

Verfahren zum Recyceln von Batteriematerialien mittels hydrometallurgischer Behandlung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Recyclingverfahren für Batteriematerialien, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien, sowie die weitere Verwendung der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergewonnenen Wertstoffe.

Die Elektromobilität gilt als zentraler Baustein eines nachhaltigen und klimaschonenden Verkehrssystems auf Basis erneuerbarer Energien und zählt zu dem weltweiten Megatrend „Advanced Mobility“, der nicht nur in Gesellschaft und Politik intensiv diskutiert wird, sondern auch inzwischen in der Industrie angekommen ist. Dabei umfasst die Elektromobilität alle Arten von Elektrofahrzeugen: Elektrofahrräder, Motorräder, Gabelstapler, Fähren und Sportboote, Hybrid-PKW, Plug-in-PKW und vollelektrische PKW bis hin zu Elektrobussen und Hybrid- oder vollelektrischen Lastwagen. Als Energiespeicher haben sich in diesem Rahmen bis auf Weiteres Batterien, insbesondere die sogenannten Lithium-Ionen/Polymer-Akkumulatoren (im Folgenden abgekürzt mit LIB) etabliert.

Mit der steigenden Nachfrage nach Elektrofahrzeugen steigt nicht nur der Bedarf nach entsprechenden Antriebs- und Energiespeichersystemen. Es stellt sich auch die Frage, wie diese Systeme in eine saubere und kreislaforientierte Wirtschaft integriert werden können, was unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit sicherlich zukünftig weiter an Bedeutung gewinnt. Somit ist die strategische Relevanz des Recyclings dieser Systeme ein essentieller Baustein in der gesamten Wertschöpfungskette des globalen Megatrends Mobilität und damit unverzichtbarer Bestandteil der internationalen Anstrengungen zur Erreichung der Klimaziele. Deshalb ist es absolut notwendig, Schlüsselmaterialien der Elektromobilität durch umweltfreundliche, energie- und kosteneffiziente sowie sozial verträgliche Recyclingprozesse möglichst zeitnah zur Verfügung stellen zu können. Die Emanzipation von der klassischen Primär-Rohstoffgewinnung batterie-relevanter Materialien hin zum nachhaltigen und trotzdem wirtschaftlichen Umgang mit selbigen durch die Entwicklung und großtechnische Umsetzung innovativer Recyclingprozesse wird global mehr und mehr in den Vordergrund treten.

Typische Elemente, die in LIB in metallischer Form oder auch in Form ihrer Verbindungen verwendet werden, sind neben Eisen (Fe), Aluminium (Al), Kupfer

(Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni) und Kobalt (Co) auch Lithium (Li) sowie Graphit in diversen Modifikationen, die vor allem Teile des Gehäuses, der elektrischen Zuleitungen aber auch insbesondere der Elektrodenmaterialien ausmachen und je nach Batterietyp, Batteriebauart und Batterieausführungsform in unterschiedlichsten Verhältnissen neben den mengenmäßig untergeordneten Elektrolyt- und Separator-Materialien auftreten können. Die Gewinnung einiger dieser Rohstoffe erfolgt oft unter prekären Bedingungen, die mit weitreichenden sozialen und ökologischen Auswirkungen verbunden sind. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang beispielsweise die Existenz von Kinderarbeit z. B. beim händischen Abbau von Kobalt oder der aus Umweltgesichtspunkten äußerst bedenkliche Einfluss der Lithiumgewinnung auf den Wasserhaushalt in Wüstengebieten und Hochebenen. In Anbetracht der massiven sozialen und ökologischen Auswirkungen, die mit der stetig steigenden Nachfrage nach diesen strategischen Rohstoffen in Verbindung gebracht werden, nimmt – wie oben ausgeführt – das Recycling von LIBs und verwandten Systemen eine Schlüsselrolle für den nachhaltigen Übergang zu alternativen Energiespeichersystemen ein. Aufgrund der Komplexität der Materialzusammensetzungen und der Verwendung von als cancerogen eingestufteten Stoffen und Mischungen und ihres elektrischen und chemischen Energieinhalts ist das Recyceln von LIBs nicht nur eine rein technologische Herausforderung, sondern auch mit einer Reihe von Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltrisiken verbunden, die es zu beherrschen gilt.

Erste Versuche, einen geschlossenen Kreislauf für LIBs zu etablieren, mündeten in verschiedenen Recyclingprozessen, die weltweit bisher nur in einigen wenigen industriellen Anlagen umgesetzt werden. All diese Verfahren zeichnen sich durch lange und aufwendige Prozessketten aus und beruhen auf einer Kombination von mechanischen und/oder thermischen und/oder pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Prozessschritten. Eine Übersicht über die gängigen Prozesse bieten L. Brückner *et al* in ihrem Übersichtsartikel: *"Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries – A Critical Review of Metallurgical Process Routes"*, erschienen in *Metals* **2020**, 10, 1107.

Im Rahmen der folgenden Ausführungen sowie der vorliegenden Erfindung wird auf eine Unterscheidung zwischen den Systemen Lithiumbatterien, wiederaufladbare Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-Akkumulatoren

verzichtet. Alle Systeme werden hier als synonym zueinander betrachtet und unter der Bezeichnung „LIB“ zusammengefasst, sofern nicht ausdrücklich anders ausgeführt.

Derzeit haben sich zwei Varianten zum Recyceln von LIBs etabliert, wobei die erste auf einer Kombination von pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Behandlungen beruht, während die zweite auf eine mechanische Behandlung, gegebenenfalls mit einer vor- oder nachgeschalteten thermischen Stufe, vor der eigentlichen hydrometallurgischen Weiterverarbeitung setzt.

Bei einer pyrometallischen Behandlung verbrauchter LIBs oder von Rückständen aus der Batteriefertigung, wie sie beispielsweise in der ersten beschriebenen Variante vorgenommen wird, entstehen in der Regel Co-, Cu- und Ni-haltige geschmolzene Legierungen (metallische Phase), eine Al-, Mn- und Li-haltige flüssige Schlacke und Flugasche. Die metallischen Phasen und die Schlacke können dann hydrometallurgisch weiter behandelt werden, um mittels bekannter Verfahren über mehrstufige Prozesse die einzelnen Metalle zu gewinnen.

Im Rahmen der zweiten beschriebenen Variante werden die LIBs zunächst mechanisch behandelt, wobei typischerweise magnetische und nicht-magnetische Metallkonzentrate wie Al- und Cu-Konzentrate sowie eine Fraktion entstehen, die die aktiven Elektrodenmaterialien enthält, die sogenannte Schwarzmasse. Der mechanischen Behandlung kann optional eine thermische Behandlung vorgeschaltet werden, um den Energiegehalt kontrolliert zu reduzieren und organische Bestandteile sowie Halogenide gezielt zu entfernen. Insbesondere bei größeren Traktionsbatterien kann aus Sicherheitsgründen auch eine vorgeschaltete elektrische Restentladung der LIBs vorteilhaft sein. Die aus diesen Prozessen resultierende Schwarzmasse kann dann entweder einer pyrometallurgischen Behandlung, entsprechend der ersten beschriebenen Variante, zugeführt oder, was bevorzugt ist, direkt einer hydrometallurgischen Behandlung unterzogen werden. Je nach Zusammensetzung der Schwarzmasse und dem jeweils praktizierten vorgeschalteten Behandlungsprozedere kann auch jetzt eine thermische Behandlung vorteilhaft sein, um an dieser Stelle vorhandene organische Komponenten sowie Halogenide zu entfernen und den Metallanteil zu erhöhen. Im Rahmen der hydrometallurgischen Behandlung können Co, Li, Mn, Ni und, falls vorhanden, Graphit zurückgewonnen werden.

Im Folgenden wird beispielhaft die Aufarbeitung von verbrauchten LIBs anhand der zweiten Variante, wie sie im Stand der Technik bekannt ist, dargestellt:

Die mechanische Behandlung der ausgedienten LIBs beginnt meist mit einer Zerkleinerung, um die Bestandteile der LIBs freizusetzen. Bei großen Batterien aus Elektroantrieben ist vorteilhaft noch eine elektrische Tiefentladung vorgeschaltet. Danach können die Bestandteile nach ihren physikalischen Eigenschaften sortiert werden, wie beispielsweise nach Partikelgröße, Form, Dichte und elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Üblicherweise werden durch die Zerkleinerung Konzentrate für weitere metallurgische Prozesse gewonnen.

Die Pyrometallurgie umfasst Hochtemperaturprozesse wie Rösten oder Schmelzen zur Abtrennung, Gewinnung und Verfeinerung von Metallen. Unter dem Begriff des Röstens werden gemeinhin Prozesse wie Gas-Feststoff-Reaktionen verstanden, mit denen Erze oder Sekundärrohstoffe in andere, besser zu verarbeitende chemische Stoffe oder Gemische umgewandelt werden können, wobei einige der unerwünschten Bestandteile oftmals in gasförmiger Form abgeführt werden können. Beim Schmelzen wird das Metall mit Hilfe von Hitze und chemischen Reduktionsmitteln aus dem Erz oder dem Sekundärrohstoff extrahiert, wobei das Erz oder der Sekundärrohstoff zersetzt und andere Elemente in Form von Gas ausgetrieben oder in Schlacken aufgefangen oder angereichert werden, um Legierungen oder im besten Fall das reine Metall zu erhalten.

