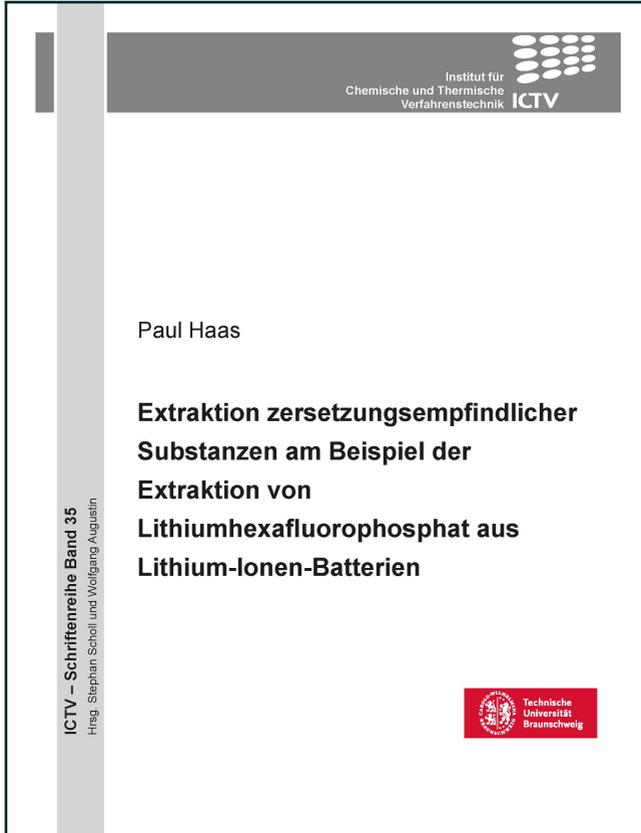




Paul Haas (Autor)

Wolfgang Augustin (Herausgeber)

# **Extraktion zersetzungsempfindlicher Substanzen am Beispiel der Extraktion von Lithium- hexafluorophosphat aus Lithium-Ionen-Batterien**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8251>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## Kurzfassung

Die Extraktion von zersetzungsempfindlichen Verbindungen ist eine Aufgabenstellung, die in verschiedenen Bereichen der Verfahrenstechnik im Rahmen von Downstreaming-Prozessen zu bearbeiten ist. In dieser Arbeit wird sie anhand der Extraktion des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat aus Lithium-Ionen-Batterien mit organischen Lösungsmitteln untersucht. Die verwendeten Batterien sind kommerziell erhältliche 18650-Zellen. Die Extraktion wurde mit Dimethylcarbonat als organisches Lösungsmittel unter Einsatz von Stickstoff und Argon zur Inertisierung durchgeführt. Die Extraktionszeit sowie die Extraktionstemperatur wurden als Parameter untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Extraktionstemperatur von 20 °C die Zersetzung weitestgehend vermieden werden konnte und ein optimales Extraktionsergebnis erreicht wurde. Ein Vergleich zwischen neuwertigen und zyklisch gealterten Batteriezellen wurde durchgeführt. Die Anzahl der Extraktionsstufen wurde erhöht und die Extraktion erfolgte im Kreuzstrombetrieb mit einem einzelnen Rührkessel. Die organischen Leichtsieder wurden durch eine Trocknung entfernt. Der Rückstand an Fluorid im Raffinat war nach der Extraktion mit Dimethylcarbonat jedoch nicht ausreichend reduziert. Zur Entfernung der Fluoridbestandteile wurde Wasser als Extraktionsmittel eingesetzt, um die Leitsalzurückstände gezielt zu zersetzen und die Fluoride zu extrahieren. Die untersuchten Parameter für die Extraktion mit Wasser waren die Extraktionstemperatur und das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Feststoff. Die Entfernung des Leitsalzes und die Reduzierung des verbleibenden Fluorids im Feststoff wurden durch die hintereinandergeschaltete Kombination der Extraktion mit beiden Lösungsmitteln erreicht. Der Einfluss der Temperatur wurde durch angepasste Modelle beschrieben und in Hinblick auf die Zersetzung analysiert. Hierdurch wurde die technische Durchführbarkeit des Konzeptes gezeigt und eine verfahrenstechnische Beschreibung ermöglicht.

