramm Kathodenmaterial, insbesondere zumindest 1,8 Gramm H_2SO_4 pro Gramm Elektrodenaktivmaterial zugegeben werden. Das Kathodenmaterial ist insbesondere LiMO_2 , wobei M für ein Übergangsmetall oder Aluminium steht. Die Kathode ist diejenige Elektrode, die bei Entladung positiv geladen ist.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren den Schritt des Abscheidens von Fluorwasserstoff aus dem Abgas, insbesondere des Fällens von Fluorwasserstoff aus dem Abgas. Das erfolgt beispielsweise mittels einer Kalziumverbindung, sodass sich Kalziumfluorid bildet.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren ein Laugen des Aufschlussmaterials. Das Laugen erfolgt vorzugsweise mit einer wässrigen Flüssigkeit, insbesondere mit Wasser. Ein Gewichtsverhältnis von Aufschlussmaterial zur wässrigen Flüssigkeit beträgt vorzugsweise 1:2 bis 1:20. Das Laugen wird für zumindest 1 Minute und vorzugsweise für höchstens 10 Stunden durchgeführt.

Bei der Laugung liegt der pH-Wert vorzugsweise zwischen -0,7 und 4. Das Laugen wird vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt, das ist aber nicht notwendig.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren ein Abscheiden von Graphit, sodass eine Rohflüssigkeit erhalten wird. Das erfolgt nach dem Laugen. Das Abscheiden ist vorzugsweise ein Abfiltrieren. Es ist aber auch möglich, dass der Graphit abzentrifugiert oder anderweitig abgeschieden wird. Durch den Aufschluss mit Schwefelsäure wird in aller Regel erreicht, dass die Konzentration an Metall, insbesondere an Metallionen, im Graphit so klein ist, dass der Graphit als Elektrodengraphit zur Herstellung von neuen Lithium-Batterien oder anderen Batterien geeignet ist.

Es ist möglich, dass das Verfahren die Schritte eines Reinigens des abgeschiedenen Graphits umfasst, was beispielsweise mit Wasser oder einer verdünnten Mineralsäure erfolgen kann. Vorzugsweise wird so unter anderem Silizium entfernt.

Das Reinigen wird vorzugsweise so intensiv durchgeführt, dass sich im Waschwasser nur noch höchstens 10 mg/kg Metallionen befinden. Es hat sich herausgestellt, dass Graphit bei bekannten Verfahren in seiner Kristallstruktur so stark geschädigt werden kann, dass ein Einsatz als Elektrodengraphit nicht möglich ist. Dadurch, dass
5 gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens vor dem Abscheiden des Graphits keine nasschemische oder thermische Oxidation durchgeführt wird, ist der Graphit in seiner Kristallstruktur so wenig beschädigt, dass er meistens erneut in Batterien eingesetzt werden kann.

10 Das Reinigen des Graphits umfasst bevorzugt ein Erhitzen des Graphits auf eine Zersetzungs-Temperatur T_z des Binders von zumindest 250 °C und/oder höchstens 700 °C, insbesondere höchstens 430 °C. Bei einer solchen Temperatur werden Binderreste, die oft aus Polyvinylidenfluorid bestehen, zersetzt. Bei höheren Temperaturen könnte der Graphit geschädigt werden kann. Das Erhitzen kann unter Vakuum
15 erfolgen, insbesondere bei einem Druck von höchstens 300 hPa, das ist aber nicht notwendig.

Das Erhitzen kann unter oxidierender Atmosphäre erfolgen, beispielsweise in Luft oder Sauerstoff, wobei vorzugsweise Luft oder Sauerstoff zugeführt werden.

20

Alternativ kann das Erhitzen in inerter Atmosphäre erfolgen, beispielsweise in einer Atmosphäre, die aus Stickstoff und/oder Argon besteht.

Alternativ kann das Erhitzen in reduzierender Atmosphäre erfolgen. Beispielsweise
25 enthält die Atmosphäre dann Wasserstoff.

Das Reinigen des Graphits kann zudem ein Klassieren des Graphits, sodass zumindest eine Fein-Fraktion und eine Grob-Fraktion entstehen, umfassen. Das Klassieren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass ein Binder-Anteil an Binder in
30 der Fein-Fraktion zumindest doppelt so groß ist wie in der Grob-Fraktion. Das Klassieren kann beispielsweise ein Sichten sein.

Alternativ oder zusätzlich kann das Reinigen des Graphits ein Flotieren des Graphits oder des Binders, insbesondere in einer wässrigen Flotationsflüssigkeit, umfassen.

Wiederum alternativ oder zusätzlich umfasst das Reinigen ein Herauslösen von Binder aus dem Graphit mit einem Lösungsmittel. Als Lösungsmittel ist beispielsweise Wasser, N-Methyl-Pyrrolidon oder eine Mischung aus beiden geeignet. Vorzugsweise wird das Reinigen so lange durchgeführt, bis ein Anteil an Binder kleiner ist als ein vorgegebener Maximal-Binderanteil. Der Maximal-Binderanteil beträgt vorzugsweise höchstens 2 Gewichtsprozent, insbesondere höchstens 1 Gewichtsprozent. In der Regel ist der Maximal-Binderanteil größer als 0,1 Promille tolerabel.

Vorzugsweise erfolgt das Herauslösen bei einer Temperatur des Lösungsmittels von zumindest 20°C, insbesondere zumindest 40°C, besonders bevorzugt zumindest 60°C.

Günstig ist es, wenn das Reinigen die Schritte Regenerieren des Lösungsmittels durch (i) Senken der Löslichkeit des Binders, insbesondere durch Senken der Temperatur des Lösungsmittels und Abfiltern des Binders oder (ii) Verdampfen des Lösungsmittels und Rekondensieren des Lösungsmittels umfasst. Alternativ kann das Lösungsmittel so oft ausgetauscht werden, bis der Anteil es Binders kleiner ist als der Maximal-Binderanteil.

Wiederum alternativ oder zusätzlich umfasst das Reinigen des Graphits ein Spülen und/oder Waschen mit Säure, insbesondere mit einer Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, Das Reinigen wird vorzugsweise so lange durchgeführt, bis eine Konzentration an metallischen Verunreinigungen höchstens 10 000 ppm beträgt. Auf diese Weise gereinigter Graphit kann in sehr vielen Anwendungsbereichen neu hergestellten Graphit ersetzen.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren den Schritt eines Abscheidens von Kupfer aus der Roh-Flüssigkeit, sodass entkupferte Roh-Flüssigkeit entsteht. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass das Abscheiden des Kupfers der unmittelbar nach dem Laugen stattfindende nasschemische Prozess ist. Insbesondere ist es auch möglich,

dass vor dem Abscheiden von Kupfer andere Metalle abgeschieden werden. Insbesondere handelt es sich um ein selektives Kupfer-Abscheiden. Eine Temperatur beim Abscheiden des Kupfers liegt vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C. Das Abscheiden wird vorzugsweise über 1 Minute bis 720 Minuten durchgeführt.

5

Das Abscheiden kann beispielsweise eine Zementation sein. Bei einer Zementation kommt es zu einer elektrochemischen Reaktion der Kupfer-Ionen, sodass sich elementares Kupfer bildet. Beispielsweise wird die Zementation mit einem eisenhaltigen Substrat durchgeführt.

10

Alternativ umfasst das Abscheiden ein Fällen. Beispielsweise kann das Kupfer als Kupfersulfid gefällt werden. Dazu wird der Roh-Flüssigkeit eine fällende Substanz zugeführt, beispielsweise eine schwefelhaltige Substanz. Dabei kann es sich um Natriumhydrogensulfid handeln. In diesem Fall fällt Kupfersulfid aus, insbesondere CuS.

15

Günstig ist es, wenn die fällende Substanz überstöchiometrisch zugesetzt wird, sodass eine Konzentration an Kupfer-Ionen in der entkupferten Roh-Flüssigkeit vorzugsweise unter 10 mg pro Liter liegt, insbesondere vorzugsweise unter 1 mg pro Liter.

20

Vorzugsweise umfasst das Verfahren den Schritt eines Oxidierens der entkupferten Lösung. Dies erfolgt vorzugsweise durch Zugabe eines Oxidationsmittels. Beispielsweise kann als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid verwendet werden.

Das Oxidieren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass Eisen-Ionen oxidiert werden.

25

Günstig ist es, wenn danach ein Schritt des Ausfällens von Eisen folgt. Insbesondere werden Fe^{2+} -Ionen in der entkupferten Roh-Flüssigkeit zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Das kann mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise mit einer Sauerstoffverbindung erfolgen. Bei der Sauerstoffverbindung kann es sich beispielsweise um Wasserstoffperoxid oder Ozon handeln.

30

Das Ausfällen des Eisens erfolgt vorzugsweise als Hydroxid. Besonders günstig ist es, wenn Aluminium ausgefällt wird, vorzugsweise in Form eines Hydroxids. Zudem

ist es günstig, wenn vorhandenes Titan ausgefällt wird, vorzugsweise in Form von Titanoxid. Es wird durch das Ausfällen von Eisen und/oder Aluminium eine Rein-Flüssigkeit erhalten.

- 5 Das Ausfällen von Eisen und/oder Aluminium und/oder Titan erfolgt vorzugsweise durch Zugabe von NaOH, Na₂CO₃, KOH, MgO oder Ammoniumhydroxid.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Begriff der Rein-Flüssigkeit lediglich andeuten soll, dass als Verunreinigung angesehene Metalle wie Eisen, sowie gegebenenfalls

- 10 Kupfer, Aluminium und Titan, entfernt wurden. Insbesondere soll der Begriff Rein-Flüssigkeit keinerlei Angabe über die Konzentration anderer Substanzen machen.

Unter dem Merkmal, dass eine Sauerstoffverbindung zum Oxidieren verwendet wird, wird verstanden, dass bei der Redox-Reaktion Sauerstoff seine Oxidationszahl ändert.