Die Hydrometallurgie bezeichnet die Gesamtheit der Verfahren in der Metallgewinnung und -raffination, die im Gegensatz zur Pyrometallurgie bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in Lösung stattfinden. Hydrometallurgische Verfahren umfassen in der Regel verschiedene Schritte. In einem ersten Schritt wird das Metall zunächst durch Laugung in Lösung gebracht, meist mit Hilfe von Säuren, Basen oder Salzen. In einem anschließenden Schritt erfolgt eine Reinigung, beispielsweise durch Flüssig/Festreaktionen wie Ionenaustauschreaktionen und Fällung oder Flüssig/Flüssigreaktionen wie beispielsweise Solvent-Extraktion. In einem abschließenden Schritt wird das zunächst in Lösung befindliche Wertstoffelement ausgefällt, entweder gleich direkt als Metall oder als chemische Verbindung, oftmals in Salzform, beispielsweise durch Kristallisation, ionische Fällung, Reduktion mit Gasen, elektrochemischer Reduktion oder elektrolytischer Reduktion.

LIBs sind, wie auch andere Batterietypen, in der Regel aus einer Kathode, einer Anode, einem Elektrolyten und einem Separator aufgebaut, wobei die Bestandteile je nach Batterietyp und Hersteller variieren können und daher einen großen Einfluss auf mögliche Recyclingprozesse haben.

Handelsübliche leistungsstarke Kathodenmaterialien in LIBs sind typischerweise LiCo-Oxide (LCO), Li(Co/Ni)-Oxide (LCNO), Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO), Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO) oder Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO) in Form von LiMO_2 -Schichtstrukturen (mit $M = \text{Ni, Co und/oder Mn}$), die gegebenenfalls zur Stabilisierung mit Al dotiert sein können, oder auch Li(Ni/Mn)-Oxide in Form von LiM_2O_4 -Spinellstrukturen, wobei hier nur die für eine Wiedergewinnung unter versorgungstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten wesentlichen Hauptkomponenten genannt sind. Es existiert darüber hinaus eine Vielfalt von anderen Dotierungselementen, die sich abhängig von Batterie- bzw. Kathodenmaterialherstellern und den jeweiligen Verwendungszwecken der wiederaufladbaren Batterien über diverse andere Nebengruppenmetalle, inklusive der Seltenerdelemente, aber auch Hauptgruppenelemente des Periodensystems erstreckt.

Weiterhin können Li-Metall-Phosphate der Struktur LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$), ebenfalls in vielfältig dotierter Form, verwendet werden, die aber aufgrund ihres üblicherweise hohen Gehaltes an weniger wertvollem Eisen und Phosphor der Hauptkomponente LiFePO_4 in den angestrebten Recyclingprozessen eine untergeordnete Rolle spielen.

Die gängigsten literaturbekannten Kathodenmaterialien sind als Schichtstrukturen LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$), NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) sowie als Spinell LiMn_2O_4 und LFP (LiFePO_4), das in Olivin-Struktur vorliegt, wobei die Stellen der SiO_4 -Tetraeder im Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) mit PO_4 -Tetraedern besetzt sind.

Zu recycelnde, sogenannte end-of-life LIBs oder auch Abfälle aus der LIB-Fertigung (off-spec) sind durch ihren hohen Gehalt an Aluminium, das hauptsächlich aus dem Gehäuse stammt, und signifikanten Mengen an Lithium und organischen Verbindungen nur bedingt als Ausgangsmaterial für klassische Schmelzprozesse, wie sie für die Gewinnung von Co, Ni oder Cu eingesetzt werden, geeignet, da insbesondere von Lithium bekannt ist, dass es die Öfen angreift. Dazu kommt als weiteres Problem, dass sich die etablierten Prozesse auf die

Rückgewinnung von Co, Cu und Ni konzentrieren und dass Lithium zusammen mit Aluminium und Mangan nur in geringen Konzentrationen in Form von Schlacken anfällt, aus denen es nur schwer wieder herausgelöst werden kann.

Um diesen Problemen zu begegnen, wurden eine Reihe von Prozessen entwickelt, die sich speziell auf die Aufbereitung von LIBs konzentrieren. Diese Verfahren erlauben eine Anreicherung von Lithium in der Schlacke und verwenden spezielle Öfen, die auf hoch-korrosive Materialien ausgelegt sind.

In diesem Zusammenhang beschreibt US 7,169,206 ein Verfahren zur Rückgewinnung von Co oder Ni, bei dem eine metallurgische Ladung aus Eisen, Schlackebildnern und eine Nutzlast, die entweder Nickel oder Kobalt oder beides enthält, in einen Schaftofen eingebracht und geschmolzen wird, wobei eine Co/Ni-Legierung, eine eisenhaltige Schlacke und eine Gasphase entstehen. Die Nutzlast umfasst wenigstens 30 Gew.-% an Batterien oder deren Schrott, und das Redoxpotential des Schaftofens wird so gewählt, dass die Schlacke wenigstens 20 Gew.-% Eisen und maximal 20 Gew.-% des Nickels und/oder Kobalts der Nutzlast enthält. Obwohl LIBs als geeignete Ausgangsstoffe genannt werden, wird nicht weiter ausgeführt, ob und in welcher Menge Lithium zurückgewonnen werden konnte.

EP 2 480 697 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Rückgewinnung von Co aus Li-Ionen-Batterien, die auch Al und C enthalten, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines Badofens, der mit Mitteln zur Einspritzung von O₂ ausgestattet ist; Bereitstellen einer metallurgischen Ladung, die Li-Ionen-Batterien umfasst, und mindestens 15 Gew.-% eines Schlackebildners; Zuführen der metallurgischen Ladung zu dem Ofen unter Injektion von O₂, wobei zumindest ein Teil des Co in einer metallischen Phase reduziert und gesammelt wird; Trennen der Schlacke von der metallischen Phase, wobei das Verfahren unter autogenen Bedingungen durchgeführt wird, indem der Anteil an Li-Ionen-Batterien, ausgedrückt in Gew.-% der metallurgischen Beladung, gleich oder größer als 153%-3,5 (Al% + 0,6 C%) bereitgestellt wird, wobei Al% und C% die Gew.-% von Al und C in den Batterien sind. Zwar lässt sich den Beispielen entnehmen, dass die erhaltene Schlacke auch Li enthielt, eine weitere Behandlung der Schlacke zur Isolation des Lithiums wird jedoch nicht beschrieben.

WO 2011/141297 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-haltigem Beton, bei dem lithiumhaltiger Metallschrott unter Erhalt einer metallischen Phase

und einer lithiumhaltigen Schlacke geschmolzen wird, die Schlacke von der metallischen Phase getrennt wird, die Schlacke durch Abkühlen verfestigt wird und die Schlacke dann zu einem Pulver mit einer Partikelgröße D90 von weniger als 1 mm verarbeitet wird. Die pulverisierte Schlacke wird dann zu Beton oder Mörtel zugegeben, um unerwünschten ASR (Alkali-Silica-Reaktionen) vorzubeugen, wodurch das Lithium allerdings dem Wertstoffkreislauf endgültig entzogen wird.

Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, dass der Lithiumgehalt der gewonnenen Schlacken vergleichbar mit dem von Spodumen-Konzentraten ist, die neben lithiumhaltiger Sole die größte kommerzielle Lithiumquelle im Bereich lithiumhaltiger Primär-Rohstoffe bilden. Im Rahmen verschiedener Forschungsarbeiten wurden Verfahren zur Extraktion von Lithium aus Schlacken unterschiedlicher Zusammensetzungen entwickelt. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Schlacke zu einem Pulver im Mikrometermaßstab gemahlen und danach mit H_2SO_4 oder HCl bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelaugt, wobei sich eine Säurekonzentration von etwa 10 g/L als vorteilhaft herausgestellt hat. Um Aluminium abzutrennen, wurde der pH-Wert der Laugungslösung anschließend auf pH 5 eingestellt und Aluminiumhydroxid ausgefällt. Nach Filtration und Aufkonzentration des Lithiumgehalts in der Laugungslösung wurde das Lithium dann bei pH 9 bis 10 mit Hilfe von Na_2CO_3 als Lithiumcarbonat ausgefällt. Unter optimierten Bedingungen ließ sich so eine Ausbeute an Lithium von 60 bis 70% erzielen. Das Verfahren weist allerdings den Nachteil auf, dass durch den geringen Lithiumgehalt in den Schlacken ein hoher Anteil an Abfall anfällt und das erhaltene Li_2CO_3 einen hohen Grad an Verunreinigungen aufweist.

Ein alternatives Recyclingverfahren von LIBs beruht auf einer Kombination aus mechanischer Behandlung und pyrometallurgischer und/oder hydrometallurgischer Behandlung, bei dem eine bestimmte Fraktion, die sogenannte Schwarzmasse, im Vordergrund steht. In einer optionalen Vorbehandlung werden die LIBs einer thermischen Behandlung, beispielsweise einer Pyrolyse unterzogen, um den Energiegehalt in einer kontrollierten Weise zu reduzieren und organische Bestandteile zu entfernen. Nachdem das erhaltene Material zerkleinert wurde, kann es mittels Sieben, Sortierung oder magnetisch getrennt werden, wobei als typische Fraktionen Al/Cu-Folien, nicht-magnetische Metalle wie Aluminium oder Kupfer in Stück oder Pulverform, magnetische Metalle und eine als Schwarzmasse bezeichnete Fraktion, welche im Wesentlichen aus den Aktivmaterialien der Batterien, also dem Kathodenmaterial mit den

Hauptbestandteilen Ni, Co, Mn, Al und Li sowie gegebenenfalls Graphit aus dem Anodenmaterial, isoliert werden können. Mit Ausnahme der Schwarzmasse können alle erhaltenen Fraktionen konventionellen Aufbereitungsprozessen zugeführt werden.

Die Schwarzmasse eignet sich aufgrund ihres bereits reduzierten Gehalts an Aluminium besser für die herkömmlichen pyrometallurgischen Prozesse als LIBs. Aufgrund der korrosiven Eigenschaften von Lithium sowie der aufwendigen Aufarbeitung der lithiumhaltigen Schlacke und den hohen Verlusten an Lithium während der Aufarbeitung bleibt das Problem einer effizienten Rückgewinnung von Lithium auf diesem Weg allerdings weiterhin ungelöst.

