

FuE-Programm „Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität“
des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)

Verbundprojekt

**Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien
zukünftiger Elektrofahrzeuge**

– Lithium-Ionen Batterierecycling Initiative – LiBRi –

Förderungskennzeichen des Vorhabens

16EM0009

Gemeinsamer Abschlussbericht des Konsortiums
nach NKBF 98 Nr. 8.1

Berichtszeitraum

01.09.2009 – 30.09.2011

**Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages**



Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den
einzelnen Partnern des Vorhabens

Projektleiter des Verbundvorhabens

Dipl. Ing. Frank Treffer

Umicore AG & Co. KG
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau



INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
Zusammenfassung	8
1. Einleitung	9
1.1 Thema und Ziel des Verbundprojekts.....	9
2. Projektziel	10
2.1 Die Teilziele des Vorhabens	11
3. Ausgangssituation	11
4. Entwicklungsbedarf.....	12
5. Das LiBRi Konsortium.....	12
6. Aufgabenpakete.....	14
7. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.....	34
7.1 Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign (AP 1).....	34
7.1.1 Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen (AP 1.1).....	34
7.1.2 Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns (AP 1.2).....	36
7.2 Demontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung (AP 2)	43
7.2.1 Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbaurverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug (AP 2.1)	43
7.2.2 Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie. (AP 2.2).....	43
7.2.3 Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen (AP 2.3).....	44
7.2.4 Remanufacturing (AP 2.4).....	44
7.2.5 Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb (AP 2.7).....	54
7.2.5.1 Genehmigungsrechtliche Situation (Lagerung):	55
7.2.5.2 Genehmigungsrechtliche Situation (Behandlung):	56
7.2.5.3 Entscheidung zur Einrichtung des Technikums:.....	56
7.3 Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium- und Mangan (AP3)	68
7.3.1 Schlacken	68
7.3.1.1 Erzeugung verschiedener Schlackequitäten (AP 3.1)	68
7.3.1.2 Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenden Lithium- und Mangan-haltigen Phasen (AP3.2).....	69
7.3.1.3 Mechanische Aufbereitung (AP 3.3).....	75
7.3.1.4 Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigem Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten (AP 3.4).....	77
7.3.1.5 Voranreicherung zur Raffination von Lithiumcarbonat	79
7.3.2 Flugstäube	81
7.4 Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen (AP4)	85
7.4.1 Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen) (AP 4.1).....	85
7.4.2 Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc. (AP4.2).....	87
7.4.2.1 Einführung in die Rechtsgrundlagen.....	87

7.4.2.2	Grundlegende Anforderungen der Beförderung von Lithium-Batterien	89
7.4.2.3	Beförderung von Prototypen- und Vorserienbatterien	89
7.4.2.4	Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. -batterien.....	90
7.4.2.4.1	Beförderung im internationalen Straßentransport	90
7.4.2.4.2	Beförderung „beschädigter“ Lithium-Zellen bzw. –Batterien.....	90
7.4.2.6	Maßnahmen bzw. Empfehlungen	92
7.4.2.6.1	Änderungen der Gefahrgutvorschriften	92
7.4.2.7	Empfehlungen im Rahmen der technischen Entwicklung und Markteinführung von Lithium-Zellen/ -Batterien in der Automobilindustrie	93
7.4.2.8	Definitionen für Batterien	93
7.4.2.9	Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit	93
7.4.2.10	Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien	95
7.4.2.10.1	Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 0-2	95
7.4.2.10.2	Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 3-7	98
7.4.2.11.	Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	101
7.4.3	Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien (AP 4.3)	101
7.5	LCA für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen (AP 5)	107
7.6	Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt	110
8.	Darstellung wesentlicher Abweichungen zum Arbeitsplan	111
9.	Vergleich der Projektergebnisse zum internationalen Stand der Technik	111
10.	Zukunftsaussichten und weiterer F&E - Bedarf	111
11.	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Bundesministerium für Umwelt,..... Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)	112
12.	Anhang	113
12.1	Zusammenfassung von gültigen Transportrichtlinien – Auszug ADR und IMDG	113
12.2	Gantt Chart des LiBRi-Projektes	130
12.3	Literatur- und Quellenverzeichnis	131

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Gleichstrom-Rückspeise-System TopCon-ReGen von Regatron	38
Abbildung 2: Rückspeisender Betrieb im 4. Quadranten	38
Abbildung 3: Innenansicht (Front) der TopCon-ReGen Anlage	39
Abbildung 4: Q4 Quadranten-Controller	39
Abbildung 5: Energiezähler.....	40
Abbildung 6: Innenansicht (Rückseite) der TopCon-ReGen Anlage	40
Abbildung 7: Prinzip der Regatronanlage (stark vereinfacht)	40
Abbildung 8: Exemplarische Kostenverteilung für die Fertigung eines Batteriesystems.....	44
Abbildung 9: Vorteile reparaturfähiger und wiederverwertbare Batteriesysteme	45
Abbildung 10: Ausprägungen und Abstufungen des Recyclingprozesses	45
Abbildung 11: Ausfallratenmodell für Li-Ionen Batterien.....	46
Abbildung 12: Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle	46
Abbildung 13: Ausfallwahrscheinlichkeit System / Einzelzelle.....	47
Abbildung 14: Schematischer Aufbau Prüfstand zur Zellalterung	48
Abbildung 15: Versuchszellen im Zellkühler	48
Abbildung 16: Kapazitätsverteilung von Testzellen nach einer Laufleistung von 100 km	49
Abbildung 17: Kapazitätsverlauf Zellblock 1	50
Abbildung 18: Kapazitätsverlauf Zellblock 2	50
Abbildung 19: Kapazitätsverlauf Zellblock 3	51
Abbildung 20: Ableiterproben mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen	52
Abbildung 21: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Untersuchung kraftschlüssiger Verbindungen	53
Abbildung 22: Projekt Flow Sheet zur Einrichtung eines Technikums / Versuchslabor zur Vorbehandlung von Batteriesystemen.....	54
Abbildung 23: Prinzipielle Darstellung des Prozesses zur Vorbehandlung von.....	58
Abbildung 24: Hubtischwagen von der Fa. Wagner Stapler System Technik – Quelle: www.wagner-haltern.de	60
Abbildung 25: Alternatives Transportsystem für Schwerlasten zu Hubtischwagen	61
Abbildung 26: Rollenbahn – Segment erlaubt hohe Flexibilitäten	61
Abbildung 27: Detailansicht von Rollenbahnanwendungen von HaRo.....	61
Abbildung 28: Layout der LiBri-Pilot Anlage in dem entsprechenden Produktionsgebäude	63
Abbildung 29: Prozessmodell des Li-Ionen (H)EV Batterierecyclings mit integrierter Vorbehandlung.....	66
Abbildung 30: Flow Sheet des Umicore Batterie Recycling Prozesses.....	67
Abbildung 31: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) der derzeitigen Schlacke aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess. Der Z-Kontrast (mittlere Ordnungszahl) erlaubt die Unterscheidung von Phasen mit schwerer Matrix (hell) von Phasen mit leichter Matrix (dunkel). Die Li-haltigen Aluminat-Körner mit der geringsten mittleren Ordnungszahl zeigen daher die geringste relative Helligkeit.	69
Abbildung 32: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit erhöhten Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt.	70
Abbildung 33: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 3%... 71	71
Abbildung 34: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 6%... 71	71
Abbildung 35: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 9,5%.	72
Abbildung 36: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von sechs Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 240 °C/h.....	73
Abbildung 37: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von zwölf Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 120 °C/h.....	73
Abbildung 38: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 24 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 60 °C/h.....	74
Abbildung 39: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 48 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 30 °C/h.....	74

Abbildung 40: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Anteil nach Aufschlusszerkleinerung in einer Stabmühle	76
Abbildung 41: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Öl, unpolarisiertes Licht) einer abgeschreckten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringerten Siliziumgehalt. Die glasige Struktur der Schlacke ist gut erkennbar.	77
Abbildung 42: Verfahrensfleßbild zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses	78
Abbildung 43: Optimiertes Verfahrensfleßbild zur Erhöhung der Reinheit des Lithiumrohcarbonates....	80
Abbildung 44: Verfahrensfleßbild zur Rückgewinnung der im Flugstaub enthaltenen Wertmetalle Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Chrom.	83
Abbildung 45: EUCAR Hazard Levels	94
Abbildung 46: Zusammenhang zwischen Grad der Schädigung und Transportsicherheit.....	94
Abbildung 47: Prozessdarstellung für EOL Lithium-Zellen / Batterien in Abhängigkeit zur 38.3 des UN Manuals	95
Abbildung 48: Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von EOL / gebrauchten Li-Ionen Batterien	96
Abbildung 49: Unterschied bei der Anwendung von Verpackungsvorschrift P903 und P903a	97
Abbildung 50: Grundlegende Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR / IMDG.....	98
Abbildung 51: Verpackungsvarianten bei der Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR.....	99
Abbildung 52: Verpackungskonzept für EUCAR-Level 3-7	100
Abbildung 53: Verpackungsvarianten für EUCAR-Level 3-7	100
Abbildung 54: Life Cycle einer HV-Batterie.....	102
Abbildung 55: Mehrstufiges Qualifizierungskonzept für Arbeiten an Hybridfahrzeugen.....	105

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Die Aufgaben der Partner im Projekt	13
Tabelle 2:	Module -> Prozessstufen der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien.....	18
Tabelle 3:	Physikalische Daten von Batterievarianten für LCA und Ressourcenszenarien.....	34
Tabelle 4:	Technische Daten der Regatronanlage - Teil 1	41
Tabelle 5:	Technische Daten der Regatronanlage - Teil 2	42
Tabelle 6:	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesystemen.....	57
Tabelle 7:	Physikalisch typisiertes Batteriesystem hinsichtlich der Vorbehandlung	58
Tabelle 8:	Gebäudeanforderungen, die sich aufgrund der LiBri-Pilotanlage ergeben.....	64
Tabelle 9:	Aufgrund von zumeist Prototypenbatterien typisiertes HV-Batteriesystem	65
Tabelle 10:	Übersicht über die im Projektzeitraum untersuchten Schlacken	68
Tabelle 11:	Potenzielle Gefährdungsbeurteilung Werkstätten.....	87

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden von Daimler folgende Themen erarbeitet:

- Ganzheitliche Analyse des Batterie-Recyclingprozesses incl. Reparatur und Wiederverwendung einzelner Komponenten
- Erstellung eines Modells zum Batterierecycling, aus welchem sich Stückzahlen und Ausbeute verschiedener Reparaturstufen ableiten lassen
- Entwicklung von Reparaturverfahren an zwei repräsentativen Li-Ionen-Batterie-Systemen
- Erarbeitung grundlegender Erkenntnisse zur Realisierung lösbarer Zellverbindungen für ein recyclinggerechtes Design
- Skizzieren eines Diagnoseprozesses und OEM-übergreifende Formulierung der grundlegenden Anforderungen an das Diagnosesystem
- Entwicklung von Konzepten zur Modifikation der Batteriesystem- Hard- und Software für die Nutzung bei der Diagnose (in Kooperation mit VW)
- Formulierung von Definitionen und Gesetzesvorschläge zu den Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien
- Entwicklung batteriespezifischer Verpackungen für die Serien-, Ersatzteil- und CKD-Versorgung, die auch für den Transport gebrauchter und transportsicherer Batterien anwendbar sind
- Diskussion und Entwicklung von Rückführungsszenarien für HV Batterien
- Untersuchung zur Alterung von Zellen, insbesondere deren Streuung

Am IFAD wurden auf Grundlage mineralogischer und chemischer Analysen der Schlacken und Flugstäube des Umicore Batterie Recyclingprozesses erfolgreich Verfahren im Labormaßstab entwickelt, die es in Zukunft erlauben, Lithium und weitere Batteriemetalle ökologisch und ökonomisch effizient gewinnen zu können:

- Für alle untersuchten Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses wurde ein hydrometallurgisches Aufbereitungsverfahren entwickelt, das es in Zukunft erlaubt, Lithium höchstwahrscheinlich ökologisch und ökonomisch effizienter zurückzugewinnen als dies aus silikatischen Lithiumerzen (Spodumen) möglich ist.
- Für Mangan-arme Schlacken mit hohem Aluminium- und geringem Siliziumgehalt wurde ein Verfahren zur Bergevorabscheidung mittels Flotation entwickelt, das ein Lithiumkonzentrat erzeugt, aus dem sich Lithium mit geringerem Chemikalien- und Energieaufwand gewinnen lässt als dies aus der Gesamtschlacke möglich ist.
- Für die Flugstäube des Batterierecyclingprozesses wurde ein hydrometallurgisches Aufbereitungsverfahrens entwickelt, das die effiziente Rückgewinnung von Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink sowie weiterer Schwermetalle ermöglicht.

Umicore AG & Co KG konzeptionierte, entwickelte und installierte eine Pilotanlage zur Vorbehandlung von EOL - Li-Ionen Elektrofahrzeugbatterien in enger Abstimmung mit dem bestehenden Umicore Batterie Recyclingverfahren:

- Die LiBRI Pilotanlage umfasst alle Prozessschritte von der Anlieferung von EOL-Batteriesystemen und ihre Komponenten, über Eingangsprüfung / Erfassung und Lösungen zum ökologischen Entladen von HV-Systemen bis hin zur mechanischen Vorbehandlung und Bildung von definierten Materialfraktionen für das effiziente Recycling gemäß Batteriegesetz.
- Über die Methodik einer potenziellen Gefährdungsbeurteilung wurden Sicherheitsaspekte im Vorfeld analysiert und entsprechende Schutzmaßnahmen entwickelt, die dann in das Anlagenkonzept integriert wurden.
- Aufgrund der sehr unterschiedlichen Batteriekonstruktionen hinsichtlich Aufbau und verwendete Materialien wurden hoch flexible Lösungen für die Vorbehandlung entwickelt. Diese Erfahrung im Umgang mit den unterschiedlichsten Systemen wurde für die Erarbeitung von Designvorschlägen für die Entwicklung von recyclingfreundlichen Batterieeinheiten genutzt.

Das Öko-Institut führte im Rahmen des Projektes eine normgerechte Ökobilanz des Recyclingverfahrens nach LiBRI durch. Die Ergebnisse belegen die ökologische Vorteilhaftigkeit des Recyclingweges. Weiterhin wurden noch bestehende Optimierungspotenziale (Energieeinsparung etc.) des in Entwicklung befindlichen Verfahrens identifiziert.

1. Einleitung

1.1 Thema und Ziel des Verbundprojekts

Seit Beginn der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts gibt es Forschungsarbeiten an Elektrofahrzeugen mit Batterien als Energiespeicher.

Ein wesentlicher Schwerpunkt war und ist die Entwicklung von kostengünstigen Batterien mit hoher Leistung und Energiespeicherdichte.

Mit der Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterien (LIB), die heute schon den Elektronikmarkt in vielen Anwendungsbereichen (z.B. Laptops) dominieren, gibt es einen Batterietyp, der schon heute oder zumindest in naher Zukunft in der Lage ist, eine Reichweite von bis zu 100 km für PKW mit einem noch akzeptablen Batteriegewicht von rund 200 kg bereitzustellen. Intensive Forschungsarbeiten zur weiteren Optimierung dieser Antriebstechnik werden von privater und öffentlicher Seite derzeit forciert.

Das Thema „Elektromobilität“ hat dadurch in den letzten Jahren neue Aktualität gewonnen. Große Automobil- und Energieversorgungsunternehmen arbeiten zurzeit an Konzepten für die Realisierung von Mobilitätskonzepten auf Basis von Elektrofahrzeugen und Hybridfahrzeugen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwirklichung dieser Mobilitätskonzepte ist die Sicherstellung des umweltgerechten und kostengünstigen Recyclings der Batteriematerialien und damit auch der mittel- und langfristigen Ressourcenverfügbarkeit der in den Batterien eingesetzten Sondermetalle in Europa für den Masseneinsatz in der Automobilindustrie.

Für die Rückgewinnung von Sondermetallen aus Altfahrzeugen existieren schon eine Reihe industrieller Verfahren. Ein gutes Beispiel ist das Recycling von Edelmetallen aus Autoabgaskatalysatoren von Altfahrzeugen.

Umicore ist als größter Edelmetallrecycler in Europa seit Jahren in diesem Markt aktiv und recycelt rund 50% der in Europa anfallenden Autoabgaskatalysatoren, das heißt über 5000 Tonnen pro Jahr. Ferner ist Umicore europäischer Marktführer im Recycling von Leiterplatten aus der Elektronik.

Auch für Batterien aus dem Bereich der portablen Elektronik gibt es schon eine erste Anlage für das Recycling. So hat Umicore den weltweit ersten Recyclingprozess für Batterien entwickelt und zur Pilot-Produktionsreife geführt. Dieser Prozess ermöglicht die Wiedergewinnung von Kobalt, Nickel sowie Kupfer aus verbrauchten Lithium Ionen, Lithium Polymer und Nickel Metallhydrid Batterien in einem umweltfreundlichen Verfahren „Batterierecycling Prozess – Umicore“. Das in den Batterien enthaltene Lithium gelangt jedoch bislang in die Prozess-Schlacke und wird derzeit nicht in Form von Lithiumverbindungen wiederverwertet. Die erste Pilot-Anlage für diesen Prozess entstand in Hofors (Schweden) und hat eine Nominalkapazität von 4.000 t Batterien pro Jahr. Der Fokus dabei lag auf dem Recycling von End-of-Life (EoL) Batterien aus Laptops, Handys, MP3 Playern usw.

Trotz dieser Arbeiten und auch anderer Erfahrungen und Aktivitäten durch Forschungsinstitute und Industrieunternehmen gibt es noch keine wirkliche Lösung für das großtechnische Recycling von großen Elektrotraktionsbatterien für die kommenden Hybrid- und Elektrofahrzeugflotten.

Im Gegensatz zu Batterien aus portablen Anwendungen, erfordern die erheblich größeren Batterien aus Fahrzeugen mit elektrischem oder Hybridantrieb eine spezielle Vorbehandlung aus prozesstechnischen Gründen.

Wegen der hohen in den Batterien gespeicherten Energien und dem hohen Batteriegewicht (10-250 kg) sind geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel eine kontrollierte Entladung der Batterien oder andere Schritte zu erforschen und zu entwickeln, um eine Gefährdung beim Recyclingprozess auszuschließen und effiziente Abläufe zu erschließen.

Das Potential für diesen Prozess ist enorm. Wenn 10 Millionen Batterien aus Autos mit einem Gewicht von mehreren 10 kg recycelt werden müssen, bedeutet das einen Kapazitätsbedarf für die Recyclinginfrastruktur und -anlagen in Europa von mehreren 100.000 t pro Jahr.

Die zurzeit in Entwicklung befindlichen Hochleistungsbatterien für Hybrid- und Elektrofahrzeuge sind auf unterschiedlichste Art und Weise konzipiert und stellen einen Verbund mit anderen Bauteilen (Elektronik, Hülle, Kühlung,..) aus anderen Materialien dar.

Wegen dieses sehr heterogenen Materialverbunds können hohe Ausbeuten an Wertmaterialien, hohe Prozessstabilität und niedrige Kosten momentan noch nicht erreicht werden.

Die hauptsächlichen Batteriematerialien Kobalt, Nickel und Lithium werden bislang vorwiegend aus Primärrohstoffen gewonnen; im Falle von Kobalt und Nickel hat Umicore den industriellen Start des Recyclings und Wiedereinsatzes in Europa für Batterien aus portablen Anwendungen bereits vollzogen; für Lithium steht dieser Einstieg bislang noch aus.

Für den Masseneinsatz als Energiespeicher in Hybrid- und Elektrofahrzeugen werden deutlich größere Mengen dieser strategischen Metalle gebraucht; dies macht gleichzeitig („economies of scale“) das Recycling von Kobalt, Nickel, Kupfer und auch Lithium sowie Mangan zukünftig im industriellen Maßstab notwendig. Deshalb muss die Sekundärgewinnung dieser Materialien als Gesamtprozesskette zur Rückgewinnung dieser für Europa strategisch wichtigen Materialien noch entwickelt werden.

Es wird deutlich, dass mit den zurzeit vorhandenen Verfahren und Konzepten keine wirkliche Lösung der Aufgabenstellung erwartet werden kann.

Das von den Partnern angestrebte Ergebnis dieses Projekts stellt die Entwicklung einer hocheffizienten und kostengünstigen Recyclingprozesskette dar, die den anspruchsvollen Anforderungen an die umweltgerechte und kostengünstige Rückgewinnung von wichtigen Bunt- und Sondermetallen aus Batterien (Kupfer, Kobalt, Nickel, Lithium, Mangan usw.) von Hybrid- und Elektrofahrzeugen gerecht wird. Die Entwicklung dieser Recyclingprozesskette stellt für die zukünftige Einführung der Elektromobilität in den Massenmarkt eine entscheidende Voraussetzung für eine mittel- und langfristige gesicherte Versorgung mit den genannten strategischen Metallen dar.

Dadurch wird die Position der Partner in diesem wichtigen Zukunftsmarkt gestärkt und Arbeitsplätze in Deutschland gesichert bzw. aufgebaut.

2. Projektziel

Die Partner möchten gemeinsam eine industrielle Lösung für das effiziente und umweltverträgliche Recycling von Batterien für die Hybrid- und Elektrofahrzeuge der Zukunft als Gesamtprozesskette entwickeln.

Dabei wird ein im Wesentlichen pyrometallurgischer Weg zum Recycling von Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen zugrunde gelegt, der mit weiteren noch zu entwickelnden Verfahrensschritten kombiniert wird. Begleitend werden alle grundsätzlichen Kenn-Daten für diese Fragestellung ermittelt.

Darauf aufbauend soll ein recyclinggerechtes Produktdesign von Batterien und eine geeignete Gesamtprozesskette für das Recycling der Batterien von der Sammlung, Logistik, Vorzerlegung und auch dem eigentlichen Aufarbeitungsprozess entwickelt werden.

Zum Projektende sollen alle wesentlichen Daten für diese Prozesskette inklusive eines ausführungsfähigen Anlagenplans für eine großtechnische Recyclinganlage vorliegen.

2.1 Die Teilziele des Vorhabens

1. Entwicklung einer Prozesskette für das Recycling von Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen inklusive:

- geeigneter Logistik (Sammlung, Transport und Lagerung), sicherheitstechnischer Vorbehandlung und Demontage (Dismantling) und gegebenenfalls weiterer Konditionierung für den metallurgischen Aufarbeitungsprozess
- eines Recyclingprozess mit einer Mindestrecyclingeffizienz von deutlich mehr als 50% des Batteriegewichts (vorgegeben durch die EU Batterie Direktive) und hohen Rückgewinnungsraten für Lithium, Kobalt, Nickel und Mangan
- eines konzeptionellen Engineerings einer Recyclinganlage

2. Entwicklung eines demontagefreundlichen und recyclingfähigen Designs für Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen:

- inklusive zugehöriger Ökobilanzen (LCA) über den Recyclingprozess zur Belegung der Umweltvorteile gegenüber der Gewinnung aus Primärrohstoffen und anderen denkbaren alternativen Recyclingverfahren

3. Aufbau einer Versuchsanlage zur Batteriedemontage und sicherheitstechnischen Vorbehandlung inklusive Pilotbetrieb

4. Konzeptionelle Auslegung einer späteren großtechnischen Recyclinganlage für Batterien von Hybrid- und Elektrofahrzeugen

3. Ausgangssituation

Das Thema „Elektromobilität“ ist hochaktuell.

Große Automobilfirmen – und EVUs arbeiten zur Zeit an der Realisierung von Mobilitätskonzepten auf Basis von Elektro- und Hybridfahrzeugen.

Wesentliche Voraussetzungen für die Verwirklichung dieser Konzepte sind u. a.:

- Sicherstellung des umweltgerechten und kostengünstigen Recyclings der Batteriematerialien
- Mittel- und langfristige Ressourcenverfügbarkeit der eingesetzten Sondermetalle in Europa für den Masseneinsatz in der Automobilindustrie
(s. EU Raw Materials Initiative).

Für die Rückgewinnung von Sondermetallen aus Altfahrzeugen existieren schon eine Reihe industrieller Verfahren; z. B:

- Recycling von Edelmetallen aus Autoabgaskatalysatoren von Altfahrzeugen
- Recycling(pilot)prozess für kommerziellen Batterien aus Elektronikanwendungen und für Industriebatterien, zur Kobalt und Nickel Rückgewinnung.

4. Entwicklungsbedarf

Für das großtechnische Recycling von Elektrotraktionsbatterien für die kommenden Elektrofahrzeugflotten gibt es noch keine Lösung!

Entwicklungsbedarf besteht insbesondere zu:





- Recyclingkapazität: 10 Millionen Batterien (Gewicht x10 kg) aus Fahrzeugen -> Kapazitätsbedarf von mehreren 100.000 t pro Jahr in Europa.
- Der heterogene Materialverbund (m. Hülle, Elektronik, Kühlung) verhindert hohe Ausbeuten an Wertmaterialien, hohe Prozessstabilität und niedrige Kosten
- Hohe in den Batterien gespeicherte Rest-Energien
- Hohes Batteriegewicht (20 -> 500 kg)
- Recycling weiterer Sondermetalle wie Lithium, Mangan, und andere neben Kobalt und Nickel

5. Das LiBRi Konsortium

Das skizzierte Forschungs- und Entwicklungsprojekt vereint erfahrene Industriepartner aus den Bereichen Spezialmetallrecycling und Automobilherstellung mit ausgewiesenen Forschungspartnern aus den Bereichen Materialaufbereitung sowie ökologische Bewertungssysteme.

Die Partner decken die wesentlichen Teile der Herstellungs- und Verwertungskette für Hybrid- und Elektrofahrzeuge (HEV und EV), Batterien für HEV und EV und die darin enthaltenen Sondermetalle ab und verfügen über langjährige Erfahrung im Bereich der Stoffstromanalysen, LCA und Forschung im Bereich der Rückgewinnungsverfahren von Metallen.

Im Verbund haben sich die folgenden Unternehmen und Institute zusammengeschlossen:

<p>Umicore AG & Co KG Frank Treffer Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau</p>	
<p>Daimler AG (DAI) Dr. Monika Holzäpfel Mercedesstraße 137 70546 Stuttgart</p>	
<p>TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) Prof. Dr. Daniel Goldmann Walther-Nernst-Straße 9 38678 Clausthal-Zellerfeld</p>	
<p>Öko-Institut Dr. Matthias Buchert Rheinstraße 95 64295 Darmstadt</p>	

Partner	Aufgabe im Projekt
Umicore	Verbundleitung, Recyclingfähiges Batteriedesign, Logistik und Transport von gebrauchten Batterien, Entladungskonzepte und Vorbehandlung, Aufbau einer Pilotanlage, Erstellung einer Gesamtkonzeption des Recyclingprozesses aus mechanischer Vorbehandlung, dem angepassten Recycling - Prozess und einer Schlackeaufbereitung, Daten für LCA
Daimler	Sicheres und recyclinggerechtes Batteriedesign, Konzepte für die Demontage, Entladung, Reparatur und Wiederverwendung von Batterien, Logistik und sicherer Transport von gebrauchten Batterien
TU Clausthal (IFAD)	Entwicklung eines ressourceneffizienten Aufbereitungsverfahrens für die Schlacken und Stäube des pyrometallurgischen Recyclingprozesses zur Rückgewinnung batteriefähigen Lithiums, von Mangan und an diesen Elementen abgereicherten Schlacken zum Einsatz als Bauzuschlagstoff
Öko-Institut	Datenerhebung und Stoffstromanalyse, Ökologische Bewertung, Life Cycle Assessment des Recyclingprozesses, Analyse zur Verfügbarkeit von Batteriemetallen. Das Öko-Institut ist außerdem noch assoziierter Partner im LithoRec – Projekt und führt dort die LCA die Recyclingprozesse durch.
VW (asso. Partner)	Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle (Lithium, Kobalt etc.); Sammelkonzept für Batterien, Sicherheit / Ergonomie / Akzeptanz, Erstellung eines Demontagekonzeptes und Durchführung einer Demontagestudie eines Elektro-/ Hybridfahrzeuges. Studie zur Verwendung überholter Batterien in einem Zweitmarkt

Tabelle 1: Die Aufgaben der Partner im Projekt

VW als assoziierter Partner

Das Vorhaben berührt eine zukünftige Kernkomponente des Automobils, welche durch zahlreiche technische und gesetzliche Vorgaben bestimmt wird. Zum großen Teil müssen Vorgaben und Standards noch erarbeitet werden. Es ist das erklärte Ziel des Konsortiums, so weit wie möglich allgemeingültige Lösungen zu erarbeiten, die deutschlandweite Gültigkeit besitzen und die Aussicht haben, auch auf internationaler Ebene Standards zu setzen. Aus diesem Grunde empfiehlt sich beim Batterie-Recycling eine projektübergreifende Kooperation der Automobilindustrie. Konkret ist geplant, VW als assoziierten Partner ohne Budget in das Projekt aufzunehmen. Umgekehrt soll Daimler mit demselben Status in das Konsortium des Vorhaben „LithoREC“ aufgenommen werden.

Durch die Installation einer gemeinsamen Plattform der Automobilhersteller ist sichergestellt, dass beide Projekte dieselben Vorgaben und Voraussetzungen erhalten, um die Projektergebnisse vergleichbar zu machen. Außerdem sollen Schnittstellen nach Möglichkeit vereinheitlicht werden. Das betrifft insbesondere Anschlüsse, Sicherheitskonzepte (Schlösser), Spezialwerkzeuge und Transportbehälter. Außerdem stimmen sich die beiden OEMs in ihrem Vorgehen eng ab, um gemeinsame Themen inhaltlich komplementär aufzuteilen und Doppelarbeiten auszuschließen, sofern nicht ein redundantes Vorgehen ausdrücklich erwünscht ist.

Die Plattform der Automobilhersteller wird einmal pro Quartal tagen. Bei Bedarf können zusätzlich Termine angesetzt werden.

Daimler wird die Beiträge von VW in das LiBRI-Projekt einbringen und umgekehrt VW über die Projektfortschritte und -ergebnisse informieren.

Das nächste Kapitel stellt die einzelnen Aufgabenpakete vor, s. auch Gantt Chart des Gemeinschaft - Projektes im Anhang, Kapitel 12.2.

6. Aufgabenpakete

AP 1: Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign

In diesem Arbeitspaket soll sichergestellt werden, dass Aspekte der Wiederverwendung und Verwertung der Batterie bereits zu einem frühen Stadium in die Produktentwicklung einfließen. Darüber hinaus sollen Vorgaben und Vorschläge für ein standardisiertes recyclinggerechtes Design erarbeitet werden.

AP 1.1: Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen

Dieses Arbeitspaket bezieht sich ausschließlich auf produktgestalterische Maßnahmen (Design), die der Demontage und dem Recycling der Batterie dienlich sind. Die eigentlichen Prozesse werden im AP2 und AP3 entwickelt.

AP 1.1.1: Datenaufnahmen aktueller und in Entwicklung befindlicher Batterietypen (Baugröße, -form, Materialzusammensetzung)

Inhalt der Übersicht ist eine Betrachtung des Status quo der im Markt und der in der Entwicklung befindlichen Typen von Batterien (Daimler) für Elektrofahrzeuge und eine Datenaufnahme zu Baugröße, Materialzusammensetzung und Produktdesign. Die Übersicht soll durch die Angaben von VW ergänzt werden.

AP 1.1.2: Untersuchungen zur geeigneten Ein-/Ausbaulage der Batterie im Fahrzeug

Die Einbaulage der Batterie im Fahrzeug muss bereits so gewählt werden, dass eine einfache und ungefährliche Entfernung der großen Batterien von Plug-in (ca. 5 kWh) und Traktionsbatterien (ca. 20 kWh) möglich ist. Nach heutigem Erkenntnisstand werden diese Batterien aus Gründen der Fahrstabilität möglichst tief im Fahrzeug liegen und möglicherweise hermetisch gekapselt sein, z.B. wegen Wasserdurchfahrt. Ausgehend von diesem Arbeitspaket soll im AP 2.1 „Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbaurverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug“ ein vereinfachtes Ausbaurverfahren für die Batterie (z.B. aus dem Fahrzeugboden) entwickelt werden. Bei diesem Arbeitspaket ist eine enge Kooperation mit VW angestrebt.

AP 1.1.3: Vereinbarkeit von einfacher Zerlegbarkeit der Batterie und Schutz vor missbräuchlicher Öffnung, z.B. durch Schlösser, Spezialwerkzeugaufnahmen

Eine besondere Herausforderung wird die Vereinbarkeit von sicherheitstechnischen Standards mit der Möglichkeit der einfachen und schnellen Demontage der Batterie (siehe AP 2) darstellen. So muss einerseits das Gehäuse der Batterie gegen missbräuchliche Öffnung geschützt sein, auf der anderen Seite soll sich das Gehäuse im Recyclingprozess schnell und so störungsfrei öffnen lassen, um es gegebenenfalls als Altteil (re-use) oder nach Wiederaufbereitung (re-manufacturing) der Wiederverwendung zuzuführen. Dazu sollen verschiedene Möglichkeiten geprüft werden, zum Beispiel der Einsatz eines Spezialwerkzeugs, Sicherungscode, versteckte Sollbruchstelle, die anhand von Prototypen bewertet werden sollen.

Problematisch ist dabei insbesondere die Auftrennung des Verbundes der Zellen mit der Kühlung. Aus Gründen der optimalen Wärmeübertragung und der verbesserten mechanischen Stabilität (Vibrationen, Rütteln) sind die Zellen fest und nur schwer trennbar mit Kühlelementen (Platten, Stäbe, Röhren) verbunden und teilweise eingegossen. Es sind also produktgestalterische Konzepte zu entwickeln, so dass sich ein Verbund aus einzelnen Zellen mechanisch stabil gestaltet, sicher kontaktiert und zuverlässig gekühlt werden kann und gleichzeitig einfach wieder in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Denkbar wäre beispielsweise ein Gel mit hervorragender Wärmeleitfähigkeit, das keine dauerhafte Verbindung schafft und somit die Demontage vereinfachen würde.

Auch bei diesem Themenfeld ist zumindest während der Konzeptphase ein intensiver Austausch mit VW erforderlich

AP 1.1.4: Entwicklung allgemeingültiger Richtlinien für recyclinggerechtes Batterie-Designs

In dem Arbeitspaket 1.1.4 steht das Thema Standardisierung im Vordergrund, wofür entsprechende Richtlinien von Daimler und Umicore gemeinsam mit VW erarbeitet werden.

Die in diesem Arbeitspaket zu entwickelnden Richtlinien beziehen sich auf sämtliche Eigenschaften, die für die funktionale oder stoffliche Wiederverwertung der Batterie ausschlaggebend sind.

Die Arbeitspakete zur Gestaltung und Zerlegung bestimmter Batterien beziehen sich vor allem auf bestimmte Batteriemodelle, die bereits kommerzialisiert wurden bzw. kurz davor stehen, da nur diese in größeren Stückzahlen verfügbar sind (z.B. Mercedes S400 Mild Hybrid Batterie). Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, die vorwiegend produktspezifischen Erkenntnisse zu abstrahieren und zu verallgemeinern, um daraus generell gültige Richtlinien für sämtliche automobilen Hochvolt-Batterien abzuleiten. Besonderes Augenmerk gilt dabei den mechanischen und elektrischen Schnittstellen. Die Richtlinien sollen Empfehlungen zur Werkstoffauswahl der peripheren Komponenten (Gehäuse, Kühlung) als auch zum recyclingfreundlichen Design umfassen, ohne jedoch die gestalterische Freiheit über das notwendige Maß hinaus zu beschränken, damit hinreichend Spielraum für wettbewerbliche Differenzierung bleibt.

Ebenso kann eine mögliche Wiederverwendung der Batterie in einem Zweitmarkt bereits in der Entwicklungsphase berücksichtigt werden, z.B. durch geeignete Auslegung der Batteriespannung auf ein bestimmtes Spannungsniveau bzw. eines ganzzahligen Teilers davon. Die Möglichkeit des Verschaltens einzelner Batterien zu größeren Modulen, lässt sich beispielsweise durch ein Stecksystem realisieren. Entsprechende Kupplungsstellen können schon bei der Konstruktion vorgehalten werden.

Die Vorgaben und Richtlinien sollen im Verlauf der Projekts laufend fortentwickelt werden, und später ggf. in DIN-Normen münden.

Daimler und VW entwickeln Richtlinien, die sich primär auf Werkstoffe und Gestaltung des Gehäuses, der Kühlung, der externen Anschlüsse sowie die interne Verschaltung der Zellen beziehen. Umicore hingegen nimmt sich des recyclinggerechten Designs der Zellen an, z.B. im Hinblick auf die chemische und physikalische bzw. mechanischen Trennbarkeit der Schichten der Elektroden.

Umicore leistet hierbei wertvolle Rückmeldungen aus der Sicht des Recyclers aufgrund von Erfahrungen aus ersten mechanischen Vorbehandlungen von Batterien und Batteriemodulen und Recyclingskampagnen.

AP 1.2: Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns

Ziel der Diagnose ist eine Beurteilung des Funktions- und Alterungszustands von Zellen und peripheren Komponenten.

AP 1.2.1: Entwicklung eines Diagnoseverfahrens für Altbatterien (state of charge, state of health) auf Basis des Batteriedesigns

Nach der Anlieferung der Batterie (Vorgaben zu Transport und Lagerung werden im AP4 erarbeitet) ist zunächst die Prüfung und Diagnose der Altbatterie erforderlich. Dadurch wird der Ladezustand (state of charge) und insbesondere der Alterungszustand (state of health) der Altbatterie erfasst. Entsprechende Verfahrenskonzepte sind in Abstimmung mit VW zu erarbeiten. Davon ausgehend wird entschieden, ob die Batterie für eine weitere Verwendung taugt (ggf. nach Reparatur), oder aber dem stofflichen Recycling zugeführt werden muss. Zur Diagnose kommen neben der reinen Spannungsmessung vertiefende quantitative elektrochemische Analysemethoden wie die Impedanzspektroskopie zum Einsatz. Damit lassen sich die Innenwiderstände der Batterie quantifizieren, zuordnen und mit Alterungsphänomenen korrelieren (z.B. Ohmsche Widerstände aufgrund nachlassender elektronischer Anbindung der elektrochemisch aktiven Schichten an die Ableiter, Diffusionswiderstände aufgrund nachlassender Li-Ionenbeweglichkeit). Diese Verfahren müssen mit dem Batteriedesign abgestimmt werden.

Auch bei Umicore ist ein Diagnoseverfahren erforderlich, jedoch mit im Vergleich zu Daimler unterschiedlicher Ausrichtung: Das Verfahren muss im Bezug auf Design und Typ (LiX, NiMH) flexibel sein und dennoch zuverlässig den Ladezustand ("state of charge") der Batterien erkennen können, damit eine schnelle, aber dennoch sichere Weiterverarbeitung (d.h. zunächst Entladung)

garantiert ist. Idealerweise erkennt das Verfahren, um welchen Typ Lithium-Batterie es sich handelt (Li-FeP, Li-Co, Li-NCA, Li-NMC), um die Mengenströme der Rohstoffe optimal zu koordinieren. Das Diagnoseverfahren ist insbesondere dann wichtig, wenn der Batterietyp äußerlich nicht mehr erkennbar ist, z.B. weil die Typ-Beschriftung entfernt und unleserlich geworden ist.

Auch Umicore erwartet hier den Einsatz der Impedanzspektroskopie und Verfahren zur kapazitiven Bestimmung mit Hilfe von zyklischen Lade- und Entladungen, wobei beide Verfahren hinsichtlich der Schnelligkeit (Durchlaufzeiten, Taktzeiten) noch zu optimieren sind, was auch im Rahmen der Entwicklungskooperation zwischen Daimler und Umicore erfolgen soll.

AP 1.2.2: Entwicklung einer Prüfmethode zur Wiederverwendbarkeit von Teilen (re-use, re-manufacturing), z.B. von Gehäuse, Elektronik.

Lässt der funktionale Zustand der Batterie (insbesondere der Zustand der Zellen) eine prinzipielle Wiederverwendung oder Reparatur zu, so kann das Aggregat unter Nutzung der im AP 2 zu entwickelnden Demontagetechniken schonend in die Hauptbestandteile zerlegt werden. Auch periphere Bauteile wie z.B. das Metallgehäuse oder die Kühlplatten müssen auf ihre Wiederverwendbarkeit hin untersucht werden. Dazu sind Prüfverfahren und -kriterien „in Ordnung“ / „nicht in Ordnung“ im Einklang mit dem Batteriedesign zu entwickeln. Diese Prüfverfahren sollen die Möglichkeit der späteren Automatisierung bieten.

AP 2: Batteriedemontage, Batteriemontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung

Dieses Arbeitspaket umfasst die Verfahrensschritte von der Entnahme der Batterie aus dem Fahrzeug bis hin zum eigentlichen Recyclingprozess. Nach der Entnahme der Batterie aus dem Fahrzeug und vor dem Öffnen des Gehäuses muss sichergestellt werden, dass die Batterie entladen ist. Während das automatische Entladen kleinerer Consumer-Batterien heute bereits Stand der Technik ist, müssten derartige Verfahren für automobiler Hochvolt-Batterien erst noch entwickelt werden. Auch bei entladenen Zellen stellt die Restladung insbesondere bei den großen Batterien ein erhebliches Gefährdungspotenzial dar. Deshalb müssen im Zusammenspiel mit produktgestalterischen Maßnahmen Verfahren entwickelt werden, wie die Batterie dauerhaft und sicher entladen (z.B. durch einen speziellen Kurzschlussbügel) und anschließend geöffnet bzw. demontiert werden kann. Dabei werden auch Möglichkeiten zur Nutzung dieser Restenergie untersucht.

Nach dem Öffnen des Batterie-Gehäuses und der mechanischen Vorbehandlung der Einzelkomponenten, inklusive der Zellen (siehe AP 1), werden die Materialien dem pyrometallurgischen Schachtofen-Recycling Prozess zugeführt. Beim Zerlegen der Batteriezellen muss aus verfahrenstechnischer Sicht darauf geachtet werden, dass die brennbaren organischen Bestandteile des Elektrolyts durch Reibungswärme oder Funkenbildung nicht in Brand geraten. Außerdem soll auch untersucht werden, ob eine Vorsortierung der verschiedenen Batterietypen sinnvoll ist und wie diese möglichst einfach gestaltet werden kann (z.B. standardisierte Kodierung). Dieser Aspekt bietet sich wiederum für die Kooperation mit VW an.

AP 2.1: Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbauverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug

Dieses Arbeitspaket wird schwerpunktmäßig von VW bearbeitet. Daimler steuert Abhängigkeiten und Designvorgaben, die sich z.B. aus Crash, Fußgängerschutz oder Aerodynamik ergeben, bei, um firmenübergreifende Lösungen zu entwickeln.

AP 2.2: Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie.

Nach heutiger Einschätzung müssen die Batterien sowohl bei Daimler in den Werkstätten als auch bei Umicore in der Recyclinganlage entladen werden.

Für Daimler steht folgender Aspekt bei der Entwicklung eines solchen Verfahrens im Vordergrund: Das Entladungsverfahren muss die Einstellung eines definierten Ladezustands ermöglichen als Vorbereitung der Prüfung, ob die Batterie wiederverwendungs- bzw. reparaturwürdig ist. Wichtig sind

vor allem die Exaktheit und der diagnostischer Wert des Entladeverfahrens (beispielsweise lässt die Entladekurve Rückschlüsse auf den Alterungszustand der Batterie zu). Außerdem sollen Möglichkeiten der dauerhaften Entladung, z.B. durch Überbrückungsschalter, oder Kurzschlussbügel überprüft werden, um die Transportsicherheit zu verbessern.

Die Zielsetzung der Batterieentladung bei Umicore lässt sich wie folgt umschreiben: Es ist ein automatisiertes, design- und typ-flexibles, hocheffektives, schnelles und sicheres Entladungsverfahren zu entwickeln, das den Durchsatz großer Batterie-Mengen ermöglicht. Parallel sollen Verfahren zur automatisieren Entladung von Einzelzellen bewertet werden. Im Vordergrund stehen Schnelligkeit und Sicherheit der Verfahren. Dabei ist vorgesehen, dass Daten aus dem Verfahrensschritt „Batterietestung“ s. Flow Chart (Abb. 3) Aufschluss über den Ladezustand der Zellen geben, wonach entschieden wird, eine Entladung durchzuführen oder nicht. Die Entladung selbst kann eine Tiefentladung sein, falls feststeht, dass die Batterien dem Recycling zugeführt werden und nicht mehr auf Funktionsfähigkeit geachtet werden muss. Ein nachgeschalteter Kontrollschritt überprüft die erfolgreiche Entladung. Batterien, die die Anforderungen nicht erfüllen sind einer gezielten Behandlung (s. Modul 1 des Umicore Flow Charts) zu unterziehen.

AP 2.3: Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen.

Das Demontageverfahren ist hochgradig abhängig vom Aufbau der Batterie (AP1). Klar zu bevorzugen sind Demontageverfahren (z.B. Schrauben) gegenüber formverändernden Trennverfahren (z.B. Sägen) aufgrund der höheren Sicherheit und des geringeren Energieeinsatzes.

Im AP 2.3 werden Verfahren zur Zerlegung von kompletten Modulen bis auf Komponentenebene erforscht. Hier sollen z.B. von der Industrie wieder verwertbare Gehäuseteile oder Funktionskomponenten wieder zurückgeführt werden, oder auch Komponenten, die aufgrund ihres Materials einen störenden Einfluss auf den Recyclingprozess haben, herauszufiltern, zu separieren und eventuell einer anderen Recycling Stufe zuzuführen. Des Weiteren wird hierbei ein Verfahren entwickelt, das die fachgerechte, sichere Zerlegung auf der Komponentenebene bis zu einzelnen Zellen zum Ziel hat. Die Entwicklung der Batterie-Demontage verfahren ist eng mit dem AP 1.1.3 verknüpft. Eine besondere Herausforderung liegt in der Auftrennung des Verbundes der Zellen mit der Kühlung, der wegen optimaler Wärmeübertragung innig gestaltet werden muss. Für die Demontage werden aus Gründen der Sicherheit und Werterhaltung sanfte Verfahren (z.B. aufschrauben) favorisiert, die jedoch eine entsprechende Produktgestaltung erfordern (s. AP 1.1.3).

AP 2.3.1: Entwicklung eines Verfahrens für eine Batteriedesign unabhängige Zerlegung der Batterien bis auf Komponentenebene

Hinsichtlich des Aufbaus der Pilotanlage wird Umicore den Prozessschritt der mechanischen Zerlegung zunächst aufgrund der zu erwartenden Vielfältigkeit des Batteriedesigns als rein manuelle Tätigkeiten entwickeln mit der Option zu automatisieren. Wieder verwertbare Einheiten wie Gehäuseteile, Funktionskomponenten sollen zwischengelagert und versandfertig vorbereitet werden. Eine Endkontrolle ist in Abstimmung mit den In Verkehr-Bringern (OEM, Batteriehersteller) durchzuführen, basierend auf den Ergebnissen des AP 1.1.3 und 1.2.2.

AP 2.4: Remanufacturing

Die komplette Fahrzeugbatterie steht als komplexes Bauteil auf der Wertschöpfungsstufe weit über den Rohstoffen (Li, Ni, Co). Insofern ist eine Reparatur und Wiederverwendung (Re-use, Re-manufacturing) der Batterie unter ökonomischen, aber auch unter ökologischen Aspekten zu bevorzugen, sofern der Zustand der Batterie dies zulässt.

Dieses Arbeitspaket bezieht sich auf Altbatterien, die aufgrund der Diagnose als grundsätzlich reparaturwürdig eingestuft und bereits vorzerlegt wurden.

Irreparable Einzelzellen werden zunächst entfernt und/oder ausgetauscht. Ganz entscheidend für die Wiederverwendung der Batterie sind möglichst geringe Kapazitätsschwankungen der Einzelzellen. Dazu bedarf es unter Umständen des Klassierens von Alt-Zellen bzw. eines Formierprozesses (Zykelprogramm), um die Zellkapazitäten und Entladecharakteristika wieder anzugleichen.

Im Anschluss wird die Batterie wieder aufgebaut, geprüft und wenn nötig konditioniert. Sind die Zellen insgesamt so stark degradiert, dass ihre Verwendung in einer Fahrzeugbatterie nicht mehr möglich ist, jedoch noch so leistungsfähig, dass die stoffliche Rezyklierung unverhältnismäßig erscheint (Bewertungskriterien sind wiederum zu entwickeln), so können die Zellen zu einem modifizierten Batterie-Modul zusammengesetzt werden, das in einem Zweitmarkt mit verminderten Qualitätsansprüchen eingesetzt werden könnte, z.B. als Stromsenke für temporär anfallenden Strom aus regenerativen Quellen (Wind, Sonne). Dieser Aspekt wird in einem gesonderten Arbeitspaket von VW untersucht.

AP 2.5: Untersuchungen, Verfahrensentwicklungen zum Öffnen und Zerlegen der Einzel-Batterien / Zellebene

Im AP 2.5 werden Verfahren erforscht und entwickelt zur fachgerechten, sicheren Zerlegung auf der Komponentenebene bis zur einzelnen Zelle. Hierbei steht wie auch im Arbeitspaket 2.3 die Vorbehandlung der Einheiten im Vordergrund damit diese reibungslos und effektiv dem Recyclingprozess zugeführt werden können. Besondere Beachtung ist hierbei der Behandlung der Elektrolytlösungen zu widmen, für die entsprechende Verfahren zu entwickeln sind. Wieder verwertbare Funktionseinheiten / Komponenten werden entsprechend der Sicherheitsanforderungen zwischengelagert und in Abstimmung mit dem Abnehmer versandfertig vorbereitet.

AP 2.6: Untersuchung zur einfachen Vorsortierung von Batterietypen (z.B. standardisierte Kodierung)

Bei Umicore wird ein Prozessschritt für eine Vorsortierung der Batterien eingeplant und entwickelt. Hier ist das Ziel eine schnelle und eindeutige Identifikation des Batterietyps anhand (von soweit vorhanden standardisierten Codierung (z. B. über Barcode)) zu ermöglichen. Alternativ, falls eine Standardisierung nicht zustande kommt, wird die Vorsortierung später im Umicore Prozess, zum Beispiel anhand der Ergebnisse aus der Batterietestung noch vor der mechanischen Vorbehandlung eingeplant.

AP 2.7: Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb

Die Pilotanlage zur Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien für den eigentlichen Recyclingprozess wird am Umicore Standort Hanau-Wolfgang entwickelt, realisiert und in Betrieb genommen. Die Anlage soll aus insgesamt 5 Modulen bestehen, deren Grundlagen in den oben beschriebenen Arbeitspaketen entwickelt werden und nachfolgend näher beschrieben werden – vergleiche Tab. 2.

Modul	Bezeichnung
1	Materialeingang und Lagerung
2	Batterietestung und Second Life
3	Entladung
4	Mechanische Vorbehandlung
5	Verpackung und Versand

Tabelle 2: Module -> Prozessstufen der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien

Die Anlage wird entwickelt damit die unterschiedlichsten Arten von Traktionsbatterien verarbeitet werden können. Sie ist gemäß dem geplanten Mengendurchsatz an Li-Ionen Batteriesystemen (<10t/Tag) und der benötigten Lagerkapazität in Verbindung mit den sicherheits- und umwelt-relevanten Aspekten als eine genehmigungspflichtige Anlage einzustufen. Zusätzlich sind die Regelwerke des Abfallwirtschaftsgesetzes, des Umweltrechts, des Arbeitsschutzes und der Gesetzgebung für internationalen und nationalen Transport und Verkehr zu berücksichtigen. Die Auslegung der Arbeitsplätze, der Lager und der Anlagen nach arbeitssicherheits- und umweltrechtlicher Vorgaben bildet daher in Verbindung mit den technischen Aufgabenstellungen das zentrale Thema hinsichtlich Entwicklung und Aufbau der Pilotanlage.

Die Anlage wird voraussichtlich als eine „Fließbandanlage“ auszulegen sein damit die bis zu 500 kg schweren Batteriesysteme einfach zu bewegen sind und den einzelnen Arbeitsplätzen (s. Tab. 23) ohne zusätzliche Hebewerkzeuge zugeführt werden können. Zur Reduzierung der Taktzeiten sind sicherlich mehrere „Linien“ vorzusehen, doch wird zunächst die Entwicklung und Installation einer

Linie bevorzugt. Alternativ zur Fließbandanlage ist auch eine Lösung über einzelne, mobile „Carrier“ denkbar, wobei die zu behandelnden Batteriemodule einzeln auf Wagen, zu den Arbeitsstationen gelangen.

AP 2.7.1: Aufbau und Etablierung eines Verfahrens für den Materialeingang inklusive Eingangsprüfung (Beschädigungen, Vorsortierung) und Lagerung

Der Prozessabschnitt ist durch die Vereinnahmung und Kontrolle der angelieferten Einheiten und der damit verbundenen Änderung der rechtlichen Eigentumsverhältnisse geprägt. Zur sicheren Übernahme wird zunächst eine Identitätsprüfung erfolgen, wobei die Ware bzw. die Kennzeichnung mit den Angaben aus den Lieferpapieren verglichen wird. Zusätzlich erfolgt eine visuelle Prüfung auf Beschädigung der Verpackung und der Ware. Damit verbunden soll eine Vorsortierung der Batterien sein (s. Unterarbeitspaket „Untersuchung zur einfachen Vorsortierung von Batterietypen, z. B. standardisierte Kodierung“). In technischer Hinsicht wird seitens Umicore eine Art Materialeingangsspezifikation zu erarbeiten sein, die auf den Recyclingprozess abgestimmt ist und Grundlage für die Entwicklung von Eingangstestprozeduren ist und mit den Lieferanten zu vereinbaren ist. Batterien oder Module mit potentiell erhöhtem Sicherheitsrisiko z. B. durch Beschädigungen und dergleichen werden bewertet und einer speziellen Behandlung zugeführt. Die Art der Behandlung ist gemeinsam mit den OEM's / Batterieherstellern zu entwickeln.

Das geplante Lager dient der Pufferung und Entlastung der nachgeschalteten Vorbehandlung und des späteren Weitertransportes zur Recyclinganlage. Die Lagerbedingungen müssen und werden den EHS Anforderungen entsprechend ausgelegt (s. AP 4) -> Die Genehmigungsrelevanz ergibt sich aus der benötigten Lagerkapazität und dem Durchsatz, woraus sich aus jetziger Sicht (zumindest für die Gesamtanlage) eine meldepflichtige Anlage mit behördlicher Genehmigung durch das Land Hessen ergibt.

AP 2.7.2: Aufbau und Inbetriebnahme einer Batterietestung einschließlich der Ausschleusung von Second Life Batterien / Zellen

Das AP 2.7.2 befasst sich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Batterietestung und mit der Entwicklung und Realisierung einer Ausschleusung von verwertbaren Batterien und Batterieeinheiten. Die benötigten Vorgaben für die Batterietestung werden im Arbeitspaket AP 1.2.1. entwickelt.

Bei Umicore ist vorgesehen, dem Verfahrensschritt „Restentladung“ eine „Batterietestung“ voranzustellen, der entwickelt wird, um Aufschluss über den Ladezustand der Zellen zu gewinnen. Von dem Batteriestatus wird die weitere Behandlung der einzelnen Batterien / Zellen abgeleitet. Kontrollkriterien für den Batteriestatus könnten sein:

- Zellspannung
- Zellwiderstand
- Temperatur
- Elektrolytdichte
- Gasdetektion

Die Ergebnisse der Batterietestung können unter Umständen ergeben, dass eine Art Regeneration der Zelle potentiell möglich ist. Eine solche Regeneration ist zu entwickeln und dem Prozess Batterietestung zuzuordnen. Die Regeneration ist hinsichtlich einer Second Life Anwendung auszulegen, damit ein guter Batterieerhaltungszustand für die Weiterverwendung bewahrt bleibt. Das Batterietestverfahren und die Batterieteststation sind entsprechend zu entwickeln, auszulegen und aufzubauen. Hierfür ist der Input der Projektpartner besonders wichtig.