- 15 Alternativ kann als Oxidationsmittel beispielsweise eine Verbindung verwendet werden, die Sauerstoff enthält, dieser aber bei der Redoxreaktion seine Oxidationszahl nicht ändert.

Vorzugsweise wird so lange oxidiert, bis das elektrochemische Potenzial zwischen

- 20 0,8 und 1,4 Volt bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode liegt. In diesem Spannungsbereich findet die Reduktion $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ statt.

Vorzugsweise beträgt der pH-Wert bei dem Oxidieren höchstens 8,7. Beim Ausfällen beträgt der pH-Wert vorzugsweise zumindest 4,3, insbesondere zumindest 4,8. Ins-

- 25 besondere beträgt der pH-Wert beim Ausfällen höchstens 8,7, vorzugsweise höchstens 7,8. Auf diese Weise wird erreicht, dass Eisen und/oder Aluminium und/oder Titan zu einem sehr großen Anteil ausgefällt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt eines

- 30 Durchführens eines Ionenaustauschs. Hierzu wird ein Ionentauscher eingesetzt. Vorzugsweise wird der Ionenaustausch so durchgeführt, dass metallische Verunreinigungen entfernt werden. Metallische Verunreinigungen sind Zink- und/oder Kupfer und/oder Aluminium und/oder Eisen. Es ist möglich, dass alle vier Elemente, drei der

Elemente, zwei der Elemente oder nur eines der Elemente entfernt wird. Zum Ionenaustausch wird beispielsweise ein Ionenaustauscher verwendet, der einen Chelatkomplexbildner mit Aminophosphonsäuregruppen als funktionellen Gruppen enthält.

- 5 Günstig ist es, wenn der Ionenaustausch nach dem Ausfällen des Eisens und/oder des Aluminiums durchgeführt wird. Auf diese Weise ist die Menge an Eisen und/oder Aluminium klein, die mittels des Ionenaustauschs entfernt werden muss.

- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt eines Entfernens von Lösungsmittelresten des Elektrolyten, insbesondere durch Filtern und/oder Adsorbieren. Das erfolgt vorzugsweise vor dem Ionenaustausch und/oder nach oder zeitgleich zu dem Ausfällen des Eisens und/oder des Aluminiums. Besonders bevorzugt findet das Entfernen in der entkupferten Roh-Flüssigkeit und/oder der Rein-Flüssigkeit statt. Das Adsorbieren erfolgt vorzugsweise mittels Aktivkohle.

15

Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass das Entfernen von Lösungsmittelresten des Elektrolyten dadurch erfolgt, dass Aktivkohle lose zugegeben und danach entfernt, insbesondere abfiltriert, wird.

- 20 Vorzugsweise wird Mangan aus der Rein-Flüssigkeit entfernt, insbesondere durch Solvent-Extrahieren, vorzugsweise mittels eines Mangan-Komplexbildners, der beispielsweise in einer lipophilen Flüssigkeit gelöst ist. Die lipophile Flüssigkeit kann beispielsweise ein Mineralöl sein, beispielsweise Kerosin. Der Mangan-Komplexbildner kann beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure sein. Vorzugsweise liegt der
25 pH-Wert beim Entfernen von Mangan zwischen 1 und 9.

Es hat sich herausgestellt, dass es vorteilhaft ist, Mangan vor Kobalt zu extrahieren. Dann ist Cyanex 301 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure) zur Trennung der Übergangsmetalle entbehrlich, was den apparativen Aufwand verringert.

30

Vorzugsweise umfasst das Verfahren eine Solventextraktion von Kobalt. Dies erfolgt vorzugsweise aus der Rein-Flüssigkeit oder aus der Flüssigkeit, aus der das Mangan

entfernt wurde. Besonders günstig ist es, dazu einen Kobalt-Komplexbildner zu verwenden, beispielsweise einen in einer lipophilen Flüssigkeit gelösten Komplexbildner. Die lipophile Flüssigkeit kann beispielsweise ein Mineralöl sein, beispielsweise Kerosin. Eine Möglichkeit ist, eine organische Phosphin-Säure zu verwenden, beispielsweise Cyanex 272 (Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)phosphinsäure). Vorzugsweise
5 liegt der pH-Wert beim Extrahieren Cobalt zwischen 1 und 10.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren den Schritt eines Entfernens von Nickel. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Entfernen des Nickels ein Solvent-
10 Extrahieren von Nickel. Das erfolgt vorzugsweise mit einem Nickel-Komplexbildner. Das kann beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure sein. Der pH-Wert liegt dann vorzugsweise zwischen 1 und 10. Alternativ kann der Nickel-Komplexbildner Neodekansäure sein. In diesem Fall liegt der pH-Wert vorzugsweise zwischen 2 und 10. Der Komplexbildner ist vorzugsweise in einer lipophilen Flüssigkeit gelöst, bei-
15 spielsweise in einem Mineralöl wie Kerosin. Günstig ist es, wenn das Solvent-Extrahieren aus der Rein-Flüssigkeit, aus der Mangan und Kobalt entfernt wurde, erfolgt.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform umfasst das Entfernen von Nickel ein Ausfällen von basischem Nickelcarbonat. Basisches Nickelcarbonat hat die allgemeine Formel $x \text{ NiCO}_3 \cdot y \text{ Ni(OH)}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$. Vorzugsweise erfolgt das Ausfällen bei
20 einer Temperatur im Temperaturbereich von 0-100°C, insbesondere bei zumindest 70°C. Der pH-Wert beim Ausfällen liegt vorzugsweise oberhalb von pH 7, insbesondere oberhalb von pH 9,9.

25 Es hat sich auch herausgestellt, dass es vorteilhaft ist, Kobalt und Nickel vor Mangan zu extrahieren. In diesem Fall kann das Mangan ausgefällt werden, eine Solventextraktion ist entbehrlich.

Gemäß einer bevorzugten alternativen Ausführungsform zum Extrahieren von Übergangsmetallen können Kobalt und Nickel in einem kombinierten Extraktionsverfahren
30 aus der Rein-Flüssigkeit extrahiert werden, sodass eine kobalt- und nickelabgereicherte Flüssigkeit erhalten wird.

Zum Extrahieren von Nickel und/oder Kobalt ist beispielsweise Cyanex 301 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure) geeignet, das in Kerosin gelöst eingesetzt werden kann. Es bildet sich dabei eine beladene organische Phase. Nickel und/oder Kobalt können beispielsweise mittels Salzsäure oder Schwefelsäure aus
5 der beladenen organischen Phase reextrahiert werden. Aus der so erhaltenen kobalt- und nickelhaltigen Lösung kann Kobalt mittels eines Kobalt-Komplexbildners entfernt werden. Das erfolgt beispielsweise durch einen in einer lipophilen Flüssigkeit gelösten Komplexbildner. Die lipophile Flüssigkeit kann beispielsweise ein Mineralöl sein, beispielsweise Kerosin. Eine Möglichkeit ist, eine organische Phosphin-Säure zu ver-
10 wenden, beispielsweise Cyanex 272 (Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)phosphinsäure).

Anschließend wird Nickel als Nickelchlorid oder Nickelsulfat auskristallisiert. Kobalt kann beispielsweise ebenfalls unter der Verwendung von Salzsäure und/oder Schwefelsäure aus der beladenen organischen Phase reextrahiert werden und an-
15 schließend als Kobaltchlorid oder Kobaltsulfat auskristallisiert werden.

Durch Entfernen von Nickel und Kobalt entsteht eine nickel- und kobaltabgereicherte Lösung. Aus dieser Lösung kann Mangan entfernt werden, insbesondere durch Solvent-Extrahieren, vorzugsweise mittels eines Mangan-Komplexbildners. Das kann
20 beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure sein. Vorzugsweise liegt der pH-Wert beim Entfernen von Mangan 1-9. Es entsteht so eine beladene organische Phase, aus der Mangan reextrahiert werden kann. Aus der so entstehenden Lösung kann anschließend Manganchlorid und/oder Mangansulfat auskristallisiert werden.

25 Alternativ kann Mangan, beispielsweise als Carbonat, aus der an nickel- und kobaltabgereicherten Lösung ausgefällt werden. Dazu wird der manganhaltigen Flüssigkeit vorzugsweise ein Carbonat, beispielsweise Natriumcarbonat, zugeführt. Der pH-Wert liegt vorzugsweise oberhalb von 7, insbesondere oberhalb von 10,5.

30 Wiederum alternativ oder zusätzlich wird das Mangan durch Fällen als Manganhydroxid durchgeführt. Dazu wird der manganhaltigen Ziel-Flüssigkeit vorzugsweise ein Hydroxid, beispielsweise Natriumhydroxid, zugegeben. Der pH-Wert liegt vorzugsweise oberhalb von 7, insbesondere oberhalb von 10,5.

Durch das Entfernen von Kobalt, Nickel und/oder Mangan wird eine Ziel-Flüssigkeit erhalten.

- 5 Aus der Ziel-Flüssigkeit wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform Lithium entfernt. Vorzugsweise wird Lithium aus der Ziel-Flüssigkeit ausgefällt. Das kann beispielsweise durch Zugabe eines Phosphats, beispielsweise Natriumphosphat, oder eines Carbonats, beispielsweise Natriumcarbonat, erfolgen. Das Ausfällen des Lithiums erfolgt vorzugsweise bei pH 7 bis 14.

10

Es ist günstig, wenn vor dem Ausfällen ein Schritt des Aufkonzentrierens vorgeschaltet ist, sodass die Konzentration an Lithium erhöht wird. Alternativ kann das Lithium als Lithiumphosphat ausgefällt werden, dazu kann beispielsweise Natriumphosphat zugegeben werden. Das Aufkonzentrieren kann beispielsweise durch Umkeh-

- 15 rosmose und/oder Eindampfen erfolgen.