WO 2017/121663 betrifft eine lithiumhaltige Schlacke, die 3 bis 20 Gew.-% Li_2O , 1 bis 7 Gew.-% MnO , 38 bis 65 Gew.-% Al_2O_3 , weniger als 55 Gew.-% CaO und weniger als 45 Gew.-% SiO_2 aufweist. Die lithiumhaltige Schlacke kann durch Aufschmelzen von Batteriematerialien gewonnen werden, bei der sie zusammen mit einer metallischen Phase anfällt. Dazu werden verbrauchte Lithium-Ionen-Batterien zusammen mit Kalkstein (CaCO_3) und Sand (SiO_2) in Gegenwart von Sauerstoff in einen Ofen eingeführt. Durch den hohen Gehalt an metallischem Aluminium und Kohlenstoff in den Batterien wird eine Temperatur von 1400 bis 1700 °C erreicht. Die entstehende Legierungsschmelze und die Schlacke werden getrennt und das Lithium aus der Schlacke isoliert. Obwohl sich mehr als 50% des Lithiums in der Schlacke anreichern sollen, konnte nicht verhindert werden, dass ein Teil des Lithiums zusammen mit den Abgasen ausgetragen wurde. Nach den gemäß den Beispielen eingesetzten Mengen an Batteriematerial würde der Fachmann in der Schlacke einen Gehalt von 12,42% Li_2O erwarten, tatsächlich gibt Tabelle 1 aber nur einen Gehalt an wiedergewonnenem Lithium von 8,4% an, so dass ein Verlust von 32,4% des eingesetzten Lithiums zu verbuchen ist.

Auf Seiten der Hydrometallurgie ruht der Fokus derzeit auf zwei Alternativen. In der ersten Alternative wird versucht, Zwischenprodukte mittels Auslaugung und Ausfällung zu gewinnen, in denen Ni/Co und Mangan und Lithium dann getrennt voneinander in vorhandenen Raffinerien aufgereinigt werden können. Die zweite Alternative sieht die direkte Herstellung von mehr komplexen Produkten vor. Beide Verfahren sehen eine schrittweise Trennung der Elemente vor, bei der zuerst Mangan, Kobalt und Nickel jeweils nacheinander abgetrennt werden und in einem

letzten Schritt Lithium in Form von Li_2CO_3 isoliert wird. Die Figuren 1 und 2 zeigen eine Übersicht über die beiden Verfahren.

WO 2018/184876 beschreibt Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium aus einer lithium- und aluminiumhaltigen metallurgischen Zusammensetzung, umfassend die Schritte: Auslaugen der metallurgischen Zusammensetzung durch Inkontaktbringen mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung bei einem pH-Wert von 3 oder weniger, wodurch ein Rückstand, der unlösliche Verbindungen umfasst, und ein erstes Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, erhalten wird; optionales Neutralisieren des ersten Sickerwassers, das Lithium und Aluminium umfasst, auf einen pH-Wert von 2 bis 4, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen ersten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines zweiten Sickerwassers, das Lithium umfasst; Zugabe einer Phosphationenquelle zu dem ersten Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, oder, mit der Maßgabe, dass die optionale Neutralisierung des ersten Sickerwassers durchgeführt wird, zu dem zweiten Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen zweiten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines dritten Sickerwassers, das Lithium umfasst; optionales Neutralisieren des dritten Sickerwassers, das Lithium und Aluminium umfasst, auf einen pH-Wert von 3 bis 4, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen dritten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines vierten Sickerwassers, das Lithium umfasst; und Abscheiden des Rückstands, der den zweiten Teil des Aluminiums umfasst, von dem dritten Sickerwasser durch Filtration, oder, mit der Maßgabe, dass die optionale Neutralisierung des dritten Sickerwassers durchgeführt wird, Abscheiden des Rückstands, der den dritten Teil des Aluminiums umfasst, von dem vierten Sickerwasser durch Filtration. Das Lithium kann dann mittels bekannter Verfahren wie beispielsweise einer klassischen Carbonatfällung in Form von Li_2CO_3 erhalten werden. Auf diese Weise soll eine bessere Trennung von Aluminium und Lithium erreicht und der Gehalt an zurückgewonnenem Lithium erhöht werden.

WO 2019/149698 betrifft ein Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien, mit den Schritten (a) Aufschließen von Zerkleinerungsgut, das zerkleinerte Bestandteile von Elektroden von Lithiumbatterien enthält, mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Aufschlusstemperatur (AT) von zumindest 100 °C, so dass ein Abgas und ein Aufschlussmaterial entstehen, (b) Abführen des Abgases und

(c) mindestens eine nasschemische Extraktion zumindest eines metallischen Bestandteils des Aufschlussmaterials.

WO 2020/109045 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Übergangsmetallen aus Batterien, bei dem ein Übergangsmetallmaterial mit einem Auslaugungsmittel behandelt wird, um lösliche Salze von Nickel und Cobalt auszulösen, die in einem anschließenden Schritt durch Zugabe von Wasserstoff reduziert werden können. Lösliche Lithiumsalze können in einem vorgeschalteten Waschschrift aus dem Übergangsmetallmaterial abgetrennt werden.

CN 111519031 offenbart Verfahren zur Rückgewinnung von Nickel, Kobalt, Mangan und Lithium aus Lithium-Ionen-Alt-Batterien, bei dem die Alt-Batterien zunächst entladen und zerkleinert werden und das so erhaltene Material anschließend in Wasser suspendiert wird. Nach der Suspendierung wird SO_2 eingeleitet, während gleichzeitig konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben wird, bis ein pH-Wert von 1 bis 2 erreicht ist. Dadurch werden alle Metallverbindungen gelöst. Anschließend werden durch Zugabe basisch reagierender Verbindungen, und infolgedessen einer Anhebung des pH-Wertes, Übergangsmetallverbindungen ausgefällt und eine Lithium(I)-haltige Lösung erhalten. Die Übergangsmetallverbindungen müssen anschließend erneut mit Mineralsäure gelöst werden.

L. Sun und K. Qiu beschreiben in ihrem Aufsatz "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries", erschienen in Waste Management 32 (2012) 1575-1582, ein Verfahren zur Rückgewinnung von Cobalt und Lithium aus verbrauchten Batterien, bei dem aufgearbeiteter Batterieabfall einer Vakuum-Pyrolyse unterzogen und anschließend mit Oxalat und H_2O_2 versetzt, um Cobalt als $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zurückzugewinnen.

W. Gao *et al.* schlagen in "Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process", Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 1662-1669, ein Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium aus Batterien vor, bei dem das Lithium mit Hilfe von Ameisensäure in Gegenwart von H_2O_2 ausgelaugt wird.

Der Beitrag "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review" in Hydrometallurgy 150 (2014) 192-208, gibt einen Überblick über die gängigen Verfahren zur

Gewinnung aus Lithium aus primären Quellen wie Mineralien und sekundären Quellen wie gebrauchten Lithium-Batterien.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren weisen den Nachteil auf, dass der Anteil an zurückgewonnenem Lithium bisher relativ gering ist und das Lithium erst als letztes Element abgetrennt wird, wodurch es zu hohen Verlusten kommt und zum anderen Störungen durch das Lithium in den vorangehenden Verfahrensschritten nicht ausgeschlossen werden können. Eine frühere Extraktion von Lithium aus der Schwarzmasse ist daher von hohem Interesse. Weiterhin handelt es sich meist um mehrstufige Prozesse, um Lithium von den restlichen in der Schwarzmasse enthaltenen Metallen zu trennen.

Darüber hinaus stehen derzeit keine großtechnischen Verfahren zur Verfügung, die eine effiziente Rückgewinnung von Lithium aus LIBs erlauben.

Zwar erreichen konventionelle pyrometallurgische Prozesse hohe Ausbeuten für Co, Cu und Ni in den Legierungsschmelzen. Lithium kann aber nur in speziellen Verfahren zurückgewonnen werden, bei denen eine Aufkonzentration von Lithium in der Schlacke nötig ist. Folglich haben Anlagen zur Wiedergewinnung der Wertmetalle Nickel, Kupfer und insbesondere Kobalt, wie sie momentan verwendet werden, große Nachteile, wenn eine bestimmte Rückgewinnungsrate für Lithium gesetzlich vorgeschrieben wird, wie nach der Reform der Richtlinie 2006/66/EG erwartet, die die rechtlichen Grundlagen zum Recyceln von LIBs regelt.

In hydrometallurgischen Prozessen werden nur geringe Verluste für Co, Cu und Ni beobachtet, für Lithium stehen entsprechende Prozesse jedoch nicht zur Verfügung. In der Literatur werden zwar mögliche Rückgewinnungsraten für Li aus der Schlacke mit ca. 90 % angegeben, die gesamte Li-Rückgewinnung dürfte jedoch geringer ausfallen, da vermutet wird, dass Lithium in der Pyrometallurgie teilweise abgeraucht wird, wie auch in WO 2017/121663 beschrieben.

Vor diesem Hintergrund liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verwertung von LIBs bereitzustellen, welches eine verbesserte Rückgewinnung der Elemente, insbesondere des aktiven Kathodenmaterials und insbesondere des eingesetzten Lithiums, erlaubt. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung von Lithium bereits zu Beginn des Aufarbeitungsprozesses, in so wenig Schritten wie möglich, ermöglichen, so dass

es zum einen einfach extrahiert und nicht durch die gesamte Prozesskette mitgeführt werden muss.

Überraschenderweise hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass die bisherigen Probleme bei der Rückgewinnung von Lithium aus LIBs zum größten Teil dadurch überwunden werden können, dass das Lithium, im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren, mittels einer reduktiven Behandlung einer Li(I)-haltigen Zusammensetzung, ohne Bildung der üblichen Schmelzphasen und ohne den im Stand der Technik beschriebenen Weg zunächst alle Verbindungen in Lösung zu bringen und dass die Metalle wieder auszufällen, bereits als eines der ersten Elemente abgetrennt wird.