AP 2.7.2.1: Entwicklung und Aufbau eines Verfahrens zur Ausschleusung von verwertbaren Batterien und Einheiten für eine Second Life Anwendung (Maximale Wertschöpfung der Batterie -> Nutzung der Energiespeicherfähigkeit)

Das Modul 2 (s. Abb. 3; Flow Chart) enthält neben der Testung eine Ausschleusung von noch brauchbaren Batterien / Zellen dar. Die Wiederverwendung / Brauchbarkeit richtet sich hier nicht zwangsläufig nach den Maßstäben der Automobilindustrie, sondern ist im Sinne anderer Anwendungen (z.B. Speicher für die Solarindustrie) zu verstehen. Hierfür sind anwendungsspezifische Auswahlkriterien zu entwickeln. Je nach Anspruch der Anwendung und

Anlieferungszustand der Batterien kann es trotzdem erforderlich sein eine vollständige Demontage bis auf Zellebene vorzunehmen und das verbleibende (Rest)Material (Gehäuse, Elektronik..) dem Recycling zuzuführen. Die Zwischenlagerung der Batterien / Zellen für „Second Life“- Anwendung ist besonders auszuliegen, da es hier um funktionsfähige Zellen handelt mit entsprechendem Sicherheitsrisiko, was durch geeignete Maßnahmen (z. B. Isolation der Anschlüsse und Kontakte zur Vermeidung von Kurzschlüssen) auf ein Minimum zu reduzieren ist.

AP 2.7.3: Realisierung einer Batterieentladungsstation – Aufbau und Inbetriebnahme

Das AP 2.7.3 behandelt die Realisierung und Inbetriebnahme der Batterieentladungsstation. Die Entwicklung des Verfahrens und die Vorgaben für die Auslegung der Batterieentladung inklusive Nutzung der Batterierestenergie wird im AP 2.2 erarbeitet und gemäß Flow Chart (s. Abb. 3) installiert. Je nach Vorgaben für die Auslegung von Entladungsstation und Testung ist (alternativ) geplant, die Testung mit der Entladung verfahrenstechnisch zu kombinieren, d. h. die beiden Vorgänge in einem Prozessschritt zu vereinen.

Zur Nutzung der Batterierestenergie stehen zur Zeit folgende Lösungen zur Auswahl:

- Aufheizung eines Wärmespeichers (z. B. Warmwasseraufbereitung)
- Elektrolyse von Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff (H₂ – Versorgung von Brennstoffzellen zum Beispiel im Testcenter am Standort Hanau)

AP 2.7.4: Aufbau der mechanischen Vorbehandlung der Batterieeinheiten

Das AP 2.7.4 behandelt den Aufbau und die Inbetriebnahme der mechanischen Vorbehandlung der Batterieeinheiten als zentrale Prozessstufe der zukünftigen Anlage in Hanau. Die Entwicklungsarbeiten und die Vorgaben für den Aufbau werden im Rahmen des AP 2.3, 2.3.1 und AP 2.5 durchgeführt.

AP 2.7.5: Aufbau einer Verpackungsstation und Implementierung einer Versandstelle für wieder verwertbare Batterieeinheiten und direkt recyclebare, vorbehandelte Einheiten.

Die Vorgaben für die Realisierung dieses Prozessmoduls kommen aus dem AP 4. Das AP 2.7.5 behandelt den Aufbau und die Realisierung. Der Verfahrensschritt „Verpackung und Versand“ gewährleistet den sicheren, gesetzeskonformen Weitertransport des vorkonditionierten, aufzubereitenden Materials zur Recyclingstation. Das Personal ist hinsichtlich des Umgangs mit Gefahrgut (je nach Demontagegrad) auszubilden, oder auszuwählen. MSDS, Versandunterlagen, Notifizierungen sind notwendige Bestandteile für den Weitertransport und müssen erarbeitet bzw. zur Verfügung stehen. Verpackungsvorschriften und Vorgaben für die Kennzeichnungen und Etikettierungen (s. auch GHS) werden entsprechend berücksichtigt.

AP 2.8: Konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage für (Li-Ionen) Batterierecycling in Hanau

Im AP 2.8 wird aufgrund der Ergebnisse aus dem Gesamtprojekt (speziell auf Basis von AP 2 und AP 3) und unter Berücksichtigung neuer Marktentwicklungen ein Konzept erarbeitet, das den Aufbau einer vollständigen Recyclinganlage in Hanau betrachtet, inklusive der mechanischen Vorbehandlung, des Umicore Batterierecycling Prozesses mit den erforderlichen Modifikationen und der Schlackenaufbereitung.

AP 3: Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium, Mangan und eine verwertbare Restschlacke

Aus dem pyrometallurgischen Batterierecycling Verfahren bei Umicore fallen Schlacken und Stäube an, die Lithium und ggfs. Mangan enthalten.

Das IFAD der TU Clausthal wird mit seinen Untersuchungen auf diesen Schlacken und Stäuben aufsetzen. Repräsentative Proben werden aus Hofors und Olen nach Clausthal transferiert. Die Schlacken sollen aufgeschmolzen und je nach erwarteter Veränderung der künftigen Batteriezusammensetzungen aufdotiert werden, um die Schlacken des Recycling-Prozesses bei der

Verarbeitung von Traktionsbatterien zu simulieren. Die geschmolzenen Schlacken sollen zur Ermittlung der für die nachfolgende Aufbereitung optimalen Phasenbildungs- und Kristallisationsprozesse über unterschiedliche Zeiträume abgekühlt werden. An den so gewonnenen Materialien sind dann Untersuchungen über Bindungsform und Verwachsungsgrad der enthaltenen Lithium- und gegebenenfalls manganhaltigen Phasen durchzuführen. Die so erzeugten Schlacketypen sollen die wichtigsten aus heutiger Sicht erwarteten Entwicklungen bei der Batteriezusammensetzung widerspiegeln und eine Verfahrensentwicklung ermöglichen, die eine flexible Anwendbarkeit auf die verschiedenen künftig anfallenden Batterien erlaubt.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird ein energieoptimierter Aufschlusszerkleinerungsprozess entwickelt, der u.a. mit der am IFAD entwickelten Technologie der Gutbettwalzenmühle erreicht werden könnte. Alternativ sind Nasszerkleinerungsprozesse zu prüfen.

Für die Vorkonzentration der Lithium- und Manganphasen sind Anreicherungsuntersuchungen im trockenen Bereich mittels Elektrostatikscheidung und im nassen Bereich mittels Dichtentrennung und Flotation vorgesehen. Dabei soll die Hauptmasse der Schlacke in eine metallabgereicherte Fraktion überführt werden, die den Anforderungen an einen Bauzuschlagstoff entspricht. Die finale Aufkonzentration zu batteriefähigen verwertbaren Lithiumkonzentraten sowie gegebenenfalls metallurgisch verwertbaren manganreichen Fraktionen aus dem Vorkonzentrat soll mittels strukturverändernder aktivierender Mahlung, Laugungs- und Fällprozessen unter Einsatz verschiedener Reagenzienregime erfolgen.

Nach Auswahl des aussichtsreichsten Verfahrens bezüglich Rückgewinnungsquote und Kosten soll für dieses Verfahren eine Prozessplanung erfolgen. Die Daten und Informationen hieraus fließen in die konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage (AP 2.7) ein.

AP 3.1: Erzeugung verschiedener Schlackequitäten und Definitionen von Zielparametern für die zu erzeugenden Aufbereitungsprodukte

In enger Abstimmung mit Umicore ist die Definition der Schnittstelle zwischen dem Prozess in Hofors und Olen und der Schlacken- und Staubbehandlung am IFAD vorzunehmen. Vorbereitende Schritte sind:

- Input- und Prozessdefinition des Umicore Batterierecycling Prozesses im aktuellen Stand einschließlich Schlackenabstichtemperatur und Schmelzatmosfera
- Auswahl geeigneter repräsentativer Schlacke- und Staubproben für die weitere Aufarbeitung/Probenahme
- Erzeugung des Vormaterials für die Untersuchungen, Bereitstellung und Transfer ans IFAD (Diese Arbeitsschritte werden von Umicore übernommen)

Zur weiteren Planung der Probenweiterverarbeitung und der sich anschließenden Aufbereitungsprozesse sind wiederum in enger Absprache mit Umicore Annahmen zu treffen, wie sich die Schlacken- und Staubqualitäten aus dem Val'Eas-Prozess bei Aufgabe von Traktionsbatterien verändern könnten und welche Produktqualitäten in den Aufbereitungsprozessen anzustreben sind.

Folgende Definitionen sind zu erarbeiten:

- Definition und Vorbereitungen für die Untersuchungen an Schlacken, die im Umicore Recycling Prozess aus Traktions-Batterien entstehen könnten
- Definition von Entwicklungsperspektiven im Batterieaufbau bezüglich Elementzusammensetzung
- Definition der zu erreichenden Produktqualitäten für Li-Karbonat, Mn-Konzentrat und der Li-abgereicherten Schlacke für den Bauzuschlagstoff-Einsatz

Vor der Weiterverarbeitung der Schlacken- und Staubproben aus Hofors und Olen sind repräsentative Proben für die Aufschmelzversuche sowie für die mineralogischen und chemischen Analysen bereitzustellen. Die nachfolgenden Arbeitsschritte sind notwendig:

- Probenvorbereitung für Schlackenanalytik und Aufbereitungsuntersuchungen
- Zerkleinerung, Homogenisierung und Probenteilung

- Chemische Analyse und Rezepturerstellung zur Dotierung
- Beschaffung von Dotierungsmaterialien für die Schlacken

Für die geplanten Aufbereitungsversuche sind die Schlackeproben aus Hofors und Olen so zu modifizieren, dass sie Produktqualitäten widerspiegeln können, die bei Zulauf von Traktionsbatterien zum Umicore Recycling-Prozess zu erwarten sind. Dieses ist nur durch erneutes Aufschmelzen und gezielter Dotierung erreichbar. Entscheidende Einflussgrößen auf die Struktur- und Mineralphasenbildung sind dabei Temperaturführung der Schmelz- und Abkühlprozesse sowie Zusammensetzung der Schmelze und der umgebenden Atmosphäre. Die folgenden pyrometallurgischen Arbeitsschritte sollen in Kooperation mit dem Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, TU Clausthal durchgeführt werden:

- Aufschmelzversuche und Schmelzenhomogenisierung (Schmelztemperatur, -zeit, und -atmosphäre)
- Dotierung und Homogenisierung der Schlackenschmelze für unterschiedliche Kompositionen
- Schlackenabkühlung/-erstarrung bei unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Profilen

Die so erstellten modifizierten Schlackeproben stellen das Inputmaterial für die Aufbereitungsversuche dar.

AP 3.2: Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenden Lithium- und Manganhaltigen Phasen

Aufbereitungsverfahren werden entscheidend durch die Bindungsformen der beteiligten Mineralphasen und deren Verwachsungsgrad bestimmt. Unterschiedliche Bindungsformen führen zu Variationen der Stoffdichte, der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, den Oberflächeneigenschaften und dem chemischen Reaktionsvermögen und beeinflussen somit direkt den Ablauf von Sortierprozessen. Da nur frei vorliegende Mineralkomponenten mechanisch voneinander getrennt werden können, ermöglicht die Kenntnis des Verwachsungsgrades die Abschätzung des notwendigen Zerkleinerungsaufwandes und die Feinheit der zu verarbeitenden Produkte.

Während der gesamten pyrometallurgischen Probenvorbereitung sind Beprobung von Schlacken aus unterschiedlichen Abkühlungs- und Dotierungsversuchen durchzuführen. Die mineralogischen Untersuchungen der Schlackeproben sollen mittels

- Mikroskopie (Mineralphasenanalyse, Verwachsungsgrad)
- Mikrosondenuntersuchung (Elementverteilung, Seigerungeffekte),
- Röntgendiffraktometrie (Mineralphasenanalyse)

erfolgen. Mineralogische Untersuchungen der Staubproben (unverändert) sind analog zu denen der Schlackeproben durchzuführen.

Die mineralogischen Bestimmungen und die Mikrosondenuntersuchungen sollen in Kooperation mit dem Institut für Endlagerforschung (vormals Institut für Mineralogie), TU Clausthal durchgeführt werden.

AP 3.3: Mechanische Aufbereitung

Die mechanische Aufbereitung umfasst die Schritte Zerkleinerung zum Aufschluss der verwachsenen Mineralphasen sowie Vorkonzentrierung mittels physikalischer bzw. physiko-chemischer Sortierverfahren. Die Auswahl der Trennverfahren hängt dabei von der Struktur der Mineralphasen und der zu verarbeitenden Partikelgrößenverteilung der Inputmaterialien ab.

AP 3.3.1: Entwicklung eines energieoptimierten Aufschlusszerkleinerungsprozesses

Da erwartet wird, dass die Schlackenmaterialien einen hohen Verwachsungsgrad aufweisen, sind für den Aufschluss Zerkleinerungsprozesse zu betrachten, die eine hohe Energieausnutzung ermöglichen, um einen ökonomisch und ökologisch günstigen Prozessschritt bereitstellen zu können.

Die Zerkleinerungstests sind sowohl trocken als auch nass vorgesehen. Für die beiden Betriebsarten sind vorgesehen:

- trockene Route: Gutbettwalzenmühle (Parameter: Druck im Walzenspalt, Walzendrehzahl, Walzenprofilierungen, Aufgabepartikelgrößenverteilung)
- nasse Route: Stabmühle zur schonenden Aufmahlung (Parameter: Mahlkörperfüllungsgrad, Suspensionsfüllungsgrad, Mühlendrehzahl, Aufgabepartikelgrößenverteilung); optional: Tastversuche mit Kugelmühle, u.a.

Als Ergebnis wird ein Verfahrensvorschlag eines energieoptimierten Aufschlusszerkleinerungsprozesses und eine Kostenabschätzung erwartet.

Parallel zu den Zerkleinerungstests hat eine Charakterisierung der Zerkleinerungsprodukte durch Ermittlung der

- Korngrößenverteilung und
- mikroskopischer Aufschlussanalytik

zu erfolgen. Zu Abarbeitung der hohen Anzahl an Proben soll die Laserbeugungsspektroskopie eingesetzt werden. Neben kurzer Messdauer und hoher Messgenauigkeit bietet sie die Möglichkeit sowohl Pulverproben als auch Suspensionen zu analysieren.

AP 3.3.2: Anreicherungsuntersuchungen zur Vorkonzentration der Lithium- und Manganphasen

Als mögliche Anreicherungsverfahren wurden Trennverfahren nach elektrischen Eigenschaften, Stoffdichte sowie Oberflächeneigenschaften der zu trennenden Mineralphasen vorausgewählt. Dieses sind Elektrostatikscheidung, Dichtentrennung mittels Nassherd und Flotation. Die Untersuchungen sollen das am besten für die Vorkonzentrierung geeignete Verfahren aufzeigen.

AP 3.3.2.1: Anreicherung mittels trockener Verfahren

Als trockenes Sortierverfahren kann die Elektrostatikscheidung verwandt werden. Prinzipiell ist es möglich entweder Gemische aus leitenden- und nichtleitenden Mineralphasen oder aus mehreren nichtleitenden Mineralphasen zu trennen. Im ersten Fall kommen Koronawalzenscheider zum Einsatz bei denen das gesamte Material mit einem Ionenstrom gleichsinnig aufgeladen wird. Unterschiede in der Leitfähigkeit der Komponenten bewirken unterschiedlich Entladungen, die zu verschiedenen Bewegungsbahnen der Mineralkomponenten führen und zur Trennung ausgenutzt werden. Im zweiten Fall wird die Aufladung durch gegenseitige Reibung bewirkt und die geladenen Partikel durchfallen ein Kondensatorfeld zur Auftrennung (Freifallscheider).

Aus Vorversuchen ist zu ermitteln, welcher Scheider einzusetzen ist. Nachfolgend sind die zu variierenden Prozessparameter den beiden Trennprozessen zugeordnet:

- Koronawalzenscheider (Parameter: Elektrodenanordnung, Elektrodenspannung, Walzendrehzahl, Materialtemperatur, Partikelgrößenverteilung, Materialabnahmeanordnung)
- Freifallscheider (Parameter: Dauer und Intensität der Reibbeanspruchung, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, optionaler Reagenzieneinsatz, Elektrodenspannung, Partikelgrößenverteilung, Materialabnahmeanordnung)

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar. In gleicher Weise sind Tastversuche zur Sortierung der Staubproben durchzuführen.

AP 3.3.2.2: Anreicherung mittels nasser Verfahren AP 3.3.2.2.1: Dichtentrennung

Bei Unterschieden in den Materialdichten können verschiedene Mineralphasen mittel Dichtesortierung getrennt werden. Für den zu erwartenden Partikelgrößenbereich (< 3mm) sind Untersuchungen zur Separation mittels Nasstrenntisch (Nassherd) vorgesehen. Die dichteabhängigen Kräfte auf die Partikel durch die Reibung mit der Herdoberfläche und die Anströmung mit Wasser bewirken unterschiedliche Bewegungsbahnen in der Filmströmung, so dass Leicht- und Schwerprodukt in verschiedenen Bereichen vom Herd ausgetragen werden. Durch Variation der Einflussgrößen Suspensionsdichte der Aufgabe, Hubamplitude und –frequenz des Herdantriebes, Herdneigung und Wasservolumenstrom ist der Trennvorgang zu optimieren.

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.2.2.2: Direkte Flotation

Das wichtigste Feinkornsortierverfahren in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe ist die Flotation. Materialeigenschaft wird die Benetzbarkeit mit Wasser zur Trennung ausgenutzt. Das aufzubereitende Materialgemisch wird in Wasser suspendiert und mit Hilfe eines Rührersystems begast. Die aufsteigenden Luftblasen lagern sich an die nicht mit Wasser benetzbaren (hydrophoben) Partikel an und tragen diese zur Suspensionsoberfläche, an der sie als Schaumprodukt abgenommen werden können. Stellt das gewonnenen Schaumprodukt den Wertstoff dar, wird der Separationsvorgang als „direkte Flotation“ bezeichnet. Die benetzten Partikel verbleiben in der Suspension.

In der Regel sind Minerale mit Wasser benetzbar, so dass zur Steuerung der Flotationsablaufes Reagenzien zur selektiven Beeinflussung der Feststoffoberflächen eingesetzt werden müssen. Eine Vorauswahl möglicher Reagenzien erfolgt auf der Basis der identifizierten Mineralphasen (AP 3.2). In Versuchsreihen müssen dann die Flotationsparameter optimiert werden. Dabei ist auch zu entscheiden, ob die Li- und Mn-Phasen kollektiv also gemeinsam als Schaumprodukt oder selektiv in einem zweistufigen Flotationsprozess zu gewinnen sind. Die Untersuchungen in Rührwerksflotationszellen zur Hydrophobierung und zum Ausschwimmen der Li- und ggfs. Mn-Phasen umfassen folgende Teilschritte:

- Vorauswahl geeigneter Reagenzien
- Optimierung des Reagenzienregimes (Parameter: Konzentration, Konditionierungsdauer, pH-Wert)
- Optimierung weiterer Flotationsparameter (Feststoffkonzentration, Rührerdrehzahl, Flotationszeiten, Begasungsrate)
- Versuche zur flotativen Nachreinigung der Schaumprodukte

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.2.2.3: Indirekte Flotation

Machen die Wertkomponenten die Hauptmasse einer Feststoffmischung aus, kann es verfahrenstechnisch sinnvoll sein, nicht die Wertstoffträger sondern die Begleitstoffe (metallarme Schlackephase) zu flotieren; dieser Vorgang wird „indirekte Flotation“ genannt. Gleiches gilt, wenn sich die Begleitstoffe wesentlich leichter hydrophobieren lassen. Der Ablauf der Untersuchungen in Rührwerksflotationszellen zur Hydrophobierung und zum Ausschwimmen der metallarmen Schlackephase ist analog zu den Arbeiten in AP 3.3.2.2.2. Angepasst werden muss aber das Reagenzienregime, da andere Schlackephase hydrophobiert werden müssen. Im Einzelnen ergeben sich entsprechende Teilschritte:

- Vorauswahl geeigneter Reagenzien
- Optimierung des Reagenzienregimes (Parameter: Konzentration, Konditionierungsdauer, pH-Wert)
- Optimierung weiterer Flotationsparameter (Feststoffkonzentration, Rührerdrehzahl, Flotationszeiten, Begasungsrate)

- Versuche zur flotativen Nachreinigung der Schaumprodukte

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.3: Untersuchungen zur Erzeugung einer metallabgereicherten Schlackefraktion mit Bauzuschlagstoff-Qualitäten

Die Voranreicherungsverfahren sollen neben Wertstoff-Vorkonzentraten metallabgereicherte Schlackefraktionen liefern, die als potenzielle Bauzuschlagsstoffe geeignet sind. Mit Unterstützung von Umicore soll die Ermittlung geeigneter Absatzwege vor dem Hintergrund der prinzipiell erreichbaren Produktspezifikationen erfolgen. Basierend auf der Charakterisierung der Schlackenqualitäten sollen geeignete Verfahrensabläufe zur Erzeugung dieser Produktqualitäten vorgeschlagen werden und gegebenenfalls die Voranreicherungsstufen daraufhin modifiziert werden, z. B. durch nachlaufende Reinigungsstufen.

AP 3.4: Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigen Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten

Die mechanisch vorangereicherten Li- und Mn-Vorprodukte bedürfen einer hydrometallurgischen Weiterverarbeitung, um batteriefähige Lithiumverbindungen und metallurgisch verwertbare Mangankonzentrate herzustellen. Als Grundoperationen sind Laugung, Solventextraktion, Fällung und spezielle Reinigungsschritte vorgesehen.

AP 3.4.1: Untersuchungen zur Laugung ohne aktivierende Mahlung

Die Laugung stellt den ersten hydrometallurgischen Schritt zur Auflösung der Wertstoffkomponenten dar. Grundlegende Anforderungen an die Laugung sind:

- Selektive Abtrennung der Wertkomponenten aus dem Feststoff
- Gewinnung der Wertkomponenten aus der Lauge in hoher Reinheit
- Rückgewinnung und Kreislaufführung der eingesetzten Laugungsreagenzien
- Niedrige Kosten für Reagenzien und Energie
- Vermeidung von Abwässern

Die Untersuchungen zur Laugung umfassen folgende Teilschritte:

- Auswahl geeigneter Laugemittel in Abstimmung mit den identifizierten Mineralphasen (AP 3.2)
- Laugeversuche im sauren und basischen Bereich (Parameter: Laugemittelkonzentration, Feststoffkonzentration, Druck- und Temperaturbedingungen, Laugedauer)
- Optimierung der verfahrenstechnischen Umsetzung (ein- oder mehrstufige Laugung zur Erzielung hoher Wertstoffkonzentrationen bei niedrigem Restgehalt im Rückstand, ein- oder mehrstufige Wäsche, Fest/Flüssig-Trennung durch Sedimentation oder Filtration)

Eine chemische Analytik der festen und flüssigen Outputströme begleitet die Untersuchungen.

AP 3.4.2: Untersuchungen zur Laugung unter aktivierender Mahlung

Zur Beeinflussung von Laugevorgängen wird die aktivierende Mahlung in Zerkleinerungsmaschinen mit einem hohen volumenspezifischen Energieeintrag genutzt. Die hohe mechanische Belastung der Partikel führt z. B. zu Kristallgitterdeformationen, die mit einer Steigerung der Reaktivität des Materials verbunden ist. Nachfolgende Laugeprozesse werden beschleunigt oder erst ermöglicht. Darüber hinaus können durch den energiereichen Zustand Festkörperreaktionen initiiert werden, die zur Bildung neuer oder modifizierter Mineralphasen führen. Diese Festkörperreaktionen können durch den Zustand geeigneter Zuschlagsstoffe zur Mahlung gezielt beeinflusst werden. Weiterhin soll überprüft werden, ob eine in der Mühle parallel ablaufende Laugung effektiver als eine nachgeschaltete ist.

Ein hierfür besonders gut geeignetes Aggregat stellt die Exzenter-Schwingmühle dar. Bei der Mahlung in einer Exzenter-Schwingmühle sind folgende Einflussgrößen zu variieren:

- Reagenzienzugabe zur gezielten Strukturveränderung (Parameter: Reagenzienkonzentration)
- Laugemittelzugabe (Parameter: Laugemittelkonzentration)
- Betriebsparameter der Mahlung (Mahldauer, Gutfüllungsgrad, Schwingamplitude und -frequenz)

Durch röntgenographische Strukturanalysen und Kornspektren-Analysen des Feststoff-Austrags sind Strukturveränderungen und der Mahlfortschritt zu charakterisieren. Aufgrund der großen Feinheiten der Mahlprodukte ist ein Partikelgrößenmessgerät mit einem Messbereich bis 0,1 µm notwendig.

Eine chemische Analytik der festen und flüssigen Outputströme begleitet die Untersuchungen.

AP 3.4.3: Untersuchungen zum flüssigen oder festen Ionenaustausch

Die in den Arbeitspunkten AP 3.4.1 und 3.4.2 gewonnenen Laugelösungen enthalten neben Li- und Mn-Ionen weitere unerwünschte Ionen. Zur weiteren Aufkonzentrierung und Reinigung der Wertkomponenten ist ein Ionenaustausch vorgesehen. Der Gesamtprozess besteht im ersten Schritt aus der selektiven Extraktion einer bestimmten Wertkomponente durch eine organische Phase und im zweiten Schritt aus dem Strippen oder Regenerieren der organischen Phase mit Hilfe einer geeigneten wässrigen Reagenzlösung. Der Wertstoff liegt dann als reine und konzentrierte wässrige Lösung vor. Kommerziell sind zahlreiche Extraktionsmittel im Einsatz, die Auswahl ist abhängig vom zuvor verwendeten Laugemittel, den zu extrahierenden Ionen und vom angestrebten Strippingreagenz. Nach Literaturangaben ist die Extraktion von Mangan nur unbefriedigend möglich. Daher wird die Extraktion bevorzugt zur Abtrennung der Verunreinigungen eingesetzt. Leicht abtrennbar sind Zn, Cu, Ni und Co.

Zur Steuerung des Prozessablaufs können zahlreiche Einflussgrößen variiert werden. Hieraus ergibt sich ein breites Anpassungs- und Optimierungspotenzial.

Die folgenden Arbeitsschritte sind zu berücksichtigen:

- Auswahl geeigneter Extraktionsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Selektivität gegenüber Störelementen
- Extraktionsversuche aus basischen und sauren Laugelösungen (Parameter: Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase, Konzentrationsverhältnis wässriger zu organischer Phase, pH-Wert zur Steuerung der Selektivität, Kontaktzeit)
- Stripppversuche mit basischen und sauren Stripplösungen (Parameter: pH-Wert zur Steuerung der Selektivität, Kontaktzeit)

Der Anreicherungsprozess ist durch chemische Analytik zu belegen.

AP 3.4.4: Untersuchungen zur selektiven Fällung

Aus den durch Ionenaustausch gewonnenen Produktlösungen (je eine mit Li und Mn) ist das Lithium als Li_2CO_3 und das Mangan als MnCO_3 oder MnO_2 zu fällen. Diese Fällung muss insbesondere gegenüber dem Regenerierungsreagenz selektiv sein, damit Verunreinigungen durch Anionen, z.B. Sulfat, oder Kationen, z.B. Na, weitgehend ausgeschlossen werden können. Ob weitere Inhaltsstoffe der Lösungen die Produktreinheit beeinträchtigen, hängt von der Selektivität des vorangegangenen Ionenaustauschs ab. Optimierungsparameter für die Fällung sind die Temperatur, die Geschwindigkeit der Fällungsreagenzzugabe, die Li-Konzentration zu Beginn der Fällung und die Rührintensität.

AP 3.4.5: Untersuchungen zur Reinigung von Li-Karbonat

Das gefällte Lithiumcarbonat muss voraussichtlich gereinigt werden, damit ein Ausgangsstoff in Batteriequalität erhalten wird. Das Lithiumcarbonat wird für die Batterieherstellung zu Lithiumchlorid und anschließend zum Lithiummetall umgesetzt. Beispielsweise kann das Li_2CO_3 in wässriger

Suspension „bicarbonatisiert“, d.h. durch Einleiten von CO_2 in LiHCO_3 umgewandelt und dabei aufgelöst werden. Verunreinigungen wie z.B. Ca und Fe bleiben weitgehend ungelöst zurück und werden abfiltriert. Erforderlichenfalls ist ein Ionenaustauschprozess nachzuschalten. Durch Erhitzen bei erniedrigtem Druck wird anschließend Lithiumcarbonat ausgefällt. Dieses Verfahren ist auf seine Eignung zu prüfen und den gefundenen Verunreinigungen entsprechend zu modifizieren.

AP 3.5: Prozessplanung und Ergebniszusammenstellung

Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten erfolgt eine Ergebniszusammenstellung. Ausgehend von dieser Datenbasis soll die Auswahl des aussichtsreichsten Verfahrensansatzes bezüglich Li- und Mn-Rückgewinnungsquote, der Erzeugung eines Bauzuschlagstoffes aus metallabgereicherter Schlacke unter Berücksichtigung von Kosten- und ökologischen Kriterien (u. a. Energie- und Reagenzieneinsatz) vorgenommen werden und ein Vorschlag für einen Gesamtprozess, der in einem Pilotmaßstab umgesetzt werden könnte, erarbeitet werden. Für dieses AP ist eine Unterstützung durch Umicore erforderlich, um die Ergebnisse in geeigneter Weise für die Bearbeitung des AP 2.8 bereitzustellen.

AP 4: Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen.

In diesem Arbeitspaket sollen Fragestellungen rund um die Sammlung, den Transport und die Lagerung von Batterien adressiert werden. Im Ergebnis sollen allgemeingültige Standards entwickelt werden. Tatsache ist, dass die aktuellen Gefahrgutvorschriften die massenhafte Beförderung von Li-Batterien $>1\text{kWh}$ bisher nicht bzw. allenfalls unzureichend berücksichtigen. Deshalb ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

1. Untersuchung der tatsächlichen Gefahren und Risiken im Zusammenhang mit der Beförderung von Batterien unter Betrachtung der Batteriekonstruktion, der technischen Sicherheitselemente und der Risiken im Zusammenhang mit einer eventuellen Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen
2. Geeignete Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc.
3. Lagerung von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen (geladen, entladen, defekt, Freisetzung von Stoffen/ Gasen usw.)

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling, um sicherzustellen, dass die Batterien nach Gebrauch überhaupt in das zu entwickelnde effiziente und umweltfreundliche Recyclingverfahren gebracht werden können.

Dazu wird eine Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle durchgeführt und dabei die Möglichkeiten der Einbindung des bestehenden Händlernetzes untersucht.

AP 4.1: Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen)

Sicherheitstechnische Bewertung der Risiken im Zusammenhang mit der Beförderung von Lithiumbatterien durch Daimler

- Arten von Lithiumzellen und -batterien hinsichtlich Konstruktion und Zellchemie
- Risiken beim Umgang und Transport von Zellen und Batterien in unterschiedlichen Entwicklungs- und/ oder Betriebszuständen
 - Gefahren beim bestimmungsgemäßen Umgang
 - Gefahren im Ergebnis eines nicht bestimmungsgemäßen Umgangs
 - Gefahrenarten – elektrisch, chemisch, physikalisch,
 - Welche chemischen Stoffe und Zubereitungen können in Lithiumzellen/-batterien enthalten sein bzw. können ggf. aus Zellen/ Batterien austreten?

- Mögliche Reaktionsprodukte bei Freisetzung von Inhaltstoffen und deren sicherheitstechnische Bewertung
- Bedingungen/ Ursachen möglicher Stofffreisetzungen
- Bedingungen für die Entstehung gefährlicher Reaktionsprodukte
- Grundlegende Möglichkeiten der Risikominimierung – technisch/ organisatorisch auf Zell- und Batterieebene
- Entwicklung von Notfallplänen für den Fahrzeugführer eines entsprechenden Transports von LIB (diese Entwicklung übernimmt Umicore)

Entwicklung und Erstellung einer Dokumentation der Gefahren und Risiken

- Beschreibung von Standards zur Dokumentation (Aufbau, Inhalt)
- Standardisierung der sicherheitstechnisch relevanter Größen
- Grundsätze der Kennzeichnung von Zellen und Batterien mit Verbots- und Warnzeichen gem. GefahrstoffV und Arbeitsschutzvorschriften (BGV A8)

AP 4.2: Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc.

Gefahrgutrechtliche Rahmenbedingungen der Beförderung von Lithiumzellen und –batterien:

- Klassifizierung von Lithiumzellen/ -batterien für die jeweiligen Verkehrsträger
- Grundlegende Voraussetzungen der Beförderung, Anforderungen an Konstruktion und Zustand der Zellen/ Batterien
- Beförderung von neuen, gebrauchten bzw. beschädigten bzw. als nicht transportsicher einzustufende Zellen/ Batterien
- Aktuelle Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit
- Anforderungen an die Verpackung sowie deren Markierung und Kennzeichnung
- Mengenbegrenzungen je Packstück und Beförderungseinheit im jeweiligen Verkehrsträger
- Zusammenpacken bzw. Zusammenladen mit anderen Gefahrgütern oder Materialien
- Anforderungen an die Aus- und Weiterbildung der an der Beförderung beteiligten Mitarbeiter
- Mengenbegrenzungen je Packstück und Beförderungseinheit im jeweiligen Verkehrsträger

Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien

- Standardverpackung für die Serien- und Ersatzteil- und CKD-Versorgung für neue bzw. gebrauchte und transportsichere Batterien – Untersuchung der Eignung für Entsorgungstransporte
- Standardverpackung für die Entsorgung von gebrauchten und transportsicheren Batterien aus Niederlassungen und Werke
- Sonderverpackung für gebrauchte und als nicht transportsicher zu bewertende Batterien aus Niederlassungen, Werken und den Entwicklungsbereichen
- Verpackungen sind im internationalen Transport im Straßen-, Eisenbahn-, Binnenschiffs- und Seeverkehr einsetzbar.
- Vorbereitung und Durchführung der Verpackungs- und Behälterprüfungen gem. Gefahrgutrecht bzw. angrenzender Vorschriften

- Untersuchung des Weitertransports von vorbehandelten Einheiten von der Sammelstelle bis zur Recyclinganlage (wird von Umicore durchgeführt)
- Entwicklung von Standardverfahren zur Vorbereitung von gebrauchten Batterien zur Beförderung
- Entwicklung eines Standardverfahren zur Untersuchung von Batterien/ Zellen hinsichtlich ihrer Transportsicherheit, (äußere und innere, chemische und elektrische Sicherheit)
- Entwicklung geeigneter und standardisierter Bewertungskriterien und deren Anwendung
- Untersuchung der Möglichkeiten der Konditionierung von als nicht transportsicher anzusehenden Batterien unter den Bedingungen des jeweiligen Anfallortes (Niederlassung/ Vertragspartner, Montagewerk, Entwicklungsbereiche)
- Beschreibung von geeigneten Verfahren zur Vorbereitung von als nicht transportsicher zu bewertenden Batterien für eine sichere Beförderung unter Verwendung einer speziellen Verpackung

AP 4.3: Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien

Untersuchungen zur Lagerung (Modullagerung) von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen (geladen, entladen, defekt, Freisetzung von Stoffen/ Gasen usw.)

- Beschreibung möglicher Lagerzustände und des jeweiligen Risiko- bzw. Gefahrenpotentials
 - Batterien/ Zellen in verschiedenen Ladezuständen
 - Defekte Batterien/ Zellen
- Entwicklung von Lagerkonzepten zur Lagerung bzw. Sammlung von Batterien/ Zellen in den verschiedenen Zuständen. Daher erfolgt die Entwicklung der Lagerkonzepte bei Daimler und Umicore unterschiedlich, aber in enger Abstimmung zur Vermeidung von Doppelarbeit. Umicore entwickelt das Brandschutzkonzept.
 - Entwicklung von Behältern zur Zwischenlagerung bzw. Sammlung
 - Beschreibung von Lagerräumen bzw. Lagerorten außerhalb von Gebäuden
 - Kennzeichnung von Lagerorten bzw. Sammelstellen
 - Entwicklung eines Brandschutzkonzeptes zur Lagerung von Batterien

Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling.

Die genannten Aufgaben sind gemeinsam von Daimler und Umicore zu erarbeiten. Bei Daimler liegt der Aufgabenschwerpunkt im rein automobilen Bereich wie Händlernetze und Werkstätten. Bei Umicore dagegen liegt der Schwerpunkt auf dem zweiten Teil der Logistikkette „Batterierecycling“, nachdem die Batterie / Module als Abfall deklariert worden sind.

- Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle
 - Einsammeltransporte von den Werkstätten – Sammelagern - Recyclern
 - Umschlag und Handling in Sammelagern (Transportoptimierung)
 - Rückführung Leergut (Transportbehälter)
- Entwicklung von Anforderungsprofilen für Transporte
 - Anforderungen an Transportfahrzeuge (Auswahl, Genehmigungen, Kennzeichnung, usw.)
 - Transportsicherung
 - Ladehilfs- und Hebewerkzeuge

- Untersuchungen zur Einbindung in die bestehenden Entsorgungssysteme der Händlernetze.
 - Schulungsbedarfe der Mitarbeiter
 - Lageranforderungen und –möglichkeiten am Anfallort (Werkstatt / Niederlassung)

AP 5: LCA für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen

Das Öko-Institut wird die Partner aus Industrie und Forschung kontinuierlich begleiten, um frühzeitig Empfehlungen aus ökologischer Sicht bzgl. Details des demontage- und recyclingfähigen Designs sowie der Prozessentwicklung in die Entwicklungen einzuspeisen. Bei entsprechender Entwicklungsreife der angestrebten Recyclingsysteme (inkl. Refining und Aufarbeitung der gewonnenen Metalle bzw. Metallverbindungen) führt das Öko-Institut eine Ökobilanz (LCA) nach EN DIN ISO 14040/14044 für den Recyclingprozess durch, um die Vorteilhaftigkeit gegenüber der Primärgewinnung der Metalle zu quantifizieren und Details aus ökologischer Sicht (Stärken, Schwächen, ggf. noch optimierbare Bereiche) bzgl. der neu entwickelten Recyclingsysteme bzw. der entsprechenden Varianten herauszuarbeiten (Beiträge einzelner Prozessmodule zum Recyclingverfahren), Weiterhin soll durch Sensitivitätsanalysen von wichtigen Prozessvarianten die ökologisch beste Detailvariante herausgearbeitet werden.

AP 5.1: Leitung und Durchführung der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA

Entsprechend den Empfehlungen des Projektträgers wird das Öko-Institut über die Laufzeit des Projektes eine Arbeitsgruppe zum Life Cycle Assessment (LCA) Batterierecycling koordinieren, die projektübergreifend aus ausgewählten Vertretern der beiden Projektverbünde LiBRi sowie LithoRec zusammengesetzt wird. Ziel der Arbeit dieser „Umbrella-Gruppe LCA“ ist die zeitnahe und effiziente Abstimmung aller für die Durchführung der Ökobilanzen (sowohl für das Umicore-Verfahren als auch das Chemetall-Verfahren bzw. ihrer jeweiligen Detailvarianten) notwendigen Abstimmungen, um für alle Beteiligten LCA-Ergebnisse von hoher Qualität, Transparenz, Aussagekraft und Akzeptanz für die Projektbeteiligten (beider Verbundprojekte), das BMU und die interessierte (Fach-)öffentlichkeit zu erzielen.

Dies betrifft wichtige methodische Festlegungen (vgl. EN DIN ISO 14040, Abschnitt 5.2 etc.) wie Verständigung über die zu untersuchenden Produktsysteme (zu bilanzierende Varianten bzw. Typen von Lithium-Ionen-Batterien für PKW), die funktionelle Einheit, die Systemgrenze, Allokationsverfahren, die ausgewählten Wirkungskategorien und die Methode für die Wirkungsabschätzung und die anschließend anzuwendende Auswertung usw. Weiterhin ist die Verständigung auf Anforderung an Daten und Verständigung auf gemeinsame Datenquellen für allgemeine Daten (gemeint sind nicht Daten für die jeweiligen spezifischen Recyclingverfahren, sondern vielmehr Datengrundlagen wie z.B. zum Strommix, zu Verkehrsträgern usw., die in jeder Ökobilanz benötigt werden.

Das Öko-Institut wird die Treffen der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA vorbereiten, die Teilnehmer einladen und die Ergebnissicherung (Protokolle, schriftliche Vereinbarungen) nach den Treffen durchführen. Der Projektträger und das BMU werden vom Öko-Institut über den Fortschritt und wichtige Vereinbarungen der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA zeitnah und kontinuierlich informiert.

Gleichzeitig wird die Umbrella-Arbeitsgruppe LCA dazu genutzt, den notwendigen critical review Prozess (vgl. EN DIN ISO 14040, Abschnitt 7) sicherzustellen bzw. vorzubereiten. Da das Öko-Institut für die Durchführung der LCA sowohl im LiBRi-Projekt (Umicore-Verfahren) als auch im LithoRec-Projekt (Chemetall-Verfahren) zuständig ist, wird empfohlen einen unabhängigen Experten aus dem LithoRec-Verbund mit dieser Aufgabe für die jeweiligen LCAs beider Recyclingverfahren verantwortlich zu betrauen.

AP 5.2: Durchführung der LCA Batterierecycling (Umicore-Verfahren)

In AP 5.2 erfolgt die Durchführung der Ökobilanz (LCA) für das zu entwickelnde Umicore-Verfahren zum Batterierecycling (bzw. dessen mögliche Detailvarianten). Die wichtigen allgemeinen methodischen Festlegungen (Systemgrenzen, funktionelle Einheiten usw.) und allgemeinen Datengrundlagen, welche in AP 1 über die Arbeit der projektübergreifenden Umbrella-Arbeitsgruppe LCA fortlaufend abgestimmt werden, fließen in die notwendigen Arbeitsschritte zur LCA Batterierecycling (Umicore-Verfahren) an geeigneter Stelle ein. Die Feinstrukturierung der LCA-Arbeiten durch das Öko-Institut orientiert sich konsequent an die in den EN DIN ISO 14040/14044 (Abschnitt 4.2) festgelegten vier Phasen einer Ökobilanz:

- Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens,
- Sachbilanz,
- Wirkungsabschätzung und
- Auswertung

Mit allen Partnern des LiBRi-Projekts (Umicore, Daimler, TU Clausthal) wird das Öko-Institut geeignete Kooperationsverträge unterzeichnen, die u.a. die allgemeinen Regeln für einen reibungslosen und für alle Seiten zufrieden stellenden Umgang bzgl. des Daten- und Informationsaustausches sowie damit zusammenhängend bzgl. des Umgangs mit sensiblen Unternehmensdaten (Regeln für die Nichtweitergabe von Daten und Informationen, notwendige Sicherungssysteme wie z.B. Stahlschränke für besonders gekennzeichnete Unterlagen usw.) festschreiben sowie alles weitere im Binnenverhältnis der Projektpartner regeln.

AP 5.2.1: Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens der LCA Batterierecycling (Umicore-Verfahren)

Die erste Phase der Ökobilanz (Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens, engl.: goal and scope definition, vgl. EN DIN ISO 14040, Abschnitt 5.2) dient zur Verständigung aller involvierter Partner auf die zu untersuchenden Produktsysteme (Batterievarianten; Varianten des Umicore-Recyclingverfahrens etc.) und legt für die LCA entscheidende methodische Verabredungen (Systemgrenzen, Allokationen, Anforderungen an Daten usw., usw. fest). Hierzu bedarf es einer klaren und transparenten Abstimmung mit den Projektpartnern, die wie nicht zuletzt Umicore hierzu notwendige Informationen einspeisen müssen. Im Kern werden das Ziel und der Untersuchungsrahmen über einfache Arbeitstreffen der Partner abgestimmt. Darüber hinaus profitiert dieser Arbeitsschritt von den allgemeinen Festlegungen der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA und kann daher vom Arbeitsaufwand entsprechend überschaubar kalkuliert werden (Nutzen von Synergien). Nichtsdestotrotz ist sicher davon auszugehen, dass in diesem Arbeitsschritt einige methodische und sonstige Abstimmungen und Verabredungen mit Umicore, Daimler, TU Clausthal erfolgen müssen, die sich aus den Spezifika des zu entwickelnden Umicore-Verfahrens zum Batterierecycling ergeben und die nicht über die Umbrella-Arbeitsgruppe LCA abgedeckt werden (z.B. Fragen der Allokation für verfahrensspezifische Einsatz- und Hilfsstoffe). Zwischen den Partnern besteht Konsens, dass die LCA sich auf das eigentliche Recyclingverfahren von Umicore fokussieren soll, wobei zuvor ermittelte und abgestimmte Detailvarianten des Verfahrens über Sensitivitätsanalysen abgedeckt werden. Die ökologische Vorteilhaftigkeit des zu entwickelnden und geplanten Batterierecyclings für Lithium-Ionenbatterien für hybrid, plug-in-hybrid sowie rein elektrischen Antrieb für PKW wird durch geeignete Gutschriftenverfahren zur Primärroute (Primärrohstoffbasis für die Hauptmaterialien der Batterie) ermittelt.

AP 5.2.2: Sachbilanz (Umicore-Verfahren)

Die Sachbilanz (EN DIN ISO 14040, Abschnitt 5.3) stellt nach einschlägigen Erfahrungen in der Erstellung von Ökobilanzen den mit Abstand arbeitsintensivsten Schritt in dem vierstufigen Ablauf einer Ökobilanz dar. Generell wird in der Sachbilanz (engl.: life cycle inventory analysis: LCI). Die Sachbilanz umfasst Datenerhebungen und Berechnungsverfahren zur Quantifizierung relevanter Input- und Outputströme des Produktsystems bzw. der Produktsysteme. Wie in der Norm klar ausgeführt handelt es sich bei der Erstellung der Sachbilanz um einen iterativen Prozess, da während der Datensammlung und näheren Untersuchung des Systems neue Datenanforderungen oder auch Einschränkungen erkannt werden, die entsprechend adressiert und mit den Beteiligten abgestimmt werden müssen. Hierzu ist entsprechend eine angemessene Mitwirkung der

Projektpartner essentiell, um Detailfragen zum Recyclingverfahren usw. zu klären sowie den effizienten Informations- und Datenfluss zeitnah zu gewährleisten. Die Datenerhebung umfasst alle Energie-Inputs, Rohstoff-Inputs, Betriebsstoff-Inputs und sonstige physikalische Inputs in das betreffende System, die Produkte, Koppelprodukte und Abfälle, Emissionen in Luft, Einleitungen in Wasser sowie weitere Umweltaspekte.

AP 5.2.3: Wirkungsabschätzung (Umicore-Verfahren)

In der Wirkungsabschätzungsphase (vgl. EN DIN ISO 14040, Abschnitt 5.4, engl.: life cycle impact assessment LCIA) wird die Beurteilung der Bedeutung potenzieller Umweltwirkungen mit Hilfe der Ergebnisse der Sachbilanz geleistet. Daher werden in diesem Schritt Sachbilanzdaten mit spezifischen Wirkungskategorien und Wirkungsindikatoren verknüpft. Dies bedürfen ebenfalls einer Abstimmung im Projektverbund und nicht zuletzt in der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA (vgl. AP 1). Ohne die Ergebnisse der Abstimmungen vorwegzunehmen, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest die Wirkungskategorien Treibhausgaspotenzial, Versauerungspotenzial, Eutrophierungspotenzial, Ozonbildungspotenzial (bodennahes Ozon), Inanspruchnahme von Energieträgern und Inanspruchnahme von abiotischen Rohstoffen (Metallerze!) in der LCA über einschlägige Wirkungsindikatoren (IPCC, CML etc.) abgedeckt werden. Die endgültigen Abstimmungen zum kompletten Spektrum der Wirkungskategorien und Wirkungsindikatoren finden nicht zuletzt in der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA (vgl. AP 1) statt und werden über das Öko-Institut in den Projektverbund LiBRI zurückgespiegelt.

Nach der Auswahl der Wirkungskategorien und Wirkungsindikatoren erfolgt die Zuordnung der Sachbilanzergebnisse (Klassifizierung) und die Berechnung der Wirkungsindikatorwerte (Charakterisierung) inkl. Ergebnisdarstellung. Optional mögliche Normierungen (Berechnung des Betrages von Wirkungsindikatorwerten im Verhältnis zu einem oder mehreren Referenzwerten) sowie Ordnungs- und Gewichtungungsverfahren bedürfen einer Abstimmung aller involvierten Partner (Input aus der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA).

AP 5.2.4: Auswertung LCA (Umicore-Verfahren)

In der abschließenden Auswertungsphase der LCA (vgl. EN DIN ISO 14040, Abschnitt 5.5, engl. life cycle interpretation) werden die Ergebnisse der Sach- und der Wirkungsbilanz gemeinsam betrachtet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem festgelegten Ziel und Untersuchungsrahmen wird gewährleistet sein und die Ableitung von klaren Schlussfolgerungen und Empfehlungen erlauben. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen werden den Projektpartnern auf einer projektinternen Veranstaltung präsentiert unter Beteiligung des BMU und des PT. Die weitere Kommunikation der LCA-Ergebnisse (z.B. in die Umbrella-Arbeitsgruppe LCA oder in die weitere Fachöffentlichkeit, bedarf zuvor einer Abstimmung aller Beteiligten inkl. BMU und PT. In jedem Fall werden besondere Schutzrechte zum Recyclingverfahren und die Geheimhaltung bzw. Nichtkenntlichmachung sensibler Daten gewährleistet. Nach Erfahrungen des Öko-Instituts sind die wesentlichen Schlussfolgerungen und Ergebnisse einer Ökobilanz meist gut kommunizierbar ohne dass sensitive, firmeninterne Inputdaten tangiert werden.

AP 5.2.5: Mitwirkung an für LCA relevanten Projektabstimmungen innerhalb AP 1 – AP 4 des LiBRI-Projektverbundes.

Die LCA im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojektes zum Umicore-Verfahren zum Batterierecycling lebt von der punktuellen aber kontinuierlichen Einbindungen des Öko-Institut in die „technischen„ Arbeitspakete des Projektes und die entsprechende Kommunikation mit den entsprechenden Fachleuten der Projektpartner. Dies ist relevant, um für die LCA-Arbeiten wichtige aktuelle Entwicklungen (z.B. Detailänderungen am geplanten Recyclingverfahren, weitere interessante Prozessvarianten usw.) zeitnah aufzunehmen und zu berücksichtigen. Das Öko-Institut wird daher in sinnvollen Abständen und Konstellationen an Besprechungsterminen oder Vor-Ort-Terminen in Anlagen usw. teilnehmen, um die LCA-Arbeit stets strikt in die Gesamtverbundarbeiten einzubinden.

AP 5.3: Durchführung der LCA Batterierecycling (Chemetall-Verfahren)

Nach Abstimmung mit dem Projektträger wird das Öko-Institut ebenfalls die kompletten LCA-Arbeiten zum Chemetall-Verfahren durchführen, die im Rahmen des Projektverbundes LithoRec angesiedelt sind. Das Öko-Institut wird daher mit der Fa. Chemetall eine entsprechende Kooperationsvereinbarung (inkl. Vertraulichkeitsvereinbarungen usw.) abschließen, die die LCA-Arbeiten bzgl. des Chemetall-Verfahrens formal regelt. Weiterhin besteht ein enger Kontakt bzw. eine Schnittstelle zum LithoRec Projektverbund über die Umbrella-Arbeitsgruppe LCA, die aus ausgewählten Vertretern beider Projektverbünde zusammengesetzt wird und die vom Öko-Institut koordiniert wird. Falls notwendig und gefordert bzw. dem effizienten Arbeitsfluss dienlich, wird das Öko-Institut auch mit weiteren Partnern des LithoRec Projektverbundes geeignete Kooperationsverträge abschließen.

Die nachfolgenden Detailarbeitschritte zur LCA des Chemetall-Verfahrens werden im Ablauf sehr ähnlich den zuvor ausführlich beschriebenen Arbeitsschritten zum Umicore-Verfahren (AP 2) erfolgen. Unterschiede ergaben sich lediglich aus den Ansprechpartnern, die hier im Wesentlichen Vertreter der Fa. Chemetall sein werden. Das Öko-Institut erwartet und kalkuliert entsprechend Synergien, die sich in der geringeren Budgetierung bei den einzelnen Arbeitsschritten (AP 5.3.1 – AP 5.3.4.) des Chemetall-Verfahrens niederschlagen. Die Synergien ergeben sich durch die gemeinsame Arbeit in der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA sowie durch diverse methodische Vorfestlegungen sowie gemeinsame Datengrundlagen für nicht firmenspezifische Daten (Vermeidung von Doppelrecherchen usw.).

Nichtsdestotrotz werden der Umfang, die Qualität und die Aussagekraft der LCA-Ergebnisse zum Chemetall-Verfahren ohne Abstriche erfolgen.

Die Detailarbeitsschritte werden nachfolgend nicht noch einmal wiederholend beschrieben, da bereits ausführlich unter AP 2 für das Umicore-Verfahren dargestellt.

AP 5.3.1: Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens der LCA Batterierecycling (Chemetall-Verfahren)

AP 5.3.2: Sachbilanz (Chemetall-Verfahren)

AP 5.3.3: Wirkungsabschätzung (Chemetall-Verfahren)

AP 5.3.4: Auswertung LCA (Chemetall-Verfahren)

AP 6: Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle (Lithium, Kobalt etc.) – Mitarbeit in Umbrella-Arbeitsgruppe Ressourcenverfügbarkeit

Bezüglich der Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle für Elektromobilität besteht ein großer Informationsbedarf bei allen Akteuren der beiden Projektverbünde LiBRI sowie LithoRec inklusive der staatlichen Stellen.

Daher wird das Öko-Institut in Abstimmung mit dem BMU und den Praxispartnern an der Projekt übergreifenden und von VW koordinierten „Umbrella-Arbeitsgruppe Ressourcenverfügbarkeit“ teilnehmen. Innerhalb dieser Umbrella-Arbeitsgruppe sollen Datenquellen, Grundannahmen für Szenarien, Szenarienergebnisse usw. zum Themenkomplex Ressourcenverfügbarkeit mit Schwerpunkt der für Batterien strategischen Metalle Lithium und Kobalt abgestimmt und diskutiert werden, um beiden Projektverbünde und das BMU entsprechende Informationen transparent und nachvollziehbar zur Verfügung zu stellen. Der Hauptinput in die Umbrella-Arbeitsgruppe „Ressourcenverfügbarkeit“ erfolgt aus dem Projektverbund LithoRec unter Federführung von VW. Das Öko-Institut wird diesen Prozess über die Mitarbeit in der Umbrella-Arbeitsgruppe konstruktiv und kritisch begleiten und seine Erfahrungen und Kenntnisse zum Thema einbringen.

AP 6.1: Konstruktive und kritische Begleitung des Themas Ressourcenverfügbarkeit in der Umbrella-Arbeitsgruppe

7. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

7.1 Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign (AP 1)

7.1.1 Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen (AP 1.1)

In gemeinsamer Absprache mit VW und Audi wurde zu Beginn des Projekts im 2. HJ 2009 eine Datenaufnahme aktueller und in Entwicklung befindlicher Batterietypen vorgenommen. Im Wesentlichen wurden folgende Batterien unterschieden:

- Mild Hybrid Batterien
- Full Hybrid Batterien
- Plug-in Hybrid Batterien
- E-Fahrzeug Batterien

Volumina, ungefähre Gewichte und Batteriechemie wurden abgestimmt und die nachfolgend aufgeführten Batterievarianten als Grundlage für Ökobilanzen und Ressourcenszenarien des AP5 festgelegt.

Randbedingungen	Variante 1	Kommentar	Variante 2	Kommentar	Variante 3	Kommentar
Batterie						
Gewicht	250 kg	E-Fahrzeug	50 kg	Hybrid-Fahrzeug	150kg	Plug-In
KWh	> 15	E-Fahrzeug	1 bis 2	Hybrid-Fahrzeug	5 bis 15	Plug-In
Zelltypen						
Batterie-Zelltypen (Kathode, Anode, HybridFzg-Batterie vs. E-Fzg-Batterie)	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; d) Kathode: LMO; Anode für Varianten a bis d): C	E-Fahrzeug	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; Anode für Varianten a) bis c): C	Hybrid-Fahrzeug	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; d) Kathode: LMO; Anode für Varianten a) bis d): C	Plug-In

Tabelle 3: Physikalische Daten von Batterievarianten für LCA und Ressourcenszenarien

Im 1. HJ 2010 wurde bei Daimler ein erster Workshop zur Zerlegung von Hybrid Batterien durchgeführt, mit dem Ziel

- einen Standard-Demontageprozess zu entwickeln
- das Batteriedesign im Hinblick auf die Recycling-Gerechtigkeit zu bewerten und
- die mögliche Wiederverwendung von Komponenten zu analysieren.

Bewertet wurde eine Mercedes S400 Mild Hybrid Lithium-Ionen Batterie, ein Entwicklungs-Muster der nächsten Generation, und die Hybrid Batterie eines japanischen Automobilherstellers. Auf den Erkenntnissen basierend wurde ein Diagnose-, Zerlegungs- und Demontageprozess für diese Batterietypen beschrieben.