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
A bzw. a	[kg Wertkomponente/ kg Extrakt]	Gleichgewichtskonzentration
A	[1/s]	Frequenzfaktor, präexponentieller Faktor aus der Arrhenius-Gleichung
A	-	Trägerphase
a	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Spezifische Oberfläche
B	-	Lösungsmittel
B	[kg Wertkomponente/ kg Extrakt]	Anpassungsfaktor
b	[1/s]	Anpassungsfaktor
C	[kg/m <sup>3</sup> ]	Konzentration
c	[mol/m <sup>3</sup> ]	Molare Konzentration
D	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
E	-	Extraktphase
E <sub>A</sub>	[J/mol]	Aktivierungsenergie
g(α)	-	Konversionsfunktionsbeziehung
H	[1/2]	Anpassungsfaktor
H	[J/g]	Spezifische Enthalpie
j	[mol/(s m <sup>2</sup> )]	Flächenbezogener Molenstrom
k	$\left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{n-1} \frac{1}{\text{s}} \right]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	[m/s]	Stoffdurchgangskoeffizient
k	-	Nernst'scher Verteilungskoeffizient
M	[kg]	Mischungsvariable
m	[kg]	Masse
m	-	Stöchiometrisches Menge
$\dot{m}''''_{solute}$	[kg/(m <sup>3</sup> s)]	Volumenspezifischer Massenstrom der extrahierten Übergangskomponente aus dem Feststoff
n	-	Stöchiometrisches Verhältnis
$\dot{n}$	[mol/s]	Stoffmengenstrom
R	[m]	Partikelradius
R	[J/(mol K)]	Allgemeine Gaskonstante
R	-	Raffinatphase
R	-	Empirischer Parameter
r	[m]	Radius (Laufvariable)
r	[-]	Rückhaltfaktor

T	[K]	Temperatur
Symbol	Einheit	Bedeutung
t	[s]	Zeit
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\dot{V}$	[m <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
x	[m]	Weglänge
x	[mol/mol] bzw. [kg/kg]	Mol- oder Massenanteil in der Raffinatphase
Y	-	Extraktionsausbeute
y	$\left[ \frac{g \text{ LiPF}_6}{kg \text{ Extrakt}} \right]$	Leitsalzmassenanteil im Extrakt
y	[mol/mol] bzw. [kg/kg]	Mol- oder Massenanteil in der Extraktphase
z	[mol/mol] bzw. [kg/kg]	Mol- oder Massenanteil für Gemisch aus Extrakt und Raffinat

## Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	-	Reaktionsfortschritt
$\alpha$	mol/L	Dissoziationskonstante
$\beta$	[K/s]	Aufheizrate
$\Delta$	-	Differenz
$\epsilon$	-	Dielektrische Konstante
$\vartheta$	[°C]	Temperatur
$\eta$	[Pa s]	Dynamische Viskosität
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\bar{\tau}$	[s]	Mittlere Verweilzeit

## Indices

Kürzel	Bedeutung
*	Zustand im Gleichgewicht (Beladung/Konzentration)
A	Bezug auf Komponente A
A	Aktivierung
a	Bezogen auf Komponente A, typischerweise Trägerphase
b	Bezogen auf Komponente B, typischerweise Lösungs- bzw. Extraktionsmittel
c	Bezogen auf Komponente C, häufig Wert- bzw. Übergangskomponente
eff	Effektiv
f	Finale Zersetzungstemperatur bei TGA-Ergebnissen
G	Gasförmig
g	Massebezogen
Gr	Grenzfläche

Kürzel	Bedeutung
i	Bezogen auf Komponente i
i	Anfängliche Zersetzungstemperatur bezogen auf TGA-Ergebnisse
in	Eingang
ion	Ionen
k	Kolonne/Stoffaustauschapparat
L	Flüssig
LG	Übergang der Verdampfung
max	Maximalwert
p	Temperaturhöhepunkt bei TGA- und DSC-Ergebnissen
S	Fest
SL	Übergang des Schmelzens/ Gefrierens
solute	Lösung
solv	Lösungsmittel
T	Total
x	In x-Richtung
∞	Gleichgewichtszustand
0	Beginn