Anstatt das Lithium durch den gesamten Aufarbeitungs- und Trennungsprozess mitzuschleppen, sieht das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung des Lithiums von den anderen Metallen Nickel, Cobalt und Mangan bereits am Anfang der Prozesskette vor. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass eine Li(I)-haltige Zusammensetzung, anders als üblich, nicht einer konventionellen pyrometallurgischen Behandlung, die in der Regel Temperaturen weit über 1000 °C erfordert und flüssige Metallphasen und flüssige Schlacke liefert, sondern einer reduktiven Behandlung im festen Zustand ohne Zusatz von Schlackebildnern unterzogen wurde. Insofern zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass eine feste Li(I)-haltige Zusammensetzung, beispielsweise in Pulverform, einer nasschemischen Behandlung in Gegenwart eines Reduktionsmittels unterzogen wird, wobei eine Lithium(I)-haltige Lösung und wieder ein Feststoff, das Reduktionsgut, erhalten werden, ohne dass eine Zugabe von zusätzlichen Fällungsreagenzien nötig ist. Auf diese Weise konnte die Menge an zurückgewonnenem Lithium deutlich gesteigert werden.

Daher ist ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Recyclen von LIB-Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Suspendieren einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium,
- b) Behandeln der Suspension mit einem Reduktionsmittel unter gleichzeitigem Erhalt eines festen Reduktionsguts und einer Lithium(I)-haltigen Lösung und
- c) Abtrennen des festen Reduktionsguts von der Lithium(I)-haltigen Lösung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschend herausgestellt, dass durch die reduzierende Behandlung die in der eingesetzten Zusammensetzung enthaltenen Lithiumverbindungen in dem Suspensionsmedium angereichert werden können, während andere Bestandteile der LIBs wie Nickel, Mangan und Kobalt in dem festen Reduktionsgut verbleiben. Die Lithium(I)-haltige Lösung und das Reduktionsgut können dann getrennt und separat voneinander aufgearbeitet werden. Im Gegensatz zum Stand der Technik gehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Übergangmetalle nicht zusammen mit dem Lithium in Lösung, sondern verbleiben im festen Reduktionsgut. Ein weiterer Fällungsschritt zur Abtrennung der Übergangmetalle wie beispielsweise in CN 111519031 beschrieben entfällt, wodurch auch der Verbrauch von H&B-Stoffen sowie die Generierung von Neutralsalzen erheblich gesenkt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet so die Möglichkeit Lithium auf einfachem Wege bereits zu Beginn des Recyclingprozesses von den anderen Bestandteilen zu separieren, anstatt es, wie im Stand der Technik beschrieben, durch den gesamten Trennungsprozess von Nickel, Kobalt und Mangan mitzuführen.

Unter Zusammensetzung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Lithium(I)-haltige Zusammensetzung verstanden, sofern nicht anders ausgeführt.

Unter Reduktionsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Stoff oder eine Verbindung verstanden, der andere Stoffe durch Elektronenabgabe reduzieren kann und dabei selbst oxidiert wird, seine Oxidationszahl also zunimmt. Dies steht im Gegensatz zum Laugen oder Auslaugen, mit dem die Herauslösung von Substanzen durch ein Lösungsmittel aus einem Feststoff ohne Änderung der Oxidationsstufe verstanden wird.

Unter Element sowie unter der allgemeinen Bezeichnung Lithium, Nickel, Cobalt, Mangan usw. ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die allgemeine Gattungsbezeichnung zu verstehen, die die Elemente in allen ihren im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auftretenden Oxidationszahlen umfasst, sofern nicht anders ausgeführt. So umfasst beispielsweise die Bezeichnung „Nickel“ Nickel in der Oxidationsstufe +III, wie es beispielsweise in $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ vorkommt, Nickel in der Oxidationsstufe +II, wie es beispielsweise in NiO oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vorkommt und Nickel in der Oxidationsstufe 0, wie es in Form von Nickelmetall vorliegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen, anders als bei herkömmlichen Verfahren, keine Schlacken und Legierungsschmelzen. Vielmehr zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass sowohl die als Ausgangsmaterial eingesetzte Zusammensetzung als auch das erhaltene Reduktionsgut in Form von Pulver vorliegen, was ihre Handhabung deutlich vereinfacht. Daher liegt in einer bevorzugten Ausführungsform die Zusammensetzung und/oder das Reduktionsgut, insbesondere das Reduktionsgut, in Form eines Pulvers vor, vorzugsweise mit einer Partikelgröße von kleiner 500 μm , vorzugsweise kleiner 250 μm , besonders bevorzugt kleiner 200 μm , insbesondere kleiner 100 μm , bestimmt gemäß ASTM B822.

Des Weiteren kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhafterweise auf den Einsatz von Schlackebildnern oder Flussmitteln, wie sie in herkömmlichen Verfahren eingesetzt werden, verzichtet werden. Daher zeichnet sich eine bevorzugte Ausführungsform dadurch aus, dass das Verfahren ohne Zusatz von Schlackebildnern und/oder Flussmittel durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das Lithium als erstes abgetrennt wird. Die Elemente Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium werden erst nach der Abtrennung vom Lithium einer weiteren Trennung in gegebenenfalls zunächst Gruppen und schließlich zu reinen Verbindungen der einzelnen Elemente unterzogen. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Abtrennung des Lithiums vor der Trennung von Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium aus der Zusammensetzung erfolgt. Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Lithiums aus einer Suspension, die als feste Bestandteile mindestens eines der Elemente Nickel, Mangan und Kobalt enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde vor allem für das Recyceln von LIBs, und zwar sowohl aus entsprechenden end-of-life-Batterien als auch aus off-spec-Materialien, Nebenprodukten und Abfällen der eigentlichen Batteriefertigung, entwickelt. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs, Produktionsabfällen und Nebenausbeuten, die bei der Herstellung von LIBs anfallen, insbesondere bei der Herstellung der Elektrodenmaterialien, gewonnen wird oder aus diesen besteht.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs gewonnen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

handelt es sich bei der Zusammensetzung um Lithium-Kathodenmaterialien, Produktionsabfällen aus der Herstellung von Lithium-Kathodenmaterialien und Produktionsabfällen aus der Herstellung von Lithium-Batterien/-Akkumulatoren, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Zusammensetzung um Schwarzmasse.

Unter Schwarzmasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Fraktion verstanden, die bei der mechanischen und gegebenenfalls pyrolytischen Aufarbeitung von gebrauchten LIBs, vor allem Lithiumbatterien/-Akkumulatoren, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien, Abfällen aus der LIB-Produktion oder Vorstoffkomponenten selbiger gewonnen wird und im Wesentlichen die Kathodenmaterialien, also in der Regel Verbindungen aus Lithium mit Co, Ni und/oder Mangan und deren Pyrolyseprodukte, sowie Graphit als Anodenmaterialgrundstoff, enthält. Typische Kompositionen der Kathodenmaterialien sind LiCo-Oxide (LCO), Li(Co/Ni)-Oxide (LCNO), Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO), Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO) oder Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO) in Form von LiMO_2 -Schichtstrukturen mit $M = \text{z. B. Ni, Co und/oder Mn}$, gegebenenfalls mit Al dotiert, oder Li(Ni/Mn)-Oxide in Form von LiM_2O_4 -Spinellstrukturen oder Li-Metall-Phosphate LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$). Besonders gängige Kathodenmaterialien sind LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$), NCA (mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) sowie LiMn_2O_4 als Spinell und LFP (LiFePO_4), das in Olivin-Struktur vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung Lithium oder zumindest eine seiner Verbindungen in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% auf, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Vorzugsweise liegt das Lithium in der Zusammensetzung in der Oxidationsstufe +I vor.

Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der die Zusammensetzung neben Lithium mindestens eines der weiteren Elemente aufweist:

- Aluminium, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III;
- Kobalt, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;
- Mangan, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;

- Nickel, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;

wobei die Elemente in Form ihrer Oxide und/oder in Form von Mischoxiden untereinander vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 3 Gew.-% Kobalt, besonders bevorzugt wenigstens 8 Gew.-%, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% Nickel, besonders bevorzugt wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 3 Gew.-% Mangan, besonders bevorzugt wenigstens 8 Gew.-%, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

Insbesondere enthält die erfindungsgemäß eingesetzte Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen oder wird, vorzugsweise mittels Pyrolyse, aus dieser gewonnen, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus LiMO_2 -Schichtstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co, Mn und/oder Al}$, insbesondere LiCo-Oxide (LCO) , $\text{Li(Ni/Co)-Oxide (LNCO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO)}$, $\text{Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO)}$, $\text{Li(Ni/Mn)-Oxide (LNMO)}$, oder LiM_2O_4 -Spinellstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co und/oder Mn}$, gegebenenfalls mit Al-Dotierung, oder reinen oder dotierten LiFe-Phosphaten , oder beliebigen Mischungen hiervon besteht.

Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen oder wird aus dieser gewonnen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LCOs, insbesondere LiCoO_2 , NMCs, insbesondere $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, NCAs mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, sowie LiMn_2O_4 -Spinellen und LFP, insbesondere LiFePO_4 .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung weiterhin Graphit, vorzugsweise in einer Menge von maximal 60 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, im Speziellen 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Graphit, wobei der Anteil an Graphit in der Zusammensetzung vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In der Batterietechnik existiert eine Vielzahl von Dotierungselementen, die sich je nach Verwendungszweck über diverse Elemente der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems erstrecken. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung weiterhin Dotierungselemente aufweist, insbesondere solche aus der Gruppe der Erdalkalimetalle (Magnesium, Calcium, Strontium, Barium), Scandium, Yttrium, der Titangruppe (Titan, Zirkonium, Hafnium), der Vanadiumgruppe (Vanadium, Niob, Tantal), der Gruppe der Lanthanoide oder Kombinationen hiervon.