In einem weiteren Workshop wurde von Daimler der Zerlegungsprozess und die Befundung der Komponenten an zwei Lithium- Batterien für Elektrofahrzeuge (PKW- und Nutzfahrzeug Prototypen) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Variantenvielfalt der Batterie- und Zellendesigns bei diesen Batterietypen noch so hoch ist, so dass eine Standardisierung nicht möglich ist und für jedes Batteriesystem individuelle Prozesse aufgesetzt werden müssen. Um weitere Erkenntnisse zur Realisierung eines recyclinggerechten Designs zu erwerben, wurden im 1. HJ 2011 nochmals zwei EV-Batteriesysteme aus dem amerikanischen und dem japanischen Markt von Daimler zerlegt und

befundet. Die Ergebnisse aus den ersten Zerlegeworkshops für E-Fahrzeuggelbatterien im 1. HJ 2010 wurden bestätigt.

Auf Basis der Aufgabenstellung (s. Kapitel 6) sind im Rahmen verschiedener Zerlegeversuche einige grundlegende Designvorschläge für Batteriesysteme von Umicore erarbeitet worden. Die wichtigsten Erkenntnisse bzw. Empfehlungen sind nachfolgend kurz zusammengestellt:

A. Konstruktion

- Das Batteriegehäuse sollte durch eine leicht lösbare Konstruktion zu öffnen sein, z. B.:
 - o Verschraubungen
 - o Stecksysteme

Es eignen sich grundsätzlich Kunststoff- als auch Metallgehäuse, wobei keine Verbundwerkstoffe verwendet werden sollten. Hilfskomponenten, wie zum Beispiel Dichtungen, sollten vollständig entnommen werden können, Verklebungen sind zu vermeiden.

- Die Konstruktion der Gehäuse sollte verhindern, dass beim Öffnen keinerlei Bauelemente unkontrolliert nach innen in den Bereich der Batteriemodule, bzw. der Einzelzellen fallen (Kurzschlussgefahr), oder das Gehäuse selbst mit stromführenden Komponenten in Kontakt kommen kann.
- Der Aufbau des Batteriesystems sollte grundsätzlich modular sein, wobei die einzelnen Module z. B. als Einschübe leicht zugänglich sein sollten und vor allem spannungsmäßig voneinander getrennt werden können, z. B. über Schalter, steckbare Brücken und lösbare Verbindungsleitungen, z. B.:
 - o Reduzierung der Spannung von 300-600 VDC und mehr auf 50-70 VDC -> max. 120 VDC.
- Die einzelnen Module (vor allem im HV – Bereich) sollten eine Anschlussmöglichkeit besitzen z. B. zwecks Entladung
- Die Batteriezellen sind durch lösbare Konstruktionen voneinander zu trennen. Günstiger Weise sind die Batteriezellen über Leiterplatten miteinander verbunden, wobei die Zellen über Verschraubungen mit dem PCB kontaktiert sind. Noch einfachere Lösungen stellen zum Beispiel Steckverbindungen dar.

Da der Umicore Recyclingprozess ohne weitere Zerlegung / Öffnung der Einzelzelle auskommt, sind die derzeit auf dem Markt befindlichen Batteriezellen gut verwertbar bzw. rezyklierbar.

- Hinsichtlich der verwendeten Materialien im Batteriesystem sind rein aus Sicht des Recyclers grundsätzlich keine Grenzen gesetzt. Lediglich zwei Aspekte sollten bei der Materialauswahl von Batteriesystemen berücksichtigt werden:
 - o Dissipative Elementkonzentrationen sollten soweit möglich vermieden werden. Falls unvermeidbar sind die entsprechenden Komponenten leicht zugänglich und leicht trennbar zu halten.
 - o Verbundsysteme bzw. Verbundmaterialien sind grundsätzlich zu vermeiden.

Die genannten Empfehlungen erlauben eine effiziente und sichere Vorbehandlung von (H)EV Batteriesystemen. Grundsätzlich muss hier festgehalten werden:

- o Batterierecycling für (H)EV Batteriesysteme kommt nicht ohne Vorbehandlung (Zerlegung) aus.
- o Das Batteriedesign und die Materialauswahl bestimmt den Aufwand des Recyclings und die Recyclingeffizienz direkt.
- o Wobei der Zerlegaufwand durch entsprechende Konstruktionen der Batteriesysteme reduziert werden kann. Durch eine gezielte Materialauswahl ist die Recyclingquote bzw. die Rückgewinnungsrate einzelner Metalle günstig zu beeinflussen.
- o Die Standardisierung von Batteriesystemen würde darüber hinaus zu automatisierbaren Zerlegeverfahren führen.

Fazit:

Grundsätzlich ist es möglich, Richtlinien für ein recyclinggerechtes Design abzuleiten, die z.B. Forderungen nach lösbaren Verbindungen für Zellen und Elektronik, nach Batteriedesigns z. B. ohne Verwendung von Vergussmassen, oder bestimmte Anforderungen an das Batteriemangement-system beinhalten.

Allerdings wird durch dieses Ergebnis auch ein Spannungsfeld zwischen einer Forderung nach einem recyclinggerechten Design einerseits und den Anforderungen an die Sicherheit, Qualität und kostengünstige Produzierbarkeit der Batterie- bzw. Gesamtfahrzeugsysteme andererseits erkennbar. Noch stehen die Voraussetzungen, die für ein recyclinggerechtes Batterie-Design geschaffen werden müssen, der Neu- und Weiterentwicklung effizienter und qualitativ hochwertigen Batteriesysteme (scheinbar) miteinander in Konflikt. Daher ist zukünftig verstärkt nach ganzheitlichen (Design)Lösungen zu suchen, um die gestalterische Freiheit zur Weiterentwicklung leistungsfähiger Batteriesysteme nicht zu hemmen und hinreichend Spielraum für wettbewerbliche Differenzierung zu lassen, aber auch der Notwendigkeit nach einem recyclingfreundlichen bzw. auf den jeweiligen Recyclingprozess abgestimmtes Batteriedesign nachzukommen. Darüber hinaus sind schon jetzt Anforderungen erkennbar, die für ganzheitliche Entwicklungskonzepte gut geeignet sind, wie zum Beispiel das Thema reparaturfreundliche Batteriesysteme auf der Basis modularer Systeme – dieser Ansatz kommt auch dem Recycling entgegen, wodurch die Recyclingeffizienz insgesamt erhöht werden kann, durch beispielsweise weniger Zerlegeaufwand. Nicht zuletzt steht diese ganzheitliche Betrachtungsweise ganz im Sinne einer „echten“ Nachhaltigkeit und ist nur gemeinsam, industrieübergreifend (interdisziplinär) zu lösen.

Langfristig ist daher davon auszugehen, dass mit zunehmender Marktdurchdringung insbesondere von Elektrofahrzeugen die Notwendigkeit und auch die Attraktivität eines „Ökodesigns“, inklusive Standardisierung insgesamt steigen wird.

7.1.2 Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns (AP 1.2)

Wie es bereits im Aufgabenpaket (s. Seite 12) beschrieben wurde, bestehen im LiBRi Verbund unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Batterietestung.

Bei Daimler steht die Diagnose (besonders auch in Richtung Feststellung der Transportsicherheit von Batterien) im Vordergrund, wogegen bei Umicore die Ermittlung des Ladezustandes und Erfassung der Restenergien hinsichtlich Sicherheitsaspekte beim Batterierecycling entscheidend sind.

Von Daimler waren Verfahrenskonzepte zur Diagnose in Abstimmung mit VW zu erarbeiten. Im Rahmen mehrerer OEM-übergreifender Treffen wurden dazu die Anforderungen an ein Diagnosesystem bezüglich Transport und Weiterverwendung von Batteriesystemen erörtert. Es konnte eine übergreifende Einigung erzielt werden, mit dem Ergebnis, dass sich das zu entwickelnde Diagnosesystem im Hinblick auf eine Standardisierung auf die Frage nach der Transportfähigkeit beschränkt. Die Variantenvielfalt der Batteriesysteme ermöglicht derzeit keine standardisierte Diagnose bezüglich ihrer Weiterverwendung (ReUse, RePair, ReMan, ReMat).

Das Diagnoseverfahren zur Beurteilung der Transportfähigkeit setzt sich aus zwei Prüfschritten zusammen, nämlich einer visuellen Begutachtung des Batteriesystems und der Zustandserkennung und Feststellung der Transportfähigkeit auf Basis der elektrischen Kenndaten des Systems (BMS). Im Rahmen der visuellen Begutachtung sind folgende Kriterien zu beurteilen:

- Riss im Gehäuse
- Gehäuse deformiert
- Gehäuse Anlauffarben (Hitzeentwicklung)
- Austritt Elektrolyt
- Hochvoltkontaktierung beschädigt

Folgende Diagnosedaten sollten zur Beurteilung der Transportfähigkeit ausgewertet werden:

- HV Spannung (an den Polen)
- SOC
- Status Temperatursensoren
- Status Interlock
- Status Schütze
- Status Isolationswiderstand

Im 1. HJ 2011 wurden Konzepte zur Modifikation der Batteriesystem- Hard- und Software OEM übergreifend betrachtet. Prinzipiell soll die Diagnose zur Bewertung der Transportfähigkeiten auf bereits bestehende im Batterie-Managementsystem vorhandene Funktionalitäten zurückgreifen.

Im Hause VW wurde ein erster Prototyp für einen entsprechenden Diagnosetester entwickelt. Die erfolgreiche OEM-übergreifende Zusammenarbeit zwischen Daimler und VW zu diesem Thema wird auch nach Abschluss des Projekts weitergeführt werden. Das Konzept, eines einfachen und kostengünstigen, Diagnosetesters, bzw. einer Laptoplösung, wird weiterentwickelt. Der Prototyp ist derzeit noch zu leistungsfähig und somit zu teuer. Gemeinsam sollen die Parameter und Grenzwerte der Fehleretzbedingungen zur Beurteilung der Transportfähigkeit festgelegt und das Diagnosegerät entsprechend in seinen Funktionen reduziert werden.

Ein weiteres Thema, ist die Unterschiedlichkeit der 12V Stecker an der Batterie. Für das Diagnostizieren von ausgebauten Batterien ist ein Adapter mit unterschiedlichen Steckern erforderlich. Hier sollten weitere Standardisierungen erreicht werden.

Die Ergebnisse aus der Technikumsphase zur Vorbehandlung von Batteriesystemen bei Umicore und die Erkenntnisse aus dem dort erarbeiteten und umgesetzten Sicherheitskonzeptes wurden für die Entwicklung des Anlagenkonzeptes zur Batterietestung verwertet.

Zunächst sei hier festgehalten, dass für die schnelle Erfassung des elektrischen Zustandes von gebrauchten Batterien und Erkennung der stromführenden Komponenten ein Multimeter mit entsprechenden HV – Gleichspannungsbereich erste gute Dienste erweist. Daher ist dieser Schritt als ein Teil der Eingangsprüfung zur Vorbehandlung von Batteriesystemen in den Workflow eingeflossen. Zur genaueren Bestimmung des Ladezustandes (SOC) mit anschließender Festlegung der Entladeparameter sollte eine entsprechende Batterietestanlage mit den unverzichtbaren Sicherheitsvorrichtungen eingesetzt werden. Hierfür wurden bei Umicore zunächst die Prüfanforderungen (Lastenheft) an eine Batterietestung erarbeitet und zusammengestellt, wobei uns einige Studien und auch eigene Voruntersuchungen an Batteriezellen und Batteriesystemen wertvolle Hinweise und Daten lieferten; [1], [2].

Nachfolgend sind die wichtigsten Kriterien aufgelistet:

Eingangsspannung:	bis 600 V
Entladestrom:	bis 150 A
Energienutzung 1:	Rückspeisung der Batterierestenergie in das Wechselstromnetz bei geringsten Verlusten
Rückspeiseleistung:	50 KW
Wirkungsgrad:	> 95 %
Energienutzung 2:	Kopplung des Kühlsystems der Entladeeinheit mit einem Warmwasser- bzw. Heizungskreislauf über Wärmetauscher bzw. Pufferspeicher
Sicherheitssysteme:	Verpolungsschutz der Anlage Erkennung der Last im Eingangsbereich Automatische Abschaltung im Überlastbetrieb Temperaturkontrolle mit Abschaltung bei max. Wert
Dokumentation:	Aufzeichnung / Dokumentation von Entladestrom, Spannung und Leistung zwecks Rückverfolgung
Steuerung:	Freiprogrammierbares Entladeprofil

Nach der Aufstellung der ersten Anlagenparameter wurden Kontakte zu potentiellen Herstellern von Batterietestanlagen und – komponenten aufgenommen. Die geführten Gespräche vervollständigten unseren guten Überblick an verfügbaren Testverfahren, den wir bereits in der Planungsphase des

Projektes begonnen hatten aufzubauen. Die meisten identifizierten Testmethoden sind jedoch überwiegend dem Bereich Diagnose zu zuordnen und für die Zwecke im Rahmen der Vorbehandlung von Batteriesysteme völlig „überzuchtet“, wodurch auch das geplante Projektbudget deutlich überschritten worden wäre. Somit reduzierte sich die Anzahl der Anbieter nahezu automatisch.

Umicore hat sich für ein ganzheitliches Konzept entschieden, was von den Leistungsparametern die größte Flexibilität erlaubt und zusätzlich die Möglichkeit bietet die Restenergien der Batteriesysteme zu nutzen – s. Energienutzung 1. Das Prinzip hierbei besteht in der Konvertierung der Batterierestenergie und Einspeisung in das öffentliche Netz über Wechselrichter. Letztlich haben wir uns bei Umicore für ein Anlagenkonzept der Firmen „SchulzElektronik“ und Regatron AG entschieden, welches im Folgenden kurz vorgestellt wird.



Abbildung 1: Gleichstrom-Rückspeise-System TopCon-ReGen von Regatron

Die digital geregelten TopCon-ReGen Anlagen sind DC-Stromsenken, die negativen Strom bei positiver Ausgangsspannung (Q4) rückspeisen können. Vom Prüfling (Batterie) wird Energie entzogen und wieder in Netz zurückgeführt; s. Abbildung 2 [2]. Damit wurde dem Umicore Anspruch der Energienutzung entsprochen.

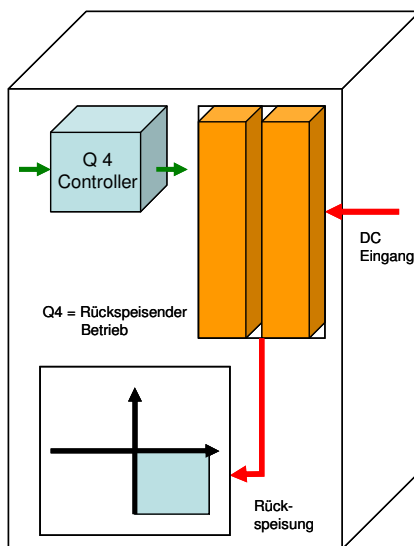


Abbildung 2: Rückspeisender Betrieb im 4. Quadranten – Datenquelle [3]

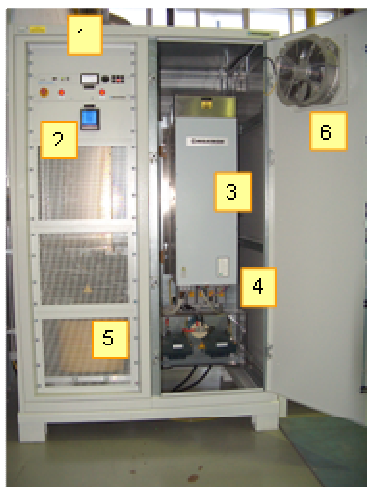
Die Anlage besteht aus einem Rückspeisssystem mit Hochsetzsteller, netzgeführtem Wechselrichter und einem Trafo zur galvanischen Trennung.

Der Hochsetzsteller dient der Anhebung einer Eingangsgleichspannung auf eine höhere Ausgangsgleichspannung. Die Ausgangsspannung wird dabei nicht auf einen festen Wert geregelt, sondern stellt sich in Abhängigkeit eines einstellbaren Ausgangsstromes ein. In unserem Fall wird die Ausgangsspannung zur Einspeisung der REVCON Energierückspeiseeinheit SVCDS-P verwendet, [3].

Die Steuerung und Überwachung erfolgt über den TopCon Q4 Controller mit Interface (HMI). Grundsätzlich bestehen drei Benutzer-Schnittstellen, die zur Ansteuerung des Q4 Controllers zur Verfügung stehen:

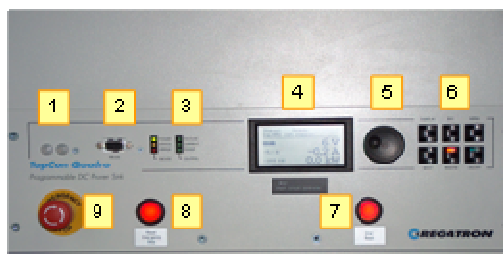
- das Human Machine Interface (HMI)
- die PC-Software TopControl
- über Vorgabe von Analogwerten über die Anlogschnittstelle (X105)

Über diese Schnittstellen lassen sich Strom, Spannung und Leistung vorgeben, sowie das Gerät ein-/ ausschalten und Fehler quittieren, die Nenndaten sind in nachfolgender Tabelle angegeben.



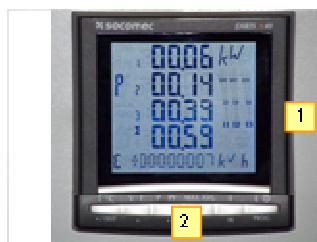
Nr.	Element
1	Q4 Controller mit HMI Anlagen Not-Halt Fehler-Quittierung
2	Display des Anlagenmultimeters
3	Hochsetzsteller DC/AC mit Wechselrichter DC/AC
4	Anzeige- und Notbedieneinheit
5	Trafo für Spannungsanpassung und galvanische Trennung
6	Anlagen - Ventilator

Abbildung 3: Innenansicht (Front) der TopCon-ReGen Anlage; Datenquelle [3]



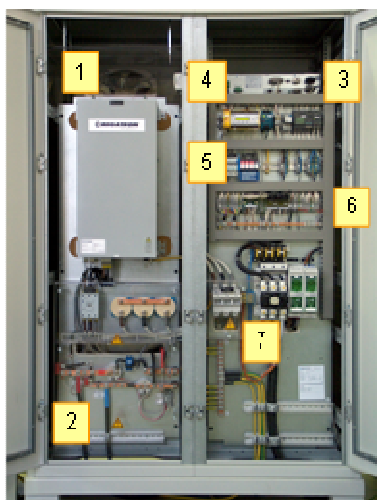
Nr.	Element
1	Adresswähler (interne CAN-Kommunikation)
2	RS485-Schnittstelle (X301)
3	Betrieb-Status LEDs
4	HMI: LC-Display
5	HMI: Drehwählnopf
6	HMI: Bedientasten
7	Error Reset: Druckleuchttaste zur Fehlerbestätigung
8	Reset Error Emergency Stop: Druckleuchttaste zur Fehlerbestätigung eines Not-Halt
9	Anlagen-Not-Halt-Schalter

Abbildung 4: Q4 Quadranten-Controller; Datenquelle [3]



Nr.	Element
1	Anzeige des Energiezählers
2	Bedienleiste des Energiezählers

Abbildung 5: Energiezähler; Datenquelle [3]



Nr.	Element
1	Netzfilter
2	DC-Ausgang (ReGen: Eingang)
3	SPS-Steuerung für Fehleranalyse
4	Isolationsüberwachung; Pnoz-Sicherheitsschaltssystem
5	Überspannungsschutz und Steuersicherung
6	Klemmen XE für externe Ansteuerung
7	AC-Eingang (ReGen: Ausgang) Mit Hauptschalter und Sicherung für den Wechselrichter und Vorsicherung für die Steuerung

Abbildung 6: Innenansicht (Rückseite) der TopCon-ReGen Anlage; Datenquelle [3]

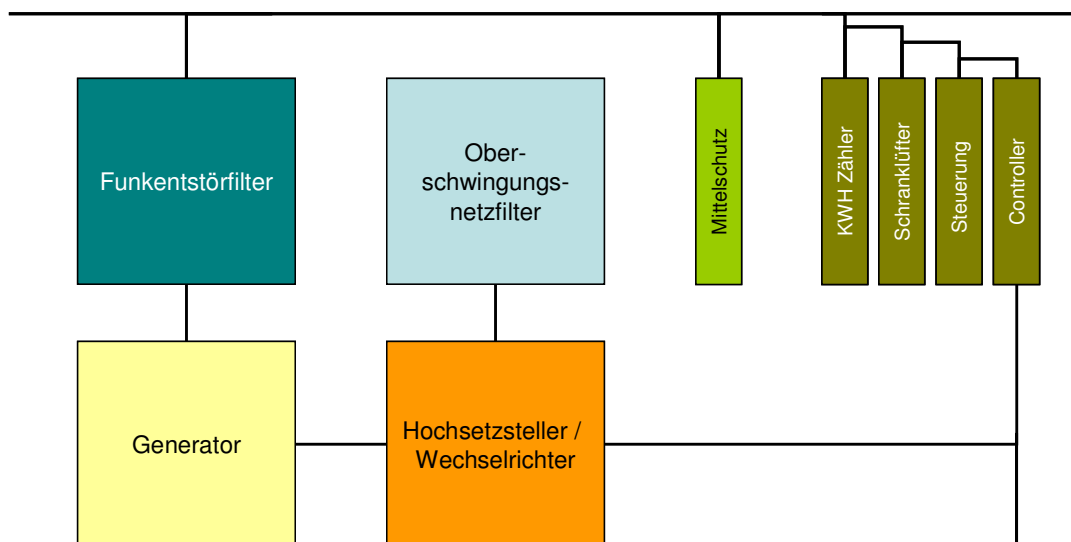


Abbildung 7: Prinzip der Regatronanlage (stark vereinfacht) [3]

Netzanschluss	Daten
Eingangsspannungsbereich AC	3 x 400 V _{AC} + 10% / -10% 48 Hz bis 62 Hz
Anschluss	3L + N + PE
Eingangsstrom	3 x 100 A max.
Anschlussleistung	60 kVA
Netzfilter	Integriert
Vorsicherung	Max. 125AT extern
DC-Anschluss 4. Quadrant	
Gerätetypen	1x Hochsetzsteller (Kombi) 1x Rückspeise-Wechselrichter 1x Sinusfilter (Kombi) 1x Netzentstörfilter 1x Trenntrafo 400V / 400V, 60kVA
Systemspannung DC maximal	U _{DCmax(4Q)} : 400V
Systemspannung DC minimal	U _{DCmin(4Q)} : 30V
Rückspeisestrom DC dauernd	0 bis 125A derating 2% / °C ab 35°C Ansaugtemperatur
Rückspeisestrom DC maximal	I _{DCmax(4Q)} : 125A
Rückspeisestrom DC bei U < U _{derate}	30 bis 40V: -5A; 40V bis 100V: -5A bis 83A linear zunehmend
Rückspeisestrom DC dauernd	P _{DCmax(4Q)} : 50kW max.
Rückspeisestrom DC maximal	P _{DCmax(4Q)} : 50kW
Sollwert Nachregelung	Sollwertsprung von 10 – 90%: typ 5ms
Lastausregelung	Lastzuschaltung von 10 – 90%: typ 5ms
Statische Genauigkeit DC Strom	<1.0% FS
Statische Genauigkeit Spannung	<0.1% FS
Steuerung	
Bedieninterface	Eingebautes HMI (Human Maschine Interface) beim Q4 Controller für die Bedienung im 4. Quadranten von <ul style="list-style-type: none"> • Start / Stop • Sollwertvorgabe • Auswahl vordefinierter zeitabhängiger Sollwertmuster des Funktionsgenerators • Auswahl vordefinierter U/I Kennlinien des Funktionsgenerators • Einstellung der wichtigsten Parameter
Bedieninterface (alternativ)	Kein
Parametrierung	Mit PC-Software TopControl via RS232
Sicherheitskreise	
NOT – HALT	Notauskreis mit Pilztaster zur Auslösung des Interlock-Schaltkreises und Sperre der ReGen-Einheit
Anlageschalter	3L abschliessbar
Mechanik	
Gehäuse	Schaltschrank aufgebaut auf Stahlrahmen / opt. Mit Rollen (geeignet für den Transport mit Stabler oder Hubwagen)
Abmessungen HxBxT	1960 x 1250 x 900mm
Schutzart	IP20 bei geschlossenem Schrank
Luftfilter	Ohne
Gewicht	866kg

Tabelle 4: Technische Daten der Regatrananlage - Teil 1; Datenquelle [3]

Anschlüsse	
Netzeingang	3L+N+PE (Drehsinn rechts!) 3L + N Anschlussklemmen direkt am Anlageschalter N + PE Klemmen
DC Ausgang	Stromschienen mit Bohrung; Zusätzliches Gewinde am Potentialausgleich
Normen	
Störfestigkeit	EN61000-4-2; EN6100-4-4
Störaussendung	EN55011 Klasse A, Gruppe 1
Approbation Geräte	CE
Art der Rückspeisung	6-Puls IGBT Wandler Kommutier-Drosseln eingebaut Zusätzlich harmonisches Sinusfilter und HF-Filter eingebaut
Leistungsfaktor (Voll-Last, ReGen)	0.96
Effizienz (ReGen)	>0.95 bei Voll-Last
Elektromagnetische Verträglichkeit (ReGen)	EN61000-3-4; Schärfegrad 2 Minimaler $R_{Sce} > 66$ (Verhältnis Netzkurzschluss Leistung zu Leistung der Gesamtanlage)
Umgebungsbedingungen	
Max. Umgebungstemperatur	35°C
Minimale Temperatur	0°C
Lagertemperaturbereich	-10 bis 60°C
Fuftfeuchtigkeit	<95% nicht kondensierend
Kühlung	Rückspeiseeinheiten mit internen Lüftern oben ausblasend. Zusätzlicher temperaturgesteuerter Schranklüfter. Rückspeiseeinheit hinten ausblasend.
Standortbestimmungen	
Abstand zur nächsten Wand bzw. grossflächigen Körper vorne	min 850mm + 500mm Fluchtweg (Zur Zugänglichkeit der Schranktüren, sowie zur Ansaugung der Kühlluft)
Abstand zur nächsten Wand bzw. grossflächigen Körper hinten	min 850mm (Zur Zugänglichkeit der Schranktüren, sowie zur Ansaugung der Kühlluft. Es muss durch die Anordnung genügend Raumvolumen sichergestellt werden, um zu verhindern, dass die warme Abluft wieder angesaugt wird.)
Abstand Schrankoberseite zum Nächsten grossflächigen Körper Bzw. Raumdecke	min 600mm (Ein Wärmestau der austretenden Warmluft der Regen-Einheit muss verhindert werden)
Verschmutzungsgrad	Verschmutzungsgrad 1: keine oder leichte, trockene, nichtleitende Verschmutzung.

Tabelle 5: Technische Daten der Regatranlage - Teil 2; Datenquelle [3]

Fazit:

Die Batterietestanlage bei Umicore erlaubt mit Hilfe einer integrierten, freiprogrammierbaren Entlade-Software bestimmte Entladesequenzen vorzugeben und damit an die unterschiedlichsten Batteriesysteme und deren elektrischen Ist - Daten anzupassen, um so sehr gezielte, individuelle Entladekurven mit der entsprechenden Sicherheit zu fahren. Dabei werden Strom, Spannung und Leistung aufgezeichnet – Rückverfolgung. Als zusätzliche Einrichtung verfügt die Anlage über eine Überwachung von Zellaußentemperaturen mit Grenzwertvorgaben und Sicherheitsabschaltungen falls diese vorgegebenen Grenzwerte überschritten werden. Die Energierückspeisung erfolgt in einem Spannungsbereich von 30V – 400 VDC, wobei ein Rückspeisestrom von 5 – 125 A Dauerbetrieb ermöglicht wird. Die Rückspeiseleistung des Wechselrichters beträgt 50KW. Die Rückspeisung arbeitet mit einem theoretischen Wirkungsgrad von 95-97 % mit einer hohen Qualität des rückspeisenden Stromes, die durch entsprechende Filtertechnik erreicht wird. Die Anlage ist mit verschiedenen Sicherheits- und Alarmkreise vor allem auch eingangs- / batterie-seitig ausgerüstet.

Die Anlage wurde im Projektzeitraum spezifiziert, installiert und im September 2010 in Betrieb genommen.

Ausblick:

Darüber hinaus sind noch weitere Arbeiten erforderlich, die sich schwerpunktmäßig mit dem Thema des sicheren Anschlusses der unterschiedlichen Batterien an die Anlage befassen. Hier ist aufgrund der unterschiedlichsten Ausführungen der Batterieanschlüsse eine enge Zusammenarbeit zwischen Recyclern und der Automobilindustrie / Batteriesystemhersteller zwingend notwendig.

Des Weiteren wird die Aufgabe zu lösen sein, auf die Batteriespannung / Batterieenergie direkt über die Anschlüsse zugreifen zu können. Verschiedene Batteriesysteme sind ausgangsseitig mit Relais (Schütze) ausgestattet, um die hohen Spannungen aus Sicherheitsgründen von den Anschlusskontakten (im ausgebauten Zustand des Batteriesystems) (z. B. während des Transportes) zu trennen. Hier müssen einfache Lösungen gefunden werden, um diese Relais entsprechend elektrisch ansteuern zu können.

7.2. Demontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung (AP 2)

7.2.1 Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbauverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug (AP 2.1)

Die Ein- und Ausbaulage der Batterien wird durch verschiedene Anforderungen an das Fahrzeugdesign bestimmt. Insbesondere im Hinblick auf die Crash-Sicherheit der Fahrzeuge gibt es strengste Vorgaben, die oft zu einem Zielkonflikt bei der Realisierung einer servicegerechten bzw. ausbaufreundlichen Einbaulage führen.

Der Ausbau der Batterien sollte nach Möglichkeit mit bekannten Hebwerkzeugen erfolgen. Entsprechende Hebepunkte (Ösen, Laschen, Gewindeaufnahmen) sollten an der Batterie vorgehalten werden.

Allerdings zeigten die Ergebnisse der Zerlegeworkshops aus AP 1.1, die an den unterschiedlichen Batteriesystemen durchgeführt wurden, dass bei der Variantenvielfalt der Batteriedesigns eine Standardisierung ausgesprochen schlecht zu realisieren ist.

Bei Leistungsdichteoptimierten Hybrid Batterien wurden die Chancen auf einen standardisierten Bauraum höher eingeschätzt als für energiedichteoptimierte Traktions-Batterien. Allerdings wird das Aufsetzen individueller Prozesse auch zukünftig nicht unumgänglich sein.

7.2.2 Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie. (AP 2.2)

Folgender Aspekt sollte zu Beginn des Projekts bei der Entwicklung des Verfahrens bei Daimler im Vordergrund stehen: Das Entladungsverfahren sollte die Einstellung eines definierten Ladezustands ermöglichen als Vorbereitung der Prüfung, ob die Batterie wiederverwendungs- bzw. reparaturwürdig ist. Wichtig waren aus damaliger Sicht vor allem die Exaktheit und der diagnostische Wert des Entladeverfahrens, da die Entladekurve Rückschlüsse auf den Alterungszustand der Batterie zulässt. Außerdem sollten Möglichkeiten der dauerhaften Entladung überprüft werden.

Allerdings wurde im Rahmen der OEM-übergreifenden Diskussionen zur Diagnose der Transportfähigkeit im Laufe des Projekts deutlich, dass sich die Diagnose der Altbatterie aus Gründen der Standardisierung auf die Beurteilung der Transportfähigkeit beschränken muss. Somit wurden die zu Beginn des Projekts gestellten Anforderungen an das Entladeverfahren hinfällig, da zur Beurteilung der Transportfähigkeit diagnostischer Entladewert und Entladekurve nicht benötigt werden.

7.2.3 Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen (AP 2.3)

7.2.4 Remanufacturing (AP 2.4)

Die Arbeitspakete 2.3 und 2.4 sind thematisch so eng miteinander verknüpft, dass die Ergebnisse im folgenden Abschnitt zusammenhängend berichtet werden.

Theoretische Vorbetrachtungen

Um einen ganzheitlichen Lösungsansatz für die o.g. Fragestellungen zu finden, wurde zunächst der Batterie-Recyclingprozess analysiert, wobei Optionen der Wiederverwendung in die Betrachtung mit eingeschlossen wurden.

Die komplette Fahrzeugbatterie steht als komplexes Bauteil auf der Wertschöpfungsstufe weit über den Rohstoffen Li, Ni, Co, (Abb. 8)

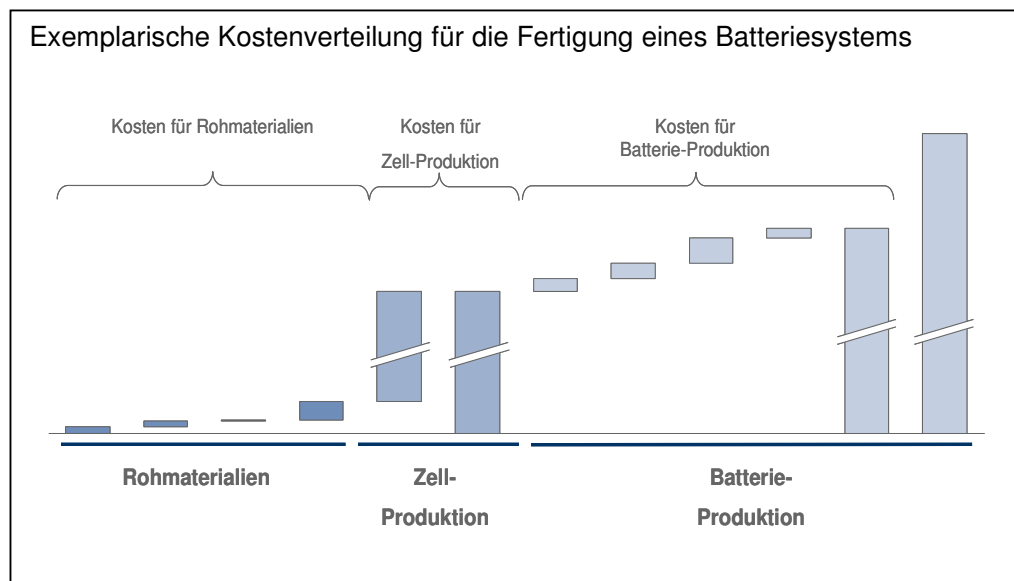


Abbildung 8: Exemplarische Kostenverteilung für die Fertigung eines Batteriesystems

Insofern ist eine Reparatur und Wiederverwendung der Batterie unter ökonomischen, aber auch unter ökologischen Aspekten zu bevorzugen, sofern der Zustand der Batterie dies zulässt.

Gelingt es, Reparatur- und Wiederverwendungsprozesse im Zusammenspiel mit dem Batteriedesign zu entwickeln, hätte dies weitreichende positive Auswirkungen im gesamten Life-Cycle eines Batteriesystems, Abb. 9. So wären z.B. in der Produktion Nacharbeitslösungen verfügbar.

Im Falle von Defekten an Einzelzellen während der Nutzungsphase könnten irreparable Einzelzellen entfernt und/oder ausgetauscht werden.

Es wäre aber auch eine Zerlegung des Systems bis auf Zellebene denkbar. Im Anschluss an die Zerlegung würde aus geeigneten Einzelzellen eine Batterie wieder aufgebaut, geprüft und wenn nötig konditioniert werden. Sind die Zellen insgesamt so stark degradiert, dass ihre Verwendung in einer Fahrzeugbatterie nicht mehr möglich ist, jedoch noch so leistungsfähig, dass die stoffliche Rezyklierung unverhältnismäßig erscheint, so können die Zellen zu einem modifizierten Batterie-Modul zusammengesetzt werden, das in einem Zweitmarkt mit verminderten Qualitätsansprüchen eingesetzt werden könnte, z.B. als Stromsenke für temporär anfallenden Strom aus regenerativen Quellen (Wind, Sonne).

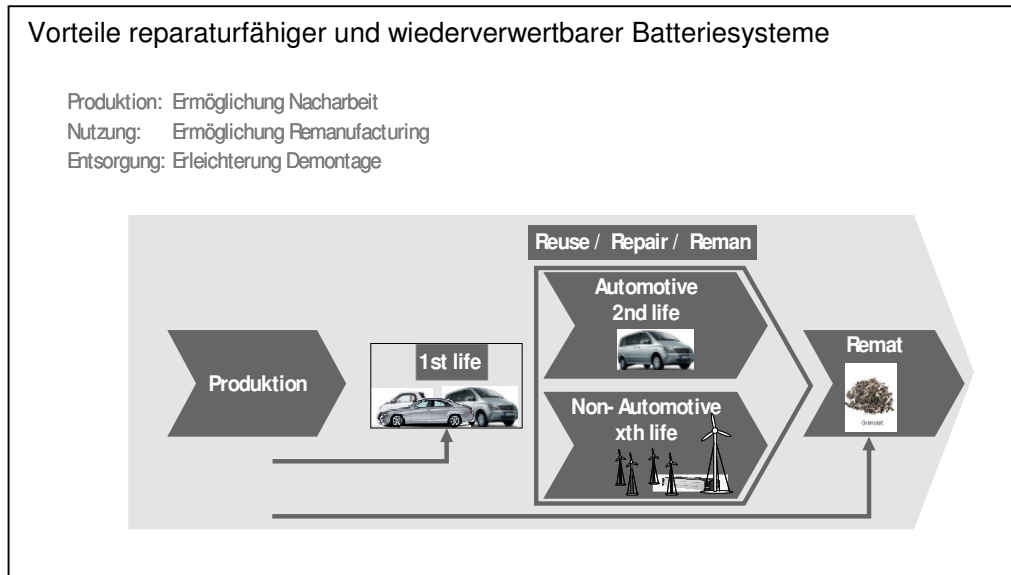


Abbildung 9: Vorteile reparaturfähiger und wiederverwertbarer Batteriesysteme

Vor diesem Hintergrund wurden für den Recycling-Prozess vier Stufen definiert, Abb 10:

1. ReUse: Weiterverwendung der Batterie, wobei sich die Aufbereitung auf Reinigungsarbeiten und den Tausch Lebensdauer-limitierter Teile wie z.B. Sicherungen beschränkt.
2. RePair: Diese tieferegehende Reparaturstufe schließt zusätzlich Reparaturarbeiten am HV-Speicher mit ein. So können einzelne Module (verbundene Zellen) des Batteriesystems getauscht werden
3. ReManufacturing: Diese Reparaturstufe umfasst die komplette Zerlegung der Batterie bis auf Einzelzellebene und nach Sortierung desselben den Wiederaufbau des Betriebssystems.
4. ReMat: dieser Prozess umfasst die komplette Zerlegung des Batteriesystems einschließlich des Schredderns einzelner Zellen als Vorbereitung für die stoffliche Aufbereitung und Rohstoffwiedergewinnung.

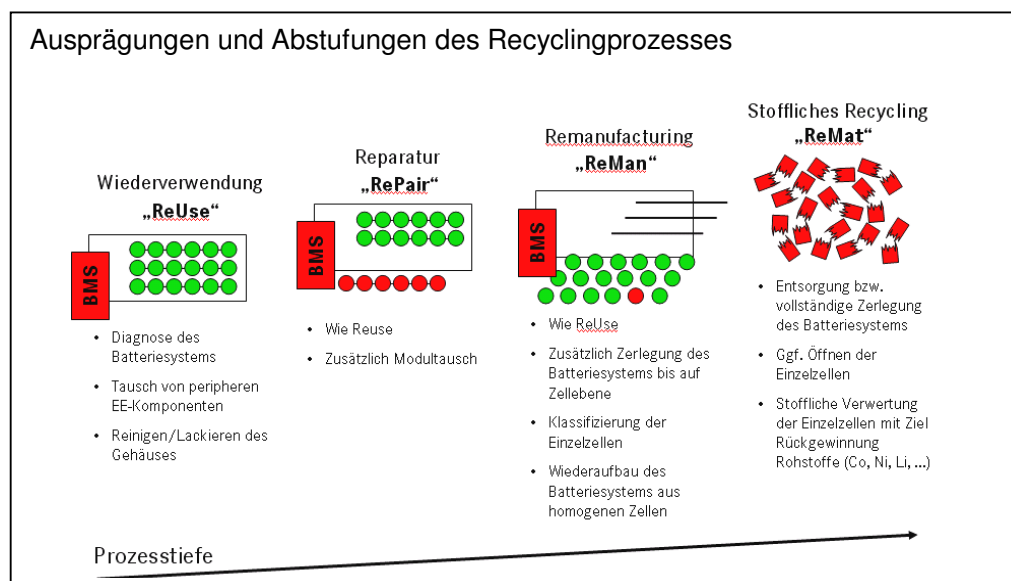


Abbildung 10: Ausprägungen und Abstufungen des Recyclingprozesses

Die vier Prozesse unterscheiden sich im Aufwand und in der jeweiligen Ausbeute. Ausgehend von Ausfallwahrscheinlichkeiten der individuellen Zellen und Komponenten wurde ein Modell erstellt,

mithilfe dessen sich sowohl die Anzahl als auch die Ausbeute der in Stand gesetzten Batterien gemäß der verschiedenen Reparaturstufen berechnen lässt. Dieses Modell bildet damit die Basis für eine wirtschaftliche Betrachtung des gesamten Batterie-Wiederverwertungsprozesses.

Das Ausfallratenmodell

Das Modell verknüpft die einzelnen Komponenten der Batterie miteinander und berechnet eine statistische Auswertung der Ausfälle. In Abbildung 11 wird der schematische Aufbau des Ausfallratenmodells beschrieben.

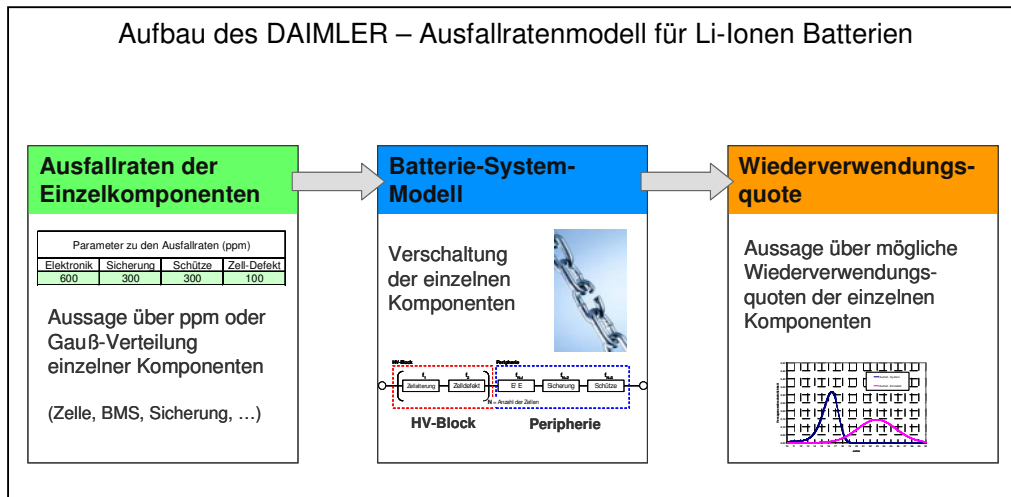


Abbildung 11: Ausfallratenmodell für Li-Ionen Batterien

Die Grundlage des Modells sind die Ausfallraten der Einzelkomponenten. Viele Komponenten der Batterie werden bereits in gleicher oder ähnlicher Komplexität im Automobil verwendet. Aus diesem Grund gibt es bereits Erfahrungswerte zu den Ausfallzeiträumen und damit statistisch belegte Zahlenwerte, welche in ppm -parts per million– (konstante Ausfallrate) angegeben werden. Für die Li-Ionen Zelle ist dies nicht möglich. Zum einen gibt es keine statistischen Erfahrungswerte und zum anderen zeigten erste Untersuchungen, dass die Degradation der Zellen nicht gleichförmig verläuft. Aus diesem Grund wurde für die Li-Ionen Zelle eine Gaußverteilung (Glockenkurve) angenommen, welche von drei Einflussfaktoren (s. Abb. 12) bestimmt wird.

Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle

Festlegung Zellparameter ✕

Region

Heißland

Normalland

Warmland

Fahrverhalten

10.000 km

15.000 km

25.000 km

30.000 km

Mix1 (30W/50N/20V)

Mix2 (38W/38,5N/16,6V/75V)

Ladeverhalten

vor Fahrtantritt

nach jeder Fahrt

jeden Abend

SOC < 40%

W = Wenigfahrer; N = Normalfahrer; V = Vielfahrer; SV = Sehrvielfahrer

OK

Abbildung 12: Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle

Hinter jeder Kombination der drei Faktoren – Region, Fahrverhalten und Ladeverhalten – sind die Gaußparameter – mittlere Lebensdauer und Streuung – hinterlegt. Nach Eingabe der Ausfallraten der Einzelkomponenten, werden diese vom Modell miteinander verknüpft und die Ausfallwahrscheinlichkeiten der Einzelkomponenten, von Funktionsblöcken sowie des Gesamtsystems berechnet. Die Auswertung erfolgt graphisch.

Die einzelnen Komponenten sind im Sinne der Zustandsbestimmung („in Ordnung“ / „nicht in Ordnung“) in Reihe geschaltet. Das bedeutet, sobald eine Komponente ausgefallen ist, ist das Gesamtsystem ausgefallen.

Die Auswertung diverser Szenarien ergab die Erkenntnis, dass die Li-Ionen Zellen die kritischsten Komponenten darstellen. Dies liegt an der Serienschaltung sehr vieler Zellen (bis zu 100), an der Menge an Parametern (Fahrverhalten, Ladeverhalten, Temperatur) die zum Ausfall einer Li-Ionen Zelle führen können sowie an der Ausfallverteilung nach Gauß.

Die Ausfallart nach Gauß ist wiederum von Vorteil, da diese eine Wiederverwendung zulässt. In Abbildung 13 sind die Ausfallwahrscheinlichkeiten des Batteriesystems und einer Einzelzelle theoretisch dargestellt.

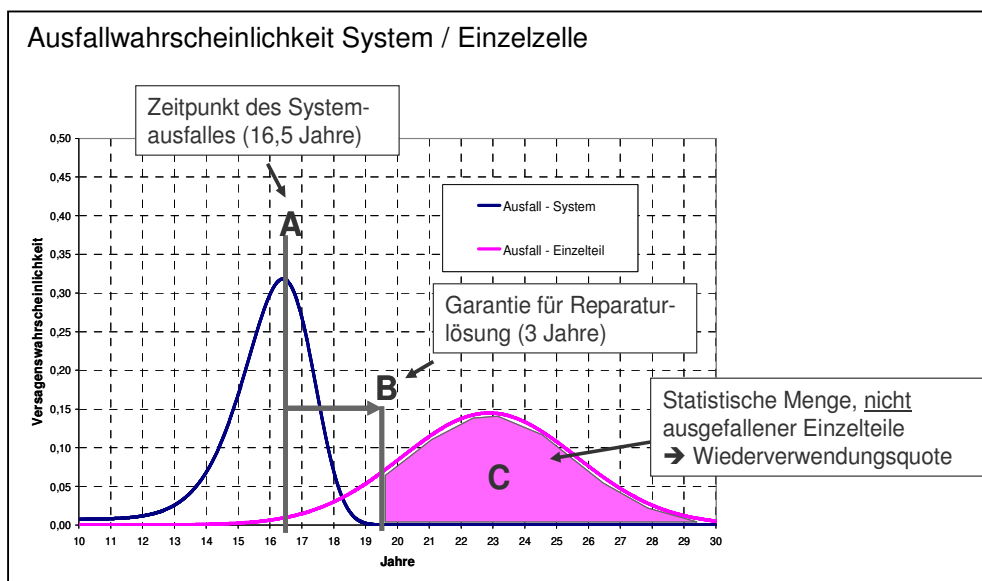


Abbildung 13: Ausfallwahrscheinlichkeit System / Einzelzelle

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Gesamtsystem im Mittel (A) deutlich früher ausfällt als die Einzelzelle. Unter der Annahme, dass eine verkaufte aufbereitete Batterie eine Garantie von 3 Jahren erhält verschiebt sich der Zeitpunkt des Ausfalls (und damit der Wiederverwendung nicht ausgefallener Komponenten) um 3 Jahre (B). Das Ergebnis ist die Fläche C, welche die statistische Menge an nicht ausgefallenen und wieder verwendbaren Einzelteilen darstellt.

Die theoretische Betrachtung mit Hilfe des Ausfallratenmodells zeigt, dass trotz Ausfall des Gesamtsystems nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl an Einzelzellen defekt ist. Dies lässt den Rückschluss zu, dass eine prinzipielle Wiederverwendung oder Reparatur einer ausgefallenen Batterie möglich ist.

Versuche zur Zelldegradation

Diese Erkenntnisse waren bis dahin rein theoretischer Natur und mussten durch Versuche bestätigt werden.

Dazu wurde ein Einzelzellprüfstand mit dem Ziel aufgebaut, neben dem Verhalten gealterter Zellen, insbesondere der verbleibenden Restkapazität, auch die Streuung der Zellen untereinander und damit die Lebensdauerverteilung zu bestimmen. Zellen aus einer im Markt befindlichen Hybrid

Anwendung wurden beschleunigten Alterungstests unterzogen und die Ergebnisse zur Degradation und somit ihrer Kapazitätsstreuung ausgewertet.

Zur Versuchsdurchführung wurden zwei unterschiedliche Prüfstände eingesetzt. Ein Batterietestsystem der Firma BaSyTec, mit dessen Hilfe gebrauchte Li-Ionen Zellen aus einem Testfahrzeug charakterisiert wurden (Bestimmung der Kapazitätsschwankungen).

Für die Alterungsversuche an Neuzellen wurden drei Zellenblöcke mit je sechs seriell verschalteten Zellen aufgebaut. Der schematische Aufbau dieses Prüfstandes ist in Abbildung 14 dargestellt. Ein Messcomputer steuert, über das Netzgerät und die elektronische Last, die Lade-/ Entladevorgänge (Zyklen) und misst über eine spezielle Messkarte die Spannungen des Zellblocks und der Einzelzellen.

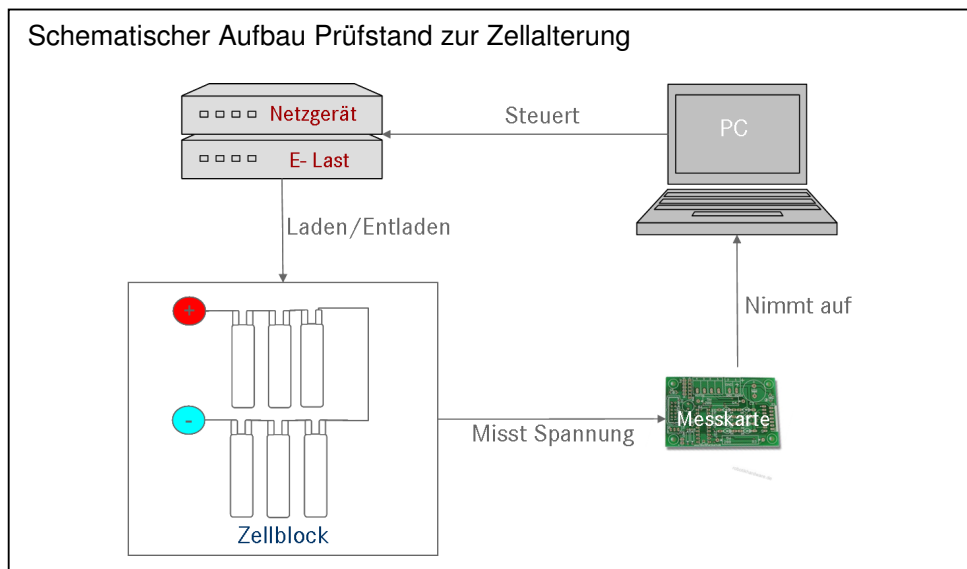


Abbildung 14: Schematischer Aufbau Prüfstand zur Zellalterung

Zur Gewährleistung konstanter Testbedingungen, werden die Zellen mit Kühlkörpern umschlossen. Ein Thermostat regelt die Temperatur mit Hilfe von zwei an den Kühlkörper angebrachten Leistungswiderständen auf eine konstante Temperatur, Abb.15.

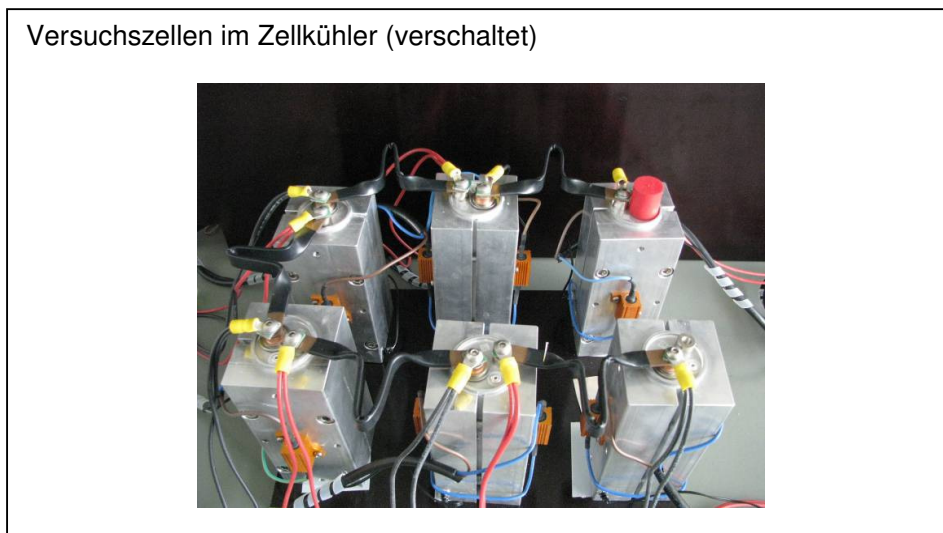


Abbildung 15: Versuchszellen im Zellkühler

Zur Charakterisierung der Li-Ionen Zellen wurde ein Referenztest gefahren. Dieser wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und beinhaltet eine 1C Entladung.

Die Alterung der 6er-Blöcke wurde mit den folgenden Parametern durchgeführt:

- 6er-Block 1:
- Temperatur: 45°C
- Lade-/Entladestrom: 100A (=14C)
- Pausen: keine Pause
- Hub (SOC-“Swing”): 30%
- 6er-Blöcke 2 & 3:
- Temperatur: 35°C
- Lade-/Entladestrom: 70A (=10C)
- Pausen: 12h Zyklen / 12h Pause
- Hub (SOC-“Swing”): 50%

Der Hub beschreibt die Dauer des Zyklus. 50% bedeutet dabei, dass bei einer voll aufgeladenen Zelle (SOC = 100%) die Zelle zunächst auf 75% SOC entladen wird und dann wieder auf 100% aufgeladen. In dem gesamten Zyklus wurden damit 50% geladen/entladen.

Versuchsergebnisse & Erkenntnisse

Charakterisierung von Li-Ionen Zellen aus einem Versuchsfahrzeug

In einem ersten Versuch wurden die Zellen eines Testfahrzeuges, nach einer geringen Fahrleistung von unter 100 km untersucht und mit den Herstellerdaten verglichen. In Abbildung 16 ist die Kapazitätsverteilung dieser Zellen zu sehen. Es ist erkennbar, dass bereits nach der Herstellung und Montage der Zellen eine Zellstreuung existiert. Bereits nach einer geringen Fahrleistung steigt diese Streuung weiter an. Da bei diesem Versuch die Anfangswerte vom Hersteller vorgegeben wurden und die Messergebnisse somit nicht direkt vergleichbar sind, wurden weitere Aktivitäten mit diesen Testfahrzeugzellen eingestellt und sich vermehrt auf die eigene Alterung von Neuzellen konzentriert.