Wenn die Rein-Flüssigkeit weder Kobalt noch Nickel noch Mangan enthält, wird vorzugsweise Lithium aus der Rein-Flüssigkeit ausgefällt. Dieser Fall tritt ein, wenn beispielsweise ausschließlich Lithium-Eisenphosphat-Batterien zum Herstellen des Zerkleinerungsmaterials verwendet werden.

20

Alternativ wird das Lithium mittels Solventextraktion extrahiert. Dazu wird vorzugsweise ein Lithium-Komplexbildner eingesetzt, beispielsweise Cyanex 936 von Solvay. Nach Reextrahieren mit einer Mineralsäure wird eine aufkonzentrierte Lithiumlösung erhalten, aus der das Lithium ausgefällt oder auskristallisiert werden kann.

25

Vorzugsweise umfasst das Zerkleinerungsgut pulverförmiges Elektrodenmaterial aus Lithium-Ionen Batterien. Aus den zerkleinerten Lithium-Ionen Batterien werden zerkleinerte Elektrodenfolien, Separatorfolien, andere Folien, die Zellhüllmaterialien sowie Bestandteile der Batteriemodulperipherie abgetrennt, so dass pulverförmiges Elektrodenaktivmaterial entsteht.

30

Vorzugsweise wird das Zerkleinerungsgut durch Zerkleinern von Batterien und gleichzeitiges und/oder nachfolgendes Inaktivieren des dadurch erhaltenen Roh-Zerkleinerungsgutes durch Trocknen erhalten. Besonders günstig ist es, wenn das Zerkleinern unter Inertgasatmosphäre und/oder Vakuum erfolgt. Wenn das Zerkleinern unter Vakuum erfolgt, beträgt ein Druck vorzugsweise höchstens 300 hPa. Eine Temperatur beträgt vorzugsweise höchstens 100°C, vorzugsweise höchstens 80°C. Auf diese Weise wird die Bildung von fluororganischen Substanzen vermieden. Das Fluor verbleibt im Zerkleinerungsgut und wird, wie oben beschrieben, durch das Aufschließen mit Schwefelsäure ausgetrieben.

10

Nach dem Inaktivieren werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zerkleinerte metallische Stromsammlerfolien, Separatorfolien der Zellhüllbestandteile und der Modulbestandteile abgetrennt, sodass das Zerkleinerungsgut erhalten wird.

15 Günstig ist es, wenn das Zerkleinerungsgut nach dem Zerkleinern auf eine Elektrolyt-Entfernungstemperatur T_E von über 80 °C erwärmt wird, sodass Elektrolyt im Zerkleinerungsgut verdampft. Beim Inaktivieren werden tiefsiedende Elektrolytbestandteile entfernt. Es ist jedoch möglich, dass höhersiedende Elektrolytbestandteile im Zerkleinerungsgut verbleiben. Diese können die nachfolgenden Verfahrensschritte behindern, es ist daher vorteilhaft, sie zu entfernen. Vorzugsweise beträgt die Elektrolyt-Entfernungstemperatur T_E zumindest 100 °C, insbesondere zumindest 150 °C, und höchstens 300 °C, insbesondere höchstens 250 °C.

20

Vorzugsweise werden die Batterien vorentladen und/oder durch Demontieren von Batteriesystemen oder Batteriemodulen erhalten.

25

Bei einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage ist der Reaktor vorzugsweise ein Drehrohrföfen oder ein, insbesondere beheizter, Zwangsmischer. Damit wird eine innige Vermischung von Schwefelsäure mit dem Zerkleinerungsgut gewährleistet. Der Reaktor erhält beispielsweise eine Temperatursteuerung oder -regelung, mittels der die Temperatur der Mischung aus Zerkleinerungsgut und Schwefelsäure auf die Aufschluss-Temperatur gebracht und darauf gehalten wird. Das Aufschließen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

30

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzt die Wiedergewinnungsanlage eine Zudosiervorrichtung zum Zudosieren eines Zudosier-Massenstroms q_m an konzentrierter Schwefelsäure zum Zerkleinerungsgut, sodass eine Mischung entsteht, und (b) ein Mischtemperatur-Erfassungsgerät zum Erfassen einer Mischungstemperatur T_M der Mischung. Die Zudosiervorrichtung ist vorzugsweise eingerichtet zum Regeln des Zudosier-Massenstroms q_m , sodass die Mischungstemperatur T_M innerhalb eines vorgegebenen Mischungstemperatur-Intervalls I bleibt. Es hat sich herausgestellt, dass sich beim Zugeben der Schwefelsäure signifikant Wärme bildet. Um zu verhindern, dass die Mischungstemperatur T_M der Mischung zu stark ansteigt, wird die Mischungstemperatur T_M überwacht und der Zudosier-Massenstroms q_m so geregelt, dass ein vorgegebener Mischungstemperatur-Sollwert $T_{M,Soll}$ nicht überschritten wird.
- 15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Wiedergewinnungsanlage eine Laugungsvorrichtung zum Laugen des Aufschlussmaterials in einem wässrigen Medium.
- 20 Die Wiedergewinnungsanlage besitzt vorzugsweise einen Fluorabscheider zum Abscheiden des Fluorwasserstoffs. Beispielsweise kann der Fluorwasserstoff ausgefällt werden. Es ist aber auch möglich, dass der Fluorwasserstoff zu einer Reaktion mit einer anderen Substanz, beispielsweise einer organischen Substanz, abgeleitet wird.
- 25 Günstig ist es, wenn die Wiedergewinnungsanlage mobil ausgebildet ist. In anderen Worten ist es möglich, die Wiedergewinnungsanlage zu bewegen, ohne dass sie demontiert werden muss. Vorzugsweise ist die Wiedergewinnungsanlage in einem 20-Fuß-Container oder einem 40-Fuß-Container angeordnet.
- 30 Der Transport von Zerkleinerungsmaterial ist häufig mit Risiken behaftet, da es brennbare Substanzen und Fluorverbindungen enthält. Es besteht daher die - gegebenenfalls tolerierbar kleine – Gefahr, dass es zu einem Brand mit der Freisetzung von Fluorwasserstoff kommt. Es ist daher günstig, wenn der Elektrolyt, Zellbestandteile, Elektrodenfolien und Elektrodenpulver dezentral separiert werden. Vorteilhaft ist

es daher, wenn die Wiedergewinnungsanlage eine Batterie-Verarbeitungsanlage zum Zerkleinern von Lithium-Batterien aufweist, wie sie in der DE 10 2015 207 843 A1 beschrieben ist. Es ist dann möglich, nicht aber notwendig, dass auch der Reaktor die einer Schwefelsäure-Zuführvorrichtung und die Abführvorrichtung, sowie gegebenenfalls weitere Vorrichtungen, die in den Ansprüchen genannt sind, mobil ausgebildet sind und vorzugsweise gemeinsam in einem 20-Fuß-Container oder einem 40-Fuß-Container angeordnet sind.

Vorzugsweise umfasst die Wiedergewinnungsanlage eine Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung, die eine Graphit-Abscheidevorrichtung, insbesondere einen Filter, zum Abscheiden von Graphit, aufweist und die in einer Materialflussrichtung hinter dem Reaktor angeordnet ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung eine Auswaschvorrichtung zum Auswaschen anhaftender Laugelösung aus dem Graphit. Diese Auswaschvorrichtung ist vorzugsweise zum Auswaschen der Laugelösung mit einer wässrigen Flüssigkeit ausgebildet.

Vorzugsweise umfasst die Wiedergewinnungsanlage einen Fluor-Detektor zum Detektieren von Fluorverbindungen, insbesondere von Fluorwasserstoff. Bei dem Fluor-Detektor handelt es sich vorzugsweise um einen Fluorwasserstoff-Messer zum Messen einer Fluorwasserstoff-Konzentration im Abgas.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Wiedergewinnungsanlage eine Steuereinheit, die mit dem Fluor-Detektor verbunden ist und ausgebildet ist zum automatischen Ansteuern des Reaktors, sodass dieser die Aufschluss-Temperatur solange hält, bis die Fluor-Konzentration, insbesondere die Fluorwasserstoff-Konzentration, im Abgas einen vorgegebenen Grenzwert unterschritten hat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Wiedergewinnungsanlage einen Fällgut-Abscheider zum Abscheiden, insbesondere Abfiltern, von ausgefällten Cu oder Cu-Verbindungen.

Günstig ist es, wenn die Wiedergewinnungsanlage eine Übergangsmetall-Extraktionsvorrichtung, insbesondere eine Solvent-Extraktionsvorrichtung, zum Extrahieren von Kobalt, Mangan und/oder Nickel aufweist, die in Materialflussrichtung hinter der Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung angeordnet ist.

5

Vorzugsweise besitzt die Wiedergewinnungsanlage zudem einen Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider zum Abscheiden, insbesondere Abfiltern, von ausgefällten Eisen- und/oder Aluminium- und/oder Titanverbindungen. Der Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider ist vorzugsweise in Materialflussrichtung hinter der Inaktivierungsvorrichtung, beispielsweise dem, Drehrohrofen und vor einer gegebenenfalls vorhandenen Übergangsmetall-Entfernungsvorrichtung zum Entfernen von Kobalt, Nickel und/oder Mangan, beispielsweise in Form einer Solvent-Extraktionsvorrichtung, angeordnet.

Die Wiedergewinnungsanlage besitzt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen Ionenaustauscher zum Durchführen eines Ionenaustauschs, bei dem Zink und/oder Kupfer und/oder Eisen und/oder Aluminium entfernt wird. Insbesondere ist der Ionenaustauscher so ausgebildet, dass bei dem Ionenaustausch Kobalt und/oder Nickel und/oder Mangan nicht entfernt werden. Der Ionenaustauscher ist vorzugsweise in Materialflussrichtung hinter einem Kupferextraktor zum Extrahieren von Kupfer aus der Roh-Flüssigkeit angeordnet. Besonders bevorzugt ist der Ionenaustauscher in Materialflussrichtung hinter dem Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider angeordnet.