Um eine bessere Auftrennung der einzelnen Bestandteile der Zusammensetzung zu erreichen, kann diese vor der erfindungsgemäß vorgesehenen Reduktion einer Vorbehandlung unterzogen werden, beispielsweise zur Entfernung von Elektrolytresten oder zur Entfernung des Graphits.

Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung einer Vorbehandlung unterzogen wird. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Elektrolytrückstände, Lösungsmittelreste oder Graphitrückstände entfernen. Vorzugsweise handelt es sich bei der Vorbehandlung um Erhitzen, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen, Sortieren, Sieben, Klassieren, Oxidieren, Sedimentieren, Flotieren, Waschen und Filtrieren oder Kombinationen hiervon.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Vorbehandlung aus Waschen. Auf diese Weise lassen sich insbesondere Elektrolytreste entfernen.

Für das Waschen der Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung wird vorzugsweise Wasser oder eine wässrige Lösung als Waschmedium verwendet. Auf diese Weise lassen sich insbesondere die Elektrolytlösung entfernen. Als besonders effizient hat sich eine basische Waschung erwiesen. Daher wird vorzugsweise eine basische wässrige Lösung verwendet, wobei der pH-Wert des Waschmediums vorzugsweise durch Zugabe von einer basisch-reagierenden anorganischen Verbindung, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und besonders bevorzugt Lithiumhydroxid oder Ammoniak, eingestellt wird.

Das Waschmedium weist vorzugsweise einen pH-Wert größer 5 auf, besonders bevorzugt beträgt der pH-Wert des Waschmediums 5 bis 14. Die Waschung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 120 °C, besonders bevorzugt 10 bis 70 °C durchgeführt.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform schließt sich der Waschung ein Trocknungsschritt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 200 °C, besonders 80 bis 150 °C, an.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die gewaschene Zusammensetzung im Wesentlichen frei, vorzugsweise frei, von fluorhaltigen Verbindungen und/oder Verbindungen des Phosphors. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an fluorhaltigen Verbindungen in der Zusammensetzung weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an Verbindungen des Phosphors in der Zusammensetzung weniger als 0,2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform besteht die Vorbehandlung aus Trocknen.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform besteht die Vorbehandlung aus einer oxidativen Behandlung. Auf diese Weise lässt sich insbesondere in der Zusammensetzung enthaltenes Graphit entfernen. Alternativ oder zusätzlich kann Graphit auch durch Flotation und/oder Sedimentation aus der Zusammensetzung abgetrennt werden. Daher ist eine weitere Ausführungsform bevorzugt, in der als Vorbehandlung eine Flotation und/oder Sedimentation durchgeführt wird.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch mehrere Vorbehandlungen miteinander kombiniert werden.

Die Zusammensetzung liegt vorzugsweise in Pulverform vor. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung gemahlen wird, vorzugsweise auf eine Partikelgröße von weniger als 200 µm, besonders bevorzugt weniger als 100 µm, bestimmt gemäß ASTM B822.

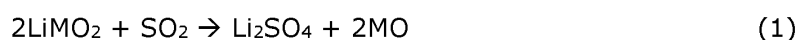
Die Zusammensetzung wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Reduktionsmittel in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium zusammengebracht, wobei als organisches Suspensionsmedium insbesondere

Alkohole bevorzugt sind. Besonders bevorzugt wird Wasser verwendet. Die Temperatur der Suspension wird dabei vorzugsweise auf 20 bis 300 °C, bevorzugt 90 bis 250 °C, besonders bevorzugt 90 bis 250 °C, insbesondere 200 bis 250 °C oder 20 bis 120 °C eingestellt. Die Reduktion kann je nach gewähltem Suspensionsmedium in einem herkömmlichen Rührreaktor oder in einer Druckvorrichtung, insbesondere Autoklaven mit Rührvorrichtung, durchgeführt werden.

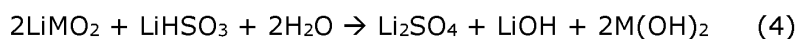
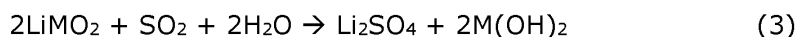
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei milden Bedingungen durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Suspension einen pH-Wert von größer 2, besonders größer 4 auf.

Es wurde überraschend gefunden, dass die in herkömmlichen Verfahren nötige Zugabe von Fällungsmitteln zur Fällung schwerlöslicher Übergangsmetallverbindungen entfallen kann. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der die Reduktion der Übergangsmetalle und das Auslaugen des Lithiums im selben Prozessschritt stattfinden, wobei die Übergangsmetalle in Form ihrer, im Aufschlussmedium oder Suspensionsmedium schwerlöslichen Oxide und/oder Hydroxide ohne Zugabe zusätzlicher stöchiometrischer Mengen Fällungsmittel verbleiben. Im Gegensatz zur Reduktion wird als Auslaugen die Behandlung mit einem Lösungsmittel verstanden, das in der Lage ist, eine Metallverbindung aus einem Feststoff herauszulösen, ohne dass das Lösungsmittel selbst eine Veränderung, insbesondere bezüglich seiner Oxidationsstufe, erfährt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Zusammensetzung mit einem Reduktionsmittel behandelt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass durch Behandlung mit dem Reduktionsmittel eine in dem Suspensionsmedium lösliche Li(I)-Spezies erzeugt wird, während die anderen Metalle wie Kobalt, Nickel und Mangan in Form eines festen Reduktionsguts zurückbleiben. Der zugrundeliegende Vorgang könnte, ohne einschränkend zu wirken am Beispiel mit Schwefel in der Oxidationsstufe +IV als Reduktionsmittel durch nachfolgende chemische Bruttogleichungen mit $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ in der Oxidationsstufe +III beispielhaft für verschiedene Varianten beschrieben werden:



Für den Fall, dass M in die 2-wertigen Hydroxide überführt wird, wird davon ausgegangen, dass die Reaktion beispielhaft anhand folgender Reaktionsgleichungen dargestellt werden kann:



Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet so das im Stand der Technik übliche Vorgehen zunächst alle Elemente in Lösung zu bringen und die Metalle in einem anschließenden Schritt wieder auszufällen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens entfällt somit der zusätzliche Fällungsschritt und auch der Einsatz von zusätzlichen Fällungsreagenzien ist entbehrlich. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens daher die *in situ*-Erzeugung einer löslichen Li(I)-Spezies und eines festen Reduktionsguts umfassend Ni, Co und Mn durch Behandeln der Suspension mit einem Reduktionsmittel.

Als Reduktionsmittel können beispielsweise organische Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Amine oder Ketone, aber auch reduzierend wirkende Gase eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelverbindungen, in denen Schwefel in der Oxidationsstufe +IV vorliegt; Aluminium; Lithium; Eisen; Eisenverbindungen, in denen Eisen in der Oxidationsstufe +II vorliegt; Zink; Hydrazin; Wasserstoff oder Gemischen hiervon.

Die Schwefelverbindungen, bei denen der Schwefel in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SO_2 , Li_2SO_3 , LiHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , K_2SO_3 , KHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und NH_4HSO_3 .

Unter den aufgeführten Schwefelverbindungen hat sich SO_2 als besonders effizient erwiesen, so dass eine Ausführungsform besonders bevorzugt ist, in der das Reduktionsmittel SO_2 ist.

Bei den Metallen, die als Reduktionsmittel eingesetzt werden können, handelt es sich vorzugsweise um wiedergewonnene und aufgearbeitete Metalle. Auf diese Weise kann ein weiterer Beitrag zur Nachhaltigkeit und zur Wiederverwendung von Rohstoffen geleistet werden.

So ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der das Reduktionsmittel Aluminium, vorzugsweise aus geschredderten Batteriegehäusen ist.

Alternativ ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der das Reduktionsmittel Zink, vorzugsweise aus Abfällen von verzinkten Behältern aus der Lebensmittelindustrie ist.

Neben Schwefelverbindungen und Metallen können auch andere Verbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt werden. So ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen, Ketonen und Aldehyden. Insbesondere der Einsatz von Alkoholen bietet den Vorteil, dass diese sowohl als Reduktionsmittel als auch als Suspensionsmedium eingesetzt werden können, so dass hier ein weiterer Beitrag zu einem nachhaltigen und ressourcenschonenden Verfahren geleistet wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschend gefunden, dass durch die Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel ein Reduktionsgut erhalten wurde, in dem Nickel und Kobalt in metallischer Form vorliegen, wodurch insbesondere die Abtrennung von Mangan deutlich erleichtert wird. Daher ist eine Ausführungsform besonders bevorzugt, in der Hydrazin als Reduktionsmittel eingesetzt wird.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform wird Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt, wobei in diesem Fall die Reduktion vorzugsweise bei erhöhtem Druck in einem Autoklaven durchgeführt wird.

Die Reduktion kann auch in einer Wälzkathodenzelle durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reduktionsmittel Bestandteil der Zusammensetzung und/oder kann *in situ* erzeugt werden. Dies ist insbesondere in den Fällen bevorzugt, in denen die Zusammensetzung Graphit enthält, das selbst oder in Form seiner Reaktionsprodukte als Reduktionsmittel dienen kann. Entsprechend ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der Graphit als Reduktionsmittel eingesetzt wird.