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
AIC	Anionenchromatographie
ARC	Accelerating Rate Calorimeter
BMS	Batteriemanagementsystem
BMU	Battery Management Unit
CHB	Cyclohexylbenzol
Co	Cobalt
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Grad der Entladung der Batterie (Depth of Discharge)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Ethylencarbonat
ECG	Electrocycling Goslar
EMC	Ethylmethylcarbonat
Et	Ethylgruppe (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
EV	Elektrofahrzeug (Electric Vehicle)
F	Fluorid
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gasförmig
GC	Gaschromatographie

Abkürzung	Bedeutung
GC-MS	Gaschromatographie mit nachgeschalteter Massenspektroskopie
ges	Gesamt
Gew.-%	Gewichtsprozent (Massenanteile)
Gl.	Gleichung
HF	Fluorwasserstoff
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICTV	Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik (TU Braunschweig)
iPAT	Institut für Partikeltechnik (TU Braunschweig)
Abkürzung	Bedeutung
KIC	Kationenchromatographie
l	Flüssig
L/S	Massenverhältnis von Lösungsmittel zu Feststoff
LCO	Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ )
LFP	Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ )
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
$\text{LiCoO}_2$	Lithium-Cobalt (III)-oxid
LiF	Lithiumfluorid
LMO	Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )
$\text{LiPF}_6$	Lithiumhexafluorophosphat
Me	Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ )
Mn	Mangan
MPC	Methylphenylcarbonat
MS	Massenspektroskopie
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ )
Ni	Nickel
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ )
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NRTL	Non-Random-Two-Liquids
PC	Propylencarbonat
$\text{PF}_5$	Phosphorpentafluorid
$\text{PF}_6^-$ ; $\text{PF}_6^-$	Hexafluorophosphat
$\text{POF}_3$	Phosphoroxidfluorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Re	Reynoldszahl
s	Fest
sc	Überkritisch (Super critical)
SEI	Solid Electrolyte Interface
SoC	Ladezustand der Batterie (State of Charge)
SoH	Gesundheitszustand der Batterie (State of Health)

Abkürzung	Bedeutung
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Upm	Umdrehungen pro Minute

## Standardwerte

Symbol	Wert	Bedeutung
k	$1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
R	$8,314 \text{ J/(mol K)}$	Allgemeine Gaskonstante



# 1 Einleitung

Die Extraktion ist eines der ältesten Verfahren zur Gewinnung von Produkten wie Heilpflanzenauszügen und Duftstoffen und ist seit 3500 v.Chr. dokumentiert. Die weiteren Anwendungsgebiete in der Zuckerindustrie und Erzgewinnung wurden seit dem Mittelalter entwickelt. Ende des 19. Jahrhunderts begann durch neue Maschinen und Apparate wie Becherwerkextraktoren und Förderschnecken die Entwicklung der kontinuierlichen Betriebsführung. Dies war ein großer Schritt in Hinblick auf die Weiterentwicklung der verfahrenstechnischen Möglichkeiten im Bereich der Fest-Flüssig-Extraktion. [1] Viele Konsumgüter des Alltags, wie Zucker, Kaffee und Tee werden durch die Fest-Flüssig-Extraktion produziert beziehungsweise zubereitet, so dass dieses Verfahren im Alltag gegenwärtig ist.

Der Hintergrund der Anwendung der Extraktion ist oft die produktschonende oder energieoptimierte Gewinnung einer Zielkomponente bei milden Bedingungen und ohne thermische Belastung zur Vermeidung einer Denaturierung bei Proteinen oder Verlust der Produkteigenschaft bei zersetzungsempfindlichen Substanzen. Insbesondere im Bereich des biotechnologischen und pharmazeutischen Downstream-Processing ist die produktschonende Gewinnung von besonderer Bedeutung. Hierfür werden zum Beispiel in der Penicillin-Herstellung Apparate mit kurzer Verweilzeit und intensiver Durchmischung, wie der Podbielniak-Extraktor, genutzt, um die Degradation zu vermeiden [2].