Vorzugsweise besitzt die Wiedergewinnungsanlage einen Aktivkohlefilter zum Entfernen organischer Verbindungen, insbesondere von Elektrolytbestandteilen. Der Aktivkohlefilter ist vorzugsweise hinter dem Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider angeordnet.

Vorzugsweise beträgt die maximale Temperatur, der das Zerkleinerungsgut oder das Aufschlussmaterial ausgesetzt wird, höchstens 1000°C, vorzugsweise höchstens 700°C, insbesondere weniger als 335°C. Das Zerkleinerungsmaterial ist vorzugsweise keiner Dekreпитierungsbehandlung unterzogen worden.

Eine erfindungsgemäße Wiedergewinnungsanlage umfasst vorzugsweise eine Zerkleinerungseinheit zum Zerkleinern der Lithium-Batterien, sodass Schreddergut erhalten wird. Die Wiedergewinnungsanlage umfasst vorzugsweise zudem eine Inaktivierungsvorrichtung zum Inaktivieren des Schredderguts. Es ist günstig, wenn die Inaktivierungsvorrichtung eine Trockenvorrichtung umfasst, die eingerichtet ist zum Trocknen des Schredderguts so lange, bis ein Elektrolytgehalt des Zerkleinerungsgutes so klein ist, dass eine elektrochemische Reaktion unmöglich ist.

Es ist möglich, dass die Wiedergewinnungsanlage eine Elektrolyt-Entfernungs-
vorrichtung zum Erwärmen des inaktivierten Zerkleinerungsguts auf eine Elektrolyt-Entfernungs-
temperatur (T_E) von über 80°C, insbesondere über 120°C, aufweist. Die Elektrolyt-Entfernungs-
vorrichtung ist in Materialflussrichtung hinter der Inaktivierungsvorrichtung angeordnet.

Vorzugsweise weist die Wiedergewinnungsanlage eine Vakuumanlage auf, die mit der Trockenvorrichtung zum Erzeugen eines Vakuums in der Trockenvorrichtung verbunden ist.

Günstig ist es, wenn die Vakuumanlage ausgebildet ist zum Erzeugen eines Vakuums von zumindest 300 hPa. In anderen Worten ist die Vakuumanlage so ausgebildet, dass ein Druck erreicht wird, der 300 hPa oder weniger beträgt. Um den apparativen Aufwand klein zu halten, ist die Vakuumanlage vorzugsweise so aufgebaut, dass der maximal erreichbare Druck größer ist als 0,01 Pa, vorzugsweise größer als 1 Pa.

25

Vorzugsweise besitzt die Wiedergewinnungsanlage eine Hartmetallabtrennvorrichtung zum Abtrennen von Hartmetall aus dem Zerkleinerungsgut. Unter der Hartmetallabtrennvorrichtung wird insbesondere eine Vorrichtung zur Abtrennung von Fragmenten peripherer Bestandteile des Batteriesystems, der Batteriezelle und/oder der Strom-Kontakte der Lithiumbatterie verstanden. Beispielsweise umfasst die Hartmetallabtrennvorrichtung eine Magnetseparationsvorrichtung und/oder einen Sieb, insbesondere einen Querstromsieb und/oder einen Zickzack-Sieb.

Alternativ oder zusätzlich umfasst die Wiedergewinnungsanlage vorzugsweise eine Leichtfraktionsabtrennvorrichtung zum Abtrennen einer Leichtfraktion, die beispielsweise die Separatorfolie und Beschichtungsmaterial umfasst. Die Leichtfraktionsabtrennvorrichtung umfasst vorzugsweise einen Zickzack-Sichter und/oder einen Lufttrenner, wobei es günstig ist, wenn die Luft in der Leichtfraktionsabtrennvorrichtung im Kreislauf geführt wird. Das reduziert die Staubexposition der Umwelt. Bei dem Lufttrenner kann es sich beispielsweise um ein Luftstahlsieb handeln.

Günstig ist es, wenn die Wiedergewinnungsanlage eine Separiervorrichtung, insbesondere eine Klassiervorrichtung, zum Separieren von Aktivmaterial vom Träger, insbesondere durch Luftstrahlsieben und/oder durch eine zweite Zerkleinerungsstufe, sodass eine Aktivmaterialfraktion und eine Trägerfraktion entstehen, aufweist. Die Trägerfraktion umfasst insbesondere Aluminium- und Kupferfolie.

Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass die Wiedergewinnungsanlage eine Abfüllvorrichtung zum Abfüllen des Zerkleinerungsguts in einen Transportbehälter aufweist. Mittels dieses Transportbehälters kann das Zerkleinerungsgut über eine gegebenenfalls längere Strecke, die beispielsweise zumindest 1 km beträgt, transportiert werden. Danach kann das Zerkleinerungsgut aus dem Transportbehälter in den Reaktor geführt werden.

Alternativ ist es auch möglich, dass die Wiedergewinnungsanlage keine Abfüllvorrichtung zum Abfüllen des Zerkleinerungsgutes in einen Transportbehälter aufweist. In diesem Fall wird das Zerkleinerungsgut nach dem Zerkleinern vorzugsweise mittels eines kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Förderers zum Reaktor transportiert und dort in den Reaktor eingebracht.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigt:

Figur 1 ein Flussdiagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens und

Figur 2 eine schematische Ansicht einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage,

- Figur 3 ein Flussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Verarbeiten von kobalt-, nickel- und manganfreiem Zerkleinerungsmaterial,
- 5 Figur 4 das Flussdiagramm eines Verfahrens zur Verarbeitung von kobalt- und nickelfreiem, manganhaltigem Zerkleinerungsmaterial und
- Figur 5 ein Flussdiagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens für mangan- und nickelfreies, kobalthaltiges Zerkleinerungsmaterial.
- 10 Figur 6 ein Flussdiagramm für die Verarbeitung von manganfreiem, kobalt- und nickelhaltigem Zerkleinerungsmaterial.
- Figur 7 zeigt eine Zerkleinerungseinheit einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage. Die
- 15 Figuren 8a und 8b zeigen ein Flussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren,
- Figur 9 zeigt eine erfindungsgemäße Wiedergewinnungsanlage gemäß einer weiteren Ausführungsform und
- 20 Figur 10 zeigt schematisch eine Graphit-Reinigungsanlage einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage.
- 25 Figur 1 zeigt ein Flussdiagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Zunächst wird Zerkleinerungsgut, beispielsweise in Form zerkleinerten Elektrodenaktivmaterials bereitgestellt. Das kann beispielsweise mittels eines Verfahrens geschehen, das in der DE 10 2015 207 843 A1 beschrieben ist, die durch diesen Verweis mit einbezogen wird. Es ist insbesondere möglich, dass zunächst Batterien zerkleinert werden, sodass Roh-Zerkleinerungsgut erhalten wird. In einem nachfolgenden Schritt
- 30 wird das Roh-Zerkleinerungsgut durch Trocknen inaktiviert, sodass inaktiviertes Roh-Zerkleinerungsgut erhalten wird.

Das Inaktivieren ist vorzugsweise ein Trocknen. Das Trocknen erfolgt beispielsweise unter Inertgasatmosphäre oder unter Vakuum. Günstig ist es, wenn ein Druck höchstens 300 hPa beträgt und eine Temperatur beim Trocknen höchstens 80°C beträgt. So wird Zerkleinerungsgut 10 erhalten, das nicht mehr in signifikantem Maße elektrochemisch reagieren kann, da der Leichtsiederanteil des Elektrolyts zu gering ist.

Nach dem Inaktivieren kann das Verfahren den Schritt des Entferns von Elektrolyt aufweisen. Dazu wird das inaktivierte Zerkleinerungsgut 10 in einen Behälter 11 eingefüllt und dort auf eine Elektrolyt-Entfernungstemperatur T_E von vorzugsweise über 100°C, insbesondere auf über $T=150^\circ\text{C}$ erhitzt. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass der Behälter 11 ein Vakuumbehälter ist, an dem mittels einer Vakuumpumpe, die Teil der Wiedergewinnungsanlage ist, ein Vakuum von beispielsweise zumindest 300 hPa angelegt werden kann. Im Behälter 11 wird Elektrolyt aus dem Zerkleinerungsgut 10 entfernt, der beim Inaktivieren nicht entfernt werden konnte.

Nach dem Inaktivieren und gegebenenfalls dem Erwärmen auf die Elektrolyt-Entfernungstemperatur T_E wird aus dem Roh-Zerkleinerungsgut gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens das Elektrodenaktivmaterial abgetrennt. Dies ist vorzugsweise eine Kombination aus mechanischer Beanspruchung, Magnetscheidung, Nichteisenmetallabtrennung, Siebung und Dichtentrennung. Günstig ist es eine Luftstrahlsiebung zu verwenden, so wird durch feinere Trennkorngrößen ein reineres Siebgut erhalten.

Dieses Zerkleinerungsgut 10 wird mit Schwefelsäure 12 vermischt. Das Vermischen kann beispielsweise ein Verrühren mittels eines Rührers sein. Es ist allerdings auch möglich, dass das Vermischen ein bloßes Zugeben ist. Das ist insbesondere dann möglich, wenn sich das Zerkleinerungsgut 10 in einem Reaktor, beispielsweise in Form eines Drehrohrofens befindet.

Es ist auch möglich, dass das Zerkleinerungsgut und die Schwefelsäure in einem Reaktionsbehälter miteinander vermischt werden. Das so erhaltene angemischte Zerkleinerungsgut wird danach einem Reaktor, insbesondere einem Drehrohrföfen, zugeführt.