Durch die erfindungsgemäße Reduktion der Zusammensetzung reichert sich das enthaltene Lithium in dem Suspensionsmedium an, vorzugsweise in Wasser, während die anderen Elemente wie Kobalt, Nickel und Mangan im festen Reduktionsgut verbleiben.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das feste Reduktionsgut daher eine oder mehrere der Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickelmetall, Kobaltmetall, Ni(II)-Verbindungen, Co(II)-Verbindungen und/oder Mn(II)-Verbindungen, wobei zusätzlich Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid enthalten sein können.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ein festes Reduktionsgut und eine Lithium(I)-haltige Lösung erhalten, die im weiteren Verlauf getrennt voneinander weiterverarbeitet werden können. Daher umfasst das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin einen Trennungsschritt, bei dem eine flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Rückstand erhalten werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Trennungsschritt um eine Filtration, Zentrifugierung oder ein auf Sedimentation beruhendes Verfahren, bei dem eine flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Rückstand erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet so den Vorteil, dass die Lithiumverbindungen getrennt von dem verbleibenden Rückstand weiterverarbeitet werden kann, so dass relativ hohe Konzentrationen der lithiumhaltigen Verbindung erreicht werden können, wodurch einerseits zunächst die Rückgewinnung des Lithiums sehr wirtschaftlich betrieben werden kann und andererseits das Lithium nicht durch die gesamten folgenden Verfahrensschritte zur Reinigung und Auftrennung des Rückstands mitgeschleppt wird.

Im Folgenden wird auf die getrennte Aufarbeitung der flüssigen Phase und des Rückstands näher eingegangen.

i) Flüssige Phase

Das Lithium liegt in der flüssigen Phase vorzugsweise in Form einer wasserlöslichen Verbindung vor, insbesondere in einer Form, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat und Lithiumsulfat.

Je nach eingesetzter Zusammensetzung und Verfahrensführung kann die flüssige Phase neben den Lithiumverbindungen auch in der flüssigen Phase lösliche Aluminiumverbindungen enthalten. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die flüssige Phase weiterhin Aluminiumverbindungen enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die flüssige Phase einer weiteren Behandlung zur Isolation des Lithiums unterzogen. Dabei wird das Lithium vorzugsweise aus der flüssigen Phase durch Ausfällung extrahiert, vorzugsweise mittels Karbonatisierung. Die Karbonatisierung erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit Na_2CO_3 oder CO_2 .

In der flüssigen Phase gegebenenfalls anwesende Aluminiumverbindungen werden vorzugsweise durch eine entsprechende Einstellung des pH-Werts in Form von Aluminiumhydroxid ausgefällt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der flüssigen Phase gelöstes Lithium und Aluminium durch Behandeln mit CO_2 voneinander getrennt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Lithium wenigstens teilweise in Form seines Hydroxids und eventuell anwesendes Aluminium als Lithiumaluminat vor. In diesen Fällen werden Lithium und Aluminium vorzugsweise dadurch getrennt, dass die flüssige Phase mit CO_2 behandelt wird. Auf diese Weise kann bei geeigneter Verfahrensführung in einem ersten Schritt das Aluminium in Form von Aluminiumhydroxid ausgefällt werden, während das Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt. Dieses kann dann in einem anschließenden Schritt in Form von Lithiumcarbonat isoliert werden. Überraschenderweise konnte die Abtrennung auf diese Weise vorgenommen werden, ohne dass nennenswerte Verluste an Li_2CO_3 beobachtet wurden.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform liegt das Lithium zumindest teilweise in Form eines Salzes einer Mineralsäure, vorzugsweise als Sulfat, und eventuell anwesendes Aluminium als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vor. In diesen Fällen wird das Aluminium vorzugsweise zunächst durch eine partielle Neutralisation beziehungsweise entsprechende Einstellung des pH-Werts als $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt, anschließend abgetrennt und gewaschen und auf diese Art und Weise vom Lithium geschieden.

ii) Rückstand

Als fester Rückstand bleiben insbesondere Kobalt, Nickel, Mangan und gegebenenfalls Aluminium zurück. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand eines oder mehrere der Elemente enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan, deren Legierungen, deren

Oxide und deren Hydroxide sowie Mischungen hiervon, wobei die Elemente auch in Form von Mischoxiden oder Mischhydroxiden vorliegen können.

Um die im Rückstand verbleibenden Elemente zu isolieren, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Rückstand zur Auftrennung in seine Bestandteile weiteren Trennungsvorgängen unterzogen. Die weitere Aufarbeitung richtet sich dabei danach, in welcher Form die Elemente im Rückstand vorliegen, wobei verschiedene Verfahren auch miteinander kombiniert werden können. Der Fachmann ist sich darüber bewusst, dass der Rückstand nicht auf die folgend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt ist und diese dem Fachmann lediglich eine vorteilhafte Lehre an die Hand geben sollen, wie die im Rückstand verbleibenden Elemente Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium extrahiert werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Rückstand eines oder mehrere der Elemente, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Kobalt, Mangan, deren Legierungen, deren Oxide, deren Hydroxide oder Mischungen hiervon.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rückstand folgendes:

- Nickel in der Oxidationsstufe +II und/oder 0;
- Kobalt in der Oxidationsstufe +II und/oder 0;
- Mangan in der Oxidationsstufe +II;
- gegebenenfalls Aluminium in der Oxidationsstufe +III.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weist der Rückstand vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Lithium, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Lithium und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Lithium und ganz besonders weniger als 0,1 Gew.-% Lithium auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Rückstands.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält oder besteht der Rückstand aus Nickel und Kobalt in metallischer Form und Mangan in Form seines Oxids und/oder Hydroxids.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Rückstand mittels mindestens einem der Verfahren weiterverarbeitet, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Behandlung mit Mineralsäuren, magnetische Trennverfahren, Sedimentation, Filtration, Solvent-Extraktion oder pH-Wert gesteuerte Fällung.

Für die Fälle, in denen die Elemente im Wesentlichen in Form ihrer Hydroxide vorliegen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Rückstand mit Mineralsäuren zu behandeln. Auf diese Weise können die Elemente in Form ihrer entsprechenden Salze in Lösung gebracht und so extrahiert werden. Bei den Mineralsäuren handelt es sich vorzugsweise um Salzsäure oder Schwefelsäure. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Filtrationsrückstand mit Mineralsäuren behandelt wird. Aus der so erhaltenen Lösung kann Aluminium durch entsprechende Einstellung des pH-Werts in Form seines Hydroxids ausgefällt und abgetrennt werden, während die weiteren Elemente Nickel, Kobalt und Mangan in Lösung verbleiben. Die verbleibenden Elemente können dann beispielsweise mittels Solvent-Extraktion aufgetrennt werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4 eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die zurückbleibende flüssige Phase einer Solvent-Extraktion unterzogen wird.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die erhaltene flüssige Phase bei Beachtung des pH-Werts weiterhin mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 behandelt. Auf diese Weise kann das in der flüssigen Phase enthaltene Mangan abgetrennt werden, während die Elemente Nickel und Kobalt in Lösung verbleiben. Die nach Abtrennung des Mangans verbleibenden Elemente Nickel und Kobalt können durch weitere Schritte getrennt und zur Herstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen verwendet werden oder zur Fällung von hydroxidischen oder karbonatischen Präkursoren für die Herstellung von Kathodenmaterial für Lithiumbatterien, insbesondere LIBs, verwendet werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4, eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die zurückbleibende flüssige Phase bei Beibehaltung des pH-Werts mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 , behandelt wird, um Mangan zu separieren, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die verbleibende flüssige Phase zur weiteren Trennung von Nickel und Kobalt weiterverarbeitet wird.

Für die Fälle, in denen die Elemente Nickel und Kobalt im Rückstand in ihrer metallischen Form und Mangan und Aluminium in Form ihrer Oxide und/oder

Hydroxyde vorliegen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Rückstand durch pH-gesteuerte Zugabe von Mineralsäure in eine, vorzugsweise wässrige, Suspension zu überführen, aus der die Elemente Nickel und Kobalt in metallischer Form von der Al- und Mn-haltigen Lösung abgetrennt werden. Die in Lösung verbleibenden Elemente Mangan und Aluminium können dann nach bekannten Verfahren extrahiert werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand durch Behandlung mit Mineralsäure in eine vorzugsweise wässrige Suspension überführt wird und die Elemente Nickel und Kobalt in metallischer Form im Filtrationsrückstand verbleiben, welche anschließend unter stärker sauren Bedingungen ebenfalls in Mineralsäuren vollständig in Lösung gebracht werden.

Für die Fälle, in denen Aluminium in Form seines Hydroxids im Rückstand vorliegt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Aluminium durch Alkalilaugung zu extrahieren und die Metalle abzutrennen. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand einer alkalischen Laugung unterzogen wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird Lithium in Form seines Salzes oder Hydroxids erhalten, die in hoch-konzentrierten Lösungen vorliegen können. Entsprechend kann das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Lithium dem Wertstoffkreislauf zur weiteren Verwendung zugeführt werden. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäß erhaltenen Lithiums in der Herstellung von Lithiumbatterien, wiederaufladbaren Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und/oder wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-Akkumulatoren und anderen Lithium enthaltenden elektrochemischen Zellen.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiums zur Herstellung von Lithiummetall und/oder Lithiumoxid.

Eine weitere bevorzugte Verwendung des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiums ist dessen Einsatz in der Glas- und Keramikindustrie, als Schmelzzusatz bei der Aluminiumherstellung und/oder als Flussmittel bei der Emaille-Herstellung sowie in der Herstellung von Antidepressiva.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele und der folgenden Figuren verdeutlicht werden, wobei diese keinesfalls als Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Im Rahmen der folgenden Beispiele wurden die folgenden Analysemethoden wie angegeben herangezogen:

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry: Li

Pyrohydrolyse, Potentiometrie: F

Verbrennungsanalyse: C

Trärgasheiextraktion: O

Röntgenfluoreszenzanalyse: Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, P

Beispiel 1:

1000 g einer beispielhaften metallurgischen Zusammensetzung $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in Pulverform wurde in Wasser suspendiert und mit SO_2 durchströmt. Die Suspension wurde mit weiterem Wasser versetzt und solange gerührt, bis Lithium vollständig in Lösung vorlag, wobei der pH-Wert oberhalb von 4 gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in der rechten Spalte „konventionell“ der Tabelle 1 die Werte angegebenen, die mittels eines herkömmlichen Verfahrens, wie es beispielsweise in Figur 1 dargestellt ist, erhalten werden. Die Werte in Klammern bezeichnen dabei jeweils den unlöslichen Rückstand bezeichnet mit M = Ni, Co, Mn.