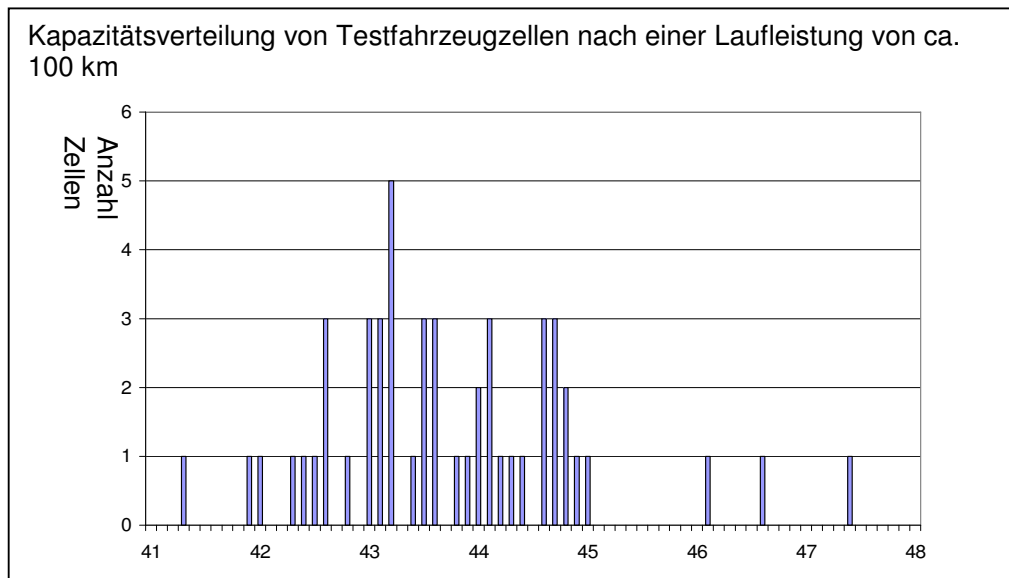


Abbildung 16: Kapazitätsverteilung von Testzellen nach einer Laufleistung von 100 km

Alterung von Neuzellen mit aufgebauten seriell verschalteten 6er Blöcken

Insgesamt wurden drei verschiedene 6er Blöcke aufgebaut und unter teilweise anderen Randbedingungen gealtert, mit dem Ziel Rückschlüsse auf Alterungsparameter ziehen zu können. Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, degradieren die einzelnen Zellen über die Zeit unterschiedlich stark. Dabei gibt es keine Korrelation, so dass davon auszugehen ist, dass die Degradation gleichmäßig verläuft (z.B. Zelle 6, anfangs die „zweit schlechteste“ Zelle, am ende die mit der höchsten Restkapazität). Eine weitere Erkenntnis ist, dass ab einem bestimmten Punkt die Zelle

rapide Kapazität verliert. Dieser Zeitpunkt ist allerdings unterschiedlich und in der Regel unter einer relativen Kapazität von 80% zu erwarten.

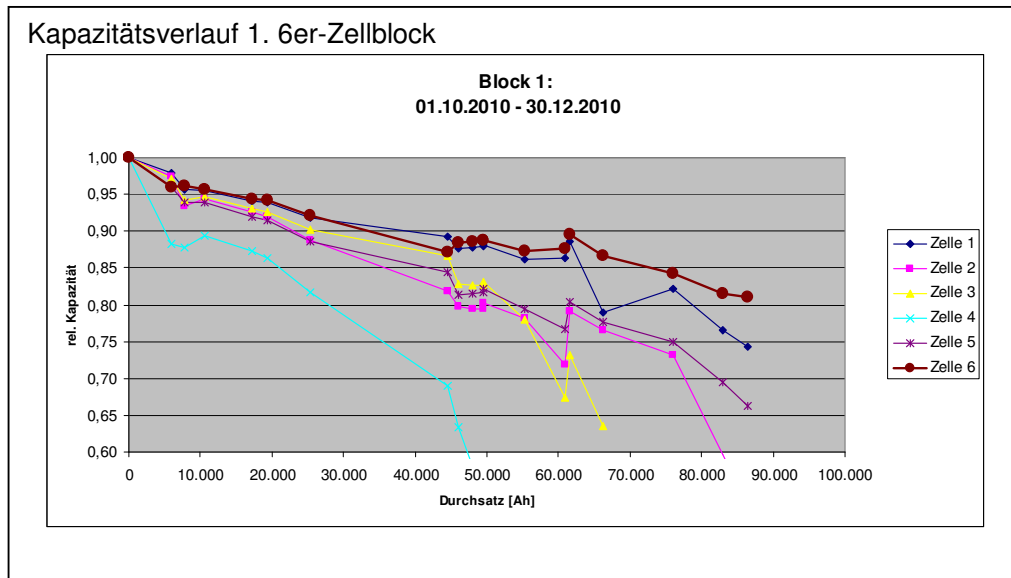


Abbildung 17: Kapazitätsverlauf Zellblock 1

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die weiterführenden Versuche (Abb. 18 und 19), wobei der 3. Block noch nicht den gewünschten Zeitraum gealtert ist. Die Degradation und die Streuung nehmen über den Verlauf deutlich zu.

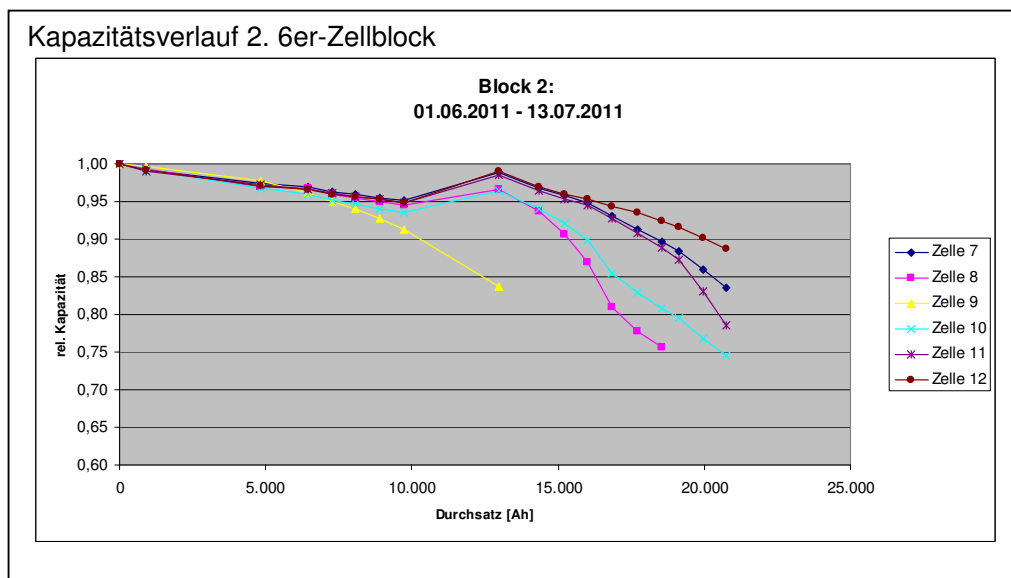


Abbildung 18: Kapazitätsverlauf Zellblock 2

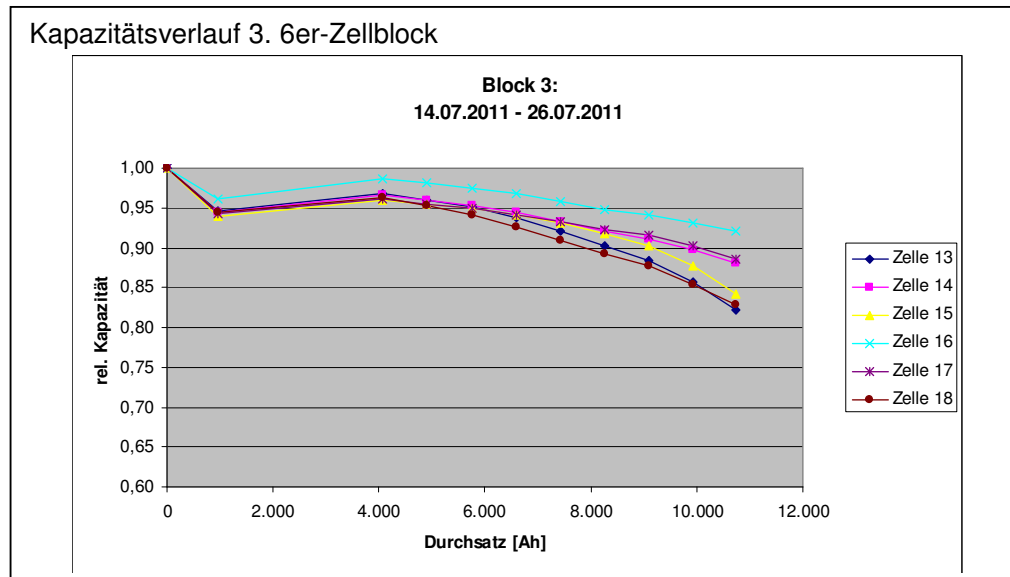


Abbildung 19: Kapazitätsverlauf Zellblock 3

Die Tests bestätigen die Theorie, dass die Li-Ionen Zellen unterschiedlich degradieren und zu teilweise deutlich unterschiedlichen Zeitpunkten ausfallen. Dies ermöglicht rein theoretisch gesehen eine Wiederverwendung von gebrauchten Li-Ionen Zellen. Aufgrund des unterschiedlichen Alterungsverhaltens ist es allerdings bisher nicht möglich, Aussagen über den weiteren Kapazitätsverlauf zu geben. Deshalb kann derzeit auch kein komplexer Klassierprozess entwickelt werden, der die Zellen in Kategorien, unter Berücksichtigung der zu erwartenden Kapazitätsdegradation, unterteilt und so für bestimmte Anwendungen empfiehlt. Derzeit ist nur eine Klassierung nach der Kapazität möglich, eine Kapazität über 80% der ursprünglichen Kapazität ist dabei für automobiler Anwendungen geeignet.

Die Aktivitäten zum Verhalten gealterter Zellen stehen nach den Aktivitäten im Rahmen von LIBRI noch am Anfang und werden auch nach Projektende im Hause Daimler intensiv weiterverfolgt.

Remanufacturing

Die beschriebenen Vorüberlegungen und Untersuchungen zeigten, dass eine intensive Untersuchung zum Thema Remanufacturing vielversprechend ist.

Daher hat Daimler im Verlauf des Projekts einen Hauptfokus auf diese Thematik gelegt. Es wurde eine erste Werkstatt eingerichtet, in der erste Batterien zerlegt und auf ihre Tauglichkeit zum Remanufacturing geprüft wurden.

Auch dabei sind insbesondere designtechnische Probleme hervorgetreten:

- Batterien häufig mit Gehäuse, das sich nicht reversibel öffnen lässt
- Zellen in Kühlkörper eingeklebt/geschweißt und dadurch nicht lösbar
- Geschweißte Verbindungen zwischen Zellen und Zellenmanagement

Durch die designtechnischen Rahmenbedingungen ist ein Austausch von Komponenten zum Wiederaufbereiten häufig schwierig.

Aus den oben genannten Gründen wurde an Verfahren gearbeitet, Batteriegehäuse zu zerspannen und wieder zu verschließen. Die Anforderung, dass die Batterie nicht mit Span in Berührung kommt, macht das Zerspannen besonders schwierig. Ein Wiederverschließen vom Gehäuse durch Schweißen wurde untersucht. Hier eignen sich insbesondere Schweißverfahren, die niedrige Schweißtemperaturen aufweisen, weil die Zellen keine hohen Temperaturen vertragen. Wiederum zeigte sich, dass das Remanufacturing bereits im Entwicklungszeitraum der Batterie berücksichtigt werden sollte. Nachträgliche Konzepte können sehr kompliziert werden und ziehen meist, aufgrund von Änderungen zum Originaldesign, Erprobungsanforderungen nach sich, wie z.B. Crashversuche

und EMV Tests. Außerdem muss aufgrund von Designänderungen an den wiederaufbereiteten Systemen eine erneute Überprüfung des BAM auf einen nach UN38.3 geprüften Typ erfolgen. Dies kann unter Umständen erneut sehr hohe Erprobungskosten nach sich ziehen.

Trotz all dieser Unwegsamkeiten ist es im Laufe des Projekts dennoch gelungen, ein Reparaturverfahren für einen speziellen Mild-Hybrid-Batterietyp und ein Reparaturverfahren für einen speziellen EV-Batterietyp bis zur Prinziptauglichkeit zu entwickeln.

Im ersten Fall lag der Schwerpunkt der Entwicklung im Tausch einer defekten Kleinkomponente und im spannfreien Öffnen und Schließen des Batteriegehäuses.

Im zweiten Fall konzentrierten sich die Arbeiten auf das spannfreie Trennen und Zweitkontaktieren von LV-Kontakten an der Batterieelektronik und HV-Kontakten an Einzelzellen.

Da beide Batteriesysteme nicht dafür ausgelegt sind, sich einfach zerlegen zu lassen, besteht in der Entwicklung dieser Reparaturverfahren eine große Herausforderung. Verschiedenste Methoden zur Trennung der Komponenten wie z.B. Schneiden, Stechen, Fräsen oder Schälen wurden untersucht. Es wurde ein gangbarer Weg gefunden, in dem das Trennen der Komponenten durch die Kombination verschiedener Verfahren nahezu spannfrei und ohne Deformation von intakten Bauteilen durchgeführt werden kann. Darüber hinaus ist es gelungen, die Zweitkontaktierungen in beiden Reparaturverfahren so zu gestalten, dass hier die Original-Serienprozesse bzw. Serienprozesse mit minimalsten Änderungen eingesetzt werden können. Das hat zum Vorteil, dass bei der Entwicklung der Konzepttauglichkeit des Reparaturprozesses die Erprobungen der reparierten Systeme sich lediglich auf eine Überprüfung des Deltas zum Serienprozess beschränken und sich somit in einem überschaubaren Rahmen halten.

Untersuchungen zur Umsetzung eines recyclinggerechten Designs

Wie bereits mehrfach erläutert, ist es sinnvoll, die Zerlegbarkeit von Batteriesystemen zu verbessern. Als zentrale Voraussetzung für ein zerlegefreundliches Batteriedesign wurde die einfache Demontage beziehungsweise die Lösbarkeit der Einzelzellen identifiziert.

Daher sollte untersucht werden, die heute üblichen stoffschlüssigen, aber nicht reversibel lösbaren Verbindungen (Schweißen) durch kraftschlüssige Verbindungen (Verschrauben, Verpressen) zu ersetzen.

Von wesentlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang der Kontaktwiderstand, welcher minimiert werden muss, die Korrosionsbeständigkeit und die Langzeitstabilität der Verbindung unter mechanischer Belastung.

Im 1. HJ 2010 wurden dazu die Recherche und die Planung der erforderlichen Versuche durchgeführt. Als vielversprechender Ansatz zur Realisierung lösbarer Zellverbindungen wurde der Einsatz von Zellverbindern mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen, die kraftschlüssig verbunden werden, verfolgt.

Dazu wurden Zellverbinder für EV-Batterien mit acht verschiedenen Werkstoffbeschichtungen gefertigt, Abb. 20.



Abbildung 20: Ableiterproben mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen

Eine Anlage zur Realisierung einer alternativen Füge­technik und zur Messung der Übergangswiderstände wurde konzipiert, gebaut und be­fähigt, Abb. 21.

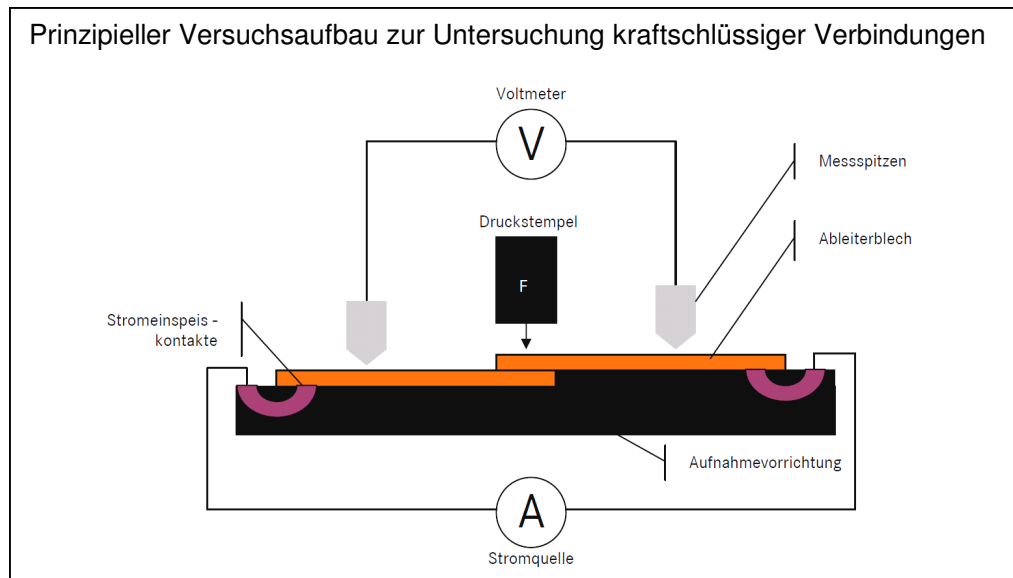


Abbildung 21: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Untersuchung kraftschlüssiger Verbindungen

In diesem Messaufbau liegen die zu verbindenden Leiterplatten in einer Spezialhalterung. Über einen Stempel können variable Kräfte auf die Kontaktfläche aufgebracht werden. Nachdem eine definierte Kraft auf die Kontaktfläche wirkt, werden die Ableiter mit einem definierten Strom beaufschlagt und der Spannungsabfall über der Kontaktfläche gemessen. Daraus berechnet sich dann nach dem Ohmschen Gesetz der Übergangswiderstand.

Weitreichende Grundsatzuntersuchungen an allen ausgewählten Schichtsystemen wurden durchgeführt. So wurden zunächst die Oberflächeneigenschaften der Schichtsysteme charakterisiert und die Einflüsse verschiedener Umweltparameter in Klimawechsel- und Schwitzwassertests untersucht. Zur Generierung einer leitenden Verbindung wurden die Schichtsysteme über verschiedene definierte Drücke verpresst und die Übergangswiderstände in Abhängigkeit vom jeweiligen Anpressdruck gemessen. Die ermittelten Widerstände wurden durch eine Berechnung der theoretischen Übergangswiderstände bestätigt.

Die bisherigen Versuche liefern vielversprechende Ergebnisse. Nahezu alle Systeme liegen weit unterhalb der Anforderung an den maximal zulässigen Übergangswiderstand. Die beschriebenen Versuche wurden alle unter statischen Bedingungen durchgeführt. Die nächste Herausforderung war nun, Verbindungen zu generieren, die auch langzeitstabil sind, d.h. die über die gesamte Fahrzeulebensdauer dynamischen Belastungen wie Vibrationen und Stößen standhalten.

Um diese Problemstellung in Angriff zu nehmen, wurde zunächst eine Literaturrecherche zu bereits im Markt befindlichen Hochvoltkontaktierungen in verschiedenen industriellen Anwendungsbereichen durchgeführt. Dabei wurden kommerzielle Kontaktsysteme identifiziert, die für die Anwendung in EV-Batterien auch langzeitstabil sein könnten. Ein erstes kommerzielles System wurde untersucht. Mit diesem System ist es gelungen, den Übergangswiderstand unbeschichteter verpresster Originalableiter auf ca. ein Zehntel zu reduzieren. All diese grundsätzlichen Ergebnisse machen Hoffnung, reversibel lösbare Zellverbindungen zukünftig realisieren zu können und werden auch nach Beendigung des Projekts LiBRi im Hause Daimler weiterverfolgt.

7.2.5 Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb (AP 2.7)

Im Rahmen der Planungsphase und des „Conceptual Engineerings“ der Pilotanlage zur Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesysteme aus Elektrofahrzeugen soll zunächst ein Technikum (Labormaßstab) eingerichtet werden. Die Einrichtung des Technikums verfolgt das Ziel genügend Planungsdaten und erste Erfahrungswerte im Umgang mit Batteriesysteme für die eigentliche Pilotanlage zu sammeln.

Für die Einrichtung des Technikums (inklusive Lagerkapazität für gebrauchte Li-Ionen Systembatterien) wurde zunächst ein eigenes Projekt Flow Sheet entwickelt, das gleichzeitig auch als (Projekt)Checkliste diente, wobei bereits hier die benötigten Standortfunktionen direkt eingebunden wurden.

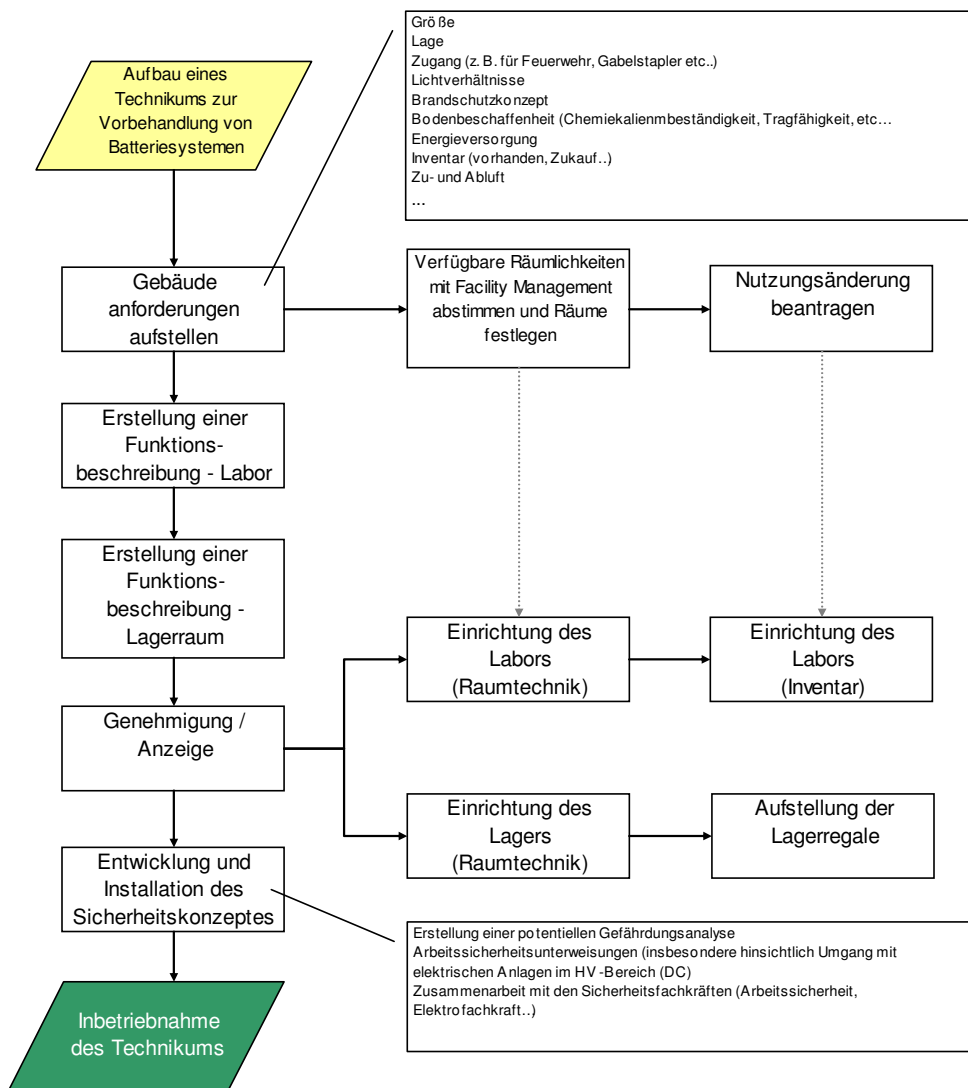


Abbildung 22: Projekt Flow Sheet zur Einrichtung eines Technikums / Versuchslabor zur Vorbehandlung von Batteriesystemen

Insbesondere bei der Lagerung von gebrauchten Batteriesystemen sind bestimmte Regelwerke relevant, wodurch sich die folgende Situation ergeben hat.

7.2.5.1 Genehmigungsrechtliche Situation (Lagerung):

Li-Ionenbatterien sind nach Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz als nicht gefährlicher Abfall eingestuft (AVV-Nr. 16 06 04 Alkalibatterien (außer 16 06 03)). Es erfolgt eine reine passive zeitweilige Lagerung. Nach BImSchG ist die Anlage der Nr. 8.12 b) der 4. BImSchV zuzuordnen. Daraus folgt:

- a) Die Lageranlage ist nicht genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Aufnahme-
kapazität < 10 Tonnen je Tag und wenn die Gesamtlagerkapazität < 100 Tonnen ist.
- b) Die Lageranlage ist genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Aufnahme-
kapazität > 10 Tonnen je Tag oder wenn die Gesamtlagerkapazität > 100 Tonnen ist.

Soll die Lageranlage im Anzeigeverfahren nach § 15 (1) BImSchG als Änderung einer bestehenden Anlage genehmigt werden, müssen die Schwellenwerte für die nicht genehmigungspflichtige Anlage (Buchstabe a) eingehalten werden. Außerdem müssen in der zu ändernden Anlage bereits giftige Stoffe zur Lagerung genehmigt sein. Die genehmigte Kapazität der bestehenden Anlage muss bestehen bleiben. Damit kamen bei Umicore das Zentrale Abfallzwischenlager und das Zentrale Chemikalienlager in Frage. Hier ist die Lagerung der giftigen Stoffe bereits genehmigt und als ein SRA (Sicherheitsrelevantes Anlagenteil) definiert worden.

Technische Situation:

In einigen Sicherheitsdatenblättern werden Li-Ionenbatterien, insbesondere hinsichtlich des Elektrolyten und deren Bestandteile als giftig eingestuft. Bei der Lagerung ist daher vor allem die TRGS 514 zu beachten. Außerdem gelten die Zusammenlagerungsgebote von Chemikalien. Die Lagerung giftiger Stoffe ist im Zentralen Abfallzwischenlager der Umicore im Gebäude 826 und 827 möglich. Allerdings bestehen hier Nachteile insbesondere durch:

- offene Bauweise (kein Schutz vor Zugriff Unbefugter)
- kein sicherer Schutz vor Witterungseinflüssen (Batterien müssen trocken gelagert werden, vorzugsweise bei Temperaturen von +5 bis +25 °C)
- Rückhaltekonzept für auslaufende Elektrolytflüssigkeiten ist zu erstellen (Lager ist mit einer Betonwanne B35 ausgerüstet)
- Brandschutzkonzept muss mit der Werkfeuerwehr bzw. mit einem Brandschutzgutachter erstellt werden

Die Lagerung giftiger Abfälle ist bis zu 25 % der Gesamtlagerkapazität (max. 50 t) im Zentralen Chemikalienlager der Umicore (Gebäude 824) möglich. Der Lagerbereich L3 ist mit einer Stahlauffangwanne St 37-2 ausgestattet.

Vorteile:

- Der Lagerbereich L3 ist für die Lagerung von giftigen und sehr giftigen Stoffen gemäß TRGS 514 ausgelegt. Die genehmigte Lagerkapazität beträgt im Lagerbereich L3 20 Tonnen bzw. m³
- Anmerkung: es können also bis zu 20 t Abfälle im Lagerbereich L3 gelagert werden. Dabei muss die maximale Lagerkapazität von 50 t Abfällen im gesamten Zentralen Abfallzwischenlager (bisher in L3 und L4) eingehalten werden.
- geschlossene Bauweise

Nachteile:

- das bestehende Brandschutzkonzept sieht das Löschen mit Schaum vor. Li-Ionenbatterien müssen im Brandfall mit CO₂, Sand o. Ä. gelöscht werden. Mit der Werkfeuerwehr bzw. mit einem Brandschutzgutachter muss ein Brandschutzkonzept erstellt werden
- Rückhaltekonzept für auslaufende Elektrolytflüssigkeiten ist zu erstellen (Lager ist mit Stahlauffangwanne St 37-2 ausgerüstet)

7.2.5.2 Genehmigungsrechtliche Situation (Behandlung):

Das Zerlegen von Li-Ionenbatterien ist als Behandlung von Abfällen zu werten. Nach BImSchG ist die Anlage der Nr. 8.11 bb) der 4. BImSchV zuzuordnen. Daraus folgt:

- a) Die Anlage ist nicht genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Durchsatzleistung < 10 Tonnen je Tag ist.
- b) Die Anlage ist genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Durchsatzleistung > 10 Tonnen je Tag ist.

Genehmigungsdauer (falls Mengenbegrenzung nicht einhaltbar:
 Als eigenständige Genehmigung nach § 4 BImSchG: max. 3 Monate; keine Veröffentlichung erforderlich

7.2.5.3 Entscheidung zur Einrichtung des Technikums:

Aufgrund der Vorteile, die das Chemikalienlager bietet wurde vereinbart, zunächst im Lagerbereich (L3) der Umicore AG & Co. KG ein Lagerort für gebrauchte Li-Ionen Batterien als kurzfristige Lösung einzurichten, um parallel hierzu über Anzeigeverfahren einen Lagerort im Gebäude (801); nahe der Vorbehandlung zu etablieren.

Die Behandlungsanlage wird direkt im Gebäude (801) errichtet. Da die Mengenbegrenzungen für die Behandlung bis auf weiteres nicht überschritten werden, zumindest nicht im Projektzeitraum, darf die Behandlungsanlage direkt, ohne zeitliche Verzögerung eingerichtet werden. Eine Genehmigung hätte darüber hinaus die Inbetriebnahme der Pilotanlage zu sehr in die Länge gezogen, wodurch sich Verzögerungen des gesamten Projektes ergeben hätten. Hinzu kommt die Tatsache, dass die endgültige Pilotanlage aufgrund der geplanten Größe in einem anderen Gebäude aufzubauen ist, daher hätten wir aufgrund des Standortwechsels eine erneute Genehmigung beantragen müssen, die ebenfalls wieder 3 Monate in Anspruch genommen hätte.

Parallel zur Klärung des Standortes und der Erlaubnis zum Betrieb der Anlage wurden gemeinsam mit den Sicherheitsfachleuten die Sicherheitsaspekte analysiert. Hierzu wurde das bei Umicore etablierte Verfahren der potentiellen Gefährdungsanalyse angewandt. Hierbei wurden die zugrunde gelegten Checklisten verwendet und die im Technikum (inklusive Lager) etablierten Prozesse / Abläufe auf potentielle Risiken untersucht. Dadurch entstand eine Liste von Maßnahmen zur Installation von sicherheitsrelevanten Einrichtungen bzw. zur Vorbeugung von Unfällen und Schäden; ein Auszug dieser Liste mit den wichtigsten Punkten wird nachfolgend gezeigt.

	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien (Extrakt) und deren Lagerung	Abstell- bzw. vorbeugende Schutzmaßnahmen
1	Elektrischer Schlag durch ungeschütztes Berühren von spannungsführenden Bauelementen (Stecker, Leitungen etc..) insbesondere im HV-Bereich (DC)	Identifikation der spannungsführenden Komponenten und auf entsprechende Kennzeichnung achten. <u>Ausbildung / Schulung:</u> Regelmäßige Arbeitssicherheitsschulungen insbesondere durch Elektrofachkraft mit entsprechenden Schulungsnachweis <u>Equipment:</u> Multimeter (HV DC), Potentialausgleich und Isoliermatten der Arbeitsplätze, Trenntrafo bei netzbetriebene Geräte, Erdung der Batteriesysteme <u>Sicherheitsausrüstung:</u> Schutzbrille, (VDE) geprüfte Schutzhandschuhe

(Fortsetzung nächste Seite)

	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien (Extrakt) und deren Lagerung	Abstell- bzw. vorbeugende Schutzmaßnahmen
2	Entstehung von Kurzschlüssen auch innerhalb der einzelnen Zelle durch die Bildung von Cu-Dendriten insbesondere bei Tiefentladung und anschließender Aufladung (beachte auch Regenerierungseffekte)	Einsatz von speziellen VDE geprüften Werkzeugen mit entsprechenden Isolationswiderständen für HV. Entwicklung von Zerlegevorschriften mit Festlegung der einzelnen Arbeitsschritte. Entladene Batteriesysteme zerlegen -> Schutz vor Wiederinbetriebnahme <u>Ausbildung / Schulung:</u> Regelmäßige Arbeitssicherheitsschulungen insbesondere durch Elektrofachkraft mit entsprechenden Schulungsnachweis <u>Equipment:</u> Multimeter (HV DC), Potentialausgleich und Isoliermatten der Arbeitsplätze, Trenntrafo bei netzbetriebenen Geräten, Erdung der Batteriesysteme
3	Entstehung von Lichtbögen (Plasma) bei hohen Strömen (z. B. Kurzschlussstrom)	<u>Sicherheitsausrüstung:</u> Schutzbrille, VDE geprüfte Schutzhandschuhe, Arbeitskleidung bei HV Batteriesysteme sind Gesichtsschutz und Schutzhandschuhe (z. B. KCL 590) zu tragen, schwerentflammbare Arbeitskleidung
4	Lokale Erhitzung durch erhöhten Stromfluss mit entsprechenden Auswirkungen auf das Material (thermische Zersetzung..) mit reduzierten Eigenschaften (z. B. Isolationswiderstand)	Zusätzlich zu 2 und 3 sind Metallbrand Feuerlöscher bereitzuhalten als Bestandteil eines Brandschutzkonzeptes; s. 5
5	Brandgefahr	Zusätzlich zu 4 ist mit der Werksfeuerwehr ein abgestimmtes Brandschutzkonzept aufzustellen, inklusive Maßnahmen zur Brandbekämpfung, Brandmeldesystem (Fernüberwachung), Luftwechselraten, Flucht- und Rettungswege, Brandschutzklassen, etc...
6	Lösungsmitteldämpfe und Gasbildung (Reaktionsprodukte) durch austretenden Elektrolyt bei mechanischer Beschädigung von Batteriezellen bis hin zur Bildung von HF Hinweis: Die meisten Elektrolyte liegen in den Batterien als Gel vor, wodurch sich die Gefahr durch Auslaufen minimiert	Zusätzlich zu 1 bis 3 sind bei offenen Zellen zumindest mit Atemschutzmasken und chemikalienbeständige Schutzhandschuhe zu arbeiten. Besteht die Gefahr der Entwicklung von Reaktionsprodukten muss Atemvollschutz und Kopfschutz getragen werden. Zusätzlich werden Arbeitsplatzmessungen empfohlen. <u>Zusätzliche Ausrüstung:</u> Auffangwannen (chemikalienresistent) insbesondere bei Lagerung
7	Quetschverletzungen (hohe Gewichte der Batteriesysteme und einiger Komponenten bis 500 kg und mehr)	Zusätzlich zu 1 bis 3 sind Arbeitssicherheitsschuhe und Hebehilfswerkzeuge einzusetzen. Beim Einsatz von Kränen ist eine entsprechende Ausbildung des Personals erforderlich
8	Schnittverletzungen insbesondere durch scharfe Kanten	Zusätzlich zu 1 und 2 ist darauf zu achten, dass Schnittverletzungen durch den werksärztlichen Dienst zu versorgen sind, da hier die zusätzliche Gefahr der Aufnahme von z. B. toxischen Stoffen besteht.

Tabelle 6: Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesystemen

Mit dem Anzeigebescheid der Behörde nach § 15 Abs. 1 und § 47, der Installation der Sicherheitseinrichtungen und der Ausbildung des Personals konnte das Technikum inklusive der Lagerung von gebrauchten Li-Ionen Batteriesystemen am 04.12.2009 in Betrieb genommen werden, wodurch ein erster AP 2 Meilenstein im LiBRi-Projekt erreicht worden war.

Das installierte Technikum verfügt somit über:

- eine Lagerkapazität für EOL Batterien inklusive der Chemikalienlagernutzung von insgesamt 50t bei einer Tagesaufnahmekapazität von bis zu 1t
- zwei mit Sicherheitsinstallation eingerichtete Arbeitsplätze mit entsprechenden Werkzeugen für die Batteriezerlegung
- ein entwickeltes und umgesetztes Sicherheitskonzept (Personenschutz, Brandschutz, etc.)

Die Einrichtung des Technikums bei Umicore als Zwischenschritt zur Pilotanlage verfolgte das Ziel, genügend praktische Erfahrungen und Daten von existenten (Prototypen) Batteriesystemen für eine vollständige Planung der Pilotanlage zu gewinnen. Im Rahmen dieser ersten Untersuchungen im Technikumsmaßstab hat uns Daimler 30 HEV Batterien des Typs S400 zur Verfügung gestellt, die anschließend auf Zerlegbarkeit und recyclingfreundliches Design untersucht wurden. In Verbindung mit anderen Batteriesystemen sind dann die Designvorschläge (s. Kapitel 7.1) erarbeitet worden.

Darüber hinaus und insbesondere aufgrund der hohen Vielfalt an Batteriesystemen und Batteriesystemkonstruktionen wurde eine Typisierung vorgenommen, die letztlich zu einem Batteriemodell führte, das uns als Grundlage diente die Grenzen der Anlage zu definieren. Selbstverständlich wurden hierbei zukünftige Entwicklungen von Großbatterien berücksichtigt und sind einem erkennbaren Trend gefolgt, der sich z. B. im Nutzfahrzeugbereich (Elektroantrieb) ergeben könnte.

Kriterium	Typisiertes EV-Batteriesystem (Durchschnitt)	Typisiertes EV-Batteriesystem (Grenzwert zur Anlagenauslegung)
Gesamtgewicht	250 kg	bis 1000 kg
Abmessung	1,00m x 2,00m x 0,50m	1,5m x 2,5m x 1,0m
Batteriechemie	Li – Ionen (NMC, NCA, LCO..)	Li – Ionen (NMC, NCA, LCO..)
Aufbau	Modularer Aufbau (Systemebene, Modulebene, Zellebene)	Modularer Aufbau (Systemebene, Modulebene, Zellebene)
Batteriespannung	300-500 Volt	bis 1000 V
Modulspannung	60 V; < 120V	60 V; < 120V
Energieinhalt	15-30 kWh	50-60 kWh, oder höher

Tabelle 7: Physikalisch typisiertes Batteriesystem hinsichtlich der Vorbehandlung

Da alle Zerlegeversuche an Prototypenbatterien durchgeführt wurden, die streng vertraulich zu behandeln sind, wird hier auf die Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte verzichtet.

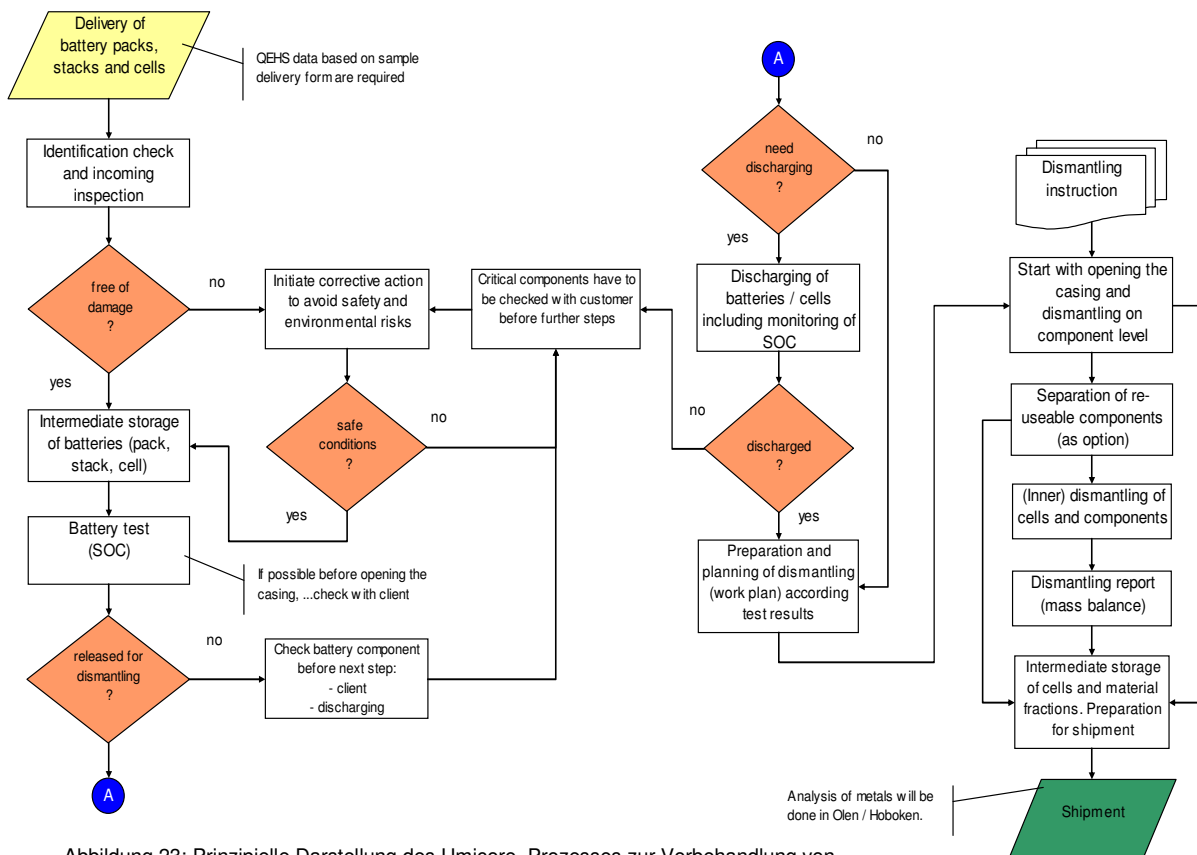


Abbildung 23: Prinzipielle Darstellung des Umicore Prozesses zur Vorbehandlung von EOL Batteriesystemen aus (zukünftigen) Elektrofahrzeugen

Stattdessen zeigt das Flow Chart in Abbildung 23 (Seite 45) die im Umicore Technikum entwickelte, prinzipielle Struktur des Zerlegeprozesses.

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen im Technikum führten somit zu:

- Empfehlungen für ein recyclingfreundliches Batteriesystem – Design, (s. Seite 22 – 23)
- Entwicklung einer Struktur für den Zerlegeprozess inklusive der Zerlegevorschriften
- Entwicklung individueller Lösungen zur Batteriezerlegung
- Festlegung der wichtigsten Materialfraktionen
- Verifizierung und Validierung des Sicherheitskonzeptes
- Pflichtenheft der Pilotanlage (nachfolgend) inklusive Batterietestung (s. Kapitel 7.1.2)
- Typisiertes Batteriesystem mit Grenzwertfestlegung zur Auslegung der Pilotanlage (s. Tabelle 7)
- Anforderungen an die Infrastruktur (s. Tabelle 8)

Pflichtenheft der Umicore Pilotanlage zur Vorbehandlung von (H)EV Batterien aus Elektrofahrzeugen und Zielsetzung:

- Eingangsprüfung (inkl. Bestimmung der Mengen / Gewichte pro Lieferung bzw. Batterietyp) und sichere behördlich zugelassene Zwischenlagerung; inklusive:
 - Lagerraum für insgesamt 130t EOL Batterien (Mengenbegrenzungen berücksichtigt)
 - Installation von Auffangwannen
 - Chemikalienresistenter Bodenbelag
 - Brandschutzkonzept für Lagerraum
 - Abdeckung der Lagerregale aufgrund von IP-Vereinbarungen mit Kunden
 - Maßnahmen gem. Anzeigebescheid
- Erfassung des Batteriestatus (SOC) und gegebenenfalls Entladung, sowie Nutzung der Batterierestenergie durch Rückspeisung
 - (wie unter Kapitel 7.1.2 ab Seite 24 beschrieben)
- Einfaches Handling / internes Transportkonzept der bis über 500 kg schweren Batteriesysteme unter Berücksichtigung von Arbeitsergonomie und:
 - Maximale Abmessung der Batteriesysteme: 2,50m x 1,5m x 1,0m (LXBXH)
 - Maximales Gewicht der Batteriesysteme: 1000kg
- Durchsatzkapazität bis 10 t / Tag
- Maßnahmen zur Arbeitssicherheit durch entsprechende elektrische Schutzvorkehrungen, wie z. B. Isolierungen der Arbeitsplätze/-flächen und der Werkzeuge bei gleichzeitigen Potentialausgleich der Batteriesysteme und Anlagenteile gem. VDE 0100-610:
 - Durchschlagsfestigkeit von Isoliermatten bis 36kV (Klasse 4 IEC 61111:2002)
 - UV- und chemikalienbeständig
 - Einfach zu reinigen
 - Geprüfter und überwachter Potentialausgleich
 - Arbeitsplatzbeleuchtung gem. Arbeitsplatzverordnung
 - Abluftleistung (lokale Absaugung) in Abstimmung mit Luftwechselrate der Raumluft
- Ausschleusung von Batteriesystemen, deren Zerlegung aufwendiger ist als geplant, oder arbeitssicherheitsbezogen kritischer ist als erwartet
- Effiziente Zerlegung bis auf Zellebene durch Aufteilung der Arbeitsschritte - auf bis zu acht Arbeitsplätzen
 - Zerlegung bis auf Zellebene bedeutet keine Öffnung der Zellen
 - Einrichtung der Arbeitsplätze gemäß Teilprozesse bei der Zerlegung mit hoher Flexibilität hinsichtlich der Behandlung von unterschiedlichsten Batteriesystemen (Designabhängigkeit)
 - Realisierung an hohem Maß an Flexibilität bei der Festlegung der Tätigkeiten an den jeweiligen Arbeitsplätzen, gesteuert durch die jeweilige Zerlegevorschrift

- Bildung optimaler Materialfraktionen von den zerlegten Komponenten
 - o Sortenrein gilt hier insbesondere in Bezug auf die Zellchemie
 - Abgestimmt auf den pyrometallurgischen Recycling Schritt
 - o Optimale Vorbehandlung hinsichtlich LCA – Gutschriften
 - o Weitertransport der Materialfraktionen
 - o Zusammenstellung der Materialfraktionen entsprechend etablierter Recyclingströme
 - Vermeidung von Mischfraktionen

- Ausbuchung der Mengen und Massenbilanz
 - o Bilanzierung der Materialfraktionen
 - o Bilanzierung der Zellfraktionen

Auf Basis des erarbeiteten Pflichtenheftes wurde die Pilotanlage entwickelt bzw. festgelegt und schrittweise aufgebaut. Hierzu wurden zunächst verschiedene Anlagenkonzepte analysiert:

- Einzelplatzlösungen mit definierter Funktion, gemäß des Zerlegeprozesses, wobei der Materialfluss über Hubtischwagen zu realisieren ist (inklusive Zuführung der Batteriesysteme und dem Abtransport von Materialfraktionen zu entsprechenden Sammelcontainern. Dieses Konzept verfolgt den Ansatz den Hubtischwagen eine Doppelfunktion zukommen zulassen, indem die Wagen nicht nur den Transport übernehmen, sondern gleichzeitig auch den eigentlichen Arbeitsplatz für die Zerlegung darstellen. Die Hubtischwagen würden dann an festgelegten, eingerichteten Arbeitsbereiche andocken, um somit zum Beispiel mit dem Potentialausgleich (Erdung) verbunden zu werden, bzw. in Reichweite der benötigten Werkzeuge zu sein. Die Abbildung zeigt einen handelsüblichen Hubtischwagen, der in modifizierter Form zum Einsatz kommen könnte.



Hubtischwagen
Tragkraft von 150 bis 1000 kg Tischplatte bis 1015 x 510 mm

Abbildung 24: Hubtischwagen von der Fa. Wagner Stapler System Technik – Quelle: www.wagner-haltern.de

Vorteile:

Hohes Maß an Flexibilität bei der Festlegung der einzelnen Zerlegeprozessschritten.

Reduzierte Durchflusszeiten, da die Arbeitsbereiche vorher hinreichend eingerichtet werden können, die dann je nach Batterietyp nur noch entsprechend anzufahren sind.

Nachteile:

Hohes Transportaufkommen erfordert viel frei Fläche.

Keine Sicherheit während des Transportes; zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

Aufladungseffekte (Rollen) könnten das Risiko der Anlage insgesamt erhöhen, bzw. ergeben zusätzliche Kosten für die dann benötigten Abstellmaßnahmen.

Begrenzung der bearbeitbaren Batteriegrößen durch Abmessungen des Tisches.

Vorhalten aller benötigten Werkzeuge an den jeweiligen Arbeitsbereichen

- Zusammenschaltung von mehreren Arbeitsplätzen, verbunden über eine Transportvorrichtung. Hierbei erfolgt der Vorschub von einem Arbeitsplatz auf den nächsten nicht automatisch und nicht nach einem vorgegebenen Takt, sondern ergibt sich aufgrund der Zerlegvorschrift (Einrichtung der Arbeitsplätze) und der Anzahl der zu zerlegenden Batterien pro Zeiteinheit.



Abbildung 25: Alternatives Transportsystem für Schwerlasten zu Hubtischwagen



Abbildung 26: Rollenbahn – Segment erlaubt hohe Flexibilität

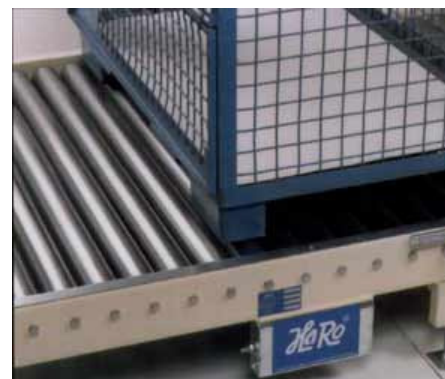


Abbildung 27: Detailansicht von Rollenbahnanwendungen von HaRo - Quelle: www.HaRo-Gruppe.de

Vorteile:

Hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich der zu behandelnden Batteriegrößen. Bei Bedarf kann über geführte Auflageplatten die Arbeitsfläche pro Arbeitsplatz nahezu verdoppelt werden.

Kontinuierlicher Zerlegeprozess mit bis zu doppelter Personalbesetzung pro Arbeitsplatz.

Variabler Betrieb der Anlage möglich

Werkzeuge müssen nicht an jedem Arbeitsplatz vorgehalten werden (je nach Betriebsart)

Potentialausgleich (Schutzleiter) entlang der gesamten Anlage.

Keine Aufladungseffekte.

Geringer Flächenbedarf.

Nachteile:

Potentielle Verzögerung des gesamten Ablaufes bei komplexeren Vorbehandlungsschritten.

Vorgegebene Höhe der Arbeitsebene (nicht individuell und nicht auf die Batteriegröße einstellbar)

Nach der Bewertung der Vor- und Nachteile der verschiedenen, ausgewählten Lösungskonzepte, haben wir uns bei Umicore für das Rollenbahnkonzept entschieden, wobei für die genannten Nachteile, gemeinsam mit dem Anbieter zusätzliche Lösungen entwickelt werden konnten. Hinsichtlich der möglichen Verzögerungen im Ablauf durch aufwendigere Zerlegearbeiten, wurden Ausschleusungspunkte integriert, die auch eine Höhenverstellung beinhalten; s. Anlagenlayout Abbildung 28. Somit konnte die Anschaffung und Installation der Rollenbahnanlage angegangen werden.

Zur Umsetzung der Pilotanlage haben wir uns des gleichen Ablaufschemas bedient, welches wir bereits bei der Einrichtung des Technikums entwickelt hatten, s. Abbildung 22.

Demnach ergab sich nach der Definition des Anlagenkonzeptes erneut die Klärung der behördlichen Zulassung über Anzeigeverfahren, sowie die Erstellung des Gebäude- und des Sicherheitskonzeptes.

Da für das Anzeigeverfahren der Pilotanlage ein Gebäude eindeutig zugeordnet werden musste, wurden zunächst die Gebäudeanforderungen aufgestellt, s. Tabelle 8.

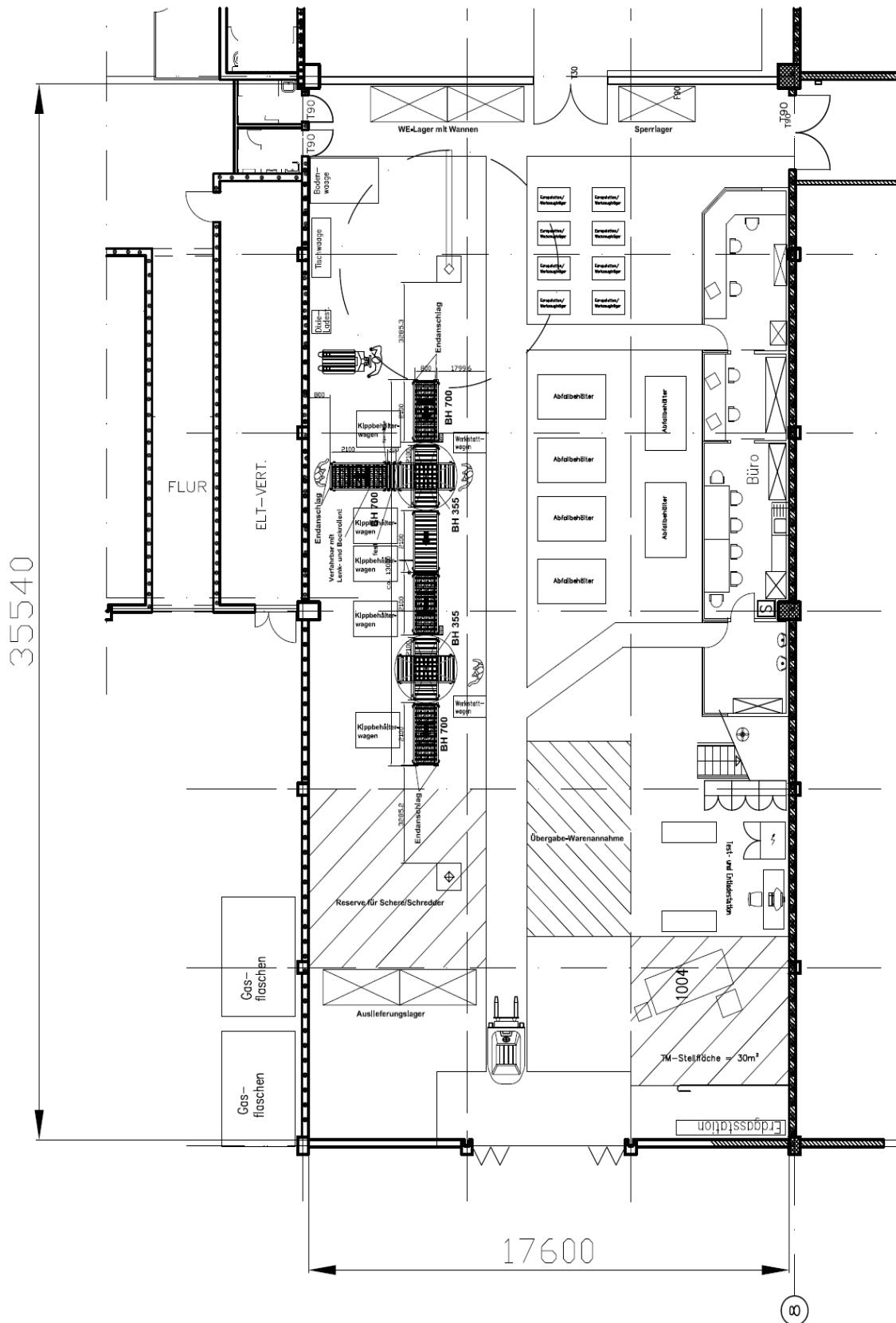


Abbildung 28: Layout der LiBRI-Pilot Anlage in dem entsprechenden Produktionsgebäude

Die Ergebnisse aus der Technikumsphase lieferten auch bei der Aufstellung der Infrastruktur- und Gebäudeanforderungen wertvolle Daten und konnten zu 100% auf das Gebäudekonzept übertragen werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten Gebäudeanforderungen zum Betrieb der LiBRi - Pilotanlage:

Gebäudeinfrastruktur Kriterium	Anforderung / Erläuterung
Größe	> 600 m ²
Brandschutzanlage	gemäß Brandschutzkonzept
Krananlage / Hebevorrichtung	Hallenkran bis ca. 5t, min. 1,5t Säulenkran bis 1t zum Beladen der Rollenanlage.
Abluftanlage	2facher bis 5facher Luftwechsel mit Möglichkeit des Anschlusses von Punktabsaugungen
Benötigte Medien	E-Versorgung ca. 300 KW, Wasser (Trinkwasser und Brauchwasser), Abwasserleitungen, Stickstoff, Druckluft 6 bar, Heizung
Büroräume	4-5 Räume; a. ca. 12m ² mit Tageslicht
Sozialräume	...auch im Zusammenhang mit Arbeitsplatzverordnungen und Hygiene- vorschriften
Hallenhöhe	mind. 6 m, geeignet für die Aufstellung der Lagerregale
Sonstige Gebäudeanforderungen	Hallenboden eben und versiegelt / säurebeständig Versiegelung: muss Laststapler-Verkehr standhalten, geeignet für Schwerlastregale, Hallenbodenbelastung: > 2-3 to /m ² , leichte Reinigungsmöglichkeiten
Sicherheit	Halle entsprechend abschließbar und gut zugänglich für Laststapler-Verkehr, autom. zu öffnende Tore im Eingangsbereich, Mehrschichtbetrieb ist einzuplanen, Keine Edelmetallsicherheit, Regelmäßiger Kunden- / Besucherverkehr.
Verkehrsanbindung	regelmäßiger (LKW) Eingangs- und Ausgangsverkehr
Außenbereich	Aufstellung für Groß-Container mit entsprechender Anbindung für tägliche Abholung durch LKW (>10t).
Lagerbereich	Eingangs-, Zwischenlager für insgesamt 130 t Batteriematerial, trennbar nach gefährlichen (30t) und nichtgefährlichen (100t) Batterieabfall, separater Lagerraum für Batterien mit erhöhter Brandgefahr, EX-Schutz etc., Bereich zur Aufstellung von Kippcontainer als Zwischenlager für die unterschiedlichen Materialfraktionen (in den > 600m ² Hallengröße enthalten)

Tabelle 8: Infrastruktur- und Gebäudeanforderungen, die sich aufgrund des LiBRi-Technikums ergeben haben

Aufgrund der erarbeiteten Anforderungen konnten bei Umicore gemeinsam mit der Standortverwaltung recht schnell infrage kommende Gebäude identifiziert werden. Letztlich konnte eines dieser Gebäude (Gebäude 803) für die Installation der LiBRi Pilotanlage und passend zum Projektzeitplan zur Verfügung gestellt werden.