Günstig ist es, wenn die Schwefelsäure 12 mittels einer Schwefelsäure-Zuführvorrichtung 43 (vgl. Fig. 2) zudosiert wird. Die in Zusammenhang mit Figur 2 beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen für diese Schwefelsäure-Zuführvorrichtung gelten auch für das in Fig. 1 beschriebene Verfahren.

Die Schwefelsäure 12 ist vorzugsweise zumindest 95%ig. Das Zerkleinerungsgut 10 und die Schwefelsäure 12 werden auf eine Aufschluss-Temperatur T_A gebracht, die beispielsweise zumindest $T_A = 140^\circ\text{C}$, insbesondere zumindest 150°C , beträgt. Sofern ein pH-Wert bestimmbar ist, liegt dieser für die Mischung aus Zerkleinerungsgut und Schwefelsäure unterhalb von pH 1,5. In der Regel ist der Wassergehalt der Mischung aber zu klein, um den pH-Wert zu bestimmen.

Durch den Aufschluss entsteht Abgas 14, das insbesondere Fluorwasserstoff HF enthält. Der Aufschluss erfolgt so lange, bis in einem diskontinuierlichen Vergleichsversuch in einem Behälter ohne kontinuierliche Materialzugabe im Abgas 14 ein Gehalt einer Fluor-Verbindung, insbesondere ein Fluorwasserstoffgehalt, unter einer vorgegebenen Schwelle von beispielsweise 0,83 mg pro Kubikmeter liegt. Das wird mittels eines Fluor-Detektors 15 überprüft, der kontinuierlich eine Fluor-Konzentration misst.

Erfolgt der Aufschluss in einem Chargenverfahren, wird der Aufschluss so lange durchgeführt, dass der Gehalt einer Fluor-Verbindung, insbesondere ein Fluorwasserstoffgehalt, unter einer vorgegebenen Schwelle von beispielsweise 0,83 mg pro Kubikmeter liegt.

Alternativ oder zusätzlich wird das Aufschließen so lange durchgeführt, bis im Aufschlussmaterial eine Fluor-Konzentration c_F wasserlöslichen Fluorids unterhalb 100 Milligramm pro Kilogramm Aufschlussmaterial, vorzugsweise unter 10 mg/kg und besonders bevorzugt unterhalb der Nachweisschwelle liegt. In anderen Worten wird die Verweilzeit des Zerkleinerungsguts 10 und der Schwefelsäure 12 so gewählt, dass das Aufschlussmaterial eine Fluor-Konzentration c_F an wasserlöslichem Fluorid hat, die die genannten Werte nicht überschreitet.

Es entsteht zudem Aufschlussmaterial 16, das in guter Näherung als fluorfrei betrachtet werden kann. Das Aufschlussmaterial 16 wird mit Wasser 18 versetzt und dadurch gelaugt. Die Laugung kann in dem gleichen Behälter erfolgen, in dem der Aufschluss des Zerkleinerungsguts erfolgte, das ist aber nicht notwendig. Es ist beispielsweise auch möglich, dass das Aufschlussmaterial in einen Behälter gefüllt wird, der vorzugsweise schon Wasser enthält. Die Laugung erfolgt bei einem pH-Wert von -0,7 bis 4 und vorzugsweise ohne aktive Wärmezufuhr- oder -abfuhr.

Nach dem Laugen wird Graphit 20 mittels einer Graphit-Abscheidevorrichtung 22 abgeschieden. Im vorliegenden Fall ist die Graphit-Abscheidevorrichtung 22 ein Filter mit einer Porengröße von höchstens 15 Mikrometer, vorzugsweise höchstens 10 Mikrometer. Günstig ist es, wenn die Porengröße zumindest 0,5 Mikrometer beträgt.

Der Graphit 20 kann in einem nachfolgenden Verfahrensschritt gereinigt werden. Das erfolgt beispielsweise durch Zugabe von Wasser, einem Alkohol, einem organischen Lösungsmittel oder einer Mineralsäure, sodass Elektroden-Graphit erhalten wird. Elektroden-Graphit ist solcher Graphit, der zur Herstellung von Elektroden, insbesondere für Lithium-Batterien, geeignet ist. Durch das Abscheiden des Graphits 20 wird so eine Roh-Flüssigkeit 24 erhalten.

Das Reinigen des Graphits 20 kann ein Erhitzen auf eine Zersetzungstemperatur T_{20} von $T_{20} > 250^{\circ}\text{C}$, insbesondere $T_{20} > 350^{\circ}\text{C}$, umfassen. Vorzugsweise gilt $T_{20} \leq 430^{\circ}\text{C}$. Durch das Erhitzen zersetzen sich Binderreste, die beispielsweise aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) bestehen. Dies erfolgt vorzugsweise in einem abgeschlossenen Behälter.

Alternativ oder zusätzlich kann das Reinigen eine Klassierung umfassen. Das Klassieren ist aber optional. Die Binderreste haben in der Regel einen kleineren Durchmesser als die Graphit-Partikel, sodass durch Ausgießen der kleineren Bestandteile der Gehalt an Binderresten reduziert werden kann.

Alternativ oder zusätzlich kann das Reinigen ein Flotieren umfassen. Beispielsweise erfolgt das Flotieren in einer wässrigen Flüssigkeit.

Umfasst das Reinigen ein Zufügen einer Mineralsäure, beispielsweise Flusssäure oder Salzsäure, so wird zudem der Gehalt an Silizium reduziert, was vorteilhaft ist.

- 5 Aus der Roh-Flüssigkeit 24 wird metallisches Kupfer Cu erhalten, beispielsweise durch Zementation. Dazu wird beispielsweise metallisches Eisen in Kontakt mit der Roh-Flüssigkeit 24 gebracht, sodass Eisen-Ionen in Lösung gehen und Kupfer metallisch ausfällt.
- 10 Alternativ wird das Kupfer als Kupfersulfid abgeschieden. Das erfolgt beispielsweise durch Fällung mittels Zugabe von Natriumhydrogensulfid NaHS. Durch das Abscheiden des Kupfers wird entkupferte Roh-Flüssigkeit 26 erhalten. Diese hat einen pH-Wert im Intervall von 0 bis 4, beispielsweise pH 1.
- 15 Die Fe^{2+} -Ionen in der entkupferten Roh-Flüssigkeit 26 werden nachfolgend zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Das erfolgt im vorliegenden Fall durch Zugabe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 . Es kann jedoch auch ein anderes Oxidationsmittel verwendet werden. Der pH-Wert der entkupferten Roh-Flüssigkeit liegt vor der Oxidation unter 4,3. Dieser Schritt wird vorzugsweise ohne aktive Wärmezufuhr oder -abfuhr durchgeführt.
- 20 In einem nachfolgenden Schritt wird Eisen, Aluminium und ggf. Titan in Form eines Hydroxids ausgefällt. Hierzu wird der pH-Wert auf einen Wert zwischen 4,3 und 8,7 erhöht. Das erfolgt durch Zugabe von Natriumhydroxid und nachfolgendem Abscheiden, insbesondere Abfiltern oder Abzentrifugieren, des entstehenden Niederschlags.
- 25 Es wird so neben den abgeschiedenen Hydroxiden eine Rein-Flüssigkeit 28 erhalten.
- Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass die Rein-Flüssigkeit 28 mittels eines Aktivkohlefilters 27' von organischen Bestandteilen gereinigt wird. Insbesondere wenn bereits vorher ein Reinigen, insbesondere mittels Aktivkohle 27, durchgeführt wurde, so ist dies entbehrlich.
- 30

Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass mittels Ionenaustauschs Zink und/oder Kupfer und/oder Eisen und/oder Aluminium entfernt werden. Dies erfolgt mit einem

Ionenaustauscher 29. Die stationäre Phase des Ionenaustauschers 29 ist vorzugsweise ein Chelatkomplexbildner mit Aminophosphonsäuregruppen als funktionelle Gruppen.

- 5 Aus der Rein-Flüssigkeit 28 werden mittels Solvent-Extraktion Nickel und Kobalt extrahiert. Das erfolgt im vorliegenden Fall mittels Cyanex 301, das in einem organischen Lösungsmittel, in der Regel Kerosin, gelöst ist.

- Figur 1 zeigt, dass zwei Solvent-Extraktionsschritte ineinander geschachtelt sind. Zunächst werden Kobalt und Nickel mittels Cyanex 301, das in Kerosin gelöst ist, extrahiert. Durch Stripping mit Säure, insbesondere Salz- oder Schwefelsäure, wird eine Lösung 30 erhalten, die Nickel und Kobalt enthält. Diese werden nach weiterer Trennung mittels Cyanex 272 getrennt voneinander auskristallisiert.
- 10

- 15 Wenn wie hier oder allgemein in der Beschreibung der Name eines Metalls genannt wird, beispielsweise Mangan, so werden damit grundsätzlich die Metalle in elementarer Form sowie Verbindungen, die dieses Metall enthalten, im Allgemeinen einschließlich der Metallionen gemeint. Die Aussage, dass Mangan, Kobalt und Nickel extrahiert werden, bedeutet damit auch, dass Mangan-, Kobalt- und Nickel-Ionen und solche Verbindungen, insbesondere auch Ionen, entfernt werden, die Mangan, Kobalt und Nickel enthalten.
- 20

- Durch das Extrahieren von Kobalt und Nickel wird eine manganhaltige Ziel-Flüssigkeit 32 erhalten. Der pH-Wert der Ziel-Flüssigkeit 32 kann zwischen -0,7 und 10,5 liegen.
- 25

- Für die weitere Verarbeitung der Ziel-Flüssigkeit 32 existieren (zumindest) drei Alternativen. Gemäß einer ersten Alternative wird aus der manganhaltigen Ziel-Flüssigkeit 32 mittels Solvent-Extraktion das Mangan entfernt. Das kann beispielsweise mittels D2EHPA erfolgen, das in Kerosin gelöst ist.
- 30

Gemäß einer zweiten und dritten Alternative wird das Mangan durch Fällung entfernt, das kann beispielsweise durch Zugabe von Natriumhydroxid erfolgen. Gemäß einer dritten Alternative kann die Fällung durch Zugabe von Natriumcarbonat erfolgen.