Tabelle 1

erfindungsgemäß		konventionell	
Suspension	2,2 L	Suspension	-
Feststoffe	348 g/L	Feststoffe	-
(M)	272 g/L	(M)	-
LiOH	-	LiOH	-
Li ₂ SO ₄	260 g/L	Li ₂ SO ₄	-
Lösung	2,1 L	Lösung	10,4 L
MeSO ₄	-	MeSO ₄	154 g/L

(M)	-	(M)	58 g/L
LiOH	-	LiOH	-
Li ₂ SO ₄	276 g/L	Li ₂ SO ₄	55 g/L
(Li)	34,9 g/L	(Li)	6,9 g/L

Die Gegenüberstellung in der Tabelle zeigt die deutliche Verbesserung, die das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den herkömmlichen Verfahren erzielt. So ist klar zu erkennen, dass sich gemäß dem konventionellen Verfahren die Übergangsmetalle zusammen mit Lithium in Lösung befinden, während das erfindungsgemäße Verfahren eine Abtrennung der Übergangsmetalle in Form von Feststoffen erlaubt, während Lithium in Lösung verbleibt. Weiterhin zeigt die Tabelle die gesteigerte Li-Konzentration, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht wird. Bei dem konventionellen Verfahren ist die Li-Konzentration um einen Faktor 5 niedriger und naturgemäß liegen die Übergangsmetalle entsprechend der Ausgangsverbindung in Bezug auf Li im molaren Verhältnis von 1 zu 1 vor.

Beispiel 2:

Schritt a) Suspendieren

150 g einer mit Wasser gewaschenen Schwarzmasse mit der Zusammensetzung

Li (3,32 Gew.-%), Al (1,12 Gew.-%), Co (3,65 Gew.-%), Cu (1,36 Gew.-%), Fe (<0,1 Gew.-%), Mn (2,15 Gew.-%), Ni (22,64 Gew.-%), P (<0,01 Gew.-%), F (1,4 Gew.-%), C (45,20 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden in 1100 ml VE-Wasser unter Rühren in einem Autoklav bei Raumtemperatur suspendiert.

Schritt b) Behandlung der Suspension in Gegenwart eines Reduktionsmittels

Ohne Zugabe eines zusätzlichen Reduktionsmittels wurde der bereits in der Schwarzmasse enthaltene Kohlenstoff als alleiniges Reduktionsmittel genutzt. Die Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde geregelt über 30 Minuten konstant gehalten. Der Druck von etwa 23 bar änderte sich über diese Haltezeit nicht. Die erhaltene Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten durch Mantelkühlung auf 50 °C abgekühlt.

Schritt c) Abtrennen des festen Reduktionsguts

Die in Schritt b) erhaltene abgekühlte Suspension wurde filtriert und mit insgesamt etwa 600 ml VE-Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und auf 2000 ml aufgefüllt. Die erhaltenen 211,31 g Filterkuchen wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei wurden 138,47 g getrockneter Rückstand erhalten.

Das erhaltene Filtrat enthielt 1,82 g/l Li und der erhaltene Rückstand wies einen Li-Gehalt von 0,79 Gew.-% auf. Basierend auf diesen Analysen ergibt sich eine Li-Löseausbeute von 73,1 % bzw. 78,0 % bezogen auf den Li-Gehalt im Filtrat bzw. im Rückstand.

Beispiel 3:

Schritt a) Suspendieren

20 g LiCoO_2 mit der analysierten Zusammensetzung

Li (7,44 Gew.-%) und Co (59,94 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden in 986 ml VE-Wasser unter Rühren in einem Autoklav bei Raumtemperatur suspendiert.

Schritt b) Behandlung der Suspension mit Reduktionsmittel

Die in Schritt a) erhaltene Suspension wurde mit 224,78 g einer 4,04-%-igen LiHSO_3 -Lösung versetzt. Die Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde geregelt über 18 Stunden konstant gehalten. Der Druck von etwa 23 bar änderte sich über diese Haltezeit nicht. Die erhaltene Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten durch Mantelkühlung auf 50 °C abgekühlt.

Schritt c) Abtrennen des festen Reduktionsguts

Die in Schritt b) erhaltene abgekühlte Suspension wurde filtriert und mit insgesamt etwa 600 ml VE-Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und auf 2000 ml aufgefüllt. Die erhaltenen 19,21 g Filterkuchen wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei wurden 15,9 g getrockneter Rückstand erhalten.

Das erhaltene Filtrat enthielt 1,08 g/l Li und der erhaltene Rückstand wies einen Li-Gehalt von 0,1 Gew.-% auf. Basierend auf diesen Analysen ergibt sich eine Li-Löseausbeute von 97,0 % bzw. 98,9 % bezogen auf den Li-Gehalt im Filtrat bzw. im Rückstand.

Beispiel 4:

150 g einer mit Wasser gewaschenen Schwarzmasse mit der Zusammensetzung Li (3,32 Gew.-%), Al (1,12 Gew.-%), Co (3,65 Gew.-%), Cu (1,36 Gew.-%), Fe (<0,1 Gew.-%), Mn (2,15 Gew.-%), Ni (22,64 Gew.-%), P (<0,01 Gew.-%), F (1,4 Gew.-%), C (45,20 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden in 470 ml VE-Wasser unter Rühren in einem Autoklav bei Raumtemperatur suspendiert.

Schritt b) Behandlung der Suspension in Gegenwart eines Reduktionsmittels

Die in Schritt a) erhaltene Suspension wurde mit 731,1 g einer 4,04-%-igen LiHSO_3 -Lösung versetzt. Die Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde geregelt über 90 Minuten konstant gehalten. Der Druck von etwa 23 bar änderte sich über diese Haltezeit nicht. Die erhaltene Suspension wurde innerhalb von 90 Minuten durch Mantelkühlung auf 50 °C abgekühlt.

Schritt c) Abtrennen des festen Reduktionsguts

Die in Schritt b) erhaltene abgekühlte Suspension wurde filtriert und mit insgesamt etwa 600 ml VE-Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und auf 2000 ml aufgefüllt. Die erhaltenen 237,07 g Filterkuchen wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei wurden 143,78 g getrockneter Rückstand erhalten.

Das erhaltene Filtrat enthielt 3,66 g/l Li, sowie <0,01 g/L Co, <0,01 g/L Ni, < 0,01 g/L Mn und der erhaltene Rückstand wies einen Li-Gehalt von <0,01 Gew.-% auf. Basierend auf diesen Analysen ergibt sich eine nahezu quantitative Li-Löseausbeute bezogen auf den Li-Gehalt im Filtrat bzw. 99,7 % bezogen auf den Li-Gehalt im Rückstand.

Beschreibung der Figuren:

Figur 1 zeigt den schematischen Ablauf eines herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie es in der Aufbereitung von Batterieabfällen eingesetzt wird, insbesondere zur Rückgewinnung der Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und Lithium. Dabei wird zunächst eine metallurgische Zusammensetzung durch sauren Aufschluss mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und die Elemente nacheinander ausgefällt. Wie der Übersicht zu entnehmen ist, werden die Elemente Kobalt und Nickel in einer gemeinsamen Fällung extrahiert, gefolgt von Mangan und Lithium. Das Verfahren weist den Nachteil auf, dass Lithium als letztes Element abgetrennt wird und so bei den vorangehenden Fällungen als Störelement vorliegt.

Figur 2 zeigt den schematischen Ablauf eines herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie es in der Aufbereitung von Batterieabfällen eingesetzt wird, insbesondere zur Rückgewinnung der Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und Lithium. Dabei wird zunächst eine metallurgische Zusammensetzung durch sauren Aufschluss mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und die Elemente Mangan, Kobalt und Nickel durch aufeinander folgende Solvent-Extraktionen getrennt. Auch hier wird Lithium erst aus dem Rückstand der vorangehenden Reaktionen extrahiert, was zu einem deutlichen Ausbeuteverlust führt.

Figur 3 zeigt eine schematische Übersicht über eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der eine beispielhafte Zusammensetzung in Wasser suspendiert und mit SO_2 reduziert wird, so dass Lithium in Form von Li_2SO_4 in Lösung geht. Durch Filtration des Feststoffs wird ein Rückstand I erhalten, der Nickel, Kobalt und Mangan enthält, und ein Filtrat II, das das gelöste Li_2SO_4 enthält. Dieses wird durch Zugabe von Na_2CO_3 in Form seines Karbonats ausgefällt. Nach Abtrennung des Lithiums kann die weitere Aufarbeitung und Trennung von Nickel, Kobalt und Mangan ohne störende Einflüsse des Lithiums erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren, wie in Figur 3 beschrieben, bietet verschiedene Ansatzpunkte, an denen die Wertstoffe in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können. So kann beispielsweise die Lithiumsulfatlösung (Filtrat II) bei einem Li-Produzenten elektrolytisch in LiOH -Lauge und verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden. Der Li-Produzent gewinnt dann aus der LiOH -Lauge festes $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ für den Wiedereinsatz zur Herstellung von Kathodenmaterialien, insbesondere NCA-Kathodenmaterialien, und gibt die Schwefelsäure an den

Verarbeiter der Übergangsmetalle zurück. Auf diese Weise lässt sich ein nachhaltiger Kreislauf etablieren.