Nach Klärung der Infrastruktur wurde zeitnahe die behördliche Erlaubnis für die Lagerung von EOL Batterien über Anzeigeverfahren beantragt und eingeholt.

Zur Vollständigkeit sei hier noch einmal ausdrücklich erwähnt, dass die Behandlungsanlage (Pilotanlage) genehmigungsfrei ist, solange eine Durchsatzmenge von kleiner 10t / Tag eingehalten wird. Also „lediglich“ die Lagerung von Batterien eine behördliche Zulassung benötigt.

Mit Abschluss der Phase des „Conceptional Engineerings“ der Pilotanlage und Schaffung aller notwendigen Voraussetzungen, einschließlich der fristgerechten Bestellung der Anlagenteile, konnte im September 2010 die Installation der Pilotanlage beginnen.

Die Inbetriebnahme der gesamten Pilotanlage erfolgte dann im Januar 2011. Wodurch wir gegenüber der ursprünglichen LiBRI Projektplanung insgesamt 6 Monate gewinnen konnten. Dieser zeitliche Gewinn wurde zum Einfahren der Anlage, zur Einarbeitung und Ausbildung der Mitarbeiter und nicht zuletzt zur Validierung der Anlage genutzt.

Leider standen Umicore auch für diese Phase keine Batteriesysteme aus dem Konsortium zur Verfügung, die sich bis zur Zellebene in einzelne Materialfraktionen zerlegen ließen. Daher waren wir gezwungen auf andere Produkte auszuweichen. Dadurch entstand der Nachteil, hier keine spezifischen Massenbilanzen von gängigen Batteriesystemen zeigen zu dürfen. Da jedoch die Bilanzierung der an den Batteriesystemen beteiligten Materialien ein essentielles Ergebnis nicht nur einer Pilotanlage zur mechanischen Vorbehandlung von Batterien darstellt, sondern auch sehr wichtige Daten für die im Projekt geplante LCA (AP 5) liefert, haben wir bei Umicore aufgrund der Ergebnisse aus den erwähnten Zerlegeversuchen (insbesondere der Ergebnisse aus der Technikumsphase) ein typisiertes Batteriesystem definiert, das wir auch weitestgehend für die Dimensionierung der Pilotanlage verwendet haben, vergleiche Seite 46 – 47.

Bei der Festlegung des typisierten Batteriesystems haben wir bei Umicore somit auch einen Durchschnittswert von allen identifizierten Materialfraktionen über alle zerlegten (Prototyp)Batteriesysteme gebildet, wodurch die folgende, abgeleitete Massenbilanz entstanden ist:

Materialfraktion / Komponente eines typisierten EV Batteriesystems	Menge [kg]	Relativ [%]
Batteriezellen	80,0	32,0
Stahl (Edelstahl, ...)	75,0	30,0
Kunststoffe (PP, PA...)	26,0	10,4
Aluminium	21,0	8,4
Kupfer	7,0	2,8
Elektronische Komponenten (el. Sicherungssysteme, BMS..)	2,3	0,92
Elastomere	3,6	1,44
Verbundwerkstoffe	35,1	14,04
Summe	250,0	100,0

Tabelle 9: Aufgrund von zumeist Prototypenbatterien typisiertes HV-Batteriesystem

Die hier gezeigte Massenbilanz ist daher nicht als repräsentativer Querschnitt der zurzeit existenten EV-Batteriesysteme zu verstehen. Die hier gezeigten Daten stammen von Batteriesystemen, auch Prototypen / Versuchsaufbauten, deren Auswahl sich hauptsächlich durch ihre Verfügbarkeit, also nach dem Zufallsprinzip ergeben hat. Verfolgt man den Wunsch hier tatsächlich einen realistischen, allgemeingültigen Querschnitt zu finden, müsste sicherlich der Anteil der Batteriezellen am

Gesamtsystem auf ca. 60 % des gesamten Batteriesystems erhöht und der Anteil, insbesondere an Stahl entsprechend reduziert werden. Entsprechende, verallgemeinerte Angaben sind im Vergleich zu der hier vorgenommenen Typisierung im Rahmen der LiBRI - LCA (s. AP 5) entstanden, wo vielmehr auf den hier fehlenden Marktdurchschnitt eingegangen werden konnte.

Wie bereits erwähnt, die Vielfalt der Batteriesysteme ist schon jetzt in dieser frühen Phase der Elektromobilität sehr hoch. Mit der Weiterentwicklung der Batteriechemie werden noch ganz andere Speichersysteme mit den unterschiedlichsten Materialien entstehen. Daher ist die hier verwendete Typisierung nur eine kalkulatorische Hilfe, die einer ständigen Pflege / Aktualisierung bedarf.

Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Zerlegeversuchen haben auch zur Entwicklung einer Dokumentenstruktur für Zerlegevorschriften geführt. Diese entwickelte Struktur beinhaltet Sicherheitsaspekte und -vorschriften, Zerlegeanweisungen und schließlich auch das Zerlegeprotokoll, einschließlich Verbesserungsmaßnahmen, bzw. Empfehlungen, sowie die Daten für die Massenbilanz. Somit entstehen hieraus schrittweise sehr individuelle, batteriespezifische Vorbehandlungsvorschriften.

Fazit:

Im Rahmen des LiBRI – Projektes wurde von Umicore eine Pilotanlage zur Vorbehandlung von (H)EV Batteriesystemen entwickelt, installiert und in Betrieb genommen. Die Anlage erfüllt alle gesetzten technischen und gesetzlichen Anforderungen auch in Richtung Batteriegesetz. Das heißt in Verbindung mit dem bereits existenten pyrometallurgischen Recycling Prozess der Umicore, können Li-Ionen (H)EV Batteriesysteme (s. Definition der Automobilindustrie) zuverlässig mit einer Recyclingquote deutlich über 50% recycelt werden. Die Batteriesysteme werden dabei zunächst bis auf Zellebene zerlegt, die Zellen bleiben ungeöffnet. Die Zellen stellen die Schlüssel Materialfraktion dar, die der Umicore Recycling Anlage weitergeleitet werden, s. Abbildungen 29 und 30.

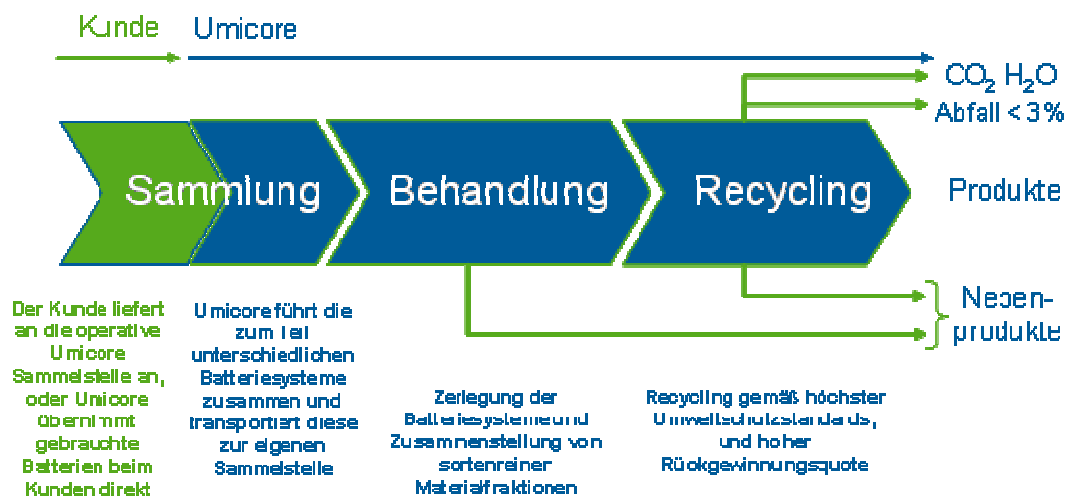


Abbildung 29: Umicore Prozessmodell des Li-Ionen (H)EV Batterierecyclings mit integrierter Vorbehandlung

Die LiBRI-Vorbehandlungsanlage bei Umicore verfügt über eine Kapazität von 2500t / Jahr und beinhaltet ein über Anzeigeverfahren zugelassenes Lager für EOL-Batterien von

- < 100t für nicht gefährliche Batterieabfälle (160604 und 160605)
- < 30 t für gefährliche Batterieabfälle (160601*, 160602*, 160603* und 160606*)

mit einem Tagesmengendurchsatz von

- < 1t für gefährlichen Batterieabfall und
- < 10t für nicht gefährlichen Batterieabfall

Die Pilotanlage der Umicore für die Vorbehandlung, inklusive des nachgeschalteten Umicore Recyclingschrittes (Industriemaßstab), einschließlich der Sicherheitskonzepte und des jeweiligen batteriespezifischen Zerlegeverfahrens in Verbindung mit der Recyclingtechnologie wurde mittlerweile im Rahmen von mehreren, externen Audits, durch unsere Kunden der Batterie- und Automobilindustrie (nicht nur Zulieferer, sondern auch OEMs) geprüft und aufgrund der insgesamt sehr guten Ergebnisse, als „Best Available Technology“ anerkannt.

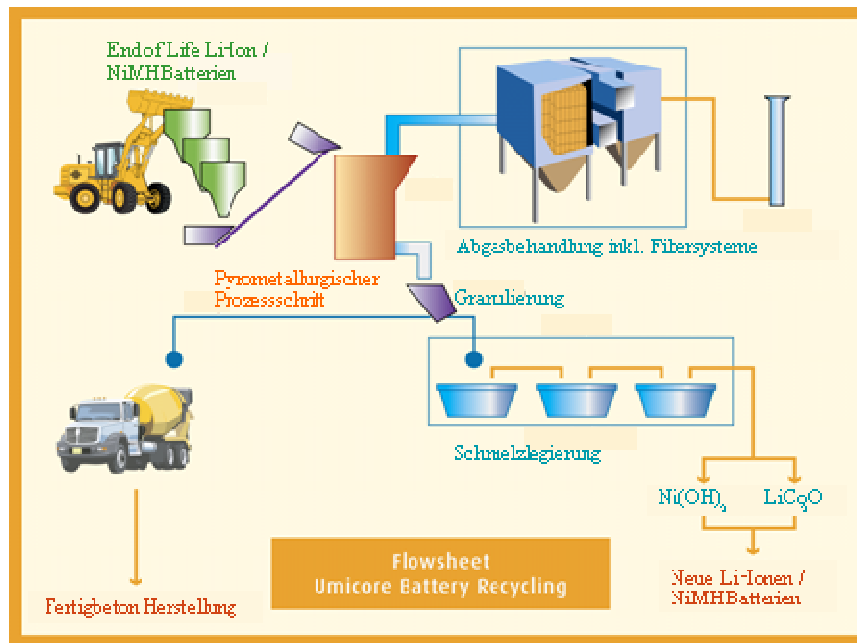


Abbildung 30: Flow Sheet des Umicore Batterie Recycling Prozesses

Ausblick:

Die LiBri-Pilotanlage bei Umicore zur Vorbehandlung von Batteriesystemen ist noch nicht für den Mengenstrom ausgelegt, s. der ab 2017 bis 2020 erwartet wird. Daher sind für die zukünftige Vorbehandlung völlig neue Konzepte zu entwickeln. Im Rahmen der LiBri Entwicklungsarbeiten zur Pilotanlage wurden bereits alternative Vorbehandlungsverfahren (wie Shreddern und Querstromzerspannung) diskutiert). Beide Ansätze wären als Lösungen für Hochvolumenströme interessant, müssten jedoch insbesondere aufgrund von Sicherheitsaspekten prozesstechnisch erheblich modifiziert werden. Ohne diese Anpassungen kommt es zu unkontrollierten Entladungsreaktionen aufgrund von Kurzschlüssen, oder niederohmigen Verbindungen zwischen Anode und Kathode der beteiligten Batteriezellen und somit zum Freisetzen der gespeicherten Restenergien, wodurch Brände entstehen würden. Des Weiteren zeigten erste sicherheitstechnisch abgesicherte (Vor)Versuche mit geschredderten Batterien, dass diese vor allem hinsichtlich Lagerung und Transport ein deutlich höheres Sicherheitsrisiko darstellen als beispielsweise geladene Zellen an sich, aufgrund der mit Luftfeuchte und Sauerstoff reaktiven Substanzen. Das Schreddern von Batteriezellen ist daher kein von Umicore bevorzugter Verfahrensansatz. Wir sehen hier für die Bewältigung der Hochvolumenströme an EOL (H)EV Batterien einen weiteren Entwicklungsbedarf.

Im Rahmen des Aufgabenpaketes AP 2.8 Konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage für (Li-Ionen) Batterierecycling in Hanau wurde erkannt, dass derzeit ein Dezentrales Recyclingkonzept zu den folgenden Auswirkungen führt:

- erhöht den Energieverbrauch insgesamt,
- erhöht den prozessbezogenen Co2-Ausstoß insgesamt
- reduziert die Recyclingeffizienz der einzelnen Anlage
- reduziert Transportaufwand und den damit verbundenen Co2-Ausstoß

Daher ist ein zentralisiertes Recyclingkonzept in Verbindung mit einem Netzwerk von operativen Sammelstellen zu bevorzugen.

7.3 Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium- und Mangan (AP3)

7.3.1 Schlacken

7.3.1.1 Erzeugung verschiedener Schlackequalitäten (AP 3.1)

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden verschiedene Schlacken aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess chemisch und mineralogisch untersucht, um auf dieser Grundlage mögliche Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Lithium- bzw. Manganvorkonzentraten zu erarbeiten. Die untersuchten Schlacken stammen überwiegend aus einer Umicore Technikumsanlage in Olen und stellen sowohl die derzeitige Schlackenzusammensetzung dar als auch Zusammensetzungen, die in Zukunft erwartet werden oder sinnvoll sein könnten, um eine mechanische Schlackenaufbereitung (einschließlich Flotation) zu optimieren bzw. ermöglichen.

An dieser Stelle wird eine kurze Übersicht (Tab. 10) über Herkunft und Ofeninput aller im Projekt untersuchten Schlacken gegeben. Alle Schlacken, mit Ausnahme der Schlacken mit niedrigerem MnO_2 -Gehalt ($< 10\%$), standen sowohl stärker auskristallisiert, als auch glasartig oder mikrokristallin, zur Verfügung.

Bezeichnung	Input	Herkunft
Derzeitige Schlacke	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation ($LiCoO_2/C$) und NiMH-Batterien	Umicore Pilotanlage Hofors (Schweden) und Umicore Technikumsanlage Olen (Belgien)
Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation ($LiCoO_2/C$) und NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacke mit 10% MnO_2 -gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. ($LiCoO_2/C$) und 2. Generation ($LiMeO_2/C$ (Me=Ni, Mn, Co), $LiMn_2O_4/C$) sowie NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacken mit $< 10\%$ MnO_2 -Gehalt	Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt aufdotiert mit MnO_2	IFAD, TU Clausthal

Tabelle 10: Übersicht über die im Projektzeitraum untersuchten Schlacken

Als erstes wurden Schlacken, wie sie derzeit im Umicore Batterie Recycling Prozess anfallen, untersucht. Die mineralogischen Untersuchungen an diesen Schlacken sind an Proben durchgeführt worden, die aus der Pilotanlage, die zwischenzeitlich von Umicore im schwedischen Hofors betrieben wurde, stammen. Die Untersuchungen zum Laugeverhalten dieses Schlackentyps wurden mit einer chemisch nahezu identischen Schlacke durchgeführt, die aus der Umicore Technikumsanlage in Olen stammt, da von der Schlacke aus Hofors nur eine kleine Probenmenge zur Verfügung stand. Der Ofeninput bestand neben Schlackenbildern (i. W. SiO_2 und CaO), die zu jeder Ofencharge gegeben werden, bei beiden Schlacken aus Li-Ionen-Batterien der ersten Generation (Gerätebatterien) sowie NiMH-Batterien (Gerätebatterien und Hybrid-Fahrzeuggatterien).

Die Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumanteil stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen. Sie wurde von Umicore aufgrund der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen der derzeitigen Schlacke (siehe nächstes Kapitel) in einem Technikumsversuch erzeugt. Input waren auch hier Li-Ionen-Batterien der 1. Generation sowie NiMH-Batterien.

Da in Li-Ionen-Batterien der zweiten Generation vermehrt Mangan in Form von $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ (NMC-Typ) und $LiMn_2O_4$ (Spinell-Typ) eingesetzt wird und dieses im pyrometallurgischen Prozess teilweise verschlackt wird, wurden desweiteren Schlacken mit unterschiedlichem Mangangehalten erzeugt. Die Schlacke mit ca. 10% MnO_2 -Gehalt stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen und ist in einer Schmelzkampagne erzeugt worden, in der neben Li-Ionen-Batterien der 1. Generation und NiMH-Batterien auch Li-Ionen-Batterien der 2. Generation eingeschmolzen wurden. Der MnO_2 -Gehalt von bis zu 10% stellt momentan das Maximum dar, das aus prozesstechnischen Gründen in der Schlacke auftreten kann.

Die Schlacken mit < 10% MnO₂-Gehalt wurden am IFAD durch Aufdotieren der Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Si-Gehalt erzeugt, um auch den Einfluss geringerer Mn-Gehalte auf die Mineralogie der Schlacken zu simulieren. Dazu wurde die feingemahlene Schlacke mit reinem Mangan(IV)oxid gemischt und in Pt-Rh-Tiegeln bei 1450°C aufgeschmolzen und anschließend über zwölf Stunden abgekühlt.

Der Einfluss von Phosphat aus Lithium-Eisen-Phosphat-Batterien auf die Schlacke wurde nicht untersucht, da das Phosphat unter den momentanen Prozessbedingungen fast vollständig reduziert wird und als Phosphor in die Legierung gelangt.

7.3.1.2 Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenden Lithium- und Mangan-haltigen Phasen (AP3.2)

Um mögliche Wege der Lithiumrückgewinnung aus der Schlacke des Umicore Batterie Recycling Prozesses zu identifizieren, wurden an der TU Clausthal in einem ersten Schritt die wichtigsten Li-Träger und die wichtigsten Bergephasen sowie der Kristallinitätsgrad der derzeitigen Schlacke aus der Verarbeitung von Gerätebatterien der ersten Generation (LiCoO₂/C) mittels Auflichtmikroskopie, Pulver-Röntgendiffraktometrie (PRDA) und Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) identifiziert. Zusätzlich wurde auch eine vollständige chemische Analyse der Schlacke mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalytik, nasschemischer Analytik (ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Ionenchromatographie und Leco-Analytik durchgeführt. Als erstes wichtiges Ergebnis zeigte sich, dass die Schlacke unter den derzeit praktizierten Abkühlbedingungen überwiegend kristallin vorliegt (Abb. 31), wodurch grundsätzlich die Möglichkeit einer Separation mittels Verfahren der mechanischen Aufbereitung (einschließlich Flotation) nach geeignetem Aufschluss besteht. Lithium hat sich in dieser Schlacke in zwei mineralischen Phasen, Lithiumaluminat und einem Lithium-Magnesium-Silikat angereichert, die beide einen Lithiumgehalt von ca. 10% aufweisen und damit deutlich über dem Lithiumgehalt natürlicher silikatischer Lithiumminerale liegen, z. B. Spodumen (LiAl[Si₂O₆], 3,7% Lithiumgehalt). Als Bergephasen treten ein Calcium-Aluminium-Silikat (Gehlenit), ein Calcium-Magnesium-Silikat (Merwinitt) sowie ein Chrom-Spinell auf.

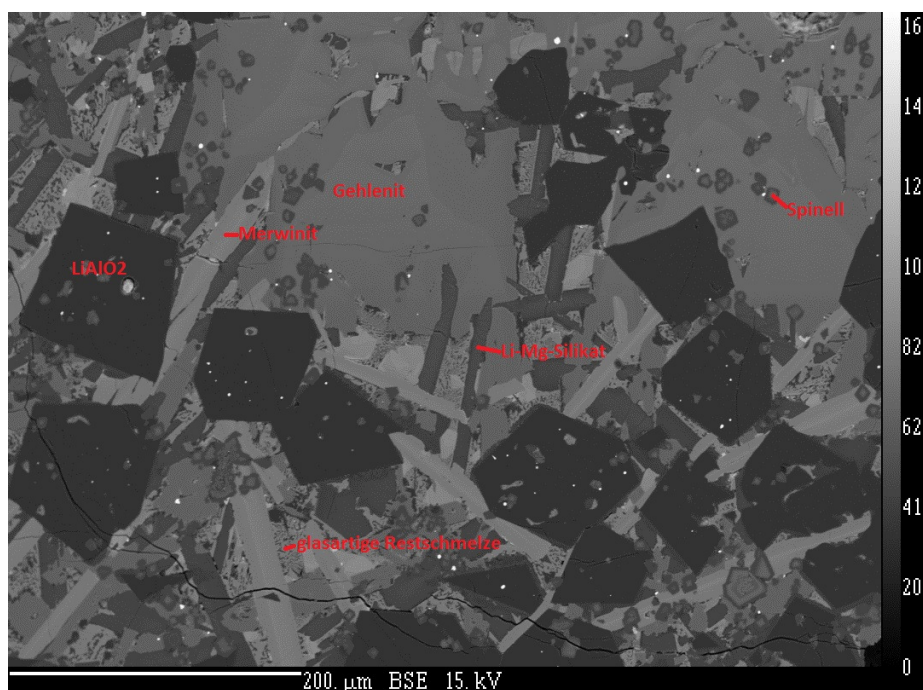


Abbildung 31: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der derzeitigen Schlacke aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess. Der Z-Kontrast (mittlere Ordnungszahl) erlaubt die Unterscheidung von Phasen mit schwerer Matrix (hell) von Phasen mit leichter Matrix (dunkel). Die Li-haltigen Aluminat-Körner mit der geringsten mittleren Ordnungszahl zeigen daher die geringste relative Helligkeit.

Eine Recherche der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen ergab, dass aufgrund der ähnlichen Dichten, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Phasen und des Korngrößenbereiches für eine mechanische Aufbereitung nur eine Flotation in Frage kommt. Da eine Trennung von silikatischen bzw. oxidischen Phasen untereinander mittels Flotation definitiv komplexer und kritischer ist als eine flotative Trennung von Phasen unterschiedlicher Bindungsformen, ist eine Flotation vor allem dann sinnvoll, wenn das Lithium möglichst vollständig in einer nicht-silikatischen Phase konzentriert vorliegt.

Daher wurde von Umicore in einem Technikumsversuch eine spezielle Schlacke erzeugt, um zu sehen, ob sich unter den veränderten Bedingungen hauptsächlich Lithiumaluminat bildet. Der Aluminiumgehalt der Schlacken wurde entsprechend angehoben. Dadurch verringerte sich im Gegenzug der Siliziumgehalt der Schlacke. Ein solches Aluminium-reicheres Schlackensystem kann im Rahmen eines optimierten pyrometallurgischen Prozesses durchaus zum Einsatz kommen. Die mineralogische Struktur der Schlacke wurde anschließend mittels PRDA und ESMA untersucht. Die Untersuchungen (Abb. 32) haben gezeigt, dass sich das Lithium in diesem Schlackensystem nahezu vollständig im Lithiumaluminat aufkonzentriert. Das Lithium-Magnesium-Silikat bildet sich nicht mehr. Als Bergephasen treten wieder ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein Ca-Mg-Silikat (Merwinit) sowie ein Al-Mg-Spinell auf. Eine Anreicherung des Lithiums durch Flotation des Lithiumaluminats ist daher für diesen Schlackentyp eine Option.

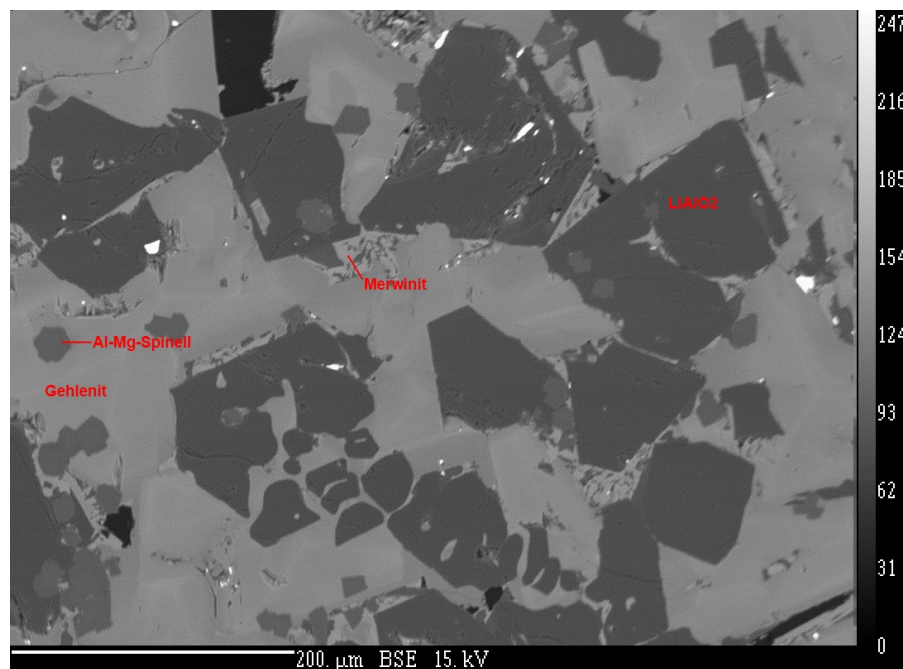


Abbildung 32: Rückstreuungselektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt.

Da in den Lithium-Ionen-Batterien der zweiten Generation vermehrt Mangan in Kathodenmaterialien in Form von $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC-Typ) und LiMn_2O_4 (Spinell-Typ) eingesetzt und dieses im pyrometallurgischen Prozess teilweise verschlackt wird, wurden desweiteren in Technikumsversuchen bzw. durch Aufdotierung Schlacken mit verschiedenen Mangan-Gehalten erzeugt, um zu sehen, welchen Einfluss Mangan auf die zukünftige Phasenzusammensetzung der Schlacken haben wird. Untersuchungen mittels PRDA und ESMA zeigten, dass bei Anwesenheit von Mangan das Schlackensystem komplexer wird.

Schon bei einem MnO_2 -Gehalt von 3% (Abb. 33) treten sechs Phasen auf, von denen drei Lithium enthalten: Lithiumaluminat, ein Lithium-Mangan-Mischoxid der Struktur $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$, bei dem Mangan zum Teil durch Magnesium, Eisen, Aluminium, Cobalt und Chrom ersetzt ist, sowie Li-haltige silikatische Restschmelze mit glasiger oder mikrokristalliner Struktur. Als Bergephasen treten ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein weiteres sehr Ca reiches Silikat mit Olivinstruktur sowie Spinelle mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminium, Magnesium und Mangan als Hauptelementen sowie untergeordneten Gehalten an Eisen, Chrom und Cobalt auf.

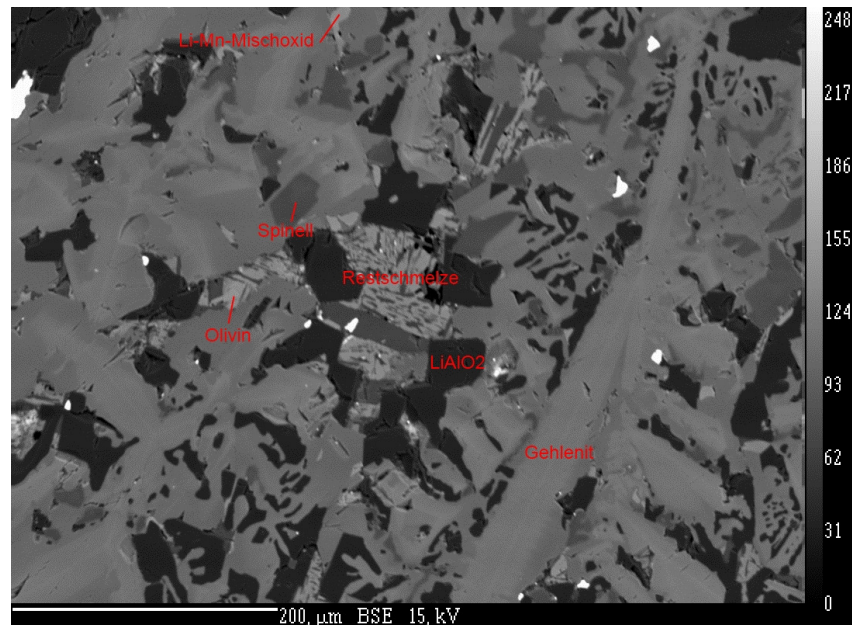


Abbildung 33: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 3%.

Bei einem MnO_2 -Gehalt von 6% (Abb. 34) sieht die mineralogische Struktur ähnlich aus. Es treten wieder sechs Phasen auf, von denen drei Lithium enthalten: Lithiumaluminat, ein Lithium-Mangan-Mischoxid der Struktur $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$, bei dem Mangan wieder durch Magnesium, Eisen, Aluminium, Cobalt und Chrom ersetzt ist, sowie eine Li-haltige silikatische Restschmelze. Als Bergephasen treten wieder ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein Ca reiches Silikat mit Olivinstruktur sowie Spinelle mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminium, Magnesium und Mangan als Hauptelementen sowie untergeordneten Gehalten an Eisen, Chrom und Cobalt auf.

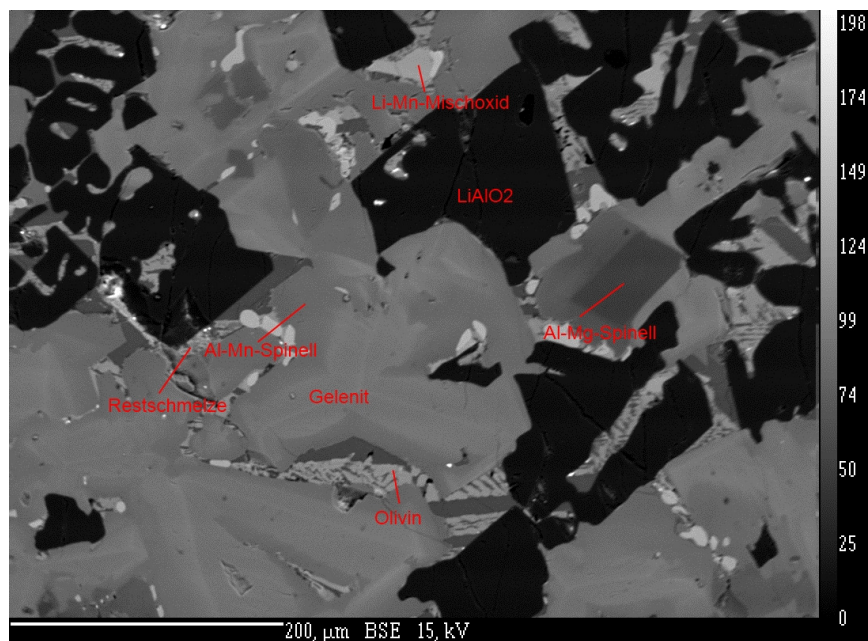


Abbildung 34: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 6%.

Bei der Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 10% (Abb. 35) konnten fünf mineralische Phasen identifiziert werden, von denen drei Lithium enthalten: ein im Vergleich zu den Phasen anderer Schlackensysteme relativ unreines Lithiumaluminat, ein Li-haltiger Al-reicher Spinell sowie eine nicht vollständig auskristallisierte Phase, die sich im Wesentlichen aus Calcium- und Siliziumoxiden zusammensetzt. Mangan ist in der Hauptmasse an eine Mn-Al-Spinell-Phase mit untergeordneten Gehalten an Fe, Mg und Co gebunden. Untergeordnet tritt Mangan auch im Li-haltigen Al-reichen Spinell auf. Als Bergephase tritt Gehlenit auf.

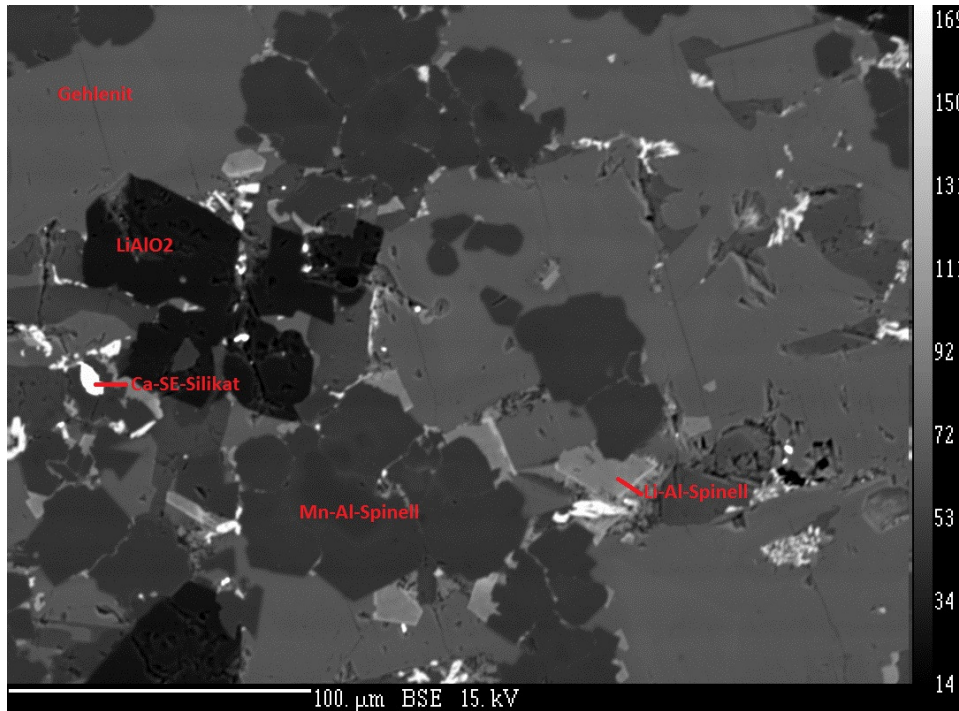


Abbildung 35: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 10%.

Aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung der Mangan-haltigen Schlacken ist eine Flotation der Li- und/oder der Mn-haltigen Phasen schwierig. Zur Rückgewinnung des Lithiums und ggf. Mangans stellt daher eine möglichst selektive Laugung der Schlacke eine zu untersuchende Option dar.

Einfluss der Abkühldauer auf den Kristallisationsgrad

Da für eine mechanische Aufbereitung eine möglichst grobkristalline Struktur vorteilhaft ist, wurde untersucht, inwieweit sich die Kristallgröße durch Verringerung der Abkühlrate steigern lässt. Grobkristalline Strukturen erreichen bei der für die anschließende Sortierung notwendigen Aufschlusszerkleinerung i. d. R. bessere Aufschlussgrade bei geringerem Energieeinsatz. Außerdem führt ein zu großer Feinkornanteil bei einigen Sortierverfahren, z. B. der Flotation, zu Betriebsproblemen und muss vorher abgetrennt werden, was zu Wertstoffverlusten führt.

Dazu wurde die derzeit entstehende Schlacke in Pt-Rh-Tiegeln bei 1450°C aufgeschmolzen und über 6, 12, 24 und 48 Stunden linear abgekühlt, entsprechend Abkühlraten von 240, 120, 60 und 30°C/h . Von den Schlackeproben wurden anschließend polierte Dünnschliffe angefertigt und mittels Auflichtmikroskopie (Abb. 36-39) untersucht.

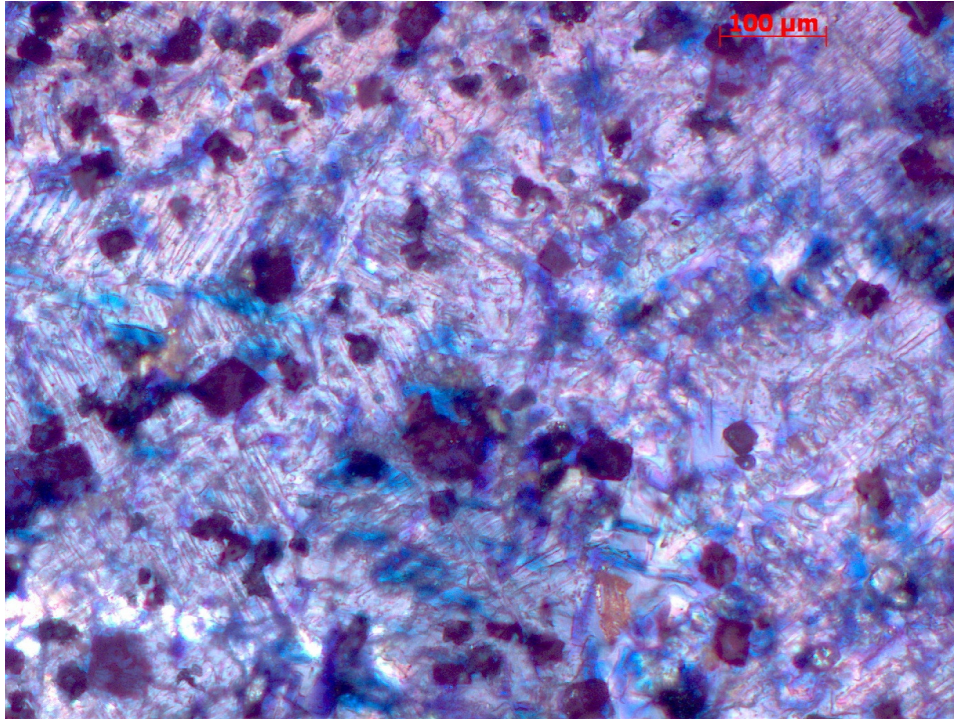


Abbildung 36: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von sechs Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 240°C/h

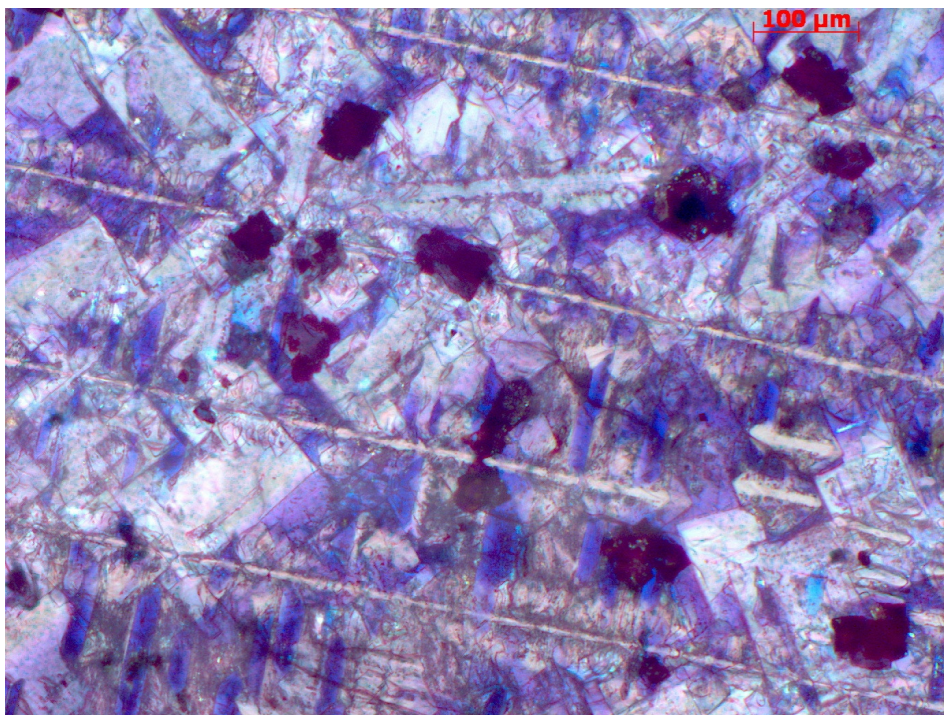


Abbildung 37: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von zwölf Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 120°C/h

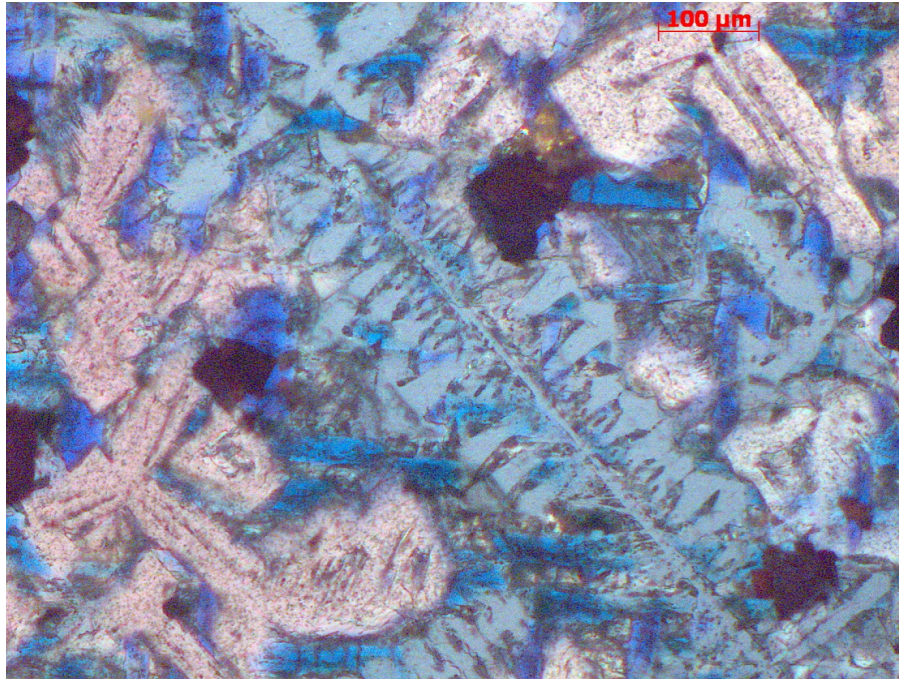


Abbildung 38: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 24 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 60 °C/h

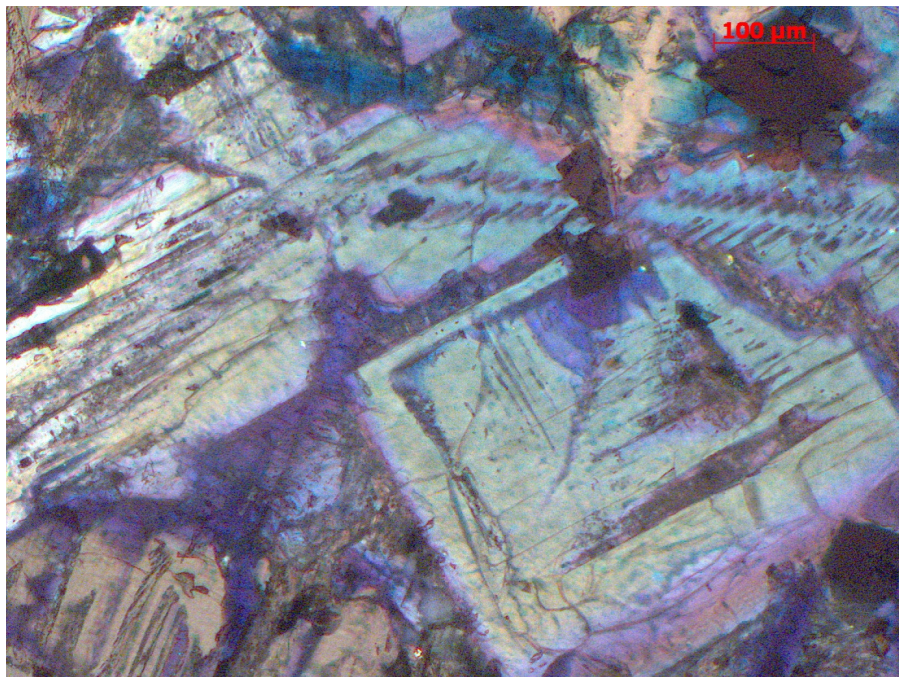


Abbildung 39: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 48 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 30 °C/h

Aus den Mikroskopaufnahmen ist ersichtlich, dass sich die Größe der Kristalle durch Verringerung der Abkühlrate deutlich steigern lässt. Während bei einer Abkühlrate von 240 °C/h eine relativ feinkristalline Struktur entsteht, entstehen bei einer Abkühlrate von nur noch 30 °C/h Kristalle, die teilweise gut mit bloßem Auge erkennbar sind.

Der Vergleich mit den Rückstreuелеlektronenbildern der Mikrosondenuntersuchungen zeigt, dass für Schlacken, die einer mechanischen Aufbereitung unterzogen werden sollen, hier ein erhebliches Optimierungspotential besteht. Großtechnisch lässt sich eine langsame Abkühlung am einfachsten durch Verwendung möglichst großer Abkühlgefäße erreichen.

Fazit:

Als Fazit aller mineralogischer Untersuchungen des Projektes lässt sich sagen, dass eine Bergevorabscheidung nur für Al-reiche und Si-arme Schlacken eine sinnvolle Option ist, da hier als alleinige Li-haltige Phase Lithiumaluminat in einer ganz überwiegend silikatischen Matrix auftritt. Sobald Mangan in das Schlackensystem kommt, verteilt sich das Lithium auf mehrere überwiegend oxidische Phasen, die neben nicht Li-haltigen oxidischen (Spinelle) sowie silikatischen Phasen vorliegen, so dass eine Flotation hier nur sehr schwierig durchzuführen ist. Für diese Schlacken ist daher eine möglichst selektive Laugung des Lithiums ohne Bergevorabscheidung eine bessere Option. Die Abkühlversuche haben gezeigt, dass durch eine Verringerung der Abkühlrate bei Schlacken, für die eine Bergevorabscheidung eine Option ist, die Aufbereitung durch Erzeugung einer größeren Kristallstruktur deutlich optimiert werden kann.

7.3.1.3 Mechanische Aufbereitung (AP 3.3)

Da Lithium in Al-reichen und Mn-armen Schlacken nahezu vollständig in Form von Lithiumaluminat vorliegt, wurde für diesen Schlackentyp eine Aufkonzentration des Lithiums mittels Flotation untersucht. Die Erzeugung eines Lithiumaluminat-Konzentrates ist potentiell wirtschaftlich interessant, da Lithiumaluminat einen Li-Gehalt von 10,6% besitzt. Spodumen, das wichtigste Lithiummineral, weist dagegen nur einen Li-Gehalt von 3,7% auf. Da für die Flotation von Lithiumaluminat keine Erfahrungen vorliegen, wurden zunächst Versuche mit synthetischem Lithiumaluminat und mit Quarz als Gangart durchgeführt, um mögliche Sammler- und Drückerreagenzien zu identifizieren.

Hierzu wurden in einer ersten Versuchsreihe kommerziell verwendete Oxidsammler der Firma Clariant an reinen Lithiumaluminatsuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten getestet. Chemisch handelte es sich dabei um verschiedene Fettsäuren, Phosphorsäureester, Alkylsulphosuccinate, Natriumalkylsulfate und Alkanphosphonsäuren. Als Schäumer wurde Kiefernöl verwendet.

Es zeigte sich, dass sich Lithiumaluminat mit zwei Fettsäuren, einem Phosphorsäureester und einer Alkanphosphonsäure im alkalischen Milieu sehr gut flotieren lässt. Um zu sehen, ob Quarz unter diesen Bedingungen auch durch die als geeignet identifizierten Sammler hydrophobiert wird, wurde als nächstes untersucht, wie sich eine reine Quarzsuspension im alkalischen bei einer Flotation mit den Sammlern verhält und welche Drücker ggf. eine Hydrophobierung des Quarzes verhindern. Glücklicherweise zeigte sich, dass keiner der Sammler den Quarz im alkalischen hydrophobiert.

Um dieses positive Ergebnis zu bestätigen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe ein Lithiumaluminat-Quarz-Gemisch mit den als geeignet identifizierten Sammlern floriert. Nach jedem Versuch wurden sowohl das Flotat als auch die Berge chemisch analysiert und das Ausbringen an Lithiumaluminat berechnet. Es lag bei allen Versuchen bei 80%, was für eine einstufige Flotation ein gutes Ergebnis ist.

Aufbauend auf diese positiven Ergebnisse, wurde als nächstes versucht, die Ergebnisse auf die reale Schlacke zu übertragen.

Hierzu wurden als erstes Aufschlussversuche in einer Stabmühle durchgeführt. Dazu wurden Schlackeproben auf unterschiedliche Zielkorngößen gemahlen. Von den Proben wurden anschließend polierte Dünnschliffe angefertigt und der Aufschlussgrad mikroskopisch untersucht. Die am besten aufgeschlossenen Proben wurden anschließend mit den oben genannten Sammlern floriert, Flotat und Berge chemisch analysiert und das Ausbringen an Lithium berechnet.

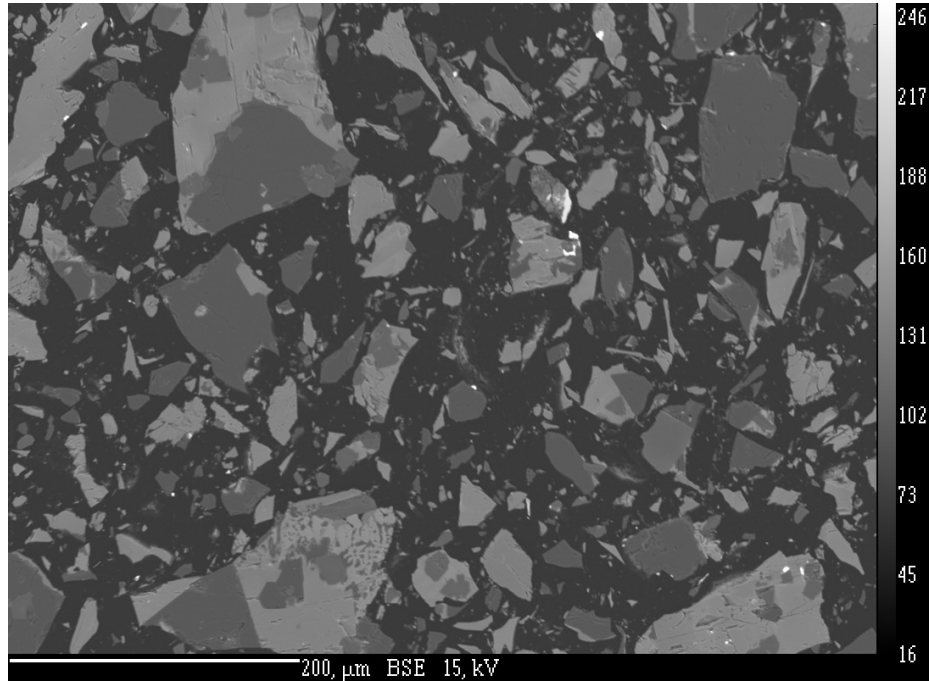


Abbildung 40: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Anteil nach Aufschlusszerkleinerung in einer Stabmühle

Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Flotation auch an der realen Schlacke prinzipiell funktioniert. Bei einer einstufigen Flotation wurde ein Li-Ausbringen von bis zu 60% bei einer deutlichen Anreicherung des Lithiumaluminats im Konzentrat erreicht.

In industriellen Prozessen wird die Flotation in der Regel in mehrstufigen Rougher-Scavenger-Cleaner-Systemen durchgeführt, die zu einer Steigerung sowohl von Ausbringen als auch von Gehalten führen. Solche komplex verschalteten Verfahrensschritte lassen sich im Labormaßstab nicht darstellen. Aus den vorliegenden Laborergebnissen lassen sich aber anhand von Analogieschlüssen positive Prognosen ableiten (so wie dies auch bei Untersuchungen im Primärrohstoffbereich erfolgt).

Abb. 40 zeigt die Probe, die bei den Flotationsversuchen das beste Ausbringen gezeigt hat. Wie auf der Abbildung zu sehen ist, ist der Aufschluss noch nicht optimal. Durch eine noch feinere Mahlung lässt sich der Aufschluss zwar verbessern, allerdings wird die Flotation mit abnehmender Korngröße wieder unselektiver. Eine Verbesserung lässt sich hier in der Zukunft eventuell durch eine langsamere Schlackenabkühlung in Verbindung mit neuen Aufschlussverfahren, wie gepulster Hochspannungstechnik, erreichen. Dies konnte aber im Rahmen des LIBRI-Projektes nicht mehr realisiert werden.

Weiterführende Untersuchungen zur Optimierung müssten unter Berücksichtigung von umlaufenden Lasten, d.h. Mittelfraktions- und Trübestömen in einer dafür zu errichtenden Pilotanlage durchgeführt werden.

Allein durch eine flotative Anreicherung lässt sich kein batteriefähiges Lithiumcarbonat erzeugen, so dass sich an den Flotationsprozess ein hydrometallurgischer Schritt zur Extraktion des Lithiums aus dem Lithiumaluminat-Konzentrat anschließen würde. Dieser ist unter einem ähnlichen Reagenzienregime wie die Direktlaugung der Gesamtschlacke (siehe nächstes Kapitel) durchzuführen, jedoch unter geringerem Aufwand/Laugemittelverbrauch.

7.3.1.4 Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigem Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten (AP 3.4)

Für Mn-haltige Schlacken und Schlacken mit geringem Al- und erhöhtem Si-Anteil ist eine Flotation der Li-haltigen Phasen aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung wie oben beschrieben schwierig.

Daher wurde bei diesen Schlacken untersucht, ob eine chemische Aufbereitung ähnlich der Aufbereitung von Konzentraten aus Spodumenerzen möglich ist. Selbst ohne vorgeschaltete mechanische Vorkonzentration weisen die Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses höhere Li-Gehalte auf als die durch mechanische Aufbereitung gewonnenen Li-Konzentrate aus Spodumen-Erzen. Zudem liegt das Lithium in den Schlacken in hydrometallurgisch leichter zugänglicher Form vor als im α -Spodumen des Primärrohstoffs.

Bei der Herstellung von Lithiumcarbonat aus Spodumen-Erz wird zunächst α -Spodumen grob zerkleinert und bei 1000 - 1100°C in Drehrohröfen vorbehandelt. Dabei wandelt sich α -Spodumen unter 30%iger Volumenzunahme in β -Spodumen um, der aufgrund seiner geringeren Härte deutlich besser mahlbar ist. Dieser wird nach der Mahlung mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und bei etwa 250°C calciniert. Anschließend wird mit Wasser gelaugt, die Rückstände werden abfiltriert. Danach werden die Verunreinigungen mit Natronlauge und Natriumcarbonat ausgefällt und ebenfalls filtriert. Abschließend wird das Lithium als Lithiumcarbonat durch nochmalige Zugabe von Natriumcarbonat bei 100°C gefällt. Die Fällung wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur deutlich sinkt; [4]

Aufgrund der im Vergleich zu Erzbildungsprozessen sehr kurzen Kristallisationszeiten im Schlackenbildungsprozess und der Bildung anderer mineralischer Phasen zeigte sich, dass die Laugung des Lithiums aus den Schlacken unter deutlich moderateren Bedingungen als bei der Gewinnung aus Spodumen gelingt.

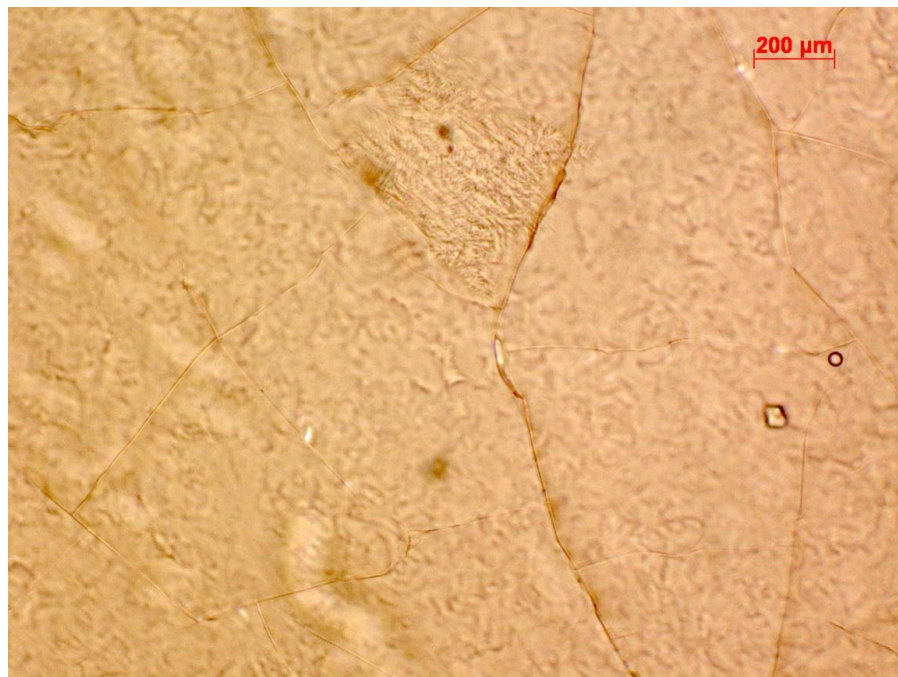


Abbildung 41: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Öl, unpolarisiertes Licht) einer abgeschreckten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringerten Siliziumgehalt. Die glasige Struktur der Schlacke ist gut erkennbar.