- 5 Durch das Entfernen des Mangans entsteht eine Ziel-Flüssigkeit 34. Diese Flüssigkeit enthält als wichtigen Bestandteil Lithium-Ionen. Das Lithium kann gemäß einer ersten Alternative als Phosphat ausgefällt werden. Dazu wird der Ziel-Flüssigkeit 34 beispielsweise Natriumphosphat zugegeben.
- 10 Gemäß einer zweiten Alternative wird Lithium aus der Ziel-Flüssigkeit 34 als Carbonat ausgefällt. Das erfolgt beispielsweise mittels Natriumcarbonat. Eine günstige Temperatur liegt höchstens 30 Kelvin unterhalb des Siedepunkts der Ziel-Flüssigkeit 34 und vorzugsweise über 50°C. Optional wird das Lithiumcarbonat mittels Wasser bei 50-100 °C, vorzugsweise 80-100°C, und/oder Ethanol gewaschen.
- 15 Es ist günstig, wenn vor dem Ausfällen ein Schritt des Aufkonzentrierens vorgeschaltet ist, sodass die Konzentration an Lithium erhöht wird. Alternativ kann das Lithium als Lithiumphosphat ausgefällt werden, dazu kann beispielsweise Natriumphosphat zugegeben werden. Das Aufkonzentrieren kann beispielsweise durch Umkeh-
- 20 rosmose und/oder Eindampfen erfolgen.

- Gemäß einer dritten Alternative wird das Lithium per Solventextraktion extrahiert. Die Details sind in der Beschreibung zu Figur 8b zu finden. Die Komponenten einer Lithium-Solventextraktionsanlage 84 zum Durchführen der Solventextraktion sind da-
- 25 her nur schematisch eingezeichnet.

- Figur 2 zeigt eine schematische Ansicht einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage 36 zum Verarbeiten von Lithium-Batterien, im vorliegenden Fall in Form von Zerkleinerungsgut 10, das aus Lithium-Batterien hergestellt ist. Alternativ ist
- 30 auch möglich, dass Elektrodenmaterial, das nicht zerkleinert sein muss, in der Wiedergewinnungsanlage verarbeitet wird. Die Wiedergewinnungsanlage 36 umfasst im vorliegenden Fall einen Reaktor 40, in dem das Zerkleinerungsgut 10 mit Schwefelsäure 12 aufgeschlossen wird. Das Zerkleinerungsgut 10 und die Schwefelsäure 12

werden mit einem Mischer 42 miteinander vermischt. Der Mischer 42 ist vorteilhaft, aber entbehrlich. Der Reaktor 40 kann ein Drehrohrföfen sein, das ist aber nicht notwendig. Insbesondere kann der Reaktor 40 wie im vorliegenden Fall ein Behälter sein, der einen Mischer aufweisen kann.

5

Die Schwefelsäure 12 wird mittels einer Schwefelsäure-Zuführvorrichtung 43 zugeführt, bei der es sich beispielsweise um eine Zudosiervorrichtung handeln kann, die einen Schwefelsäurebehälter 45 und ein steuerbares Ventil 47 umfasst. Es ist jedoch auch möglich, dass die Schwefelsäure 12 aus einem Behälter zugegossen wird.

10

Es ist möglich, dass zunächst das Zerkleinerungsmaterial 10 in den Reaktor 40 eingefüllt wird, beispielsweise mittels eines Förderers. Danach wird die Schwefelsäure 12 mittels des steuerbaren Ventils 47 zudosiert. Mittels eines Mischtemperatur-Erfassungsgeräts 41 wird erfasst, ob eine Mischungstemperatur T_M der Mischung 39 innerhalb eines vorgegebenen Mischungstemperatur-Intervalls I bleibt. Beispielsweise ist das Mischtemperatur-Erfassungsgerät 41 ein Thermometer. Es ist aber auch möglich, dass das Mischtemperatur-Erfassungsgerät 41 eine Kamera und eine Auswerteeinheit aufweist, sodass eine Schaumentwicklung der Mischung 39 quantitativ oder qualitativ erfassbar ist, wenn die Schaumentwicklung ein Maß für die Mischungstemperatur T_M der Mischung 39 ist.

20

Verlässt die Mischungstemperatur T_M das Mischungstemperatur-Intervall, wird ein Zudosier-Massenstrom q_m an Schwefelsäure dadurch verringert, dass das Ventil 47 weiter oder ganz geschlossen wird. Liegt die Mischungstemperatur T_M wieder innerhalb des Mischungstemperatur-Intervalls I , wird das Ventil 47 (weiter) geöffnet.

25

Alternativ wird zunächst die Schwefelsäure 12 in den Reaktor 40 eingefüllt und danach das Zerkleinerungsmaterial 10 zugegeben, beispielsweise mittels eines Förderers 37, beispielsweise eines Bandförderers oder einer Förderschnecke. Verlässt die Mischungstemperatur T_M das Mischungstemperatur-Intervall, wird ein Zugabe-Massenstrom q_{10} des Zerkleinerungsguts 10 so reduziert, insbesondere auf null. Liegt die Mischungstemperatur T_M wieder innerhalb des Mischungstemperatur-Intervalls I , wird der Zugabe-Massenstrom q_{10} erhöht.

30

Wiederum alternativ werden die Schwefelsäure 12 und das Zerkleinerungsmaterial 10 simultan zugegeben. Verlässt die Mischungstemperatur T_M das Mischungstemperatur-Intervall, wird ein Zugabe-Massenstrom q_{10} des Zerkleinerungsguts 10 so reduziert, wird entweder der Zudosier-Massenstrom q_m oder der Zugabe-Massenstrom q_{10} oder beides reduziert, insbesondere auf null.

Die Wiedergewinnungsanlage 36 umfasst eine Abführvorrichtung 44 in Form einer Abgasleitung, die mit einem Unterdruckerzeuger verbunden sein kann, sodass das Abgas 14 aus dem Reaktor 40 gesaugt wird. Alternativ ist es möglich, dass der im Reaktor 40 entstehende Überdruck das Abgas 14 durch die Abführvorrichtung 44 drückt. Die Abführvorrichtung 44 kann einen Wäscher zum Auswaschen von Fluorwasserstoff aufweisen. Beispielsweise wird das Abgas 14 in diesen Wäscher mit einer Kalziumverbindung, beispielsweise mit einer wässrigen Lösung, die Kalziumionen enthält, in Verbindung gebracht, sodass Fluorwasserstoff im Abgas 14 ausgewaschen wird.

Selbstverständlich sind auch andere Methoden der Entfernung des Fluorwasserstoffs aus dem Abgas 14 denkbar. Auch ist es möglich, dass das Abgas 14 mittels der Abführvorrichtung 44 einem Reaktor zugeführt wird, den der Fluorwasserstoff beispielsweise mit einer organischen Substanz reagiert. Die Fluor-Konzentration c_F wird mittels des Fluor-Detektors 15 erfasst.

In Materialflussrichtung M hinter dem Reaktor 40 ist eine Laugungsvorrichtung 46 angeordnet, in der das Aufschlussmaterial 16, beispielsweise mittels Wasser, gelaugt wird.

In Materialflussrichtung M hinter der Laugungsvorrichtung 46 ist eine Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung 48 angeordnet die im vorliegenden Fall lediglich die Graphit-Abscheidevorrichtung 22 in Form eines Filters aufweist. Eine optionale Auswaschvorrichtung zum Auswaschen anhaftender Laugelösung aus dem Graphit ist nicht dar-

gestellt. Es ist auch möglich, den Graphit zunächst in einen Transportbehälter abzufüllen und das Auswaschen anhaftender Laugelösung nach Transport an einen anderen Ort durchzuführen.

- 5 Die Graphit-Rückgewinnungsanlage 48 kann eine Graphit-Reinigungsanlage 49 umfassen, die einen Laugungsreaktor 51 und/oder einen Ofen 53 und/oder einen Klassierer 55 aufweisen.

Der Laugungsreaktor 51 ist ausgebildet zum Laugen des Graphits 20 mit einer Mineralsäure, insbesondere Flusssäure oder Salzsäure.

Der Ofen 53 ist ausgebildet zum Erhitzen des Graphits 20 auf die Zersetzungstemperatur T_z . Der Ofen 53 kann mit einer Gaszuführung 57 verbunden sein, die ein oxidierendes Gas, insbesondere Sauerstoff oder Luft zuführt, wenn das Erhitzen in oxidierender Atmosphäre erfolgen soll. Soll das Erhitzen in reduzierender Atmosphäre erfolgen, führt die Gaszuführung 57 reduzierendes Gas zu, beispielsweise Wasserstoff. Soll das Erhitzen in inerter Atmosphäre erfolgen, führt die Gaszuführung 57 ein Schutzgas zu, beispielsweise Stickstoff oder Argon, oder es ist alternativ oder zusätzlich eine Vakuumanlage mit dem Ofen 57 verbunden, um ein Vakuum von vorzugsweise zumindest 300 hPa an den Ofen anzulegen.

Der Klassierer 55 ist ausgebildet zum Erzeugen zumindest einer Fein-Fraktion und einer Grob-Fraktion, wobei der Binder-Anteil an Binder in der Fein-Fraktion größer ist als in der Grob-Fraktion.

25

Die Graphit-Reinigungsanlage 49 kann zudem eine Flotiervorrichtung zum Flotieren des Graphits aufweisen, mittels der Binderrest vom Graphit 20 getrennt werden können. Es ist möglich, dass die Graphit-Reinigungsanlage 49 eine, zwei, drei oder vier der genannten Komponenten aufweist. Auch die Graphit-Reinigungsanlage 49 ist optional.