Figur 4 zeigt eine weitere schematische Übersicht über eine andere beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der entsprechenden Stöchiometrie, bei der Hydrazin (N_2H_4) als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Beispiels wird eine Zusammensetzung in Wasser suspendiert und mit Hydrazin versetzt. Nach Zugabe von weiterem Wasser und Filtration wird ein Filtrat I erhalten, das Lithiumhydroxid und Lithiumaluminat in gelöster Form enthält, während der abgetrennte Rückstand I Nickel und Kobalt in metallischer Form und Mangan in Form seines Hydroxids enthält. So kann bereits in einem ersten Trennungsschritt eine effiziente Abtrennung von Lithium und Aluminium von den weiteren Bestandteilen der Zusammensetzung erreicht werden. Das Filtrat I wird in einem weiteren Schritt mit Schwefelsäure versetzt, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen. Eine einfache Filtration liefert so eine Lösung aus Lithiumsulfat (Filtrat II), die wieder in den Wertstoffkreislauf eingeführt werden kann, beispielsweise zur Herstellung von LIBs, und Aluminiumhydroxid in fester Form (Rückstand II), das ebenfalls seiner weiteren Bestimmung zugeführt werden kann. Durch Behandlung des Rückstands I mit Schwefelsäure wird das Manganhydroxid in lösliches Mangansulfat überführt, so dass eine weitere Filtration Nickel und Kobalt in metallischer Form (Rückstand III) und eine Lösung mit Mangansulfat (Filtrat III) liefert, die ihrer separaten Weiterverarbeitung zugeführt werden kann.

Figur 5 zeigt eine beispielhafte Aufarbeitung des nach bei der Auslaugung erhaltenen wässrigen Filtrats, in dem Lithium in Form seines Hydroxids und Aluminium in Form von Lithiumaluminat vorliegt (Filtrat I), wie es beispielsweise in dem in Figur 4 beschriebenen Verfahren erhalten wird. Das Filtrat I wird mit einer geeigneten Menge CO_2 im Unterschuss versetzt und entstehendes Lithiumcarbonat abgetrennt (Rückstand II), wobei ein Filtrat II erhalten wird. Durch Zuführung von weiterem CO_2 wird in dem Filtrat II verbleibendes Lithiumhydroxid und Lithiumaluminat getrennt, wobei die Zugabe derart gesteuert wird, das Aluminat in Form seines Hydroxids ausgefällt und dann abfiltriert wird (Rückstand III), während Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt (Filtrat III), welches durch Erwärmen in Lithiumcarbonat überführt und so ausgefällt wird. Das dabei entstehende CO_2 kann dem Kreislauf wieder

zugeführt werden. Auf diese Weise wird eine effiziente und einfache Trennung von Lithium und Aluminium aus dem Filtrat I erreicht.

Figur 6 zeigt eine alternative Extraktion von Aluminium und Lithium aus dem nach dem erfindungsgemäß erhaltenen Filtrat I. Das Filtrat I wird mit CO_2 im Überschuss versetzt, so dass Aluminium in Form seines Hydroxids ausgefällt wird (Rückstand II), während das Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt (Filtrat II). Nachdem das Aluminiumhydroxid abfiltriert ist, kann die verbleibende Lösung erwärmt werden, wodurch das Lithiumhydrogencarbonat in Lithiumcarbonat übergeht und ausfällt. Das dabei entstehende CO_2 kann dem Kreislauf wieder zugeführt werden.

Wie die Figuren verdeutlichen, bietet das erfindungsgemäße Verfahren einen einfachen und nachhaltigen Weg zur Rückgewinnung der verschiedenen Wertstoffe aus Aktivmaterialien verbrauchter Batterien. Eine aufwendige Handhabung von flüssigen metallischen Phasen und Schlacke entfällt somit.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recyceln von LIB-Materialien, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Suspendieren einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium,
 - b) Behandeln der Suspension mit einem Reduktionsmittel unter gleichzeitigem Erhalt eines festen Reduktionsguts und einer Lithium(I)-haltigen Lösung und
 - c) Abtrennen des festen Reduktionsguts von der Lithium(I)-haltigen Lösung.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) die *in situ*-Erzeugung einer löslichen Li(I)-Spezies und eines festen Reduktionsguts umfassend Ni, Co und Mn durch Behandeln der Suspension mit einem Reduktionsmittel umfasst.
3. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Suspension auf 20 bis 300 °C, bevorzugt 90 bis 250 °C, besonders bevorzugt 90 bis 250 °C, insbesondere 200 bis 250 °C oder 20 bis 120 °C eingestellt wird.
4. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Lithiums vor der Trennung von Nickel, Kobalt und Mangan erfolgt.
5. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung und/oder das Reduktionsgut, insbesondere das Reduktionsgut, in Form eines Pulvers vorliegt.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs, Produktionsabfällen und Nebenausbeuten, die bei der Herstellung von LIBs anfallen, insbesondere bei der Herstellung der Elektrodenmaterialien, gewonnen wird oder aus diesen besteht.

7. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zusammensetzung um Schwarzmasse handelt.
8. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Lithium in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
9. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen enthält oder, vorzugsweise mittels Pyrolyse, aus dieser gewonnen wird, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus LiMO_2 -Schichtstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co, Mn}$ und/oder Al , insbesondere LiCo-Oxide (LCO) , $\text{Li(Ni/Co)-Oxide (LNCO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO)}$, $\text{Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO)}$, $\text{Li(Ni/Mn)-Oxide (LNMO)}$ oder LiM_2O_4 -Spinellstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co}$ und/oder Mn , gegebenenfalls mit Al -Dotierung, oder reinen oder dotierten LiFe-Phosphaten , oder beliebigen Mischungen hiervon besteht.
10. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen enthält oder aus dieser gewonnen wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LCOs , insbesondere LiCoO_2 , NMCs , insbesondere $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, NCAs mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ sowie LiMn_2O_4 -Spinellen und LFP , insbesondere LiFePO_4 .
11. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einer Vorbehandlung unterzogen wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Vorbehandlung um Erhitzen, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen, Sortieren, Sieben, Klassieren, Oxidieren, Sedimentieren, Flotieren, Waschen und Filtrieren oder Kombinationen hiervon handelt.

13. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Bestandteil der Zusammensetzung ist und/oder *in situ* erzeugt wird.
14. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Schwefelverbindungen, in denen Schwefel in der Oxidationsstufe +IV vorliegt; Aluminium; Lithium; Eisen; Eisenverbindungen, in denen Eisen in der Oxidationsstufe +II vorliegt; Zink; Hydrazin; Wasserstoff; oder Gemischen hiervon.
15. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen, Ketonen und Aldehyden.
16. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reduktionsmittel um Graphit handelt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus Verbindungen, in denen der Schwefel in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus SO_2 , Li_2SO_3 , LiHSO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , K_2SO_3 , KHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und NH_4HSO_3 .
18. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Aluminium, vorzugsweise aus geschredderten Batteriegehäusen ist.
19. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Zink, vorzugsweise aus Abfällen von verzinkten Behältern aus der Lebensmittelindustrie ist.
20. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt wird, wobei die Reduktion vorzugsweise bei erhöhtem Druck in einem Autoklaven durchgeführt wird.
21. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel SO_2 oder Hydrazin ist.
22. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Reduktionsgut eine oder mehrere der

Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickelmetall, Kobaltmetall, Ni(II)-Verbindungen, Co(II)-Verbindungen und/oder Mn(II)-Verbindungen, wobei zusätzlich Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid enthalten sein können.

23. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trennungsschritt c) um eine Filtration, Zentrifugierung oder ein auf Sedimentation beruhendes Verfahren handelt, bei dem eine flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Rückstand erhalten werden.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium mittels Ausfällung, vorzugsweise durch Karbonatisierung, aus der flüssigen Phase extrahiert wird.
25. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass in der flüssigen Phase gelöstes Lithium und Aluminium durch Behandeln mit CO₂ voneinander getrennt werden.
26. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Rückstand eines oder mehrerer der Elemente enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan, deren Legierungen, deren Oxide, deren Hydroxide oder Mischungen hiervon, wobei die Elemente auch in Form von Mischoxiden und Mischhydroxiden vorliegen können.
27. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Rückstand folgendes umfasst:
 - Nickel in der Oxidationsstufe +II und/oder 0;
 - Kobalt in der Oxidationsstufe +II und/oder 0;
 - Mangan in der Oxidationsstufe +II;
 - gegebenenfalls Aluminium in der Oxidationsstufe +III.
28. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand Nickel und Kobalt in metallischer Form und Mangan in Form seines Oxids und/oder Hydroxids enthält oder daraus besteht.

29. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mittels mindestens einem der Verfahren weiterverarbeitet wird, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Behandlung mit Mineralsäuren, magnetische Trennverfahren, Sedimentation, Filtration, Solvent-Extraktion oder pH-Wert gesteuerte Fällung.
30. Verfahren gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4, eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die verbleibende flüssige Phase einer Solvent-Extraktion unterzogen wird.
31. Verfahren gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4, eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die flüssige Phase bei Beibehaltung des pH-Werts mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 , behandelt wird, um Mangan zu separieren, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die erhaltene flüssige Phase zur weiteren Trennung von Nickel und Kobalt weiterverarbeitet wird.
32. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand durch Behandlung mit Mineralsäure in eine vorzugsweise wässrige Suspension überführt wird und die Elemente Nickel und Kobalt in Form ihrer Metalle abgetrennt werden.
33. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand einer alkalischen Laugung unterzogen wird.
34. Verwendung von mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 1 erhaltenen Lithiums in der Herstellung von Lithiumbatterien, wiederaufladbaren Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und/oder wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-

Akkumulatoren und anderen Lithium enthaltenden elektrochemischen Zellen.

35. Verwendung gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium zur Herstellung von Lithiummetall und/oder Lithiumoxid verwendet wird.
36. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium in der Glas- und Keramikindustrie, als Schmelzzusatz bei der Aluminiumherstellung, als Flussmittel bei der Emaille-Herstellung und/oder in der Herstellung von Antidepressiva verwendet wird.