In Vorversuchen zeigte sich, dass sich Lithium aus allen langsam abgekühlten Schlacken bei moderatem Schwefelsäureeinsatz zu 60-80% in Lösung bringen lässt. Weiterhin zeigte sich, dass bei Einsatz abgeschreckter Schlacke die Lithiumausbeute bei gleichem Säureeinsatz auf 80-95% steigt. Der Manganinhalt aus den Mn-reichen Schlacken lässt sich unter den genannten Bedingungen zu rund 50% aus den an Luft abgekühlten Schlacken, zu rund 70% aus den abgeschreckten Schlacken in Lösung bringen. Für eine Optimierung des Laugeprozesses ist folglich der Kristallinitätsgrad der

Schlacken durch Abschrecken so gering wie möglich zu halten. Abb. 41 zeigt eine Auflichtmikroskopaufnahme einer solchen Schlacke, in der die glasige Struktur gut zu erkennen ist. Ein weiteres sehr wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass bei Einsatz bestimmter Schwefelsäurekonzentrationen die Silikate nur kurzzeitig in Lösung gehen und während des ein- bis zweistündigen Laugeprozesses wieder vollständig amorph gemeinsam mit dem als Sulfat gebundenen Calcium ausfallen, so dass die entstehende Li-haltige Lösung im Wesentlichen nur von Aluminium, Magnesium, Sulfat und ggfs. Mangan befreit werden muss, bevor man das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Lithiumcarbonat ausfällen kann.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Prozess (Abb. 42) entwickelt, der im ersten Schritt aus einer Zerkleinerung der abgeschreckten Schlacke mittels Stabmühle besteht. Die aufgemahlene Schlacke wird anschließend über einen Magnetscheider gegeben, um in der Schlacke zuvor eingeschlossene Legierungsstücke zu entfernen. Danach wird die Schlacke mit Schwefelsäure gelaugt und vom verbleibenden Feststoff, im Wesentlichen Gips und amorphe Silikate, getrennt. Die Lösung wird anschließend bis zur Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze von Lithiumcarbonat verdünnt, um ein ungewolltes Ausfällen von Lithiumcarbonat bei den nachfolgenden Reinigungsschritten zu vermeiden.

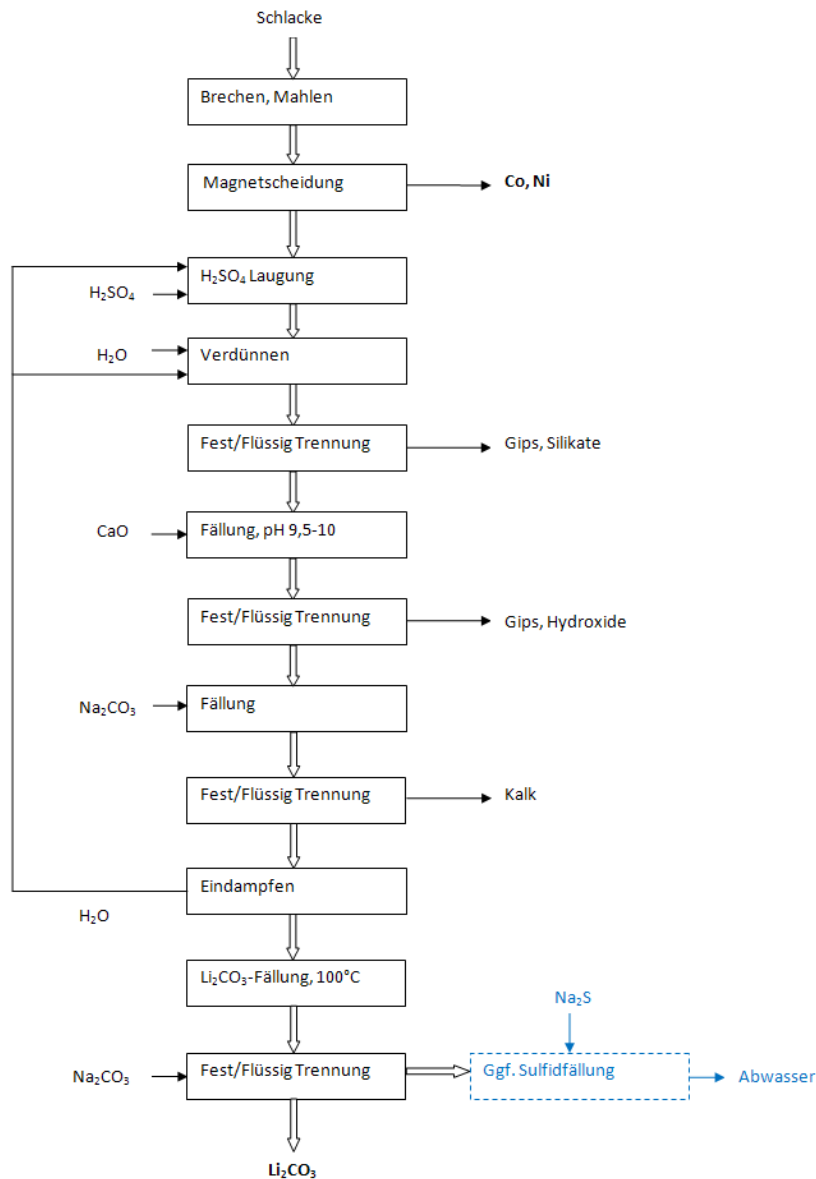


Abbildung 42: Verfahrensfließbild zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses

Bei der Optimierung der Laugung für alle untersuchten Schlacken zeigte sich, dass alle Schlacken ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Das Li-Ausbringen erreicht bei der Laugung abgeschreckter Schlacken die höchsten Werte (80-95%) bei der Verwendung von 1-1,5 molarer Schwefelsäure und Temperaturen von 60°C. Die notwendige Laugedauer liegt je nach Schlacke bei 60-90 Minuten. Es hat sich gezeigt, dass eine Zerkleinerung der Schlacke auf etwa 150 µm für die Laugung ausreichend ist. Daraus ergibt sich ein elektrischer Energiebedarf für die Zerkleinerung von ca. 12 kWh/t bei einer Nassmahlung in einer Kugelmühle.

Zur Reinigung der Lösung von Aluminium, Magnesium, Sulfat, Mangan und Verunreinigungen wird der pH mit Calciumoxid auf ca. 10 angehoben. Dabei fallen Aluminium, Magnesium, Mangan sowie ggf. weitere Schwermetalle als Hydroxide aus, Sulfat wird als Gips ausgefällt. Nach einer Fest/Flüssig-Trennung wird in einem zweiten Reinigungsschritt überschüssiges Calcium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Kalk ausgefällt. Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird die Lösung durch Verdampfen stark eingeeengt und das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat bei 100°C als Lithiumcarbonat ausgefällt. Hierbei erhält man ein Rohcarbonat (ca. 95% Reinheit), das für den erneuten Einsatz in Batterien noch einer Raffination bedarf. Die Qualität des Rohcarbonats erlaubt eine Raffination nach bekannten Standardverfahren.

Bei den sich an die Laugung anschließenden Reinigungsschritten hat sich gezeigt, dass leider ein Teil des Lithiums in Metallmischoxiden (Al, Mg, Mn, Fe) bei der Fällung der Verunreinigungen mit Calciumoxid eingebunden wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Lithium in einigen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit verschiedener Salze, dem Magnesium deutlich ähnlicher ist, als den anderen Alkalimetallen (sogenannte Schrägbeziehungen im Periodensystem der Elemente). Da dieses Lithium chemisch fest eingebunden ist, lässt es sich durch Waschen nicht mehr aus dem Rückstand entfernen. Aufgrund dieser Verluste sowie des nicht 100%-igen Ausbringens bei der Laugung, wurde bisher ein Gesamtausbringen aus der Schlacke von 65% erreicht. Um das Ausbringen signifikant zu erhöhen, müsste man das Lithium wahrscheinlich mittels Solventextraktion aus der Laugelösung abtrennen. Dies dürfte aber bei den momentanen Preisen für Lithium nicht wirtschaftlich darstellbar sein.

Im Vergleich zur Spodumenroute liegt das Gesamtausbringen für Lithium in der gleichen Größenordnung. Hier werden in der Literatur [4] für die Flotation Ausbringen von 60-80% angegeben sowie 90% für die hydrometallurgische Weiterverarbeitung zu Lithiumcarbonat, so dass das Gesamtausbringen der Spodumenverarbeitung zwischen 54 % und 72 % liegen dürfte. Im Vergleich zur Spodumenverarbeitung ist die Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken aufgrund der nicht notwendigen Umwandlung von α - in β -Spodumen bei 1100 °C, deutlich niedrigeren Energieeinsätzen bei der Mahlung sowie der höheren Li-Gehalte der Schlacken gegenüber Spodumenkonzentraten höchstwahrscheinlich ökonomisch und ökologisch aber deutlich günstiger. Gegenüber der Gewinnung von Lithium aus den Evaporaten der südamerikanischen Salzseen dürfte, wie bereits zu Projektbeginn erwartet, ein erhöhter Kostenaufwand für den unmittelbaren Lithium-Gewinnungsprozess zu erwarten sein, der jedoch abhängig davon ist, welche Systemgrenzen im Gesamtgewinnungsprozess gezogen werden.

Der Laugerückstand enthält neben sehr geringen Restgehalten an Lithium ebenfalls nur noch sehr geringe Gehalte an Schwermetallen und lässt sich problemlos als Ausgangsmaterial in der Klinkerproduktion der Zementindustrie verwerten.

Untersuchungen zur Rückgewinnung von metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten ergaben, dass eine Abtrennung eines Mangankonzentrates in dem aufgezeigten Verfahrensablauf möglich ist, wenn nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung im Laugeprozess vor der pH-Wert-Anhebung mit CaO (siehe Abb. 42) eine spezifische Solventextraktion durchgeführt wird. Als Extraktionsmittel käme hier beispielsweise D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure) in Betracht. Auf Grund der Preis- und Verfügbarkeitsituation für Mangan einerseits und der mit Solventextraktion verbundenen Kosten andererseits ist allerdings zu erkennen, dass eine wirtschaftliche Gewinnung eines Mangankonzentrates zurzeit nicht realisierbar sein dürfte.

7.3.1.5 Voranreicherung zur Raffination von Lithiumcarbonat

Das Lithiumcarbonat, das aus dem oben vorgestellten Prozess kommt, hat eine Reinheit von ca. 95% und ist somit für die Batterieproduktion ohne weitere Raffination nicht direkt einsetzbar. Um den Aufwand für eine Raffination möglichst gering zu halten, wurde versucht, die Reinheit des

Rohcarbonats sowohl durch Optimierung des Prozesses als auch durch nachgeschaltete Reinigungsschritte deutlich zu erhöhen. Als Hauptverunreinigungen treten Natrium, Calcium und Sulfat auf, in Spuren Aluminium, Eisen, Magnesium und Silizium.

In den Versuchsreihen zur Optimierung der Reinheit des gefällten Rohcarbonats zeigte sich, dass sich Aluminium, Eisen und Silizium nahezu vollständig entfernen lassen, wenn man bei der Fällung der Verunreinigungen mit Branntkalk eine Zwischenfiltration bei pH 7 durchführt. Mg lässt sich durch eine anschließende pH Anhebung auf 12 nahezu vollständig entfernen.

Sulfat lässt sich ohne Lithiumverluste aus dem Rohcarbonat entfernen, in dem man es mit Ethanol wäscht, da Lithiumcarbonat in Ethanol unlöslich ist. Calcium sollte durch eine überstöchiometrische Zugabe von Natriumcarbonat nach der Fällung mit Branntkalk möglichst vollständig gefällt werden, da es sich nicht selektiv aus dem Lithiumcarbonat lösen lässt.

Durch die oben beschriebenen Schritte lässt sich ein Lithiumcarbonat erzeugen, das eine Reinheit von 98% aufweist. Abb. 43 zeigt das Verfahren inkl. der Schritte zur weitergehenden Reinigung.

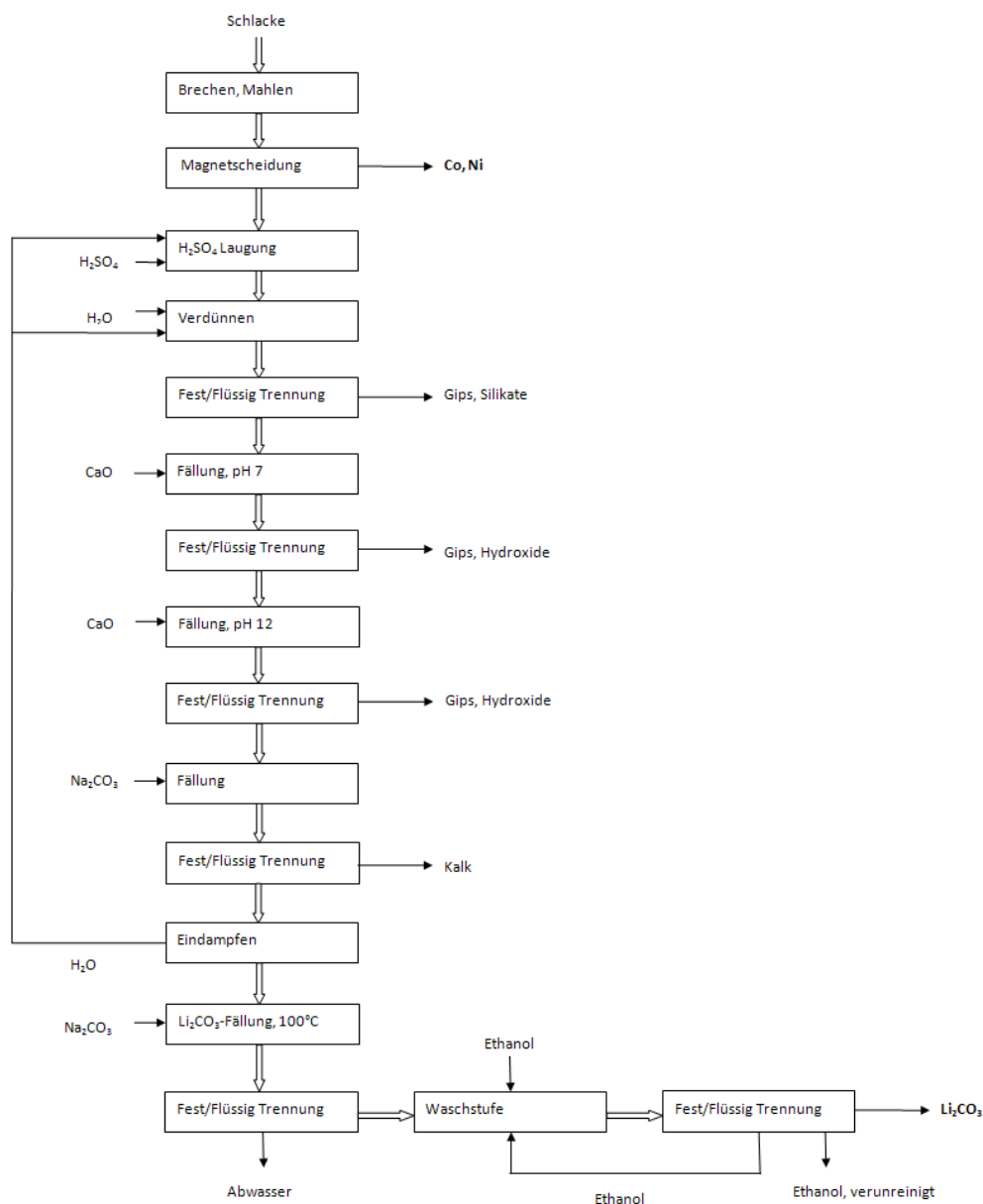


Abbildung 43: Optimiertes Verfahrensfliessbild zur Erhöhung der Reinheit des Lithiumrohcarbonates

7.3.2 Flugstäube

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden von Flugstaubproben aus der Umicore Pilotanlage in Hofors (Schweden) sowie dem Forschungstechnikum in Olen (Belgien) vollständige chemische Analysen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Ionenchromatographie sowie Leco-Analytik durchgeführt. Zusätzlich wurden eine Phasenstrukturaufklärung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (PRDA) sowie eine Korngrößenanalytik mittels Laserbeugungsspektrometrie durchgeführt.

Alle untersuchten Proben sind in ihrer Zusammensetzung ähnlich und enthalten wertvolle Anteile an Metallen, vor allem Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel und Lithium, so dass der Flugstaub trotz des geringen Massenstroms interessant ist. Daneben enthält der Flugstaub viele weitere vor allem leichtflüchtige Schwermetalle wie Cadmium, Blei und Bismut. Als Anionen treten vor allem Halogenide auf, insbesondere Fluor, sowie Phosphat.

Untersuchungen zur Struktur des Flugstaubs zeigten, dass ein Großteil der Verbindungen amorph vorliegt. Die Analyse mittels PRDA ergab bezüglich der Phasen, die in kristallinen Strukturen vorliegen, dass alle Metalle oxidiert vorliegen. Ihre Verbindungen sind in Form von Oxiden, Halogeniden und Phosphaten vorhanden. Dabei bilden die Schwermetalle bevorzugt Oxide und Phosphate, die Alkalimetalle bevorzugt Halogenide, z. B. Lithiumfluorid.

Entwicklung eines hydrometallurgischen Aufbereitungsverfahrens

Auf Grundlage der chemischen und physikalischen Analysen des Flugstaubes wurden verschiedene Ansätze zur Abtrennung wertvoller Metalle aus den Flugstäuben durchgeführt. Aufgrund der interessanten Gehalte an Kobalt, Nickel und Eisen wurde als erstes eine nasse Magnetscheidung des Flugstaubes in einem Starkfeldscheider durchgeführt, um ein Konzentrat dieser ferromagnetischen Elemente zu erzeugen.

In einem zweiten Schritt wurde der Flugstaub mit Wasser sowie verschiedenen sauren und alkalischen Reagenzien gelaugt (Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Ammoniak mit Wasserstoffperoxid, Cyanid) und das Ausbringen der Metalle untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass das im Flugstaub enthaltene Cadmium nahezu vollständig und Zink zu ca. 30% bei einer Laugung mit Wasser in Lösung gehen. Daher ist eine Waschstufe vor einer Magnetscheidung sinnvoll, um diese Metalle vor den weiteren Prozessschritten aus dem Flugstaub zu entfernen.

Mit Säuren lassen sich alle Wertmetalle mit Ausnahme von Silber, das in Form säureunlöslicher Silberhalogenide vorliegt, weitestgehend in Lösung bringen. Das Problem bei allen sauren Laugungen ist allerdings, dass durch das Auflösen von Fluorverbindungen, insbesondere Lithiumfluorid, Flusssäure entsteht. Die Laugung mit alkalischen Reagenzien vermeidet das Flusssäureproblem, allerdings ist hier das Ausbringen der Metalle unzureichend. Mit Cyanid wird vor allem Silber und teilweise Kupfer in Lösung gebracht.

Da es keine Möglichkeit gibt das Fluor durch eine selektive Fällung, z. B. als Calciumfluorid, aus den sauren Lösungen abzutrennen, wurde versucht, die Flusssäure durch Abrauchen von Fluorwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure, analog zur Flusssäureherstellung aus Calciumfluorid, zu entfernen.

Nachdem dies in Vorversuchen mit großem Erfolg (Reduktion > 99,5%) gelungen war, wurden die nötigen Prozessbedingungen systematisch untersucht. Durch Zugabe von Kaliumnitrat in die Schwefelsäure ist es auch gelungen das Silber in diesem Laugeschritt vollständig in Lösung zu bringen. Da der Verbrauch an Kaliumnitrat dafür aber unverhältnismäßig hoch ist und zu erheblicher Bildung nitroser Gase führt, wurde darauf in den nachfolgenden Versuchen wieder verzichtet. Das Silber lässt sich nach einer Fest/Flüssig-Trennung vollständig aus dem Rückstand unter geringem Einsatz von Natriumcyanid oder Natriumthiosulfat laugen und anschließend elektrolytisch gewinnen. Daraus ergibt sich als weiterer Vorteil, dass Silber und Kupfer getrennt voneinander gewonnen werden.

Nach dem Abbrauchen des Fluorwasserstoffs wurde die Lösung verdünnt und durch Filtration vom Rückstand getrennt. Kupfer wurde mittels Elektrolyse aus der Lösung zurückgewonnen. Anschließend wurden alle weiteren Schwermetalle als Hydroxide bei einem pH von 9,5-10 durch Zugabe von Natriumhydroxid ausgefällt und durch Filtration von der verbleibenden Restlösung abgetrennt. Zur Rückgewinnung des Lithiums in Form von Lithiumcarbonat wurde die verbleibende Restlösung auf 100°C erhitzt und Natriumcarbonat zugegeben. Dabei ist Lithiumcarbonat ausgefallen, das allerdings aufgrund der sehr hohen Konzentrationen von Sulfat- und Natriumionen durch Natriumsulfat stark verunreinigt ist.

Um das Problem zu lösen wurden verschiedene Ansätze untersucht. Als erstes wurde versucht, das Sulfat durch Zugabe von Calciumchlorid als Gips nach der Hydroxidfällung auszufällen. Aufgrund der sehr hohen Sulfatkonzentration führt dies jedoch dazu, dass die Lösung bei stöchiometrischer Calciumchlorid-Zugabe schlagartig erstarrt.

Als nächstes wurde untersucht, ob sich der Fluorwasserstoff auch bei geringerer Temperatur mit Salz- oder Salpetersäure im ausreichenden Maß in die Gasphase treiben lässt, in der Annahme, dass hohe Chlorid- bzw. Nitratkonzentrationen eventuell bei der Lithiumfällung weniger Probleme verursachen.

Die Versuche mit konzentrierter Salzsäure ergaben aufgrund des relativ geringen Siedepunktes leider nur eine Fluorreduktion von ca. 50%, was völlig unzureichend ist. Mit Salpetersäure wurde bei Temperaturen um 120°C eine deutlich bessere Reduktion von bis zu 95% erreicht, allerdings musste dafür über die Laugedauer von einer Stunde mehrmals konzentrierte Salpetersäure nachgegossen werden, damit der Flugstaub nicht trocken fällt, was wirtschaftlich nicht attraktiv ist. Außerdem ist der Restfluorgehalt immer noch so hoch, dass die nachfolgenden Prozessstufen vermutlich Flussäure-beständig ausgelegt werden müssten. Allerdings funktioniert die Fällung des Lithiums als Lithiumcarbonat sehr gut, wenn man die oben beschriebenen Schritte mit der salpetersauren Lösung durchführt. In einem Versuch wurde ein mit gut 98% schon sehr reines Lithiumcarbonat erzeugt, das als einzige wesentliche Verschmutzung Lithiumfluorid enthielt.

Als dritte Alternative wurde untersucht, ob eine selektive Abtrennung des Lithiums mittels Solventextraktion aus der Lösung möglich ist. Dies ist mit einer Kombination von zwei kommerziell verwendeten Extraktionsmitteln, einem Aryl-Alkyl- β -Diketon (Handelsname: LIX54) und Trioctylphosphinoxid (Handelsname: TOPO) gelöst in Kerosin, in alkalischer Lösung gelungen. Das Li-reiche, schwefelsaure Extrakt kann anschließend zur Rückgewinnung des Lithiums dem Schlacke-Prozess nach der Laugung zugeführt werden.

Aus der Gesamtheit der Untersuchungen hat sich damit folgendes mögliche Verfahren für eine Flugstaubaufbereitung ergeben (Abb. 44):

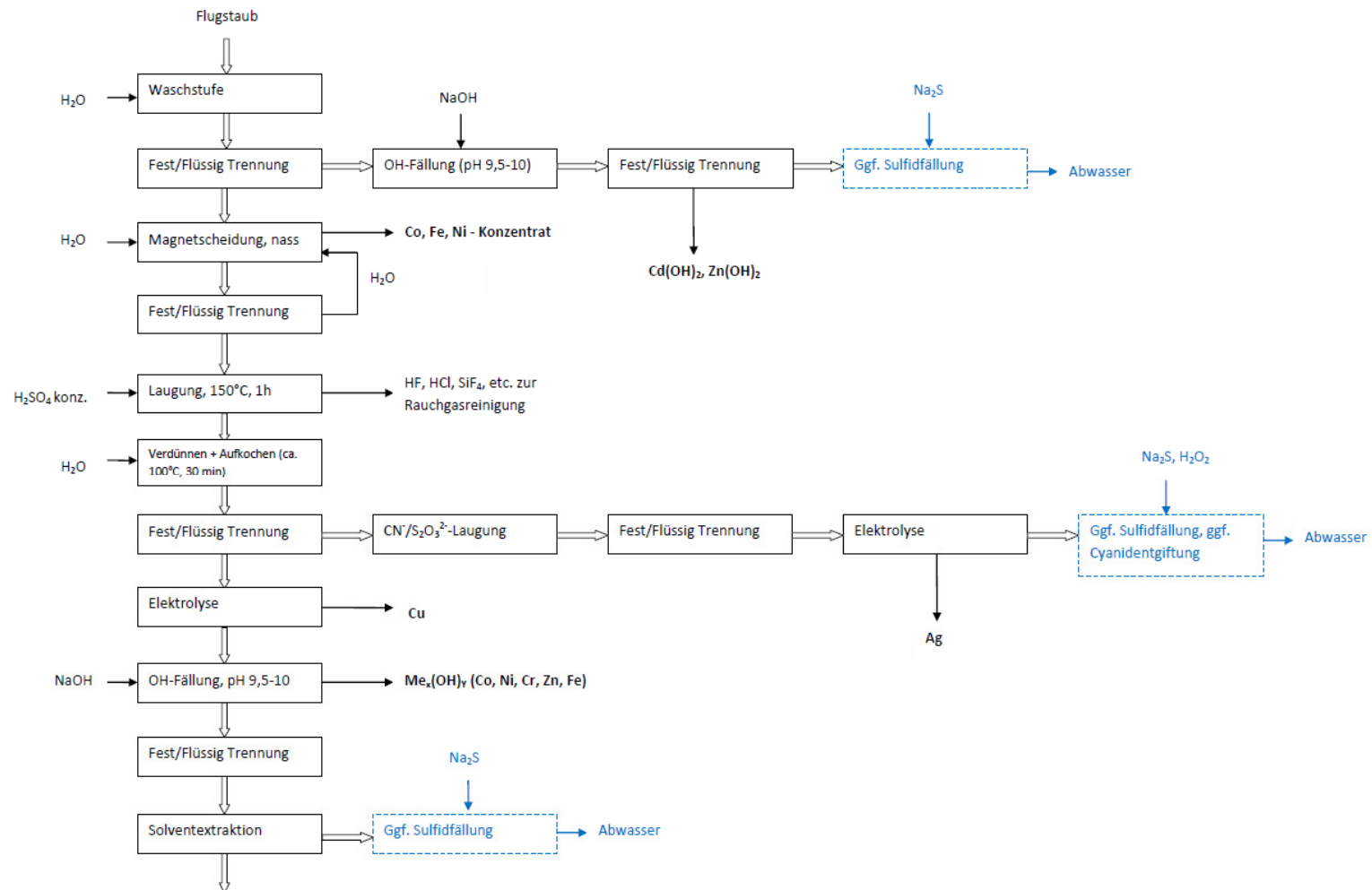


Abbildung 44: Verfahrensflißbild zur Rückgewinnung der im Flugstaub enthaltenen Wertmetalle Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Chrom.

Im ersten Schritt wird der Flugstaub mit Wasser gewaschen. Dabei gehen das Cadmium nahezu vollständig und das Zink zu ca. 30% in Lösung. Nach einer Fest/Flüssig-Trennung wird die Lösung einer Hydroxidfällung unterzogen. Dadurch fallen das gelöste Cadmium und Zink als Hydroxide aus und werden durch eine weitere Fest/Flüssig-Trennung für eine weitere metallurgische Verarbeitung abgetrennt.

Der Flugstaub wird anschließend wieder in Wasser suspendiert und einer nassen Starkfeldmagnetscheidung zugeführt, wobei ein Cobalt-Eisen-Nickel-Konzentrat entsteht, das auch einer weiteren metallurgischen Verarbeitung zugeführt werden kann.

Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird der verbleibende Flugstaub mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für eine Stunde unter Rühren auf 150°C erhitzt. Dabei wird die entstehende Flusssäure in die Gasphase überführt und der Rauchgasreinigung zugeführt. Neben dem Entfernen des Fluors werden in diesem Schritt auch die verbleibenden Metalle mit Ausnahme von Silber größtenteils in Lösung gebracht. Da einige Metalle in konzentrierter Schwefelsäure schwerlösliche Verbindungen bilden, wird die konzentrierte Schwefelsäure anschließend mit Wasser verdünnt und die Suspension noch einmal für ca. 30 Minuten auf 100°C erhitzt.

Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird der Rückstand mit Cyanid oder alternativ mit Thiosulfat gelaugt, um das Silber aus den Silberhalogeniden in Lösung zu bringen. Nach einer weiteren Fest-/Flüssig-Trennung kann das Silber elektrolytisch aus der Lösung abgeschieden werden.

Der Lösung aus der schwefelsauren Laugung wird Natriumhydroxid zugegeben, bis der pH auf ca. 10 gestiegen ist. Dabei fallen die verbleibenden Schwermetalle, im wesentlichen Cobalt, Nickel, Chrom, Zink und Eisen, als Hydroxide aus, die durch eine weitere Fest/Flüssig-Trennung für eine weitere metallurgische Verarbeitung gewonnen werden können.

Als letzter Schritt besteht die Möglichkeit, dass Lithium aus der stark mit Natrium und Sulfat ausgesalzten Restlösung durch eine Solventextraktion mit einer Kombination von TOPO und LIX 54 relativ selektiv aus der Restlösung abzutrennen. Das schwefelsaure Extrakt der Solventextraktion enthält neben Lithium noch Natrium und kann dem Flugstaubprozess vor der Fällung der Verunreinigungen mit Calciumoxid zugeführt werden. Dieser Schritt ist aber beim momentanen Li-Preis unwirtschaftlich.

7.4 Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen (AP4)

7.4.1. *Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen) (AP 4.1)*

Bei Daimler wurde eine Gefährdungsbeurteilung zu folgenden Gefährdungen durchgeführt:

1. Allgemeines
2. Chemische Gefährdung
3. Elektrische Gefährdung
4. Brandgefährdung
5. Montage / Handling
6. Transport / Lagerung / Verpackung

Die möglichen Ursachen und Auswirkungen der angeführten Gefährdungen wurden beschrieben, ein Schutzkonzept mit den erforderlichen Schutzvorkehrungen (Technisch, organisatorisch und persönlich) entwickelt und die erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung nach Umsetzung des Schutzkonzeptes beurteilt.

Dabei haben sich die Untersuchungen der Daimler AG auf die verschiedenen Aktivitäten mit Li-Ionen Batterien in den Werkstätten und konzentriert. Diese Aktivitäten teilen sich auf in:

- Innerbetriebliche Transporte (Be- und Entladen oder Transport zum Fahrzeug)
- Öffnen und Entnahme aus der Transportverpackung,
- Ein- bzw. Ausbau der HV Batterie in Fahrzeugen,
- Verpacken und Lagern von HV Batterien

Aufgrund der Gefährdungsanalyse und unter Abwägung verschiedener Gründe (Einrichtung Arbeitsplätze, Ausbildung Mitarbeiter, u. a.) sollen in den Werkstätten keine weiteren Aktivitäten wie z.B. Aufbauten, Umbauten, Reparaturen, Systemuntersuchungen, Werkstoffuntersuchungen an Li-Ionen Zellen und Akkus stattfinden.

Zusammengefasst kann man folgende Gefahrenmomente unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen beschreiben:

- Regulärer Betrieb
- Dieser ist im Normalfall unproblematisch, da die Batterie im spezifizierten Bereich betrieben wird. Beim Auftreten von Zellfehlern kann es dennoch zu kritischen Zuständen kommen.
- Fehlbedienungen
- Gefahrenmomente durch Fehlbedienungen, z. B. wenn durch einen Messfehler die Batterie überladen wird, werden durch Sicherheitsmaßnahmen (Zelldesign, BMS) weitgehend erkannt.
- Missbrauch
- Thermisches oder mechanisches bearbeiten (Feuer, Crash) - Überbrücken von Sicherheitskomponenten.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Gefährdungsbeurteilung im Detail zusammengestellt:

Gefährdung	Mögliche Auswirkungen	Schutzkonzept	Erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung Bemerkung/ Hinweis
Allgemeiner Umgang mit gefährlichen Stoffen	Allgemeine Belastung der Umwelt Brand	Umweltschutzkonzept für den Standort Brandschutzkonzept	Bei Beachtung und Einhaltung der Verfahrensanweisungen keine direkte Gefährdung. (Luft; Wasser; Erdreich; Abfall)
Allgemeine Gefährdung beim innerbetrieblichen Transport und bei der Lagerung von Zellen und Batterien im Container	Allgemeine Belastung der Umwelt	Transport: Erstellen Verfahrensanweisung; dokumentierter Gefahrenhinweis für Logistikdienstleister; Unterweisung Mitarbeiter; Kennzeichnung beim Transport Beachtung max. Transportmengen Lagerung: Containerstandort innerhalb des Werkes; Kennzeichnung mit aktueller Adressliste, Zutritt für unbefugte verboten	Bei Beachtung und Einhaltung der Einweisung keine direkte Gefährdung. Bei Beachtung der Transport und Verpackungsrichtlinien für Gefahrgut keine direkte Gefährdung.
Elektrische Gefährdung Kurzschluss	Kurzschlussstrom ist mit ~2kA sehr hoch (Temperatur sehr hoch >>100 °C) Verbrennung, sekundäre Gefährdung (innere Verletzung) Kurzschluss führt zu Folgegefährdungen wie chemische Gefährdung durch austretenden Elektrolyt und Brandgefährdung	Bedingung thermisches Durchgehen: andauernder Kurzschluss notwendig. z.B. Leiter wird auf die Terminals gelegt. Z.B. Werkzeug, Schmuckstücke,... (keine Gliedmassen, zu hoher Widerstand). Kein elektrischer Leiter am Arbeitsplatz vorhanden. Es ist isoliertes Werkzeug nach DIN EN 60900 vorzusehen. Das Tragen von Schmuck (Ringe/Gürtelschnallen/Ketten/Brillengestelle) ist in elektrisch leitender Ausführung untersagt.	Betriebsanweisung (BA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Arbeitsanweisung (AA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der AA keine direkte Gefährdung, ansonsten Restrisiko Thermal Runaway mit Aufplatzen der Zellen.
Elektrische Gefährdung Spannung > 60V (DC)	Spannungen > 60V (DC)	Bedingung für einen Unfall: Gleichzeitiges Berühren der beiden Pole des Zellverbundes („+ und -“) durch den Mitarbeiter mit a) den Gliedmassen b) einem elektrischen Leiter Tragen von isolierter persönlicher Schutzausrüstung Arbeiten unter Aufsicht 2 Mitarbeiter im Arbeitsbereich Mitarbeiter sind in sicht und Rufweite	Betriebsanweisung (BA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Schutzhandschuhe nach DIN EN 60903; VDE 0682 Teil 311 Standortisolation nach VDE 0680, Teil 1 Mindestqualifikation ist EFK mit entsprechender Fachunterweisung
Chemische Gefährdung durch austretenden Elektrolyt	Zelle geöffnet. Elektrolyt tritt aus und verdampft unter Raumbedingungen. Freisetzung von Komponenten analog BA649.	Bei ausgetretenem Elektrolyt (Org. Lösungsmittel-Sensibilisierung erfolgt über Geruch, HF Überwachung notwendig) ist ein <ul style="list-style-type: none"> Jeglicher direkte Kontakt mit den flüssigen Bestandteilen der Zellen ist zu vermeiden. Schutzhandschuhe aus chemikalienbeständigem Material sind zu tragen (siehe BA 649). Das ausgetretene Medium ist mit entsprechendem Absorbens aufzunehmen. Bedingung für austretendes Elektrolyt ist ein	Betriebsanweisung (BA 649) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Arbeitsanweisung (AA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der AA keine direkte Gefährdung, ansonsten Restrisiko Thermal Runaway mit Aufplatzen der Zellen. Metalleimer mit Absorbens

Gefährdung	Mögliche Auswirkungen	Schutzkonzept	Erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung Bemerkung/ Hinweis
		beschädigtes Zellgehäuse, Beschädigung des Zellbeckers wird vermieden durch/ Gefahrenminimierung durch: <ul style="list-style-type: none"> • Halte- und Montagevorrichtungen müssen so gestaltet sein, dass keine Beschädigung des Zellgehäuses auftreten kann. • Kollidierte Zellen sind in ein Gebinde zu geben Eine Beobachtung der Temperaturentwicklung ist zu empfehlen. Bei steigender Temperatur der Zelle ist diese mit geeignetem Löschmittel zu behandeln.	und entsprechendem Verschluss müssen der Zellgröße entsprechen
		Lagerung: <ul style="list-style-type: none"> • Zellgehäuse stellt Primärschutz dar. • Der Lagerort muss den Sekundärschutz gewährleisten. Im Brandfall: Löschwasserrückhaltung, nur notwendig, wenn pro Lagerabschnitt (Container) mehr als 1t Stoffe der WGK 3 entspricht, mehr als 10 t der WGK 2 oder mehr als 100 t der WGK 1. Container ist abnahme- und prüfpflichtig, je nach Menge und Klasse des wassergefährdeten Stoffes. Hinweis: < 0,1t Elektrolyt: Prüfung kann durch Konformitätsbescheinigung ersetzt werden.	

Tabelle 11: Potenzielle Gefährdungsbeurteilung Werkstätten

7.4.2 Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc. (AP4.2)

Dieses AP beschäftigt sich mit der Analyse der Grundlagen und Vorschriften zum Transport von Lithium-Ionen Hochvolt Batterien. Hier werden von Daimler der Status, die Bewertung und daraus abzuleitende Empfehlungen zum Transport von Lithium-Ionen-Batterien zusammen gefasst dargelegt.

7.4.2.1 Einführung in die Rechtsgrundlagen

Lithiumzellen und -batterien werden in den internationalen Vorschriften über die Beförderung gefährlicher Güter generell als Gefahrgut eingestuft. In Abhängigkeit von der Art der chemischen Bindung des Lithiums bestehen zwei Möglichkeiten der Klassifizierung:

- UN 3090 Lithium-Metall-Batterien, Klasse 9, Verpackungsgruppe II (einschließlich Batterien aus Lithiumlegierungen)
- UN 3480 Lithium-Ionen-Batterien, Klasse 9, Verpackungsgruppe II (einschließlich Lithium-Polymer-Batterien).

Lithium-Batterien werden somit der Gefahrklasse 9 „Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände“ zugeordnet sowie in die Verpackungsgruppe II und damit als Gefahrgut mit mittlerer Gefahr eingestuft.



Der Begriff der „Lithium-Batterie“ umfasst die Begriffe „Lithium-Zelle“ sowie die aus mehreren Lithium-Zellen bestehenden „Zellblöcke“, „Batteriemodule“, „Batteriepacks“ bzw. „Batteriebaueinheiten“.

Neben den genannten UN-Nummern enthalten die Gefahrgutvorschriften zwei weitere Möglichkeiten der Klassifizierung von Lithium-Batterien:

- UN 3091 Lithium-Metall-Batterien in Ausrüstungen, Kl. 9, VG II oder
- UN 3091 Lithium-Metall-Batterien, mit Ausrüstungen verpackt, Kl. 9, VG II sowie
- UN 3481 Lithium-Ionen-Batterien in Ausrüstungen, Kl. 9, VG II oder
- UN 3481 Lithium-Ionen-Batterien, mit Ausrüstungen verpackt, Kl. 9, VG II

Die bei der Beförderung von Lithium-Batterien jeweils zu erfüllenden Sicherheitsanforderungen sind in den sogenannten UN Model Regulations sowie in den internationalen Gefahrgutvorschriften für die jeweiligen Verkehrsträger beschrieben.

Die relevanten Regelwerke sind insbesondere:

- UN Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods (UN Model Regulations))
- UN-Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch Prüfungen und Kriterien (UN Manual of Tests and Criteria)
- Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR)
- Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID)
- Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf den Binnenwasserstraßen (ADN)
- Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (IMDG-Code)
- Technische Instruktionen der International Civil Aviation Organization (ICAO T.I.) ebenfalls niedergelegt in den
- International Air Transport Association Dangerous Goods Regulations (IATA-DGR)

Die Regelwerke werden ausschließlich in den jeweils zuständigen internationalen Gremien der Vereinten Nationen (UN) erarbeitet bzw. beschlossen, wobei die Regierungen der interessierten Staaten mitwirken. Die internationalen Gefahrgutvorschriften haben somit zunächst den Status von völkerrechtlichen Verträgen und werden durch die nationalen Gesetzgeber in geltendes Landesrecht überführt.

In der Bundesrepublik Deutschland sind im Zusammenhang mit der Beförderung von Lithium-Batterien insbesondere folgende nationale Rechtsvorschriften zu beachten:

- Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz – GGBefG)
- Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB)
- Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (Gefahrgutverordnung See – GGVSee)
- Verordnung über Ausnahmen von den Vorschriften über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgut-Ausnahmeverordnung – GGAV).

Die genannten internationalen und nationalen Gefahrgutvorschriften sind ohne Einschränkung auch im Zusammenhang mit der Beförderung von gebrauchten Lithium-Batterien zum Zwecke der umweltgerechten Beseitigung bzw. Wiederverwertung anzuwenden.

Nachfolgend sollen ausschließlich die Bedingungen der Beförderung von Lithium-Zellen bzw. -Batterien im internationalen Straßen- und Seeverkehr dargestellt werden, da deren Beförderung im Luftverkehr erhöhten Sicherheitsanforderungen unterliegt. So verbieten die Vorschriften der ICAO T.I. als auch IATA-DGR ausdrücklich die Beförderung von Abfallbatterien im Luftverkehr, bzw. stellen diese Transporte unter den Vorbehalt einer behördlichen Genehmigung des Versandlandes (siehe Special Provision A183) Zudem lassen die im Lufttransport entstehenden Kosten die



Beförderung von gebrauchten Batterien zum Zwecke ihrer Verwertung oder Beseitigung allein aus ökonomischen Gründen als wenig sinnvoll erscheinen.

7.4.2.2 Grundlegende Anforderungen der Beförderung von Lithium-Batterien

Lithium-Zellen bzw. -Batterien sind unabhängig vom Verkehrsträger zur Beförderung nur zugelassen, wenn sie den Bedingungen der Sondervorschrift 230 der UN Empfehlungen entsprechen. Wesentliche Anforderungen sind:

- Jede Zelle oder Batterie entspricht einem Typ, für den nachgewiesen wurde, dass er die Anforderungen der in Teil III, Unterabschnitt 38.3 des UN Handbuchs Prüfungen und Kriterien beschriebenen Prüfungen erfüllt,
- Die Zelle bzw. Batterie ist mit einer Schutzeinrichtung gegen inneren Überdruck versehen oder in einer Weise ausgelegt, dass ein Gewaltbruch unter normalen Beförderungsbedingungen verhindert wird,
- Die Zellen bzw. Batterien sind mit einer wirksamen Vorrichtung zur Verhinderung von Kurzschlüssen ausgerüstet,
- Batterien mit mehreren Zellen oder mit Zellen in Parallelschaltung sind mit einer wirksamen Einrichtung zur Verhinderung gefährlicher Rückströme ausgestattet.

Sind die Bedingungen der SV 230 erfüllt, dürfen die betreffenden Lithium-Batterien im Straßen- bzw. Seeverkehr unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903 ADR/ IMDG-Code befördert werden.

Für das Verpacken der Lithium-Batterien gelten im Straßen- und Seeverkehr grundsätzlich folgende Anforderungen:

- Verpackungen müssen den Anforderungen der Verpackungsgruppe II entsprechen.
- Die allgemeinen Verpackungsanforderungen sind zu beachten.
- Zellen bzw. Batterien sind gegen Kurzschluss zu schützen.
- Batterien mit einem widerstandsfähigen, stoßfesten Gehäuse und einer Bruttomasse von mindestens 12 kg können auch in Lattenverschlägen oder Schutzumschließungen ohne UN-Spezifikation bzw. unverpackt befördert werden. In diesem Fall dürfen die Pole der Batterie nicht mit dem Gewicht anderer darüber gestapelter Elemente belastet werden.
- Zusätzlich sind die allgemeinen Beförderungsvorschriften, z.B. hinsichtlich Markierung und Kennzeichnung der Versandstücke, Begleitdokumente, Kennzeichnung der Beförderungseinheiten etc., zu beachten.

7.4.2.3 Beförderung von Prototypen- und Vorserienbatterien

Sofern für einen Zell- bzw. Batterietyp nicht der Nachweis geführt werden kann, dass insbesondere die gem. Teil III, Unterabschnitt 38.3 des UN Handbuch Prüfungen und Kriterien geforderten Prüfungen nicht bzw. nicht vollständig durchgeführt wurden, gilt der betreffende Zell- bzw. Batterietyp als Vorserienzelle/ -batterie bzw. als Prototyp. Vorserien- bzw. Prototypenbatterien dürfen im Straßen- bzw. Seeverkehr nur unter Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code befördert werden. Daraus resultieren folgende besondere Anforderungen:

- Zellen bzw. Batterien dürfen nur in Fässern aus Metall, Kunststoff oder Sperrholz bzw. in Kisten aus Metall, Kunststoff oder Holz verpackt werden, die den erhöhten Anforderungen der Verpackungsgruppe I entsprechen,
- Jede Zelle und jede Batterie ist einzeln in einer Innenverpackung innerhalb der Außenverpackung zu verpacken,
- Jede Zelle und jede Batterie ist mit einem nicht brennbaren und nicht leitfähigen Polstermaterial zu umgeben.

Die sonstigen Vorschriften für die Beförderung bleiben von der SV 310 unberührt und sind somit in vollem Umfang anzuwenden.



7.4.2.4 Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. -batterien

7.4.2.4.1 Beförderung im internationalen Straßentransport

Die Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. –Batterien ist ausschließlich in den Vorschriften des ADR, mithin ausschließlich für den europäischen Straßenverkehr, geregelt.

In diesem Fall ist für Zellen und Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g die Verpackungsvorschrift P903a ADR anzuwenden. Zellen und Batterien mit einer Masse bis maximal 500 g sind dagegen unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903b in Verbindung mit der SV 636 ADR zu befördern.

Nachfolgend soll lediglich auf die Vorschriften für Zellen und Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g eingegangen werden.

Gemäß Verpackungsvorschrift P903a sind folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Verpackungen müssen den Prüfanforderungen der Verpackungsgruppe II entsprechen.
- Die allgemeinen Verpackungsanforderungen sind zu beachten.
- Zellen bzw. Batterien sind gegen Kurzschluss zu schützen.
- Verpackungen ohne UN-Spezifikation sind jedoch zulässig wenn:
 - Die allgemeinen Verpackungsvorschriften der Abschnitte 4.1.1 und 4.1.3 ADR/ IMDG-Code erfüllt sind, ausgenommen den Anforderungen an bauartgeprüfte Verpackungen,
 - Zellen bzw. Batterien gegen jede Gefahr des Kurzschlusses geschützt sind,
 - Die Versandstücke nicht schwerer als 30 kg Brutto sind.

Die Beförderung von gebrauchten Zellen und Batterien unterliegt somit restriktiveren Anforderungen, sofern die Bruttomasse der gebrauchten, jedoch nicht beschädigten Batterie 30 kg brutto überschreitet.

Abweichend zum Straßentransport sind weder in den UN Empfehlungen noch im IMDG-Code spezifische Regelungen für den Transport gebrauchter Zellen und Batterien enthalten. Im internationalen Seeverkehr ist die Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien somit ausschließlich unter Anwendung der Bedingungen für „neue“ Batterien zulässig.

7.4.2.4.2 Beförderung „beschädigter“ Lithium-Zellen bzw. –Batterien

Grundsätzlich gilt auch für die Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien, dass deren Beförderung nur zulässig ist, wenn diese den Bedingungen der SV 230 ADR/ IMDG-Code entsprechen.

Die Beförderung von Zellen bzw. Batterien wäre somit nicht mehr zulässig, wenn insb:

- Eine Zelle oder Batterie im Rahmen ihrer Nutzung so beschädigt wurde, dass sie nicht mehr dem geprüften Typ entspricht bzw.
- Von einer Zelle bzw. Batterie eine Gefahr im Zusammenhang mit der Beförderung ausgehen kann.

Festzustellen ist, dass weder in den UN Empfehlungen, im ADR noch im IMDG-Code definiert ist, unter welchen Bedingungen eine Zelle/ Batterie als beschädigt bzw. als nicht mehr transportsicher anzusehen ist. Lediglich in den ICAO T.I. bzw. in den IATA-DGR werden in der Sondervorschrift A 154 Kriterien beschrieben, die ein Verbot der Beförderung zur Folge haben.

Sondervorschrift A 154 - ICAO T.I. 2011/2012 bzw. IATA-DGR, 52. Ausgabe

„Lithiumbatterien, die vom Hersteller aus Sicherheitsgründen als defekt eingestuft werden, die beschädigt wurden oder bei denen die Möglichkeit einer gefährlichen Hitzeentwicklung besteht bzw. die Brände oder Kurzschlüsse verursachen können, sind zur Beförderung verboten (z.B. solche, die aus Sicherheitsgründen an den Hersteller zurückgeschickt werden).“

Auf der Grundlage der z.B. in § 4 Abs. 1 GGVSEB formulierten allgemeinen Sicherheitspflichten, wonach die an der Gefahrgutbeförderung Beteiligten, die nach Art und Ausmaß der vorhersehbaren Gefahren erforderlichen Vorkehrungen zur Vermeidung von Schadensfällen zu treffen haben, erscheint eine analoge Anwendung der in der SV A 154 ICAO T.I./ IATA-DGR formulierten Kriterien als sinnvoll und geboten. Eine gleichlautende Anforderung wird auch in Unterabschnitt 1.4.1.1 ADR formuliert, womit diese auch im internationalen europäischen Straßentransport zu beachten ist.

Da in § 3 GGVSEB „Zulassung zur Beförderung“ festgelegt ist, dass Gefahrgüter nur befördert werden dürfen, wenn deren Beförderung gemäß ADR/RID/ ADN nicht ausgeschlossen ist und die Beförderung unter Einhaltung der anwendbaren Vorschriften erfolgt, ist die Beförderung beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Zellen/ Batterien als unzulässig anzusehen.

Im Ergebnis ist eine legale Beförderung beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Zellen/ Batterien nur unter den Bedingungen einer Einzelausnahme gem. § 5 GGVSEB, erteilt durch die zuständige nationale Behörde, möglich. Das zur Erlangung einer Ausnahmegenehmigung zu realisierende bürokratische Verfahren hat folgende Konsequenzen:

- Die grenzüberschreitende Beförderung und damit eine grenzüberschreitende Entsorgung derartigen Zellen und Batterien ist ausgeschlossen.
- Erheblicher zeitlicher, personeller und materieller Aufwand im Zusammenhang mit der Antragstellung zur Erteilung einer Genehmigung.
- Eine effektive und kostengünstige Entsorgung wird erheblich erschwert bzw. im Falle der Notwendigkeit einer grenzüberschreitenden Entsorgung unmöglich.

Als besonderes Hemmnis ist insbesondere anzusehen, dass eine Ausnahmegenehmigung nach geltendem Recht lediglich für den Einzelfall, also für jeweils einen Transportvorgang erteilt werden darf. Andernfalls ist die Ausnahmegenehmigung gemäß dem in Art. 6 Abs. 2 der RL 2008/68EG beschriebenen Verfahren der Europäischen Kommission zur Anerkennung vorzustellen.

Sofern die beschädigten bzw. als nicht transportsicher zu bewertenden Zellen/ Batterien als Vorserien- Prototypenbatterien gelten, ist dagegen nach Aussage aus dem Referat UI33 „Beförderung gefährlicher Güter“ des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) eine Beförderung unter den Bedingungen der SV 310 ADR/ IMDG-Code und somit ohne Ausnahmegenehmigung möglich. Durch den Absender ist jedoch in eigener Verantwortung zu prüfen, ob und wenn ja, welche weitergehenden Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen sind.

7.4.2.5 Bewertung der aktuellen Rechtslage

Zusammenfassend ist für den internationalen Straßen- und Seeverkehr festzustellen:

- Die Beförderung von Lithium-Zellen/ -batterien hat gemäß den UN Empfehlungen sowie den verkehrsträgerspezifischen Vorschriften zu erfolgen.
- Lithium-Zellen/-Batterien sind zur Beförderung nur zugelassen, sofern diese der SV 230 entsprechen. Zellen bzw. Batterien, die der SV 230 entsprechen, sind als „Serienbatterien“ anzusehen.
- Zellen bzw. Batterien, die der SV 230 ADR/ IMDG-Code entsprechen, sind gegenwärtig nicht an einer speziellen Kennzeichnung identifizierbar. Grundlage der Beförderung als „Serienbatterie“ ist ausschließlich die Erklärung des Herstellers bzw. des Lieferanten, dass die Bedingungen der SV 230 erfüllt sind.
- Vorserien- und Prototypen-Zellen/ -Batterien sind unter den erhöhten Anforderungen der SV 310 zu befördern.
- Gebrauchte Lithium-Zellen/ -Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g sind, sofern sie der SV 230 ADR entsprechen, im europäischen Straßenverkehr gem. Verpackungsvorschrift P903a zu verpacken und zur Beförderung zugelassen.
- Der IMDG-Code enthält keine spezifischen Regelungen zur Beförderung gebrauchter Zellen/ Batterien. Sofern diese der SV 230 IMDG-Code entsprechen, kann deren Beförderung unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P 903 erfolgen. Diese Batterien sind somit zu den gleichen Bedingungen zu befördern, wie sie für neue Zellen/ Batterien gelten.
- Die Beförderung physisch beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Serien-Zellen und –Batterien, ist im Straßen- und Seeverkehr verboten. Die Beförderung ist nur auf

- der Grundlage einer Ausnahmegenehmigung der zuständigen nationalen Behörde zulässig. Die Genehmigung gilt jeweils für einen Beförderungsvorgang.
- Die UN Empfehlungen, das ADR bzw. der IMDG-Code beschreiben keine Kriterien zur Feststellung der Transportsicherheit gebrauchter bzw. gebrauchter und beschädigter Lithium-Zellen bzw. -Batterien. Die Feststellung der Transportsicherheit hat somit in Verantwortung des Absenders und nach Maßgabe der allgemeinen Sicherheitsanforderungen sowie unter Berücksichtigung der im Straßen- bzw. im Seeverkehr üblichen Transportbedingungen zu erfolgen.
 - Beschädigte Vorserien- bzw. Prototypenbatterien können unter Anwendung der SV 310 ADR/IMDG-Code in Verbindung mit im Einzelfall vom Absender zu definierenden weitergehenden Sicherheitsmaßnahmen befördert werden.

7.4.2.6. Maßnahmen bzw. Empfehlungen

Im Interesse einer umweltgerechten und kostengünstigen Entsorgung bzw. Wiederaufbereitung von gebrauchten Lithium-Zellen/ -Batterien, ist deren sichere und rechtskonforme Beförderung eine zwingende Voraussetzung. Ausgehend von der aktuellen Rechtssituation für die Beförderung von Lithium-Batterien werden folgende Maßnahmen vorgeschlagen:

7.4.2.6.1 Änderungen der Gefahrgutvorschriften

- (1) Änderung der UN Empfehlungen mit folgenden Zielen:
 - a) Einführung von Vorschriften zur Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen und Batterien.
 - b) Einführung eines Kennzeichens für Zellen/ Batterien, die der SV 230 entsprechen.
 - c) Beschreibung bzw. Definition von Kriterien für beschädigte bzw. als nicht transportsicher zu bewertenden Zellen und Batterien.
- (2) Änderung des ADR mit folgenden Schwerpunkten
 - a) Änderung der Verpackungsvorschrift für gebrauchte, unbeschädigte Zellen und Batterien analog für neue, unbeschädigte Zellen und Batterien.
 - b) Einführung einer Verpackungsvorschrift für beschädigte sowie als nicht transportsicher einzustufende Zellen und Batterien.
 - c) Klarstellung der Anwendbarkeit der SV 310 für beschädigte sowie als nicht transportsicher zu bewertende Vorserien- und Prototypen-Zellen/ -Batterien.
- (3) Änderung des IMDG-Code mit folgenden Schwerpunkten
 - a) Einführung von Vorschriften zur Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien.
 - b) Einführung einer Verpackungsvorschrift für beschädigte sowie als nicht transportsicher einzustufende Zellen und Batterien.