30

Die Wiedergewinnungsanlage 36 kann, wie oben für die Ausführungsform gemäß Figur 1 beschrieben, den Ionenaustauscher 29 aufweisen. Alternativ oder zusätzlich

kann die Wiedergewinnungsanlage 36 ein oder zwei Aktivkohlefilter 27, 27' aufweisen.

In Materialflussrichtung M hinter der Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung 48 ist ein Kupferextraktor 50 angeordnet. Der Kupferextraktor umfasst gemäß einer ersten Alternative einen Behälter 52 zum Zementieren des Kupfers nach Zugabe von Eisen, insbesondere in Form von Eisenblech oder Eisenspänen, sowie ein Fällgut-Abscheider 54 zum Abscheiden ausgewählter Kupfer-Verbindungen. Bei dem Fällgut-Abscheider 54 kann es sich beispielsweise um einen Filter handeln. Die Porengröße des Filters ist vorzugsweise kleiner 50 Mikrometer und zumindest 1 Mikrometer.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform ist der Fällgut-Abscheider ausgebildet zum Abscheiden von Kupfersulfid und der Behälter 52 dient der Reaktion der Roh-Flüssigkeit 24 mit NaHS, sodass Kupfersulfid ausfällt.

In Materialflussrichtung hinter dem Kupferextraktor 50 ist ein Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider 56 angeordnet, in dem der entkupferten Roh-Flüssigkeit 26 ein Oxidationsmittel 58 zugegeben wird. Das kann in einem ersten Behälter 60.1 erfolgen. Die erhaltene Lösung wird danach in einen zweiten Behälter 60.2 überführt, beispielsweise gepumpt. In diesem zweiten Behälter 60.2 wird ein Hydroxid zugefügt, insbesondere ein Alkalihydroxid. Beispielsweise wird Natriumhydroxid zugeführt. Auf diese Weise werden Aluminium, Eisen und ggf. Titan als Hydroxide bzw. als hydriertes Oxid ausgefällt. Mittels eines in Materialflussrichtung nachgeschalteten Partikelabscheiders 62 wird der Niederschlag entfernt. Der Partikelabscheider 62 ist beispielsweise durch einen Filter gebildet, der eine Porengröße von maximal 15 Mikrometer haben kann.

Die so entstehende Rein-Flüssigkeit 28 wird einer Übergangsmetall-Extraktionsvorrichtung 63, die im vorliegenden Fall eine Solvent-Extraktionsvorrichtung 64 ist, zugeführt, die eine Co/Ni-Solventextraktionsvorrichtung 66 umfasst. Diese umfasst eine Vielzahl an Reaktionsbehältern 38.1, 38.2, ..., die wie in Figur 2 gezeigt miteinander verbunden sind. Die Struktur einer Solvent-Extraktionsvorrichtung ist aus dem Stand

der Technik bekannt und wird daher nicht näher erläutert. Es wird dadurch die manganhaltige Ziel-Flüssigkeit 32 erhalten.

Die Ziel-Flüssigkeit 32 wird einer Mangan-Solventextraktionsvorrichtung 70 zugeführt, die Ziel-Flüssigkeit 34 erzeugt.

Gemäß einer Alternative wird die manganhaltige Ziel-Flüssigkeit 32 einem zweiten Fällungsreaktor 72 zugeführt, in dem das Mangan als Manganhydroxid nach Zugabe eines Hydroxids, insbesondere eines Alkalihydroxids wie beispielsweise Natriumhydroxid, ausgefällt wird.

Gemäß einer dritten Alternative wird die manganhaltige Ziel-Flüssigkeit 32 einem Fällungsreaktor 74 zugeführt. In dem Mangan nach Zugabe eines Carbonats, insbesondere nach Zugabe von Natriumcarbonat, als Mangancarbonat ausgefällt oder abgeschieden wird.

Das Lithium wird in jeweiligen Behältern gemäß einer ersten Alternative als Carbonat durch Zugabe von Natriumcarbonat gemäß einer zweiten Alternative als Phosphat durch Zugabe von Natriumphosphat ausgefällt. Es ist möglich, dass die Wiedergewinnungsanlage 36 einen Konzentrator 74 zum Entfernen von Wasser aus der Ziel-Flüssigkeit 34 aufweist, um das Ausfällen zu erleichtern. Gemäß einer dritten Alternative wird das Lithium per Solventextraktion extrahiert. Die Details sind in der Beschreibung zu Figur 8b zu finden

Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass die Wiedergewinnungsanlage 36 eine Graphit-Reinigungsanlage 49 aufweist. Die Graphit-Reinigungsanlage 49 kann den Laugungsreaktor 51 und/oder den Ofen 53 aufweisen. Wiederum alternativ oder zusätzlich kann die Graphit-Reinigungsanlage 49 einen Klassierer 55 aufweisen. Das gilt ganz allgemein für alle Ausführungsformen der Erfindung.

Figur 3 zeigt ein Flussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Verarbeiten von kobalt-, nickel- und manganfreiem Zerkleinerungsmaterial und/oder Elektrodenmaterial. Es ist zu erkennen, dass das Verfahren dem Verfahren gemäß Figur 1

entspricht, wobei die Schritte, die sich auf die Extraktion von Kobalt, Nickel und Mangan beziehen, entfallen. Die Aktivkohlefilter 27, 27' sind ebenso optional wie der Ionenaustauscher 29.

- 5 Figur 4 zeigt ein Flussdiagramm für die Verarbeitung von manganhaltigem, kobalt- und nickelfreiem Zerkleinerungsmaterial und/oder Elektrodenmaterial. Für die Extraktion von Mangan ist lediglich die Variante mit der Solvent-Extraktion eingezeichnet. Die in Figur 1 und 2 gezeigten drei Alternativen zur Entfernung des Mangans sind auch für das Verfahren gemäß Figur 4 möglich und stellen bevorzugte Ausführungs-
10 formen dar. Die drei Alternativen sind die Fällung als Mangancarbonat, die Fällung als Manganhydroxid und die Solventextraktion.

Die Alternativen zum Gewinnen des Lithiums sind das Ausfällen als Lithiumphosphat oder als Lithiumcarbonat.

15

Die Aktivkohlefilter 27, 27' sind ebenso optional wie der Ionenaustauscher 29.

- Figur 5 zeigt das Flussdiagramm eines Verfahrens zur Verarbeitung von mangan- und nickelfreiem, kobalthaltigem Elektroden- und/oder Zerkleinerungsmaterial. Die Alternativen zum Gewinnen des Lithiums sind das Ausfällen als Lithiumphosphat oder als Lithiumcarbonat. Die Aktivkohlefilter 27, 27' sind ebenso optional wie der Ionenaustauscher 29.
20

- Figur 6 zeigt ein Flussdiagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens für kobalt- und nickelhaltiges, manganfreies Elektroden- und/oder Zerkleinerungsmaterial. Die Alternativen zum Gewinnen des Lithiums sind das Ausfällen als Lithiumphosphat oder als Lithiumcarbonat. Die Aktivkohlefilter 27, 27' sind ebenso optional wie der Ionenaustauscher 29.
25

- Figur 7 zeigt eine zweite Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Wiedergewinnungsanlage 36, wobei die in Materialflussrichtung hinter der Laugungsvorrichtung 46 angeordneten Komponenten der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden.
30

Es ist zu erkennen, dass die Wiedergewinnungsanlage 36 eine Zerkleinerungseinheit 118 sowie eine Inaktivierungsvorrichtung 126 aufweist. Die Inaktivierungsvorrichtung 126 ist als Trockenvorrichtung ausgebildet.

5 Zunächst werden Lithium-Batterien 110.1, 110.2, ..., insbesondere Batteriesysteme bestehend aus mehreren Batteriemodulen oder Batteriestacks, welche wiederum aus mehreren Batteriezellen bestehen, in einer Entladeeinheit 112 entladen. Danach folgt an einer optional vorhandenen Demontagestation 114 die Demontage der Lithium-Batterien 110, wenn diese erforderlich ist, weil die Batteriesysteme ansonsten aus
10 geometrischen oder gravimetrischen Gründen nicht in die Zerkleinerungseinheit 118 befördert werden können. Dazu werden die Batteriesysteme gegebenenfalls geöffnet und soweit demontiert, dass die Module und oder Stacks einzeln entfernt werden können. Gegebenenfalls können auch die einzelnen Lithium- Batteriezellen von der Ansteuerelektronik getrennt werden.

15

Die so entstehenden Untereinheiten (Module/Stacks) und/oder Zellen 116.1, 116.2, ... werden der Zerkleinerungseinheit 118 zugeführt. Die Zerkleinerungseinheit 118 kann beispielsweise eine Rotorschere mit mindestens einem Rotor und mindestens einem Stator umfassen. Die Zerkleinerungseinheit 118 kann zudem eine Schneid-
20 mühle mit einem Rotor oder mehreren Rotoren umfassen.

Die Zerkleinerungseinheit 118 zerkleinert die Lithium-Batterien 110.i unter Schutzgas 120, das beispielsweise einer Schutzgasflasche 122 entnommen wird. Alternativ oder zusätzlich kann flüssiger Stickstoff aus einer Flüssigstickstoffquelle 119 zugeführt werden. Bei dem Schutzgas kann es sich beispielsweise um Stickstoff, ein Edelgas, Kohlendioxid, Lachgas oder ein sonstiges, vorzugsweise nicht giftiges Gas handeln.
25

Beim Zerkleinern entsteht Schreddergut 124, das einer Inaktivierungsvorrichtung in Form einer Trockenvorrichtung 126 zugeführt wird. Zwischen der Zerkleinerungseinheit 118 und der Trockenvorrichtung 126 ist eine Schleuse 128 angeordnet, die so-
30 weit gasdicht ist, dass die Trockenvorrichtung 126 in guter Näherung von der Zerkleinerungseinheit 118 gasdicht getrennt ist.