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Fest-Flüssig-Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln am Beispiel der Elektrolytrückgewinnung beim Recycling von Lithium-Ionen-Batterien aus elektrisch angetriebenen Fahrzeugen betrachtet. Das Ziel des Recyclingverfahrens ist hierbei das Erreichen einer möglichst hohen stofflichen Rückgewinnungsquote für das Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat und die schwer-siedenden, organischen Carbonate.

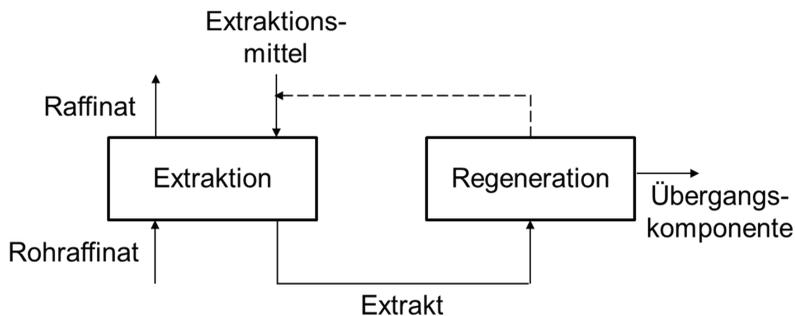
Das Leitsalz zerfällt im Rahmen der weiteren Aufbereitungsschritte der Feststofffraktion zu Fluorwasserstoff und stellt eine Gefährdung aufgrund der Toxizität und korrosiven Eigenschaften dar. Die Abtrennung des Lithiumhexafluorophosphats ist daher sinnvoll. Die Entfernung der Leichtsieder mindert die Explosionsgefahr. Die Inertisierung mit Stickstoff zur Reaktionsvermeidung kann im Anschluss an die Entfernung dieser beiden Batteriebestandteile entfallen. Auf diesem Weg werden die Kosten für die Folgeprozesse reduziert und das Gefährdungspotenzial eingeschränkt.

Der Prozess wurde durch die Erhöhung der Extraktionsstufen und die Ergänzung um wässrige Extraktionsstufen erweitert. Die verfahrenstechnischen Schritte und die ablaufenden Prozesse werden im Rahmen dieser Schrift beschrieben.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Fest-Flüssig-Extraktion

Extraktion bezeichnet das Herauslaugen oder Herausziehen einer Übergangskomponente aus einer Trägerphase durch Lösen in einem Lösungsmittel und eine daran angeschlossene Phasentrennung (von extrahere lat. herausziehen). [3] Das Ziel der Extraktion ist hierbei entweder die Abtrennung einer Wertkomponente für die weitere Aufbereitung oder das Entfernen einer Schadkomponente aus der Raffinatphase. Bei der Fest-Flüssig-Extraktion ist die Trägerphase fest und das Lösungsmittel dementsprechend flüssig. In diesem Fall wird die flüssige Extraktphase von der festen Raffinatphase getrennt.



**Abb. 1:** Schema für Fest-Flüssig-Extraktion nach Mersmann et al. [4] (Durch Anpassung der Nomenklatur geändert)

Die Trägerphase wird auch als Raffinatphase bezeichnet. Die Bezeichnung Rohraffinat wurde in Abb. 1 hinzugefügt, um das Raffinat vor und nach der Extraktion zu unterscheiden.

Die Bedingung für die Extraktion ist die teilweise oder komplette Unlöslichkeit der Trägerphase in dem Lösungsmittel.

Der Nernst'sche Verteilungskoeffizient beschreibt das Verhältnis des Anteils der Wertkomponente in Extrakt- $(y_c)$  und Raffinatphase  $(x_c)$ .

$$k = \frac{y_c}{x_c}$$

Gl. 1

Je größer der Wert für den Verteilungskoeffizient ist, desto günstiger ist dies für die Extraktion, da der spezifische Extraktionsmittelbedarf hierdurch geringer ist.