Da die Änderung der genannten Gefahrgutvorschriften in die alleinige Zuständigkeit der internationalen Gremien fällt, sind die erforderlichen Aktivitäten mit dem im BMVBS zuständigen Fachreferat UI 33 „Beförderung gefährlicher Güter“ sowie den zuständigen Fachabteilungen bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) vorzubereiten und abzustimmen. Bereits eingeleitete Aktivitäten, z.B. in Form eines zur 37. Sitzung des Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods vom Referat UI33 des BMVBS eingebrachten Working Paper sowie eines INF-Documents, sind konsequent fortzuführen. Ebenso ist ein koordiniertes Vorgehen der in den internationalen Gefahrgutgremien vertretenen Industrieverbände zu gewährleisten.

Ebenso sind im Zusammenhang mit der Entwicklung geeigneter Verfahren zur umweltgerechten Entsorgung und Verwertung von Lithium-Zellen und -Batterien sowie der Weiterentwicklung der umwelt- und abfallrechtlichen Vorschriften die gefahrgutrechtlichen Anforderungen zu berücksichtigen. Ein abgestimmtes Vorgehen zwischen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Umwelt-Bundesamt mit dem Referat UI33 des BMVBS sowie der BAM ist dazu dringend geboten.

7.4.2.7 Empfehlungen im Rahmen der technischen Entwicklung und Markteinführung von Lithium-Zellen/ -Batterien in der Automobilindustrie

- Anforderungen aus den Gefahrgutvorschriften, insbesondere aus dem UN Handbuch Prüfungen und Kriterien, sind bereits in der Phase der Entwicklung konsequent zu berücksichtigen.
- Zellen und Batterien sind über ihren gesamten Lebenszyklus, von der Produktentstehung bis zur umweltgerechten Beseitigung, zu betrachten.
- Entwicklung zuverlässiger und praxisgerechter Verfahren und Methoden zur Bewertung der Transportsicherheit gebrauchter Batterien.
- Entwicklung geeigneter und standardisierbarer Verpackungsmethoden für beschädigte Zellen und Batterien.
- Entwicklung praktikabler und zuverlässiger Verfahren zur Herstellung der Transportsicherheit bei Zellen und Batterien mit erheblichen physischen Beschädigungen.
- Entwicklung logistischer Konzepte zur rechtskonformen und effizienten Rückführung gebrauchter bzw. beschädigter Lithium-Zellen bzw. -Batterien.

7.4.2.8 Definitionen für Batterien

Als Grundlage für ein gemeinsames Verständnis wurden Definitionen für neue, gebrauchte, intakte sowie nicht-intakte (defekte) Batterien erstellt und diskutiert, welche mit den LithoRec Partnern Audi und VW abgesprochen und vereinheitlicht wurden.

Ziel: Neue und gebrauchte Batterien sollen transportrechtlich gleich behandelt werden, sofern sie die Bedingungen der SV 230 ADR/ IMDG-Code erfüllen, insbesondere sofern sie weiterhin dem gemäß Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria geprüften Typ entsprechen. Daraus können folgende Fallkonstellationen abgeleitet werden.

1. Neue Lithium-Ionen-Batterie
Batterie aus der Herstellung (abgesichert durch ein QM-System), die noch nicht genutzt wurde (im Fahrzeug, für Tests, etc.) und keinem Schadensereignis ausgesetzt war.
2. Gebrauchte Lithium-Ionen-Batterie
Eine gebrauchte Batterie kann sowohl eine intakte als auch eine defekte Batterie, z.B. mit Qualitätsmängeln, Funktionsstörungen oder nach einem Verkehrsunfall, sein.
Von gebrauchten Batterien geht keine Gefahr durch Kurzschluss, Hitze, Feuer oder Freisetzung gefährlicher Inhaltsstoffe aus. Eine gebrauchte Batterie gilt deshalb im sicherheitstechnischen Sinne nicht als beschädigt. Gleichwohl können gebrauchte Batterien Defekte im Sinne der Qualitätsanforderungen aufweisen, z. B. wegen eines ausgedrehten Gewindes.
3. Defekte Batterien
Dabei kann es sich um neue oder gebrauchte Batterien handeln. Von ihnen kann jedoch eine Gefahr durch Kurzschluss, Bildung einer gefährlichen Hitze, Feuer oder Freisetzung gefährlicher Inhaltsstoffe ausgehen. Physisch beschädigte/defekte Batterien, bzw. solche bei denen die Gefahr von Hitze, Feuer oder Kurzschluss besteht, sind im Grundsatz nicht zur Beförderung zugelassen.

7.4.2.9 Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit

Lithium-Ionen-Zellen, bzw. -Batterien gelten aus Gründen der Sicherheit als transportsicher, wenn u. a. folgende Risiken ausgeschlossen werden können:

- Keine Gefahr eines internen oder externen Kurzschlusses
- Keine Gefahr der Entstehung von Hitze oder eines Brandes
- Keine Beschädigung des Gehäuses
- Keine Freisetzung gefährlicher Flüssigkeiten, Stäube, Gase oder Dämpfe (z.B. Elektrolyt)

Zur Feststellung der Transportsicherheit wird der Vorschlag unterbreitet, die sogenannten EUCAR-Level, s. Abb. 45; und deren Beschreibung heranzuziehen.

2.2.5. EUCAR Hazard Levels and Description⁷

EUCAR assigns the hazard levels shown in Table 2 to an EESS technology based on that technology's response to abuse conditions. Manufacturers and integrators may find it useful to consider these levels when evaluating the abuse response a given EESS design.

Table 2. EUCAR Hazard Levels and Descriptions

Hazard Level	Description	Classification Criteria & Effect
0	No effect	No effect. No loss of functionality.
1	Passive protection activated	No defect; no leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell reversibly damaged. Repair of protection device needed.
2	Defect/Damage	No leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell irreversibly damaged. Repair needed.
3	Leakage $\Delta\text{mass} < 50\%$	No venting, fire, or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss $< 50\%$ of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
4	Venting $\Delta\text{mass} \geq 50\%$	No fire or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss $\geq 50\%$ of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
5	Fire or Flame	No rupture; no explosion (i.e., no flying parts).
6	Rupture	No explosion, but flying parts of the active mass.
7	Explosion	Explosion (i.e., disintegration of the cell).

* The presence of flame requires the presence of an ignition source in combination with fuel and oxidizer in concentrations that will support combustion. A fire or flame will not be observed if any of these elements are absent. For this reason, we recommend that a spark source be used during tests that are likely to result in venting of cell(s). We believe that "credible abuse environments" would likely include a spark source. Thus, if a spark source were added to the test configuration and the gas or liquid expelled from the cell was flammable, the test article would quickly progress from level 3 or level 4 to level 5.

⁷ Safety Test Procedures for Modules of EV-Batteries, EUCAR, May 1999

Abbildung 45: EUCAR Hazard Levels

Ausgehend von den oben genannten EUCAR-Hazard-Leveln kann folgender Zusammenhang zwischen dem Grad der Schädigung und der Transportsicherheit einer Zelle bzw. Batterie abgeleitet werden, Abb. 46.

Beschreibung	Kein Effekt		Passive Sicherheitseinrichtung löst aus		Defekt/ Beschädigung		Abblasen, > 50%		Bersten	
	0	1	2	3	4	5	6	7		
Effekte, Funktionsverlust	Nein	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA
Beschädigungen	--	Nein	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA
Leakage	--	Nein	Nein	<50%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Venting	--	Nein	Nein	Nein	$\geq 50\%$	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Fire or Flame	--	Nein	Nein	Nein*	Nein*	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rupture	--	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	JA	n.a.	n.a.
Explosion	--	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	JA	n.a.
Exothermic Reaction	--	Nein	Nein	Nein	Nein	JA ???	n.a.	n.a.	JA	n.a.
Thermal Runaway	--	Nein	Nein	Nein*	Nein*	JA ???	n.a.	n.a.	JA	n.a.
Cell Reparable	--	Ja	Nein	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cell Irreparable	--	Nein	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Ja	n.a.
Schutzeinrichtung Reparable	--	Ja	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Können als transportsicher behandelt werden!

Batterie gilt als NICHT TRANSPORTSICHER!

*) Erklärung zur Anwendung der Beschreibung Feuer oder Flamme bzw. „Thermal Runaway“

Abbildung 46: Zusammenhang zwischen Grad der Schädigung und Transportsicherheit

Werden in einem weiteren Schritt die Ergebnisse der an den Schutzziele der Gefahrgutbeförderung orientierten sicherheitstechnischen Bewertung einer Batterie im Zusammenhang mit den Anforderungen der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code gebracht, ergibt sich folgende Prozessdarstellung, Abb. 47:

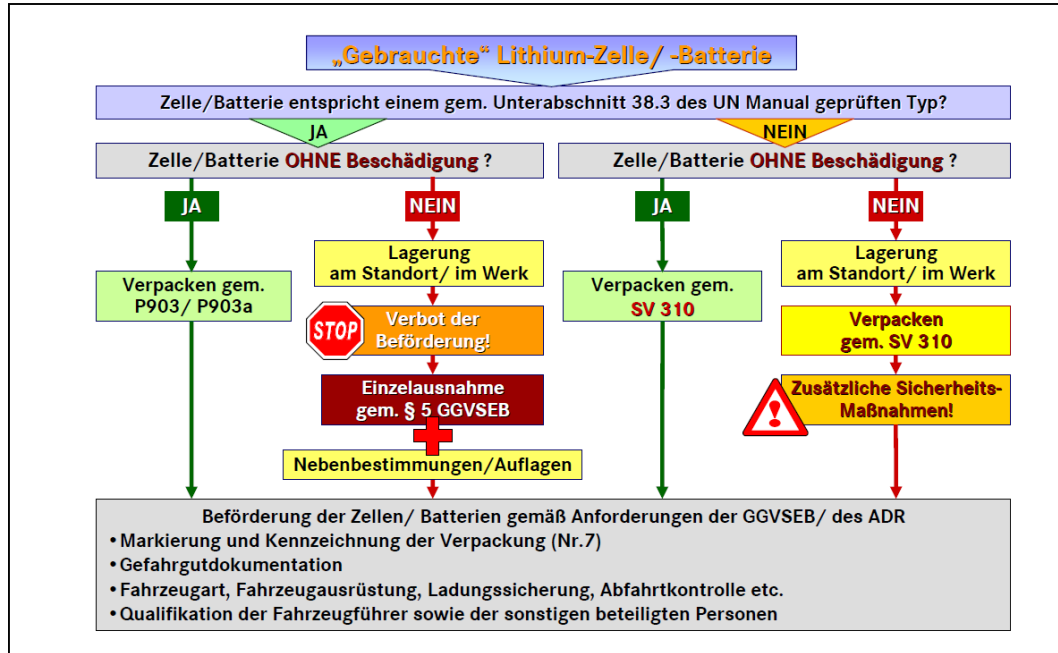


Abbildung 47: Prozessdarstellung für EOL Lithium-Zellen / Batterien in Abhängigkeit zur 38.3 des UN Manuals

Festzustellen ist jedoch, dass der skizzierte Prozeß keinerlei Auswirkungen auf die gefahrgutrechtliche Klassifizierung der Lithium-Batterien gemäß ADR bzw. IMDG-Code hat. Die in beiden Vorschriften enthaltenen Möglichkeiten zur Beschreibung von Lithium-Batterien, an deren Beförderung aus sicherheitstechnischen Erwägungen erhöhte Anforderungen zu stellen sind, sind als ausreichend anzusehen. Spezifische Anforderungen sollten deshalb über eine Änderung der Verpackungsvorschriften, sowie durch eine neue Sondervorschrift für „sicherheitstechnisch problematische“ Batterien beschrieben werden.

7.4.2.10 Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien

7.4.2.10.1 Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 0-2

Für die Serien-, Ersatzteil- und CKD-Versorgung werden für den jeweiligen Batterietyp spezifische Verpackungen entwickelt, die im Grundsatz auch für die Beförderung gebrauchter und als transportsicher zu bewertende Batterien anwendbar sind. Diese Verpackungen sind somit auch für Entsorgungstransporte geeignet. Da die Verpackungen jedoch nicht auf die spezifischen Anforderungen im Zusammenhang mit Entsorgungstransporten abgestimmt sind, verursachen sie einen hohen Handling- und Logistikaufwand.

Ein Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von Lithium-Batterien im Rahmen der Ersatzteilversorgung wird in folgendem Auszug aus einer Arbeitsanweisung für den Versand einer Lithium-Ionen-Batterie für Hybrid-Fahrzeuge dargestellt, Abb. 48.

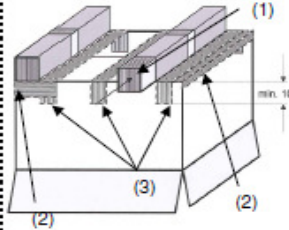
1. Batterie vorbereiten

- Überprüfung des einwandfreien äußeren Zustandes
 - keine äußeren Beschädigungen
 - keine gefährlichen Verunreinigungen
 - Batterie ist nicht erwärmt
- Abdeckung aller elektrischen Pole



2. Verpackung vorbereiten I

- Bodenschluss: Wellpappenriegel einschieben (bei back in box schon vorhanden) (1)
- Äußere Bodenkanten gemäß Skizze verkleben (2)
- Drei Streifen parallel zu den Breitseitenkanten bis in die Längsseiten übergreifend (3)
- Klebebänder (75mm breites, faserverstärktes Klebeband) aufbringen und fest andrücken



3. Verpackung vorbereiten II

- Kunststoffsack in die Verpackung einlegen
- Unteren Teil der Batteriepositionierung einsetzen



4. Batterie einsetzen

- Korrekte Positionierung beachten



5. Batterie sichern

- Obere Batteriesicherung einsetzen
- Korrekte Positionierung beachten



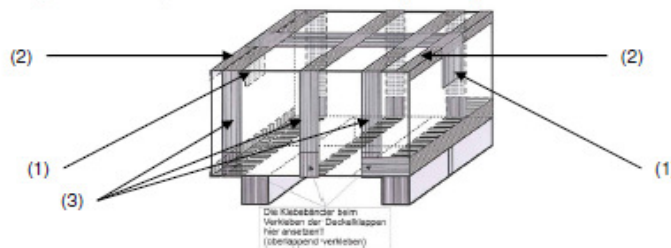
6. Innenverpackung schließen

- Mittels Klebeband oder Kabelbinder, etc.



7. Verpackung schließen

- Doppel-L-Verschluss anbringen (1)
- Äußere Deckelkanten gemäß Skizze verkleben (2)
- Zusätzliche Umreifung mit drei Streifen, parallel zu den Breitseitenkanten, überlappend bis in die bodenseitig angebrachten Klebestreifen (3)
- Klebebänder (75mm breites, faserverstärktes Klebeband) aufbringen und fest andrücken



4. Kennzeichnung



UN 3480 Ist auf der Verpackung anzubringen und darf nicht überklebt sein.

5. Zusätzliche Aufkleber



anzubringen an jeweils zwei gegenüberliegenden Seiten

6. Maximalgewicht des Versandstücks

- ▶ Max. 50 kg Bruttomasse je Verpackung, (siehe Zulassungskennzeichen)

Abbildung 48: Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von EOL / gebrauchten Li-Ionen Batterien

Die Verwendung der oben abgebildeten Verpackung für die Beförderung gebrauchter Batterien mit einer Bruttomasse des Versandstücks von mehr als 30 kg ist gemäß Verpackungsvorschrift P903a ADR jedoch nur zulässig, sofern die Serien-, Ersatzteil- bzw. CKD-Verpackungen einem Typ mit UN-Spezifikation für die Verpackungsgruppe II entsprechen. Die Problemlösung setzt die Änderung der Gefahrgutvorschriften voraus.

Die folgende Übersicht, Abb. 49 zeigt in der Gegenüberstellung die Unterschiede zwischen den Anforderungen der Verpackungsvorschriften P903 und P903a ADR und jeweils zwei mögliche Varianten der praktischen Umsetzung.

Grundsatz:

- ➔ Beförderung erfolgt unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903 bzw. P903a (für gebrauchte Batterien) des ADR
- ➔ Die sonstigen Vorschriften des ADR sind in vollem Umfang zu beachten

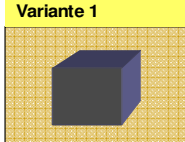


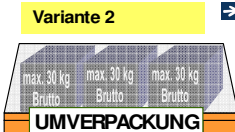
Beispiele P 903		Beispiele P903a	
<p>Variante 1</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Keine Innenverpackung gefordert ➔ Außenverpackung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Pappkiste (4G/ Y) ohne Auskleidung + Alu-Kiste (4B/ Y) ohne Auskleidung 	<p>Variante 1</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Keine Innenverpackung gefordert ➔ Außenverpackung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Pappkiste (4G/ Y) ohne Auskleidung + Alu-Kiste (4B/ Y) ohne Auskleidung
<p>Variante 2</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Schutzumschließung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Schutzfolie + Lattenverschluss WENN: <ul style="list-style-type: none"> + stoßfestes, widerstandsfähiges Gehäuse + Masse > 12 kg 	<p>Variante 2</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Schutzumschließung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Schutzfolie + Lattenverschluss WENN: <ul style="list-style-type: none"> + stoßfestes, widerstandsfähiges Gehäuse + Masse je Packstück max. 30 kg + Kennzeichnung!

Abbildung 49: Unterschied bei der Anwendung von Verpackungsvorschrift P903 und P903a

Die Beförderung gebrauchter und als transportsicher bewerteter Lithium-Batterien im internationalen Seeverkehr ist dagegen ausschließlich unter den Bedingungen der Verpackungsvorschrift P 903 IMDG-Code möglich. Da diese inhaltlich mit der P 903 ADR identisch ist, gleichzeitig jedoch eine spezielle Verpackungsvorschrift für gebrauchte Lithium-Batterien im IMDG-Code gegenwärtig nicht existiert, resultiert daraus die Möglichkeit der Beförderung von gebrauchten Lithium-Batterien in Verpackungen ohne UN-Spezifikation. Die Feststellung steht jedoch unter dem Vorbehalt der Zustimmung der befördernden Reederei bzw. des Verantwortlichen Schiffsführers. Im Rahmen von Gesprächen mit Reedereien und Seefrachtagenten war festzustellen, dass erste Reedereien die Beförderung gebrauchter Lithium-Batterien zum Zwecke der Entsorgung bzw. Verwertung aus Sicherheitsgründen ablehnen.

7.4.2.10.2 Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 3-7

Die Beförderung gebrauchter und als nicht transportsicher zu bewertende Lithium-Batterien ist gegenwärtig sehr differenziert zu betrachten. Grund der Differenzierung sind die unterschiedlichen Anforderungen für die Beförderung von Lithium-Zellen bzw. –batterien in Abhängigkeit von der Frage, ob die jeweilige Zelle bzw. Batterie einem Typ entspricht, der die in Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria geforderten Prüfungen vollständig und erfolgreich durchlaufen hat. Durch den Hersteller sollte dazu in geeigneter Weise der Nachweis geführt werden.

Im Ergebnis ist festzustellen:

- a) Lithium-Zellen bzw. –batterien ohne Nachweis der erfolgreichen Durchführung der genannten Testreihe sind als „Vorserien- bzw. Prototypenbatterien“ anzusehen. Die Beförderung dieser Zellen und Batterien hat sowohl im Straßen- als auch im Seeverkehr unter Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code zu erfolgen.
- b) Lithium-Zellen bzw. –batterien mit Nachweis der erfolgreichen Durchführung der genannten Testreihe gelten als „Serienbatterien“. Voraussetzung der Beförderung von Serienbatterien ist, dass diese zu jedem Zeitpunkt der Beförderung der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code zu entsprechen haben.

Gemäß der in Nr. 6.4 abgebildeten Prozessdarstellung resultieren für die Beförderung gebrauchter und als nicht transportsicher zu bewertende Batterien folgende grundsätzlichen Möglichkeiten der Beförderung

1. Gebrauchte „Prototypen-Batterien“ sind gemäß den Bedingungen der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code zu befördern. Sofern die Batterien sicherheitsrelevante Beschädigungen aufweisen, sind ggf. durch den Absender in eigener Verantwortung zusätzliche, über die Sondervorschrift 310 hinausgehende Sicherheitsmaßnahmen zu definieren und umzusetzen. Die Maßnahmen müssen geeignet sein, eine jederzeit sichere Beförderung unter Berücksichtigung der „normalen“ Beförderungsbedingungen zu garantieren. Eine Genehmigung durch eine Behörde ist dabei weder im Straßen- noch im internationalen Seeverkehr gefordert.

Abbildung 50 zeigt die grundlegenden Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code dar. Diese wären in Abhängigkeit von der Art der Schädigung der Batterie ggf. durch weitergehende Sicherheitsmaßnahmen zu ergänzen.

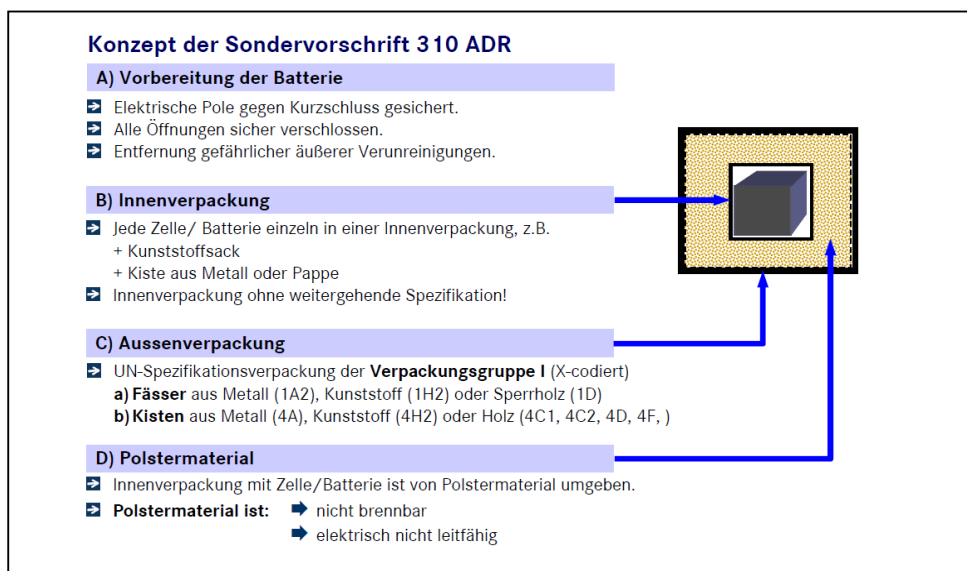


Abbildung 50: Grundlegende Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR / IMDG

Auf Grundlage der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code sind u.a. folgende grundsätzliche Lösungen möglich, die sowohl die Beförderung einzelner Zellen bzw. Batterien in jeweils einer Außenverpackung als auch die gleichzeitige Beförderung mehrerer Zellen und Batterien unterschiedlichen Typs in einer ausreichend großen Verpackung gestatten, Abb. 51. Dabei ist zu beachten, dass die allgemeinen Verpackungsvorschriften in vollem Umfang anzuwenden sind, der jeweilige Verpackungstyp für die spezifische Art der Verwendung zugelassen sein muss und die Außenverpackung die Prüfanforderungen für Verpackungen der Verpackungsgruppe I erfüllen muss.

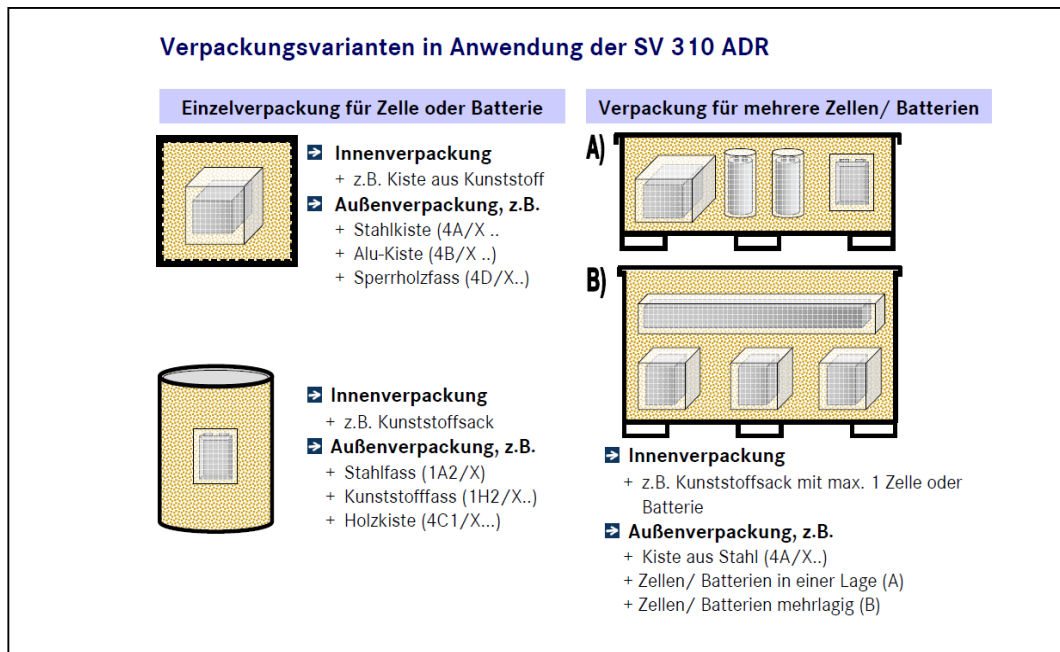


Abbildung 51: Verpackungsvarianten bei der Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR

2. Gebrauchte „Serien-Batterien“, die im Sinne der Gefahrgutvorschriften als nicht transportsicher anzusehen sind, sind gemäß den aktuell anwendbaren Vorschriften für eine Beförderung im Straßen- als auch im Seeverkehr nicht zugelassen. In Folge erheblicher Beschädigungen erfüllen diese nicht mehr die Bedingungen der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code, insbesondere entsprechen sie nicht mehr dem gemäß UN Manual and Tests and Criteria geprüften Typ.

Gemäß den Grundsätzen der internationalen Gefahrgutvorschriften ist die Beförderung derartiger Lithium- Zellen bzw. -batterien nur auf Grundlage einer Einzelgenehmigung der zuständigen Behörde des jeweiligen Staates zulässig. Aus dieser Feststellung resultieren insbesondere folgende Konsequenzen:

- Voraussetzung für die Erteilung einer Einzelfallgenehmigung ist ein qualifizierter Antrag, der insb. die Notwendigkeit der Beförderung unter Anwendung einer Genehmigung begründet, beschreibt von welchen Vorschriften des ADR/ IMDG-Code der Antragsteller befreit werden soll und welche alternativen Sicherheitsmaßnahmen vorschlägt, um einen sicheren Transport zu gewährleisten.
- Durch den Antragsteller ist ein Sachverständigengutachten beizubringen, welches die Eignung des im Antrag formulierten Vorschlages für eine sichere Beförderung bestätigt bzw. weitergehende Anforderungen formuliert.
- Die Genehmigung erfolgt insbesondere auf Grundlage von § 5 GGVSEB, woraus resultiert, dass die Genehmigung in der Regel nur für einen einmaligen Transport, innerhalb eines definierten Zeitraumes, auf einer definierten Fahrstrecke und unter Berücksichtigung restriktiver Rahmenbedingungen erfolgen darf.

- Eine grenzüberschreitende Beförderung ist auf Basis einer Genehmigung gem. § 5 GGVSEB grundsätzlich nicht zulässig bzw. bedarf der gleichzeitigen Zulassung durch die zuständigen Behörden der betroffenen Länder.
- Die Entwicklung und Verwendung standardisierter Verpackungen erscheint unter den Bedingungen einer Einzelgenehmigung als sehr problematisch.

Abbildung 52 zeigt wesentliche Anforderungen an eine Verpackung für Lithium-Zellen bzw.-batterien, die entsprechen ihrer Schädigung den EUCAR-Level 2 – 7 zugeordnet werden müssen. Im Grundsatz basiert die Darstellung auf der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code, ergänzt mit weitergehenden und zum Teil bereits in der Praxis erprobten Sicherheitsstandards.

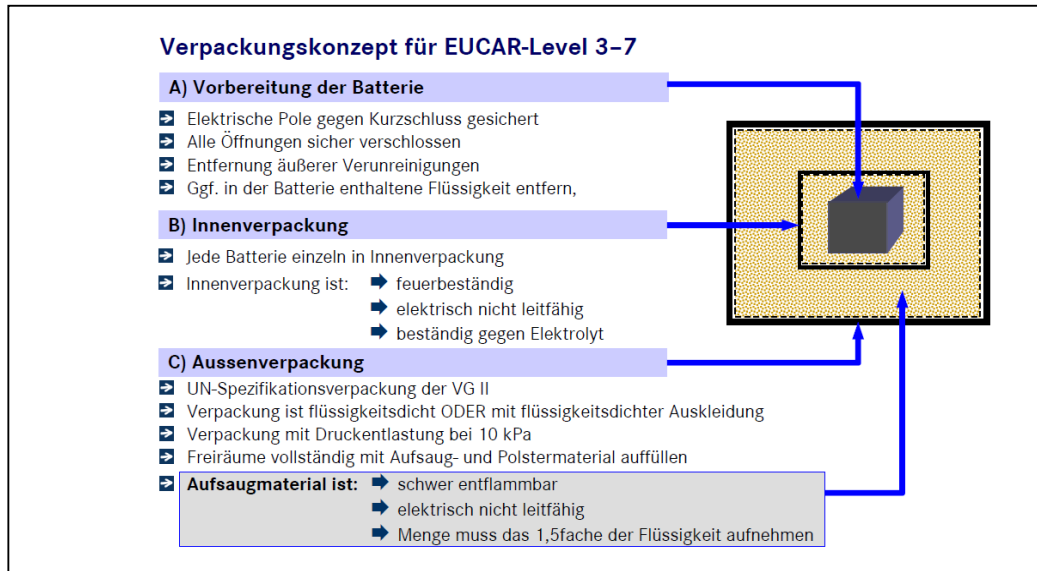


Abbildung 52: Verpackungskonzept für EUCAR-Level 3-7

Ausgehend vom abgebildeten Konzept sind folgende Verpackungsvarianten vorstellbar, Abb. 53. Dabei ist in jedem Fall zu beachten, dass die im Einzelfall anwendbare Variante maßgeblich vom Zustand der zu befördernden Zellen und Batterien determiniert wird.

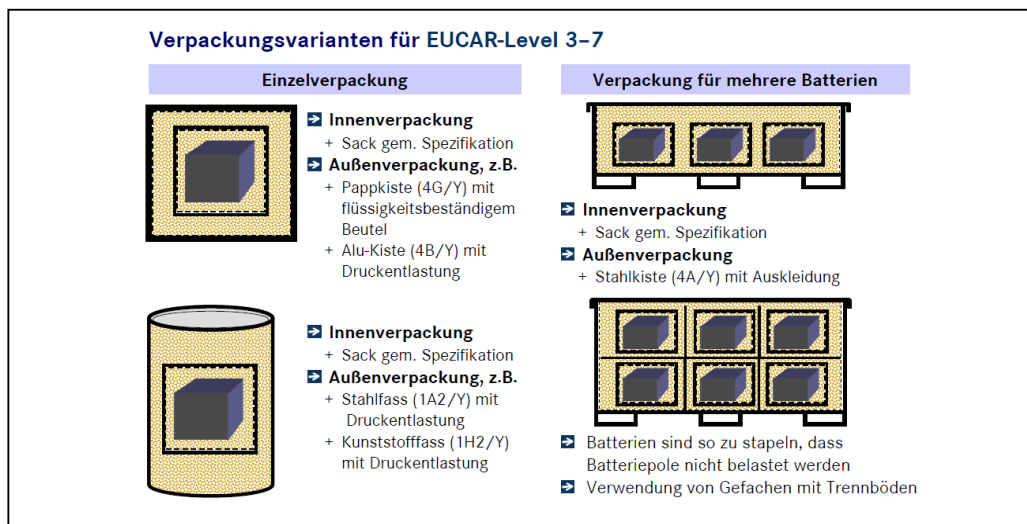


Abbildung 53: Verpackungsvarianten für EUCAR-Level 3-7

7.4.2.11. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen und –batterien ist unabhängig vom Zweck des jeweiligen Beförderungsvorganges an die konsequente Einhaltung der jeweiligen Gefahrgutvorschriften gebunden. Während die Beförderung unbeschädigter Lithium-Batterien im Grundsatz auch für große Batterien, wie sie insbesondere in der Automobilindustrie zur Anwendung kommen, noch ohne wesentliche Beeinträchtigungen möglich ist, ist die Beförderung beschädigter Zellen und Batterie mit erheblichen Problemen behaftet. Daraus sind insbesondere folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

- Schaffung einer spezifischen Verpackungsvorschrift für die Beförderung von beschädigten Lithium-Batterien im Straßenverkehr.
- Die aktuelle Verpackungsvorschrift P903a ADR für Batterien > 500 g sollte hinsichtlich der Verwendung von Verpackungen ohne UN-Spezifikation der Verpackungsvorschrift P903 ADR angeglichen werden.
- Im IMDG-Code sind spezifische Regelungen für die Beförderung gebrauchter Lithium-Batterien einzufügen. Diese sollten dabei generell den vergleichbaren Regelungen analog zum Straßenverkehr entsprechen.
- Es ist zu prüfen, ob für die Beförderung großer Lithium-Batterien ggf. auch die Verwendung sogenannter Großverpackungen (Large Packages) bzw. von Intermediate Bulk Container (IBC) zugelassen werden kann.
- Es sind weitere Untersuchungen zu führen, um für beschädigte Batterien einheitliche „Schadensklassen“ zu definieren, auf deren Basis standardisierbare Verpackungskonzepte bis hin zu speziellen Entsorgungsverpackungen zu entwickeln sind.
- Beschreibung standardisierter Informationen des Batterieherstellers bzw. –inverkehrbringers gegenüber den Entsorgungs- und Verwertungsunternehmen, u.a. zur Dokumentation des Nachweises über die Durchführung der in Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria beschriebenen Prüfungen.
- Entwicklung einheitlicher Kriterien sowie standardisierbarer Prüfmethode für die Bewertung defekter Lithium-Zellen bzw. –Batterien hinsichtlich ihrer Sicherheit im Zusammenhang mit der Vorbereitung und Durchführung der Beförderung.

7.4.3 Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien (AP 4.3)

Als Basis wurde von Daimler der Lebensweg einer HV Batterie analysiert, um daraus die möglichen Anfallorte, Transporte und Lagerorte abzuleiten und sinnvolle Konzepte zu erarbeiten, Abb. 54.

Life Cycle einer HV-Batterie

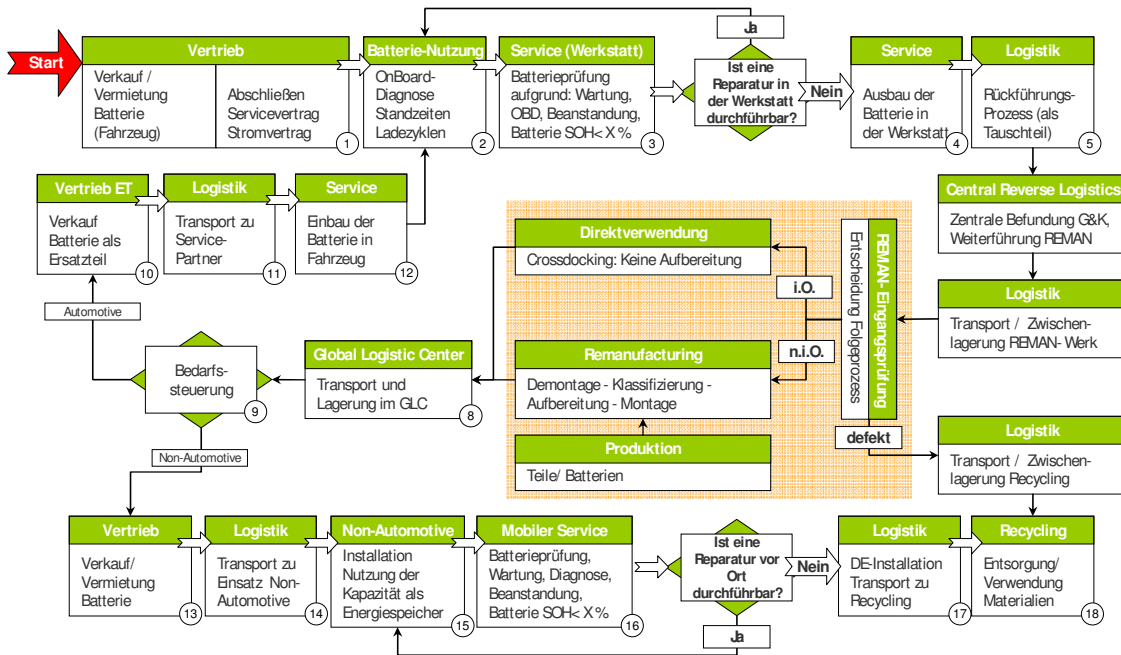


Abbildung 54: Life Cycle einer HV-Batterie

Wichtig war hierbei auch die Analyse der durch die neue Technologie hervorgerufenen Auswirkungen auf

- Organisationsform – z.B. Neuorganisation und klare Zuweisung von Aufgaben, Kompetenzen und Verantwortlichkeiten in der Werkstatt und der Logistikorganisation
- benötigte zusätzliche Schulungen bzw. Ausbildungsstände von Mitarbeitern an den verschiedenen Orten im Prozess
- ggf. nötige Ausrüstungen und
- Dokumente

zu ermitteln.

Folgende Dokumente müssen für den Umgang mit HV Batterien erstellt werden:

- Dokumente und Arbeitsbeschreibungen für den Monteur in der Werkstatt
 - Altteil verpacken, Deklarieren nach Vorgaben gemäß den Anforderungen aus der Gefahrgutvorschrift
 - Altteil zwischenlagern unter Beachtung des Arbeits- und Brandschutzes
 - Übergabe an Transporteur unter Beachtung der Anforderungen aus dem Gefahrguttransport
 - Feststellen der Transportsicherheit
- Dokumentation und Beschreibung der Verpackungsvorschrift

Untersuchungen zur Lagerung (Modullagerung) von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen wurden durchgeführt und allgemeine Anforderungen an die Lagerung von HV Batterien entwickelt.

Gebrauchte HV Batterien mit Lithium Ionen Technologie beinhalten immer noch eine hohe elektrische und chemische Energie in Form von Elektrolyten. Da während der Lagerung der Batteriezustand durch das interne Batteriemanagement nicht mehr überwacht wird, müssen entsprechende vorbeugende Maßnahmen ergriffen werden.

So müssen z.B. sämtliche Mitarbeiter, die mit HV Batterien umgehen, sind über die möglichen Gefahren und die festgeschriebene Vorgehensweise zu unterweisen.

Dies betrifft alle Mitarbeiter im Tätigkeitsumfeld von:

- Innerbetrieblichen Transporten (Be- und Entladen oder Transport zum Fahrzeug)
- Öffnen und Entnahme aus der Transportverpackung,
- Ein- bzw. Ausbau der HV Batterie in Fahrzeugen,
- Verpacken und Lagern von HV Batterien

Bei der Lagerung von HV Batterien werden grundsätzlich zwei Szenarien unterschieden:

- Lagerung von transportsicheren HV Batterien
- Lagerung von nicht transportfähigen HV Batterien

Dazu kommt bei transportfähigen HV Batterien die Unterscheidung nach dem Lagerort:

- Lagerung mit Sprinklerschutz und
- Lagerung ohne Sprinklerschutz

Allgemeine Anforderung an die Lagerung von HV Batterien

(s. auch Anforderungen an die Pilotanlage Seite 42 und Tabelle 7)

- Hochvoltbatterien müssen grundsätzlich immer analog der bauartbedingten Einbaulage im Fahrzeug gelagert werden.
- Zusätzlich müssen alle elektrischen Anschlüsse immer mit geeigneten Schutzkappen abgedeckt sein.
- Hochvoltbatterien dürfen keinen mechanischen Druck ausgesetzt werden, es besteht die Gefahr von Kurzschlüssen, Undichtigkeiten, Überhitzung, Explosionen oder Selbstentzündung.
- Die Lagerung der HV Batterie muss trocken und verschlossen in der Originalverpackung oder in den dafür vorgesehenen Ladungsträgern erfolgen.
- Die Lagerflächen und Lagerräume müssen mit den entsprechenden Gefahren- und Warnhinweisen gekennzeichnet sein.
- Es sind Landesspezifische Gesetze und Richtlinien zu beachten.
- Die Lagertemperatur darf einen Temperaturbereich von – 30 Grad Celsius und + 40 Grad Celsius nicht dauerhaft überschreiten.
- Es ist für einen ausreichenden Luftaustausch und/oder Absaugung in den Lagerräumen sorgen.
- HV Batterien sollten nach Möglichkeit ebenerdig auf entsprechenden Paletten gelagert werden.

Lagerung von transportsicheren HV Batterien mit Sprinklerschutz

Wenn HV Batterien in Lagerbereichen mit Sprinklerschutz gelagert werden, ist folgendes zu gewährleisten:

- Abstand von 2,50 m zu brennbaren Materialien oder
- Einbau einer nichtbrennbaren Trennwand (mind. 1m höher als umliegende Lagerhöhen)
 - Teillagerflächen max. 75 m²
 - Lagerhöhe max. 1,60 m
 - Lagerung in geschützten Regalen (z.B. HHS 4 gem. VdS CEA 4001)

Lagerung von transportsicheren HV Batterien ohne Sprinklerschutz

Wenn kein Sprinklerschutz vorhanden ist, sollte aus Sicht des Brandschutzes die Lagerung von HV Batterien nach Möglichkeit immer in speziell abgetrennten Bereichen mit feuerbeständigen

Räumen der Kategorie F90 stattfinden. Alternativ dazu können vorhandene Gefahrgutsschränke der Kategorie F90 verwendet werden, sofern sichergestellt ist, dass keine weiteren Materialien darin gelagert werden. Stehen die oben genannten Möglichkeiten nicht zur Verfügung, ist eine Lagerung im Freien mit einem Abstand von mindestens 5m zu anderen Gebäuden oder brennbaren Materialien vorzunehmen.

Bei einer Lagerung im Freien ist zusätzlich folgendes zu gewährleisten:

- Vorhandensein eines Witterungsschutzes
- Flüssigkeitsbeständiger Untergrund oder Auffangwanne
- Eigentum bzw. Diebstahlschutz

Lagerung von nicht transportfähigen HV Batterien

Eine im Fahrzeug als nicht transportfähig diagnostizierte HV Batterie ist erst nach Rücksprache mit dem Gefahrgutbeauftragten und der Bereitstellung des Sonderbehälters auszubauen. Das Fahrzeug ist bis zum Ausbau der HV nach Möglichkeit im Freien abzustellen. Es ist zu beachten, dass ein flüssigkeitsundurchlässiger Boden bzw. Untergrund oder eine Auffangwanne sicherstellt das ggf. auslaufender Elektrolyt nicht in den Boden gelangt.

Landesspezifische Gesetze und Richtlinien bzgl. der Dichtheit von Dichtflächen und Löschwasser-rückhaltung sind zu beachten. Für den Fall das eine akute Brandgefahr Gefahr oder ungewöhnliche Wärmeentwicklung festgestellt wird, ist umgehend die Feuerwehr zu verständigen. Bis zum Eintreffen sind sämtliche ortsüblichen Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Die Lagerung einer nicht transportfähigen HV Batterie erfolgt in einem auslaufsicheren Metallbehälter der zur Hälfte mit Vermiculit (nicht brennbar, saugt auslaufenden Elektrolyt auf) gefüllt wird. Ein Standardbehälter konnte aufgrund der bauartbedingten Vielfalt der HV Batterien nicht entwickelt werden. Daher müssen verschiedene Behälter für die unterschiedlichen Bauarten vorgehalten werden.

Für die Lagerung ist ein gekennzeichnete Platz im Freien mit einem Abstand von > 5m zu anderen Gebäuden oder brennbaren Materialien zu schaffen.

Zusätzlich ist folgendes zu gewährleisten:

- Vorhandensein eines Witterungsschutzes
- Flüssigkeitsbeständiger Untergrund oder Auffangwanne
- Eigentum bzw. Diebstahlschutz

Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling

Wie bereits erwähnt zeigte sich im Laufe des Projekts, dass das Thema Remanufacturing bei DAI eine größere Bedeutung hat, als zunächst vermutet. Im Rahmen der Remanufacturing-Aktivitäten wurde eine Werkstatt eingerichtet, in der Batterien zerlegt und wiederaufbereitet werden sollten.

Das ursprünglich angedachte Konzept zur Integration der HV Batterie in die bestehende Werkstattentsorgung der Außenorganisation wurde aufgrund der komplexen Anforderungen, eine Batterie als "reparaturfähig" bzw. "remanufacturingfähig" durch den Monteur in der Werkstatt befunden zu lassen, aufgegeben. Da defekte aber unbeschädigte Batterien mit dem "back-in-box" System als Gefahrguttransport über die reverse Teilelogistik befördert werden können, ist es auf dem heutigen Stand der Forschung sinnvoller, die Batterien zentral zu sammeln.

Auch sind die Anforderungen an Transport und Logistik für zu entsorgenden Batterien mit einem höheren Aufwand verbunden, so dass teilweise spezielle Entsorgungspartner zusätzlich hätten eingerichtet werden müssen.

Für die Mitarbeiter in der Außenorganisation wurde ein dreistufiges Schulungskonzept erarbeitet, Abb.55:

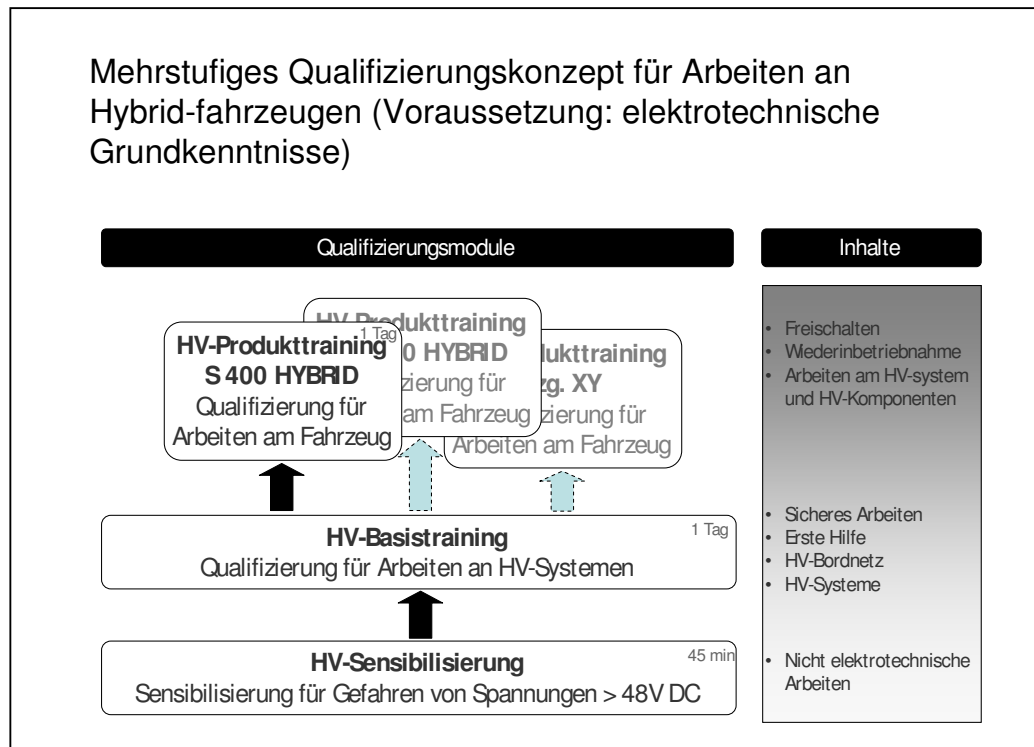


Abbildung 55: Mehrstufiges Qualifizierungskonzept für Arbeiten an Hybridfahrzeugen

Die zentrale Sammlung der HV Batterien zur Befundung und die in der neu eingerichteten Werkstatt vorhandenen Möglichkeiten der technischen Beurteilung erlauben damit eine höhere Ausbeute an Batterien, die ggf. noch repariert oder wieder aufbereitet werden können. Der Anteil der zur Entsorgung zu gebenden Batterien sinkt, der Aufwand für Schulungen und zusätzliche Ausbildung zum Umgang mit HV Batterien kann auf wenige Spezialisten konzentriert werden.

Auf Basis der im AP 4.1 erarbeiteten Gefährdungsbeurteilung wurden für diese Werkstatt Konzepte zur Lagerung von Batterien bzw. Zellen sowie zum innerbetrieblichen Transport erarbeitet. Die Infrastruktur der Werkstatt mit Brandmeldetechnik und einem F90 Lagercontainer wurde spezifiziert und umgesetzt.

Der innerbetriebliche Transport wurde beschrieben und in Form einer Verfahrensanweisung dokumentiert, so dass eine erste „Modellwerkstatt“ nun Bestand hat.

Deutlicher Entwicklungsbedarf besteht in der Übertragung dieser Erkenntnisse auf außerbetriebliche Anforderungen, d.h. auf die der Werkstatt vor und nach gelagerten Prozesse. Grundsätzliche Überlegungen zu diesen Prozessen wurden bereits angestellt. Jedoch auch nach Abschluss des Projekts LIBRI wird sich DAI und auch Umicore weiter intensiv mit dieser Thematik auseinandersetzen.

Dabei werden insbesondere die folgenden Themen im Fokus stehen:

- Entwicklung von Behältern zur Zwischenlagerung bzw. Sammlung
- Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle.

- Einsammeltransporte von den Werkstätten – Sammellagern - Recyclern
 - Umschlag und Handling in Sammellagern (Transportoptimierung)
 - Rückführung Leergut (Transportbehälter)
- Entwicklung von Anforderungsprofilen für Transporte
 - Anforderungen an Transportfahrzeuge (Auswahl, Genehmigungen, Kennzeichnung, usw.)
 - Transportsicherung
 - Ladehilfs- und Hebewerkzeuge
 - Untersuchungen zur Einbindung in die bestehenden Entsorgungssysteme der Händlernetze
 - Schulungsbedarfe der Mitarbeiter
 - Lageranforderungen und –möglichkeiten am Anfallort (Werkstatt / Niederlassung / Recycling)

Aus der Sicht des Recyclers ist zusammenfassend zu ergänzen, dass eine enge Abstimmung und ein Datenaustausch zwischen Industrie (z. B. Batteriehersteller, Automobilindustrie) im Vorfeld von Transport und Übernahme von Li-Ionen EOL-Batterien das Recycling zwingend erforderlich sind. Zumal der Recycler die Historie der zum Recycling anstehenden Li-Ionen Batteriesysteme nicht kennt. Die Verantwortung für die Feststellung der Transportsicherheit liegt allein bei dem Auftraggeber. Gemäß Batteriegesetz ist der „Inverkehrbringer“ eines Batteriesystems auch für den Nachweis eines Recyclingkonzeptes verantwortlich.

Erschwerend ist die Vielzahl von Batteriesystemen (Abmessung, Konstruktion, etc...), die die Komplexität bei der Entwicklung von verpackungstechnischen - und logistischen Lösungen zusätzlich erhöht. Daher ist grundsätzlich eine Standardisierung von Batteriesystemen zu empfehlen - aber in der Praxis derzeit noch kaum umsetzbar.

Umicore hat hierzu eine Reihe von Hilfestellungen für seine Kunden / Auftraggeber entwickelt, über Checklisten zur Bewertung der Transportsicherheit bis Ratgeber / Anweisungen hinsichtlich der geltenden Transportrichtlinien, s. Anhang (Kapitel 12.1) und soll in Ergänzung der zuvor dargestellten Erläuterungen zu den geltenden Richtlinien verstanden werden.

Die genannten Richtlinien beziehen sich auf Li-haltige Batterien, also auch auf sogenannte Li-Primärbatterien, die metallisches Li enthalten. Diese Li-Primärbatterien sind nicht wiederaufladbar und dürfen nicht mit Li-Ionen Batterien verwechselt werden. Das LiBRI-Projekt hat sich ausnahmslos mit dem Recycling von Li-Ionen Batterien beschäftigt.

Der Batterie Recycling Prozess von Umicore ist speziell für das Recycling von wiederaufladbaren Batterien (Sekundärbatterien), ausgelegt.

Umicore wird zunächst den angestrebten Weg: Entwicklung von Verpackungskonzepten auf drei Batteriematerialebenen“ weiterverfolgen:

- Zellebene
- Komponenten- / Modul- bzw. Stack-Ebene
- Batteriepack bzw. Batteriesystemebene

Das Verpackungskonzept baut grundsätzlich auf einem modularen System auf und ist so ausgelegt, dass damit alle von uns (als Recycler) identifizierten Anforderungen, s. a. vorhergehende Kapitel abgedeckt werden können, d. h. der Lösungsansatz hierbei bezieht sich hauptsächlich auf den Umicore internen (Weiter)Transport von Batteriematerialien. Dieses Konzept umfasst folgende Aspekte (grobe Übersicht):

- Flexibilität hinsichtlich Größe und Einteilung (Lösung für Battery Packs / Moduls / Single Cells), wobei sich Umicore zunächst auf die Einzelzellen konzentriert
- Flexibilität hinsichtlich des Behältermaterials (von Pappkarton, über Holz bis Metall)

- Grundsätzlich soll die Verpackung wieder einsetzbar sein
- Die Verpackung soll den bekannten Sonderregelungen (z. B. den multilateralen Vereinbarungen) folgen
- Das Konzept soll behördlichen Auflagen (z. B. bei Sondergenehmigungen genügen können (z. B. bei sondergenehmigten Transporten von beschädigten Batterien) -> Vermiculite -> Temperaturüberwachung etc...
- Sicheres Handling (Befüllen, Leeren über Gabelstapler etc.)
- Zulassung als Gefahrguttransportbehälter

Durch die Einführung der Vorbehandlungsanlage bzw. deren Inbetriebnahme leistet Umicore einen wichtigen Beitrag hinsichtlich eines sicheren (Weiter)Transportes von EOL-Li-Ionen Batterien bzw. Batteriezellen zur Recyclinganlage, da durch die Zerlegung bis auf Zellebene ein deutliches Maß an potentiell kritischen Faktoren (z.B. Hochspannung, Kurzschlussgefahr des Systems, hoher Energieinhalt) ausgeschlossen werden kann. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil des Umicore Prozesses besteht darin, dass die Zellen nicht geöffnet werden müssen. Aufgrund der Tatsache, dass die in (H)EV-Systemen eingesetzten Batteriezellen Standardprodukte sind, mit entsprechender UN Zulassung, ist ein (Weiter)Transport dieser Zellen an sich unproblematisch.

Hiervon abweichende Situationen wie z. B.:

- Batteriezellen, oder Batteriekomponenten ohne UN Zulassung gem. Prüfvorschrift 38.3 UN-Handbuches
- Batteriesysteme, die sich aufgrund deren Designs nicht auf Zellebene zerlegen lassen
- Beschädigte Batteriesysteme bzw. -zellen, oder -komponenten

...sind im Einzelfall, anhand der in diesem Kapitel dargestellten Anforderungen, auf Transportsicherheit in enger Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber zu prüfen. Dies kann letztlich zu einer Beantragung einer sehr umfangreichen, kostspieligen Sondergenehmigung führen; vergleiche insbesondere Kapitel 7.4.2)

7.5 LCA für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen (AP 5)

Das vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geförderte Projekt LiBRi ist eines von zwei parallelen BMU-Projekten, welche die Entwicklung von Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Traktionsbatterien zum Gegenstand haben. Das Öko-Institut war für die Konzeption und Realisierung der LCA-Arbeiten verantwortlich. Zusätzlich koordinierte das Öko-Institut die Arbeiten der Umbrellagruppe LCA, die sich aus ausgewählten Vertretern der beiden BMU-Projekte LiBRi und LithoRec zusammensetzte. Aufgabe dieser Umbrellagruppe war die Abstimmung methodischer Fragen (funktionelle Einheit, Systemgrenzen, Wirkungskategorien usw.) sowie die gemeinsame Diskussion der Ökobilanzergebnisse innerhalb eines Rahmens, der gleichzeitig den verschiedenen Geheimhaltungsvereinbarungen bzgl. LiBRi und LithoRec und dem Interessenschutz einzelner Partner ohne Abstriche Rechnung trägt.