Die Trockenvorrichtung 126 ist mit einer Vakuumanlage 129 verbunden, die eine Vakuumpumpe 130 aufweist und ein Vakuum erzeugt. In der Trockenvorrichtung 126 herrscht ein Druck p_{126} von $p_{126} = 100 \pm 60$ hPa, vorzugsweise 50 hPa. Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter einer Vakuumpumpe insbesondere ganz allgemein eine Vorrichtung verstanden wird, die ein Vakuum erzeugt. Es ist dabei möglich und bevorzugt, nicht aber notwendig, dass die Vakuumpumpe gleichzeitig als Verdichter wirkt, so dass von ihr Gas unter einem Druck abgegeben wird, der größer ist als der Umgebungsdruck.

- 10 In dem in Figur 7 gezeigten Fall handelt es sich bei der Vakuumpumpe um einen Verdichter, der Gas 131, das in der Trockenvorrichtung 126 vorliegt, ansaugt und verdichtet. Alternativ oder zusätzlich kann die Vakuumanlage 129 eine Strahlpumpe aufweisen, bei der ein Strahlmedium in Form einer Flüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit durch mindestens eine Venturi-Düse geleitet wird. Das Strahlmedium ist vorzugsweise alkalisch und hat einen pH-Wert von zumindest pH 13 und ist beispielsweise eine 10%ige Kaliumhydroxidlösung.

- Die Vakuumanlage 129 umfasst eine Gasreinigungsvorrichtung 132, die zwischen der Trockenvorrichtung 126 und der Vakuumpumpe 130 angeordnet ist und die im vorliegenden Fall einen Kondensator 134 und/oder einen Aktivkohlefilter 136 umfasst. Der Kondensator wird bei einer Temperatur von beispielsweise -10 °C betrieben, so dass Kohlensäuredimethylester und Kohlensäureethylmethylester kondensieren und in einen Kondensatbehälter 138 abgegeben werden können. Zudem wird etwaig vorhandenes Wasser ausgefroren. Ein Steuerventil 140 ist ausgebildet zum Öffnen, wenn der Druck p_{26} zu groß wird und zum Zufahren, wenn der Druck p_{126} zu klein wird, das heißt, dass ein vorgegebener Schwellenwert unterschritten wird.

- Vorzugsweise wird das Trocknungsgut in der Trockenvorrichtung 126 bewegt. Das kann beispielsweise durch Rühren mit einem Rührwerkzeug 141, wie einem Ankerührer oder einem Stabrührer mit beispielsweise senkrecht zur Rührwelle angebrachten Stäben passieren. Alternativ durch einen bewegten Trocknungsbehälter.

Durch das Trocknen des Schredderguts 124 entsteht inaktiviertes Zerkleinerungsgut 10, das dem Mischer 42 zugeführt wird.

Alternativ wird das inaktivierte Zerkleinerungsgut 10 unter Vakuum und/oder unter Schutzgas in einen Transportbehälter 146 abgefüllt. Der Transportbehälter 146 ist vorzugsweise gasdicht. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass der Transportbehälter 146 vor dem Abtransport mit Inertgas aufgefüllt wird, so dass er unter Normaldruck steht. Alternativ ist es auch möglich, dass der Transportbehälter unter Vakuum verschlossen und transportiert wird. Es ist möglich, dass alternativ zum Transportbehälter eine vakuumverschweißte Folie, beispielsweise eine Aluminiumverbundfolie, gewählt wird.

Über eine Spülleitung 148 wird der Zerkleinerungseinheit 118 Schutzgas 120 von der Vakuumpumpe 130 zugeführt. Arbeitet die Vakuumpumpe 130 wie im vorliegenden Fall, der eine bevorzugte Ausführungsform darstellt, zudem als Kompressor, kann das Schutzgas 120 auf eine Druckgasflasche 150 gezogen werden. Alternativ oder zusätzlich kann das Schutzgas 120, gegebenenfalls nach zusätzlicher Reinigung, in die Umgebung abgegeben werden.

Figur 8a zeigt mehrere Varianten eines weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens. Figur 8a zeigt, dass aus der Rein-Flüssigkeit 28 durch Extrahieren von Kobalt, Nickel und Silizium eine manganhaltige Ziel-Flüssigkeit 32 erhalten wird.

Gemäß einer ersten Alternative wird aus der manganhaltigen Zielflüssigkeit 32 durch Kristallisation Mangansulfat oder Manganchlorid erhalten.

Gemäß einer zweiten Alternative wird durch Ausfällen mit einem Carbonat, beispielsweise Natriumcarbonat, Mangancarbonat erhalten.

Als dritte Alternative wird Manganhydroxid durch Zugabe beispielsweise von Natriumhydroxyd ausgefällt. Aus der manganhaltigen Zielflüssigkeit 32 entsteht eine manganfreie Zielflüssigkeit 76, aus der Kobalt entfernt wird, beispielsweise mittels

Cyanex 272. Es entsteht so eine kobalthaltige Flüssigkeit 78, aus der Kobalt als Kobaltsulfat oder Kobaltchlorid auskristallisiert wird. Neben der kobalthaltigen Flüssigkeit 78 entsteht kobaltfreie Flüssigkeit 80, die Nickel und Lithium enthält.

- 5 Figur 8b zeigt die weitere Verarbeitung der kobaltfreien Flüssigkeit 80. Zunächst wird Nickel entweder gemäß einer ersten Alternative per Solvent-Extraktion extrahiert und aus der erhaltenen nickelhaltigen Flüssigkeit 82 wird das Nickel als Nickelsulfat oder Nickelchlorid auskristallisiert. Alternativ wird Nickel ausgefällt, beispielsweise durch Zugabe von Natriumcarbonat. Aus der so erhaltenen Ziel Flüssigkeit 34 wird Lithium
10 gemäß einer ersten Alternativ als Lithiumcarbonat ausgefällt, gemäß einer zweiten Alternative als Lithiumphosphat ausgefällt oder gemäß einer dritten Alternativ, beispielsweise mittels Cyanex 936 extrahiert und dann als Lithiumcarbonat ausgefällt.

- 15 Figur 9 zeigt eine erfindungsgemäße Wiedergewinnungsanlage gemäß einer weiteren Ausführungsform.

- Figur 10 zeigt schematisch eine Ausführungsform der Graphit-Reinigungsanlage 49, die einen Wäscher 86 aufweist. Der Wäscher 86 besitzt einen Behälter 88, in dem der Graphit 20 mit einem Lösungsmittel 90 vermischt wird. Eine Temperatur des Lösungsmittels 90, im vorliegenden Fall Wasser mit 10 Gewichtsprozent N-Methyl-Pyrrolidon, wird auf $T_{90} = 60^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Mischung aus Lösungsmittel 90 und wird
20 mittels eines Mischers gemischt. Mittels eines Abscheiders 92 wird Lösungsmittel aus dem Behälter 88 abgezogen, die Temperatur erniedrigt, sodass die Löslichkeit von Binderresten im Lösungsmittel verringert wird, und die ausgefallenen Binderreste
25 abgeschieden, beispielsweise abfiltriert. Danach wird das Lösungsmittel 90 in den Behälter 88 zurückgeführt.

Bezugszeichenliste

10	Zerkleinerungsgut	50	Kupferextraktor
11	Behälter	51	Laugungsreaktor
12	Schwefelsäure	52	Behälter
14	Abgas	53	Ofen
15	Fluor-Detektor	54	Fällgut-Abscheider
16	Aufschlussmaterial	55	Klassierer
18	Wasser	56	Fe/Al/Ti-Fällgut-Abscheider
20	Graphit	57	Gaszuführung
22	Graphit-Abscheidevorrichtung	58	Oxidationsmittel
24	Roh-Flüssigkeit	60	Behälter
26	entkupferte Roh-Flüssigkeit	62	Partikelabscheider
27	Aktivkohlefilter	63	Übergangsmetall-Extraktionsvorrichtung
28	Rein-Flüssigkeit	64	Solvent-Extraktionsvorrichtung
29	Ionenaustauscher	66	Co/Ni-Solventextraktionsvorrichtung
30	Lösung	68	Reaktionsbehälter
32	manganhaltige Ziel-Flüssigkeit	70	Mn-Solventextraktionsvorrichtung
34	Ziel-Flüssigkeit	72	Fällungsreaktor
36	Wiedergewinnungsanlage	74	Konzentrator
37	Förderer	76	manganfreie Ziel-Flüssigkeit
38	Elektrodenmaterial	78	kobalthaltige Flüssigkeit
39	Mischung	80	kobaltfreie Flüssigkeit
40	Reaktor	82	nickelhaltige Flüssigkeit
41	Mischtemperatur-Erfassungsgerät	84	Lithium-Solventextraktionsanlage
42	Mischer	86	Wäscher
43	Schwefelsäure-Zuführvorrichtung	88	Behälter
44	Abführvorrichtung	90	Lösungsmittel
45	Schwefelsäurebehälter	92	Abscheider
46	Laugungsvorrichtung	110	Lithium-Batterie
47	steuerbares Ventil	114	Demontagestation
48	Graphit-Rückgewinnungsvorrichtung	116	Zellen
49	Graphit-Reinigungsanlage		

- 118 Zerkleinerungseinheit
- 119 Flüssigstickstoffquelle

- 120 Schutzgas
- 124 Schreddergut
- 126 Trockenvorrichtung
- 128 Schleuse
- 129 Vakuumanlage

- 130 Vakuumpumpe
- 131 Gas
- 132 Gasreinigungsvorrichtung
- 134 Kondensator
- 136 Aktivkohlefilter
- 138 Kondensatbehälter

- 140 Steuerventil
- 141 Rührwerkzeug
- 146 Transportbehälter
- 148 Spülleitung

- 150 Druckgasflasche

- c_F Fluor-Konzentration
- M Materialflussrichtung
- q_m Zudosier-Massenstrom
- T_A Aufschluss-Temperatur
- T_Z Zersetzungs-Temperatur