Die Ökobilanz bzgl. des LiBRi-Recyclingverfahrens wurde gemäß ISO 14040/14044 durchgeführt. Die Aufgabe des unabhängigen externen Critical Reviewers wurde von Prof. Dr. Matthias Finkbeiner von der TU Berlin, Department of Environmental Technology – Chair of Sustainable Engineering, ausgeführt. Da sich alle Beteiligten auf einen begleitenden Critical-Review-Prozess verständigt hatten, nahm Herr Prof. Finkbeiner von Beginn an an den Treffen der Umbrellagruppe LCA teil.

Die Ökobilanz dient zur Unterstützung der Bewertung des sich in Entwicklung befindlichen Recyclingverfahrens im Rahmen des LiBRI-Projektes. Den beteiligten Verbundpartnern sollen damit zeitnah detaillierte Informationen bzgl. der ökologischen Vorteile und ggf. Schwachstellen zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin dienen die Arbeiten zur Ökobilanz dazu, frühzeitig Optimierungspotenziale für die Verbesserung der Umweltperformance des Recyclingprozesses aufzuzeigen. Hierzu wurden nicht zuletzt auch Sensitivitätsanalysen bzgl. der Ökobilanz durchgeführt und bewertet.

Die Funktion des in LiBRI entwickelten Recyclingverfahrens ist durch das Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien aus dem Automobilbereich definiert, wobei die Rückgewinnung von Metallverbindungen (Kobalt-, Nickel- und Lithiumverbindungen) in batteriefähiger Qualität für die Elektrodenherstellung im Vordergrund steht. Nichtdestoweniger war aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Lithium-Ionen-Traktionsbatterien auch die werkstoffliche Rückgewinnung von weiteren Materialien (aus dem Gehäuse, der Elektronik etc.) sowie ggf. die energetische Verwertung spezifischer Bestandteile der Batteriesysteme für die Ökobilanz ebenfalls zu betrachten und zu bilanzieren.

Nach umfangreichem gemeinsamen Datenstudium durch die Mitglieder der Umbrellagruppe LCA und vor dem Hintergrund des Expertenwissens aus den LiBRI- und LithoRec-Projektbünden (Vertreter der Automobilindustrie, Materialforschung und -bereitstellung, Batterietechnik, Recyclingwirtschaft) bzgl. der Relevanz des Systems für den zukünftigen europäischen Markt wurde sich zunächst auf die folgenden drei Kathodentypen von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien verständigt:

- NMC (Nickel/Mangan/Kobalt),
- NCA (Nickel/Kobalt/Aluminium),
- LFP (Lithiumeisenphosphat).

Weiterhin wurden nach Varianzuntersuchungen jeweils das generische Gewicht und die generische Zusammensetzung für jeden der drei oben aufgeführten Kathodentypen festgelegt – dabei entspricht der generische Typ am ehesten jeweils den Batterien für Plug-in-Hybridfahrzeuge, die in Kapazität und Größe einem generischen Marktmix am nächsten kommen.

Da das LiBRI-Recyclingverfahren nicht auf ein separates Recycling einzelner Batterietypen ausgelegt ist und daher – in gewissen Grenzen – stets Mischungen von diversen Zelltypen im zentralen pyrometallurgischen Schritt einsetzt, wurde sich für die Bilanzierung auf ein Szenario verständigt, welches das Recycling einer Mischung von 35 % NMC-, 35 % NCA- und 30 % LFP-Zellen der definierten generischen Batterietypen beschreibt.

Die funktionelle Einheit und der Referenzfluss für die Ökobilanz des LiBRI-Verfahrens sind das Recycling von 1000 kg Batterien entsprechend der Szenariomischung (NMC = 35 %, NCA = 35 %, LFP = 30 % bezogen auf das Zellgewicht der einzelnen Typen).

Die Systemgrenzen für die Bilanzierung des LiBRI-Recyclingverfahrens umfassen die folgenden Module:

- Entladung und Zerlegung der Batteriesysteme bis auf Zellebene,
- pyrometallurgische Behandlung zur Gewinnung einer Kobalt/Nickel/Kupfer-reichen Legierung,
- hydrometallurgische Behandlung und chemische Auftrennung der Legierung zur Gewinnung von Kobalt- und Nickelsulfat (jeweils in batteriefähiger Qualität) sowie „Kupferzement“ als Nebenprodukt,
- hydrometallurgische Behandlung der aus dem pyrometallurgischen Prozess erhaltenen Schlacke zur Gewinnung von Lithiumcarbonat (batteriefähige Qualität).

Die Gesamtauswertung der Ökobilanzergebnisse für das Mischungsszenario NMC:NCA:LFP = 35 %:35 %:30 % ergibt für die Wirkungskategorien Versauerungspotenzial (AP), Verbrauch an abiotischen Ressourcen (ADP elem., ohne Energieträger), Eutrophierung und Bildung von Photooxidantien z. T. deutliche Nettogutschriften. Nicht zuletzt die Ergebnisse bzgl. des Versauerungspotenzials und des Verbrauchs an abiotischen Ressourcen waren für ein

Recyclingverfahren, welches primär auf die Gewinnung von Sekundärmetallen bzw. deren Verbindungen zielt, zu erwarten (Gutschriften bzgl. abiotischer Primärressourcen sowie Säurebildneremissionen aus der Erzaufbereitung).

Bezüglich der Wirkungskategorien Treibhausgasemissionen (GWP) und KEA n. e. ergaben sich insgesamt Nettolasten für den Recyclingprozess nach dem jetzigen Entwicklungsstand. Wesentliche Beiträge zu den Lasten ergaben sich vor allem aus den Modulen Pyrometallurgie, sowie Lithiumcarbonatgewinnung aus der Schlackenaufbereitung. Ein Verzicht auf die Schlackeaufbereitung zur Lithiumcarbonatgewinnung bei gleichzeitiger Verwendung der Schlacke als Zementzuschlag ergäbe auch für GWP und KEA n. e. im Falle des LiBRI-Recyclingprozesses (unveränderte Beibehaltung der Module Zerlegung, Pyrometallurgie und Kobalt-/Nickel-Raffination) aller Voraussicht nach eine Nettogutschrift.

Positive Beiträge, d. h. deutliche Nettogutschriften, ergaben sich für alle Wirkungskategorien aus dem 1. Schritt „Entladung und Zerlegung“. Verantwortlich hierfür sind vor allem hohe Gutschriften für die Rückgewinnung von Wertstoffen wie z. B. Edelstahl aus dem Gehäuse, Kupfer aus diversen Komponenten und Edelmetalle aus dem Batteriemanagementsystem. Dies legt eindeutig die Bewertung zu, dass eine sorgfältige Entladung und Zerlegung der Batterien (vollständige Erfassung der entnommenen Komponenten für das Einbringen in Recyclingprozesse) essentiell für ein positives Gesamtergebnis des gesamten Recyclingprozesses ist. Die Zellmaterialien sind zwar nicht zuletzt aufgrund ihrer wertvollen Metallverbindungen (Nickel-, Kobalt-, Lithiumverbindungen etc.) wichtig und interessant für die Recyclingwirtschaft und unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung. Die sonstigen Komponenten, welche im 1. Schritt entnommen und in die Recyclingwirtschaft überführt werden, machen jedoch ungefähr die Hälfte des gesamten Batteriegewichts aus. Positiv ist hervorzuheben, dass die entsprechenden Recyclingverfahren (Edelstahlrecycling, Kupferrecycling, Aluminiumrecycling, Leiterplattenrecycling usw.) auf bereits bewährten und etablierten Infrastrukturen fußen und daher hier kein Entwicklungsaufwand notwendig ist.

Die Normierungsergebnisse für die betrachteten Wirkungskategorien zeigen, dass ADP elem. und AP in ihrer spezifischen Relevanz ungefähr gleich, GWP und POCP etwas und EP deutlich geringer sind. Für die betrachtete Ökobilanz des LiBRI-Recyclingverfahrens wurden die Ergebnisse zu den Wirkungskategorien Treibhausgaspotenzial (GWP), Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP elem.) sowie Säurebildner (AP) besonders intensiv ausgewertet, da sie bzgl. des betrachteten Recyclingsystems von besonderem Interesse sind.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsrechnungen bzgl. alternativer (und leichter) Gehäusematerialien (Aluminium bzw. kohlefaserverstärkte Kunststoffe) unterstützen den Befund der Relevanz des 1. Schrittes Entladung und Zerlegung. Die Gutschriften für die Entnahme und das Recycling des Gehäusematerials fallen bei Aluminium moderat und bei den kohlefaserverstärkten Kunststoffen deutlich geringer aus. Hier muss an dieser Stelle unbedingt auf die Systemgrenzen der vorliegenden Ökobilanz hingewiesen werden. Es werden weder die Herstellung der Batterie (und damit die Herstellung der entsprechenden Batteriekomponenten mit ihren Vorketten) noch die Nutzungsphase der Batterie im entsprechenden Fahrzeug bilanziert. Gerade die Leichtbaumaterialien Aluminium und kohlefaserverstärkte Kunststoffe (hier für das gewichtsrelevante Batteriegehäuse) wären für eine Bilanzierung der Nutzungsphase im Vergleich zu einer Batterie mit herkömmlichem (aber schwererem) Edelstahlgehäuse von Interesse. Aussagen hierzu können jedoch im Rahmen dieser Ökobilanz aufgrund der gesetzten Systemgrenzen nicht getroffen werden.

Wegen der hohen Bedeutung der Kobalt- und Nickelgutschrift für zurückgewonnene batteriefähige Kobalt- und Nickelverbindungen für die Ökobilanz im Falle des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien wurde eine Sensitivitätsrechnung bzgl. der externen Datensätze für Primärkobalt und -nickel durchgeführt. Dafür wurde der öffentlich zugängliche ecoinvent-Datensatz (in ecoinvent ist Primärkobalt als Hilfsprozess klassifiziert mit entsprechend eingeschränkter Qualität und Dokumentationstiefe) durch einen speziellen Datensatz für Primärkobalt und -nickel ersetzt, der von PE International erstellt wurde. Für die Wirkungskategorie GWP ergibt sich mit diesem Datensatz eine moderate Gesamtgutschrift (inkl. Lithiumcarbonatgewinnung aus der Schlackeaufbereitung) für den LiBRI-Recyclingprozess anstatt einer Gesamtlast. Dies ist in erster Linie auf erheblich höhere Gutschriften für Primärkobalt und untergeordnet auf höhere Gutschriften für Primärnickel

zurückzuführen. Das Ergebnis dieser Sensitivitätsanalyse unterstreicht die hohe Relevanz externer Datensätze für das Gesamtergebnis. Für die wichtigen Batteriemetalle Nickel und vor allem Kobalt sind daher in naher Zukunft aktualisierte Datensätze für die Förderung und Produktion der Primärmetalle – vor dem Hintergrund starker Dynamiken in den globalen Produktionsstrukturen bei diesen Metallen (neue Minen, Refininganlagen, neue Aufbereitungstechnologien etc.) – von sehr hoher Bedeutung für die Ergebnisse von Ökobilanzen.

Die Ökobilanzergebnisse zum LiBRI-Recyclingverfahren müssen unter dem Vorbehalt bewertet werden, dass einerseits eine Reihe von Sachbilanzdaten auf Einzel- und Laborversuchen bzw. Prozesssimulationen beruhen. Andererseits sind bei einer großtechnischen Umsetzung durchaus noch nennenswerte Optimierungspotenziale möglich oder gar wahrscheinlich. Dies betrifft vor allem mögliche Nettoenergieeinsparungen im pyrometallurgischen Prozess und bei der hydrometallurgischen Behandlung der Schlacke.

Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass der pyrometallurgische Prozess für die Aufnahme der Batteriezellen von Umicore in der Praxis mit einem gemischten Input aus Lithium-Ionen-Batterien und Nickelmetallhydrid-Batterien (diese können sowohl aus der Konsumerelektronik als auch aus dem Automobilssektor kommen) gefahren wird. Dies hat prozesstechnische Vorteile und sorgt auch heute bereits für eine bessere Kapazitätsauslastung der entsprechenden Anlage (Nickelmetallhydrid-Batterien sind z. B. in Hybridfahrzeugen schon länger und in größerer Stückzahl auf dem Markt). Da das Recycling von Nickelmetallhydrid-Batterien nicht Gegenstand des LiBRI-Projektes ist, wurden die Sachbilanzen etc. daher hier auf einen reinen Input von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien (konkret nach der Szenarienmischung) bezogen. Schließlich ist hervorzuheben, dass die Ergebnisse dieser Ökobilanz für das Batterierecycling nach dem LiBRI-Verfahren keinesfalls mit den Ökobilanzergebnissen anderer Batterierecyclingverfahren verglichen werden können. Es wurde in diesem Sinne keine vergleichende Ökobilanz durchgeführt.

Der Wasserverbrauch durch das Recyclingsystem wurde nicht in die Sachbilanz einbezogen. Eine überschlägige Analyse ergab, dass die wesentlichen Wasserverbräuche in externen Vorketten (z. B. Strombereitstellung, Metallherstellung) auftreten und nicht in den eigentlichen Kernprozessen des Recyclingprozesses. Daher wurde auf eine vertiefende Analyse verzichtet. Ebenfalls wurde auf die Bilanzierung des ODP (ozonedepletion potential) verzichtet.

Die LCA-Arbeiten im Rahmen von LiBRI unterstreichen die Sinnhaftigkeit der LCA-Methodik bzgl. Recyclingverfahren im Forschungs- und Entwicklungsstadium: Sie hat einen Beitrag zur Transparenz und zum Verständnis der Prozesse und der mit ihnen möglicherweise verbundenen Umweltwirkungen geleistet. Die Sichtbarmachung allgemeiner Datenfragen (z. B. Kobalt) bei der Bilanzierung der Umweltwirkungen der im Rahmen der Elektromobilität benötigten Rohstoffe wurde erzielt. Hiervon sollten auch zukünftige Projekte profitieren können. Erneute LCA-Studien zur Validierung der Ergebnisse dieser Studie in einigen Jahren werden empfohlen, wenn das Recyclingverfahren nach LiBRI in allen wesentlichen Schritten in die großtechnische Umsetzung gelangt ist.

Der Ergebnisbericht zum LCA LiBRI-Teil ist als ein zusammenhängendes Werk mit eigener Struktur als Teilband zu diesem Abschlussbericht erschienen.

7.6 Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt (AP 6)

Das Thema „Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt“ wurde ebenfalls auf Wunsch des BMU als ein „Umbrella – Arbeitspaket“ zusammen mit dem Partnerprojekt „LithoRec“ unter der Federführung der Volkswagen AG bearbeitet. Daher wird an dieser Stelle auf den Projektabschlussbericht des LithoRec – Konsortiums verwiesen.

8. Darstellung wesentlicher Abweichungen zum Arbeitsplan

Das LiBRi Projekt wurde ohne wesentliche Abweichungen im Vergleich zur Planung (s. Aufgabenbeschreibung und Gantt Chart) durchgeführt. Das heißt das gesetzte Ziel wurde erreicht.

9. Vergleich der Projektergebnisse zum internationalen Stand der Technik

Die Entwicklungen am IFAD setzen auf den vorgeschalteten Prozessstufen der Pyrometallurgie bei Umicore auf, die für den speziellen Einsatz zur Verwertung von Li-Ionen-Batterien die Best Available Technologie darstellen. Als Erweiterung dieses Prozesses stellt die am IFAD entwickelte Schlacken- und Staubaufbereitung ebenfalls eine weltweite Innovation dar.

Auch die Lösung zur Nutzung von Batterierestenergien im Rahmen der Pilotanlage zur Batterievorbereitung durch Rückspeisung in das öffentliche Netz bei der Entladung von Batterien über einen Wechselrichter ist als ein über den internationalen Stand der Technik hinausgehender Ansatz einzuschätzen.

Die Ökobilanzergebnisse wurden über eine detaillierte Ökobilanz nach ISO 14040/14044 unter Beteiligung eines anerkannten unabhängigen Experten als Critical Reviewer erzielt. Sie erfüllen in jeder Hinsicht den internationalen Stand der Technik. Durch die Abstimmungen in der Umbrellagruppe LCA flossen wertvolle Erste-Hand-Informationen in die Arbeiten zur Ökobilanz ein.

10. Zukunftsaussichten und weiterer F&E - Bedarf

Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse und daraus abzuleitende Vorgehensweisen geben großen Anlass zur Hoffnung, Li ökonomisch und ökologisch effizienter aus den Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses gewinnen zu können, als dies aus silikatischen Li-Erzen (Spodumen-Erze) möglich ist. Im Anschluss an das Projekt sind dafür weiterführende Untersuchungen zum Scale up der Laborergebnisse für eine industrielle Umsetzung erforderlich, sobald ausreichende Mengen an verbrauchten Lithium-Ionen-Traktionsbatterien bereit stehen.

Aus den bisherigen Erfahrungen heraus, könnte sich über die Ziele des Projektes hinaus ein Ansatz ergeben, auch aus anderen wertmetallhaltigen Schlacken, z.B. aus der metallurgischen Behandlung anderer Hochleistungsbatteriesysteme, Rückgewinnungsverfahren zu entwickeln.

Es ist davon auszugehen, dass in den nächsten Jahren das Instrument LCA bei der Weiterentwicklung von Batterierecyclingprozessen und ähnlichen Recyclingprozessen von den Partnern aus Industrie und Grundlagenforschung verstärkt herangezogen wird. Ein kürzlich gestartetes BMBF-Projekt adressiert in diesem Zusammenhang das Recycling von Elektromotoren.

Folgende Themenblöcke bieten eine Anschlussfähigkeit für eine mögliche nächste Phase:

- Untersuchungen zum sicheren Transport von Altbatterien, insbesondere von beschädigten Systemen
- Entwicklung und Umsetzung einer Logistik-Kette für gebrauchte Batterien sowie von Geschäftsmodellen unter Einbeziehung von Wiederverwertung und Weiterverwendung.
- Forschung zur Weiterverwendung von Li-Ionen-Batterien (z. B. Erfassung Lebenszyklus, Alterungsmechanismen, Applikation in Zweitanwendungen).
- Entwicklung von lösbaren Zellverbindungen zur Realisierung eines recycling- und demontage-freundlichen Designs
- Weiterentwicklung des Diagnoseverfahrens für gebrauchte Batterien (OEM-übergreifend)
- Automatisierung der Vorbehandlung zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit und der Wettbewerbsfähigkeit von ökologischen Recyclingkonzepten



11. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)

Das Ergebnis der Arbeiten im Rahmen des Projekts LiBRi trägt in vollem Umfang zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms bei. Das Projekt betrachtet die gesamte Prozesskette, angefangen vom demontagegerechten Batteriedesign über Logistikprozesse (Sammlung, Transport, Lagerung) und Demontage bis hin zur Rückgewinnung der Wertstoffe, wobei der Hauptfokus bei Daimler auf den folgenden Aspekten lag:

- Sicheres und recyclinggerechtes Batteriedesign
- Konzepte für die Demontage
- Reparatur und Wiederverwendung von Batterien
- Logistik und sicherer Transport von gebrauchten Batterien

Am IFAD wurden erfolgreich Verfahren entwickelt, die es in Zukunft erlauben, Lithium höchstwahrscheinlich ökonomisch und ökologisch günstiger aus den Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses zu gewinnen als dies aus silikatischen Lithiumerzen (Spodumen) möglich ist. Darüber hinaus wurde für die Flugstäube des Umicore Batterie Recyclingprozesses ein Verfahren entwickelt, das die effiziente Rückgewinnung von Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink sowie weiterer Schwermetalle ermöglicht. Damit tragen die Arbeiten des IFAD maßgeblich zu den in Abschnitt 2.3 (Forschung und Entwicklung zum Thema Batterierecycling) genannten förderpolitischen Zielen des Förderprogramms bei.

Die im Rahmen des LiBRi Projektes entwickelte Pilotanlage zur Vorbehandlung von EOL Li-Ionen Batterien aus Elektrofahrzeugen leistet einen entscheidenden Beitrag zum sicheren, effizienten und ökologischen Recycling und bietet eine wichtige Grundlage für moderne, ganzheitliche Recyclingkonzepte auch bei der Einführung der Elektromobilität in Deutschland und Europa aber auch weltweit.

Die Ergebnisse der Ökobilanz können die Bundesregierung bei Ihrem Ziel unterstützen, Deutschland zum Leitmarkt für Elektromobilität zu entwickeln, da sie helfen, die Rahmenbedingungen auch unter ökologischen Gesichtspunkten zu formieren und so die umweltpolitische Akzeptanz zu fördern.



12. Anhang

12.1 Zusammenfassung von gültigen Transportrichtlinien – Auszug ADR und IMDG



TRANSPORTATION and SHIPPING GUIDELINES FOR

LITHIUM ION BATTERIES LITHIUM ION POLYMER BATTERIES

Road and Sea Transport

These guidelines are intended to help our customers regarding transportation and shipping regulations for lithium ion batteries and lithium ion polymer batteries. ADR provisions are only applicable in Europe. The countries out of Europe should contact with their local authorities to learn regional road transport regulations.

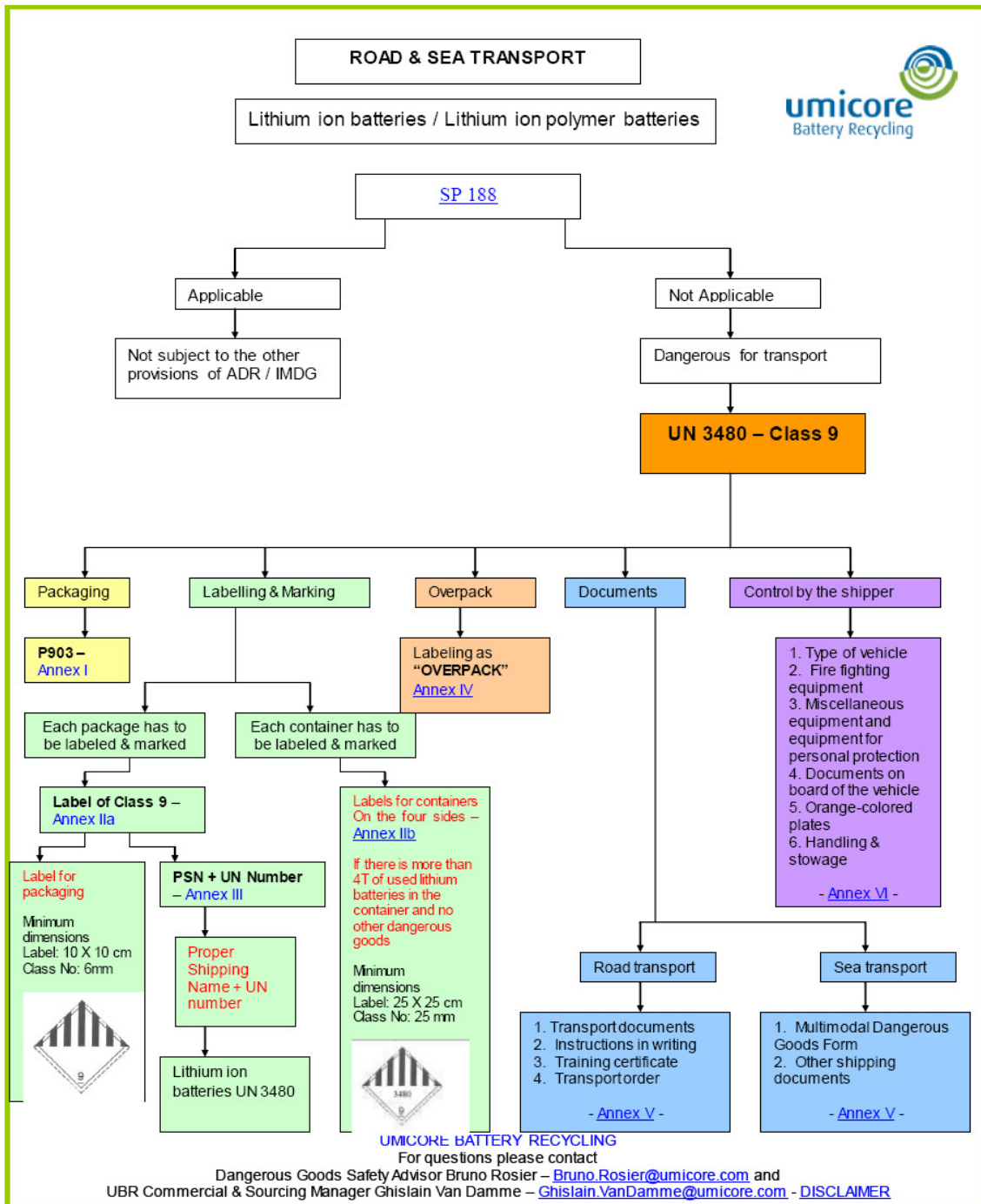
The applicable national and international regulations should always be complied with and take precedence over the recommendations made in the present guidelines.

DISCLAIMER: *The content of these guidelines is provided for information only and sets out guidelines for transportation and shipping of lithium ion batteries and lithium ion polymer batteries. The information contained in these guidelines is provided in good faith and, while it is accurate as far as the authors are aware; no representations or warranties are made about its completeness. It is not intended to be a comprehensive guide to all detailed aspects of transportation and shipping. We, as Umicore, do not assume any responsibility for any damage during transportation, packaging or shipping, including direct and indirect damages such as loss of goodwill or business, loss of revenue or profits or any other claim, demand, proceeding, cost and expense arising from or related to the use or the interpretation of our guidelines and/or the information it contains, including with out limitation for the use or the interpretation of any technical data, recommendations or specifications available in our guidelines.*

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Dangerous Goods Safety Advisor Bruno Rosier – Bruno.Rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – Ghislain.VanDamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)





SP 188

Cells and batteries offered for carriage are not subject to other provisions⁵ of ADR and IMDG if they meet the following:

- a. For a lithium metal or lithium alloy cell, the lithium content is not more than 1g, and for a lithium cell, the Watt-hour rating is not more than 20Wh;
- b. For a lithium metal or lithium alloy battery the aggregate lithium content is not more than 2 g, and for a lithium ion battery, the Watt-hour rating is not more than 100 Wh. Lithium ion batteries subject to this provision shall be marked with the Watt-hour rating on the outside case, except those manufactured before 1 January 2009 which may be carried in accordance with this special provision and without this marking until 31 December 2010;
- c. Each cell and battery is one of type proved to meet the requirements of each test in the Manual of Test and Criteria.
- d. Cells and batteries, except when installed in equipment, shall be packed in inner packaging that completely enclose the cell or battery. Cells and batteries shall be protected so as to prevent short circuits. This includes protection against contact with conductive materials within the same packaging that could lead to a short circuit. The inner packaging shall be packed in strong outer packaging non UN-approved packagings⁹.
- e. Cells and batteries when installed in equipment shall be protected from damage and short circuit, and the equipment shall be equipped with an effective means of preventing accidental activation. When batteries are installed in equipment, the equipment shall be packed in strong outer packaging constructed of suitable material of adequate strength and design in relation to the packaging's capacity and its intended use unless the battery is afforded equivalent protection by the equipment in which it is contained;
- f. Except for packages containing no more than four cells installed in equipment or no more than two batteries installed in equipment, each package shall be marked with the following:
 - (i) an indication that the package contains "lithium metal" or "lithium ion" cell or batteries, as appropriate;
 - (ii) An indication that the package shall be handled with care and that a flammability hazard exists if the package is damaged.
 - (iii) An indication that special procedures shall be followed in the event the package is damaged, to include inspection and repacking if necessary; and
 - (iv) A telephone number for additional information.
- g. Each consignment of one or more packages marked in accordance with paragraph (f) shall be accompanied with a document including the following:
 - (i) An indication that the package contains "lithium metal" or "lithium ion" cell or batteries, as appropriate;

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Dangerous Goods Safety Advisor Bruno Rosier – Bruno.Rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – Ghislain.VanDamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)



- (ii) An indication that the package shall be handled with care and that a flammability hazard exists if the package is damaged.
- (iii) An indication that special procedures shall be followed in the event the package is damaged, to include inspection and repacking if necessary; and
- (iv) A telephone number for additional information.

h. Except when batteries are installed in equipment, each package shall be capable of withstanding a 1.2 m drop test in any orientation without damage to cells or batteries contained therein, without shifting of the contents so as to allow battery to battery (or cell to cell) contact and without release of contents; and

i. Except when batteries are installed in or packed with equipment, packages shall not exceed 30 kg gross mass.

“Lithium content” means the mass of lithium in the anode of a lithium metal or lithium alloy cell.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

4



Annex I – Packaging instruction⁶

P903

Packaging conforming to the packing group II performance level¹¹ (A “Y” in the UN marking⁹)

When cells and batteries are packed with equipment, they shall be packed in inner fiberboard packaging that meets the requirements for packing group³ II.

When cells and batteries included in Class² 9 are contained in equipment, the equipment shall be packed in strong outer packaging in such a manner as to prevent accidental operation during carriage.

In addition, batteries with a strong, impact resistant outer casing of a gross mass of 12 kg or more, and assemblies of such batteries, may be packed in strong outer packaging, in protective enclosures (e.g., in fully enclosed or wooden slatted crates) unpackaged or on pallets.

Batteries shall be secured to prevent inadvertent movement, and the terminals shall not support the weight of other superimposed elements.

Bigbags may not be used.

Batteries shall be protected against short circuits.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

5

Annex IIa – Label¹ of Class 9

Label for packages⁷

Label class 9 – Miscellaneous dangerous substances and articles

Symbol: seven vertical stripes in upper half

Colour: black

Background: white

Figure: 9 underlined in bottom corner



MINIMAL DIMENSIONS	LABEL	CLASS NUMBER
Packaging & Pallets	10 X 10 cm	6 mm

UMICORE BATTERY RECYCLING

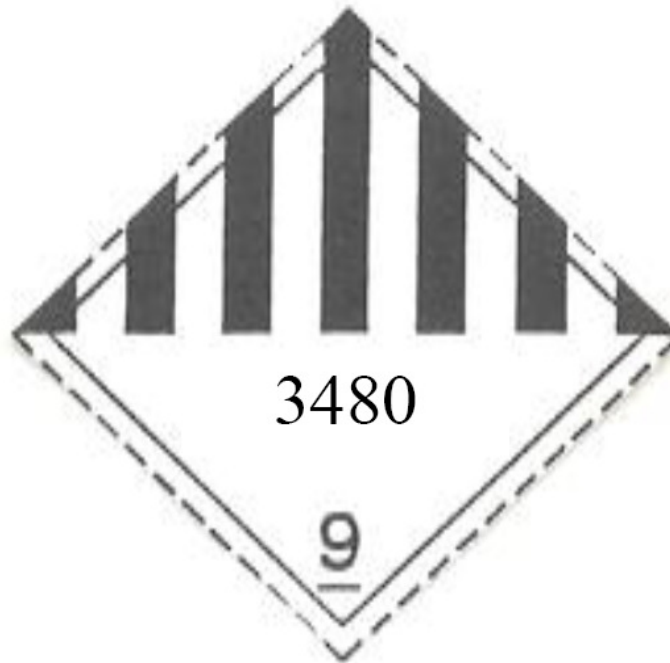
For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

Annex IIb – Label of Class 9

Labels for containers are required;
 If there is more than 4T of used lithium batteries in the container and no other dangerous goods

Label class 9 – Miscellaneous dangerous substances and articles
 Symbol: seven vertical stripes in upper half
 Colour: black
 Background: white
 Figure: 9 underlined in bottom corner
 Dimensions + color of the number 3480: black characters of 65 mm high



MINIMAL DIMENSIONS	LABEL	CLASS NUMBER
Containers	25 X 25 cm	25 mm

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING
 For questions please contact
 Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)



Annex III – Proper Shipping Name (PSN) + UN Number^a

Label: Proper shipping name (PSN) + UN number
Letter size: Clearly legible

Lithium ion batteries
UN 3480

[TOP](#)

Annex IV – Overpack⁸

If the package(s) is (are) overpacked, each overpack shall be marked with the word "OVERPACK". Each overpack shall be provided on the outside with one label of the class 9 ([Annex II](#)) and the marking of PSN + UN Number ([Annex III](#)) in case the label of class 9 and the marking are no longer clearly visible and legible on all the packages in the overpack.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

8

Annex V – Road & Sea transport

Documents

A. Road Transport

Each road transport shall be accompanied by the following documents:

1. Each transport shall be accompanied by a CMR-waybill containing the following information:

Language of the CMR-waybill

- Transport in Belgium: Dutch or French
- International transport: [French or English or German] + [National Language]
- Transport between The Netherlands and Belgium (Flemish part): Dutch
- The designation in the following order:
 - UN 3480 Lithium-ion-batterijen, 9, II, (E)
 - UN 3480 Piles au lithium ionique, 9, II, (E)
 - UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II, (E)
 - UN 3480 Lithium-ionen-batterien, 9, II, (E)
- the number and a description of the packages or IBC's
- the total quantity of dangerous goods (gross or net mass)
- the name and address of the shipper
- the name and the address of the consignee

These data shall be provided in writing by the shipper to the carrier, together with the transport order.

2. Instructions in writing (Tremcard)

- As an aid during an accident emergency situation that may occur or arise during carriage, instructions in writing shall be carried in the vehicle crew's cab and shall be readily available.
- These instructions shall be provided by the carrier to the vehicle crew in language(s) that each member can read and understand before the commencement of the journey. The carrier shall ensure that each member of the vehicle crew concerned understands and is capable of carrying out the instructions properly.
- Before the start of the journey, the members of the vehicle crew shall inform themselves if the dangerous goods loaded and consult the instructions in writing for details on actions to be taken in the event of an accident or emergency.
- The instructions in writing shall correspond to the model in attached document as regards in **Annex VII**.

3. Training certificate

The driver shall hold a training certificate for the transport of the substance in question, issued by the competent authority. (**Annex VIII**)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - **DISCLAIMER**

9

4. Transport order

In the transport order shall be explicitly mentioned the following:

Please provide a vehicle (with leak proof tarpaulins) that is completely in accordance with the ADR regulations for the transport of:

UN 3480 Lithium-ion-batterijen, 9, II, (E)

B. Sea transport

The following shipping documents have to be established

1. Multimodal Dangerous Goods Form (Annex IX)

The Multimodal Dangerous Goods Form has to be established by the shipping company in case full containers (FCL) or Lorries are shipped.

The form must accompany the transport from the loading place till the harbor.

The following cases have to be filled out:

- Case 1 : full name and address of the shipper
- Case 2 : optional
- Case 3 : page 1 of ... pages
- Case 4 : optional
- Case 5 : Freight forwarder's reference : optional
- Case 6 : full name and address of the consignee
- Case 7 : have to be filled out by the carrier
- Case 8 : Strike through P&C + CAO
- Case 9 : optional
- Case 10 : name of the vessel
- Case 11 : place of loading
- Case 12 : place of discharge
- Case 13 : place of destination
- Case 14 : shipping marks + number and kind of packages + description of goods + net mass + gross mass
 - Description: **UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II**
- Case 15 : container number
- Case 16 : seal number
- Case 17 : container size & type
- Case 18 : tare mass
- Case 19 : total gross mass
- Case 20 : name of company + name/status of + place and date + signature of declarant
- Case 21 : case for the shipping company
- Case 22 : name of company (of shipper preparing this note) + name/status of + place and date + signature of declarant
- Case between case 20 and case 22: haulier's name + vehicle reg. no. + signature and date + driver's signature

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

10

2. Mentions in other shipping documents

The other shipping documents have to contain the following mentions:

- Description : **UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II**
- Number and kind of packages
- The total quantity of dangerous goods

[TOP](#)

Annex VI – Control by the shipper

The shipper controls the following:

1. Type of vehicle

For the transport of ADR goods, only trailers (equipped with a tarpaulin) or close containers in good condition shall be accepted.

2. Fire-fighting equipment

Every transport unit shall be equipped with:

- At least one portable fire extinguisher for the inflammability classes A, B and C, with a minimum capacity of 2 kg dry powder suitable for fighting a fire in the engine or cap of the transport unit;
- Additional equipment is required as follows:
 - for transport units with a maximum permissible mass of more than 7,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 12 kg dry powder, of which at least one shall have a minimum capacity of 6 kg;
 - for transport units with a maximum permissible mass of more than 3,5 tonnes up to and including 7,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 8 kg dry powder, of which at least one shall have a minimum capacity of 6 kg;
 - for transport units with a maximum permissible mass of up to 3,5 tonnes and including 3,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 4 kg dry powder;
- The capacity of the fire extinguisher(s) required under a) may be deducted from the minimum total capacity of the extinguishers required under b).
- The extinguishing agent shall be suitable for use on a vehicle and shall comply with the relevant requirements of EN 3.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

11

The portable fire extinguishers conforming to the above mentioned provisions shall be fitted with a seal verifying that they haven't been used.

In addition, they shall bear a mark of compliance with a standard recognized by a competent authority and an inscription at least indicating the date (month, year) of the next recurrent inspection or of the maximum permissible period of use, as applicable.

The fire extinguishers shall be installed on the transport units in a way that they are easily accessible to the vehicle crew. The installation shall be carried out in such a way that the fire extinguishers shall be protected against effects of the weather so that their operational safety is not affected.

3. Miscellaneous equipment and equipment for personal protection

Each transport unit carrying dangerous goods shall be provided with the following items of equipment for general and personal protection.

- General protection:
 - o For each vehicle, a wheel chock of a size suited to the maximum mass of the vehicle and the diameter of the wheel;
 - o Two self standing warning signs;
 - o Eye rinsing liquid;
 - o A shovel;
 - o A drain seal;
 - o A collecting container made of plastics.
- For each member of the vehicle crew:
 - o A warning vest (e.g. as described in the EN 471 standard);
 - o Portable lighting apparatus
 - o A pair of protective gloves ; and
 - o Eye protection (e.g. Protective goggles)

4. Documents on board of the vehicle

The following documents shall be on board of the vehicle:

- the transport documents
- the instructions in writing
- the training certificate of the driver
- the transport license

5. Orange-coloured plates

Each transport unit carrying dangerous goods shall display two rectangular reflectorized orange-coloured plates of 40 cm base and of 30 cm high; they shall have a black border of 15 mm wide. The orange-coloured plates may be separated in their middle with a black horizontal line of 15 mm thickness. They shall be affixed one at the front and the other at the rear of the transport unit, both perpendiculars to the longitudinal axis of the transport unit. They shall be clearly visible.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

12

The permitted tolerances for dimensions are $\pm 10\%$.

6. Handling and stowage

Where appropriate the vehicle or container shall be fitted with devices to facilitate securing and handling of the dangerous goods. Packages containing dangerous substances and unpackaged dangerous articles shall be secured by suitable means capable of restraining the goods (such as fastening straps, sliding slat boards, adjustable brackets) in the vehicle or container in a manner that will prevent any movement during carriage which would change the orientation of the packages or cause them to be damaged. When dangerous goods are carried with other goods (e.g. heavy machinery or crates); all goods shall be securely fixed or packed in the vehicles or in containers so as to prevent the release of dangerous goods.

Movement of packages may also be prevented by filling any voids by the use of dunnage or by blocking and bracing. Where restraints such as banding or straps are used, these shall not be over-tightened to cause damage or deformation of the package.

Packages shall not be stacked unless designed for that purpose. Where different design types of packages that have been designed for stacking are to be loaded together; consideration shall be given to their compatibility for stacking with each other. Where necessary; stacked packages shall be prevented from damaging the package below by the use of load-bearing devices.

During loading and unloading, packages containing dangerous goods shall be protected from being damaged.

NOTE: *Particular attention shall be paid to the handling of packages during their preparation for carriage, the type of vehicle or container on which they are to be carried and to the method of loading or unloading, so that accidental damage is not caused through dragging or mishandling the packages.*

The above mentioned provisions also apply to the loading, stowage and unloading of containers on to and from vehicles.

The vehicle shall not be loaded if the control of the documents and a visual check of the vehicle and its equipment indicate that the vehicle or the drivers don't meet the regulations

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

13

Definitions & Explanations

All definitions are given hereunder as;

(1) UN Number

UN number means four figure identification number of the substance or article.

(2) Class

Class 9: Miscellaneous dangerous substances and articles

3480: Lithium ion batteries (including lithium polymer batteries)

3481: Lithium ion batteries contained in equipment (including lithium polymer batteries)

(3) Packaging group

For packing purposes, substances other than those of Classes 1, 2 and 7, divisions 5.2 and 6.2 and other than self-reactive substances of Division 4.1 are assigned to three packing groups in accordance with the degree of danger they present:

Packing group I:	Substances presenting high danger;
Packing group II:	Substances presenting medium danger; and
Packing group III:	Substances presenting low danger

(4) Labels

"Labels" contains the model number of the labels/placards that have to be affixed on packagings and containers.

(5) Special provisions

"Special provisions" contains the numeric codes of special provisions that have to be met. These provisions concern a wide array of subjects (carriage prohibitions, exemptions from requirements, explanations concerning classification of certain forms of the dangerous goods concerned and additional labeling and marking provisions).

(6) Packing Instructions

"Packing instructions" contains the alphanumeric codes of the applicable packing instructions. Alphanumeric codes starting with the letter "P" refers to packing instructions for packaging and receptacles.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

14

(7)Package

Package means the complete product of the packing operation, consisting of the packaging or large packaging or IBC and its contents prepared for dispatch.

(8)Overpack

Overpack means an enclosure to contain one or more packages, consolidated into a single unit easier to handle and stow during carriage;

Examples of overpack:

- a loading tray such as a pallet, on which several packages are placed or stacked and secured by a plastic strip, shrink or stretch wrapping or other appropriate means; or
- an outer protective packaging such as a box or a crate

(9)UN approved (marking) packaging

In most cases packaging has to be certified to UN standards. The international agreements for the carriage of dangerous goods require packaging to be of a design-type certified by a national competent authority. This involves testing the packaging to ensure its suitability for the carriage of certain dangerous goods. Such packaging is often referred to as "type-approved" or "UN certified". Such packaging is marked in particular ways, prefixed by the UN logo and followed by codes as hereunder;

A sample UN Marking:

Ⓢ a / b / c / d / e / f

[Ex. Ⓢ 1H2 / Y1.8 / 100 / 06 / F / OA30900 or Ⓢ 1H2 / Y150 / S / 01 / NL / VL825]

a. UN marking - Ⓢ

b. Type of packaging + Nature of material + Category of packaging [example 1A2]

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and

UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

15

Table 2: Indicated the codes to be used for designating types of packagings, material of container and category within type

Type of packaging	Material of construction	Category within type	Code
1. Drums	A. Steel	Non-removable head	1A1
		Removable head	1A2
	B. Aluminum	Non-removable head	1B1
		Removable head	1B2
	D. Plywood		1D
	G. Fibre		1G
	H. Plastics	Non-removable head	1H1
		Removable head	1H2
	N. Metal, other than steel or aluminum	Non-removable head	1N1
		Removable head	1N2
3. Jerricans	A. Steel	Non-removable head	3A1
		Removable head	3A2
	B. Aluminum	Non-removable head	3B1
		Removable head	3B2
	H. Plastics	Non-removable head	3H1
		Removable head	3H2
4. Boxes	A. Steel		4A
	B. Aluminum		4B
	C. Natural wood	Ordinary	4C1
		With sift-proof walls	4C2
	D. Plywood		4D
	F. Reconstituted wood		4F
	G. Fibreboard		4G
	H. Plastics	Expanded	4H1
		solid	4H2
	5. Bags	H. Woven plastics	Without inner liner or coating
Sift-proofing			5H2
Water resistant			5H3
H. Plastics film			5H4
L. Textile		Without inner liner or coating	5L1
		Sift-proofing	5L2
		Water resistant	5L3
M. Paper	Multiwall	5M1	
	Multiwall, water resistant	5M2	

c. A code in two parts;

(i) a letter designating the packing group(s) for which the design type has been successfully tested:

X for packaging groups I, II, III;
 Y for packaging groups II, III;
 Z for packaging groups III only;

(ii) The relative density, rounded off to the first decimal, for which the design type has been tested for packagings without inner packaging intended to contain liquids; this may be omitted when the relative density does not exceed 1.2. For packagings intended to contain solids or inner packagings, the maximum gross mass in kilograms.

[Example: Y1.8 or Y150]

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

16



d. The letter 'S' denoting that the packaging is intended for the carriage of solids or inner packagings or, for packaging intended for liquids, the hydraulic test pressure which the packaging was shown to withstand in kPa rounded down to the nearest 10 kPa.

e. Year of manufacture

Two digits for the year of manufacture of the packaging [ex. 06]

f. The state of authorizing the allocation of the mark

g. The name of the manufacture or other identification of the packaging specified by the competent authority

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

17



12.2 Gantt Chart des LIBRI-Projektes

Arbeitsplanung (Projektverbund) LIBRI			Jahre		1. Jahr												2. Jahr												3. Jahr																																															
Zu	Projekt:	LIBRI - Lithium Batterie Recycling Initiative	Kalendermonate		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																				
Arbeitspakete		Unterpaket / Arbeitsschritt	Personenmonate		Start												M1												M2												M3												M4												Ende											
AP1	Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign		U	D	TU	D																																																																						
1	Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign	1 Datenaufnahme aktueller und in Entwicklung befindlicher Batterietypen (Baugröße, -form, Materialzusammensetzung)	0,0	1,0	0,0	0,0																																																																						
		2 Untersuchungen zur geeigneten Ein-/Ausbaulage der Batterie im Fahrzeug	0,0	2,0	0,0	0,0																																																																						
		3 Vereinbarkeit von einfacher Zerlegbarkeit der Batterie und Schutz vor missbräuchlicher Öffnung, z. B. durch Schösser, Spezialwerkzeugaufnahmen	1,0	5,0	0,0	0,0																																																																						
		4 Entwicklung allgemeingültiger Richtlinien für recyclinggerechtes Batterie-Design	2,0	3,0	0,0	0,0																																																																						
2	Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns	1 Entwicklung eines Diagnoseverfahrens für Altbatterien (State of charge, state of health) auf Basis des Batteriedesigns	3,0	3,0	0,0	0,0																																																																						
		2 Entwicklung einer Prüfmethode zur Wiederverwendbarkeit von Teilen (re-use, re-manufacturing), z. B. von Gehäuse, Elektronik	0,0	2,0	0,0	0,0																																																																						
		Summe Arbeitspaket	6,0	16,0	0,0	0,0																																																																						
AP2	Demontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung																																																																											
1	Entwicklung von schnellen, einfachen aber sicheren Ausbaumethoden der Batterie aus dem Fahrzeug		0,0	2,0	0,0	0,0																																																																						
2	Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Fixierung der Batterie unter Nutzung der Restenergie		2,0	4,0	0,0	0,0																																																																						
3	Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen		0,0	6,0	0,0	0,0																																																																						
		1 Entwicklung eines Verfahrens für eine Batteriedesign unabhängige Zerlegung der Batterie bis auf Komponentenebene	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		4 Remanufacturing	0,0	4,0	0,0	0,0																																																																						
		5 Untersuchungen, Verfahrensentwicklungen zum Öffnen und Zerlegen der Einzelbatterien / Zellebene	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		6 Untersuchung zur einfachen Vorsortierung von Batterietypen (z. B. standardisierte Kodierung)	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		7 Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen-Batterien inklusive Pilotbetrieb	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		1 Aufbau und Etablierung eines Materialinputverfahrens inklusive Eingangsprüfung (Beschädigung, Vorsortierung...)	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		2 Aufbau und Inbetriebnahme eines Batteriekomponentenlagers und einer Batteriebank	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		3 Entwicklung und Aufbau eines Verfahrens zur Ausschleifung von verwertbaren Batterien und Einheiten für eine Second Life Anwendung (Maximale Wertschöpfung der Batterie -> Maximale Nutzung der Energiepachtfähigkeit)	3,5	0,0	0,0	0,0																																																																						
		4 Realisierung einer Batterieentladungstation - Aufbau und Inbetriebnahme	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		5 Aufbau der mechanischen Vorbehandlung der Batterieeinheiten	6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		6 Aufbau einer Verpackungsstation und Implementierung einer Versandstelle für wieder verwertbare Batterieeinheiten und direkt recyclebare, vorbehandelte Einheiten	4,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
8	Konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage für (Li-Ionen) Batterierecycling in Haus		6,0	0,0	0,0	0,0																																																																						
		Summe Arbeitspaket	57,5	16,0	0,0	0,0																																																																						
AP3	Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium und Mangan																																																																											
1	Erzeugung verschiedener Schlackequalitäten und Definitionen von Zielparametern für die zu erzeugenden Aufbereitungsprodukte		0,5	0,0	5,5	0,0																																																																						
2	Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenen Lithium- und Mangan-haltigen Phasen		0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
3	Mechanische Aufbereitung		0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
		1 Entwicklung eines energieoptimierten Auf-/Ausreaktionsprozesses	0,0	0,0	3,0	0,0																																																																						
		2 Anreicherungsuntersuchungen zur Vorkonzentration der Lithium- und Manganphasen	0,0	0,0	4,0	0,0																																																																						
		2.1 Anreicherung mittels trockener Verfahren	0,0	0,0	4,0	0,0																																																																						
		2.2 Anreicherung mittels nasser Verfahren	0,0	0,0	3,0	0,0																																																																						
		2.2.1 Dichtentrennung	0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
		2.2.2 Direkte Flotation	0,0	0,0	5,5	0,0																																																																						
		2.2.3 Indirekte Flotation	0,0	0,0	5,5	0,0																																																																						
4	Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu metallurgisch verwertbaren Li und Mn		0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
		1 Untersuchungen zur Laugung ohne aktivierende Mahlung	0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
		2 Untersuchungen zur Laugung unter aktivierender Mahlung	0,0	0,0	6,0	0,0																																																																						
		3 Untersuchungen zur Selenextraktion	0,0	0,0	3,0	0,0																																																																						
		4 Untersuchungen zur selektiven Fällung	0,0	0,0	3,0	0,0																																																																						
		5 Untersuchungen zur Reinigung von Li-Karbonat	0,0	0,0	5,0	0,0																																																																						
		6 Untersuchungen zur Reinigung von Li-Karbonat	0,5	0,0	4,0	0,0																																																																						
		Summe Arbeitspaket	1,5	0,0	65,5	0,0																																																																						
AP4	Entwicklung einer Logistikette für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen																																																																											
1	Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien		2,0	3,5	0,0	0,0																																																																						
2	Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung		1,0	5,0	0,0	0,0																																																																						
3	Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien		3,5	2,5	0,0	0,0																																																																						
		Summe Arbeitspaket	6,5	11,0	0,0	0,0																																																																						
AP5	LCA für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen																																																																											
1	Leitung und Durchführung der Umbrella-Arbeitsgruppe LCA		0,2	0,5	0,0	2,0																																																																						
2	Durchführung der LCA Batterierecycling (Umicore-Verfahren)		0,2	0,1	0,1	0,8																																																																						
		1 Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens der LCA Batterierecycling (Umicore-Verfahren)	0,2	0,1	0,1	0,8																																																																						
		2 Sachbilanz (Umicore-Verfahren)	0,2	0,3	0,3	0,5																																																																						
		3 Wirkungsbilanz (Umicore-Verfahren)	0,1	0,0	0,0	1,0																																																																						
		4 Auswertung LCA (Umicore-Verfahren)	0,1	0,1	0,1	2,0																																																																						
		5 Mitwirkung an für LCA relevanten Projektbestimmungen innerhalb AP 1 - AP 4 des LIBRI-Projektverbundes	0,0	0,0	0,0	2,0																																																																						
3	Durchführung der LCA Batterierecycling (Chemetal-Verfahren)		0,0	0,0	0,0	0,5																																																																						
		1 Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens der LCA Batterierecycling (Chemetal-Verfahren)	0,0	0,0	0,0	0,5																																																																						
		2 Sachbilanz (Chemetal-Verfahren)	0,0	0,0	0,0	3,0																																																																						
		3 Wirkungsbilanz (Chemetal-Verfahren)	0,0	0,0	0,0	0,5																																																																						
		4 Auswertung LCA (Chemetal-Verfahren)	0,0	0,0	0,0	1,3																																																																						
		Summe Arbeitspaket	0,0	1,0	0,5	18,5																																																																						
AP6	Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt																																																																											
1	Konstruktive und kritische Begleitung des Themas Ressourcenverfügbarkeit in der Umbrella-Arbeitsgruppe		0,5	0,5	0,0	0,5																																																																						
		Summe Arbeitspaket	0,5	0,5	0,0	0,5																																																																						
		Personenmonate pro Kalendermonat																																																																										
		Personenmonate (gesamt) des Projektes																																																																										
		Personenmonate (gesamt) der Partner																																																																										



12.3 Literatur- und Quellenverzeichnis

[1] United Nations, „Recommendations on the transport of dangerous goods“, Manual of Tests and Criteria, 5th revised Edition; ohne Datumsangabe; über Internetrecherche

[2] R. Groß, A.. Jossen, „Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien“, BaSyTec GmbH, ohne Datumsangabe; über Internetrecherche

[3] Regatron AG, „Gleichstrom-Rückspeise-System – TopCon-ReGen, Informationen aus Datenblätter und Anlagendokumentation; <http://www.regatron.de/>

[4] Wietelmann, Bauer ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Lithium and Lithium Compounds, Wiley-VCH Verlag, 2005

FuE-Programm „Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität“
des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)

Verbundprojekt

**Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien
zukünftiger Elektrofahrzeuge**

– Lithium-Ionen Batterierecycling Initiative – LiBRi –

Förderungskennzeichen des Vorhabens

16EM0009

Gemeinsamer Abschlussbericht des Konsortiums
nach NKBF 98 Nr. 8.1

Berichtszeitraum

01.09.2009 – 30.09.2011

**Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages**



Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den
einzelnen Partnern des Vorhabens

Projektleiter des Verbundvorhabens

Dipl. Ing. Frank Treffer

Umicore AG & Co. KG
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau



INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
Zusammenfassung	8
1. Einleitung	9
1.1 Thema und Ziel des Verbundprojekts.....	9
2. Projektziel	10
2.1 Die Teilziele des Vorhabens	11
3. Ausgangssituation	11
4. Entwicklungsbedarf.....	12
5. Das LiBRi Konsortium.....	12
6. Aufgabenpakete.....	14
7. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.....	30
7.1 Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign (AP 1).....	30
7.1.1 Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen (AP 1.1).....	30
7.1.2 Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns (AP 1.2).....	32
7.2 Demontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung (AP 2)	39
7.2.1 Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbaurverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug (AP 2.1)	39
7.2.2 Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie. (AP 2.2).....	39
7.2.3 Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen (AP 2.3).....	40
7.2.4 Remanufacturing (AP 2.4).....	40
7.2.5 Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb (AP 2.7).....	50
7.2.5.1 Genehmigungsrechtliche Situation (Lagerung):	51
7.2.5.2 Genehmigungsrechtliche Situation (Behandlung):	52
7.2.5.3 Entscheidung zur Einrichtung des Technikums:.....	52
7.3 Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium- und Mangan (AP3)	64
7.3.1 Schlacken	64
7.3.1.1 Erzeugung verschiedener Schlackequitäten (AP 3.1)	64
7.3.1.2 Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenden Lithium- und Mangan-haltigen Phasen (AP3.2).....	65
7.3.1.3 Mechanische Aufbereitung (AP 3.3).....	71
7.3.1.4 Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigem Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten (AP 3.4).....	73
7.3.1.5 Voranreicherung zur Raffination von Lithiumcarbonat	75
7.3.2 Flugstäube	77
7.4 Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen (AP4)	81
7.4.1 Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen) (AP 4.1).....	81
7.4.2 Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc. (AP4.2).....	83
7.4.2.1 Einführung in die Rechtsgrundlagen.....	83

7.4.2.2	Grundlegende Anforderungen der Beförderung von Lithium-Batterien	85
7.4.2.3	Beförderung von Prototypen- und Vorserienbatterien	85
7.4.2.4	Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. -batterien.....	86
7.4.2.4.1	Beförderung im internationalen Straßentransport	86
7.4.2.4.2	Beförderung „beschädigter“ Lithium-Zellen bzw. –Batterien.....	86
7.4.2.6	Maßnahmen bzw. Empfehlungen	88
7.4.2.6.1	Änderungen der Gefahrgutvorschriften	88
7.4.2.7	Empfehlungen im Rahmen der technischen Entwicklung und Markteinführung von Lithium-Zellen/ -Batterien in der Automobilindustrie	89
7.4.2.8	Definitionen für Batterien	89
7.4.2.9	Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit	89
7.4.2.10	Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien	91
7.4.2.10.1	Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 0-2	91
7.4.2.10.2	Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 3-7	94
7.4.2.11.	Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	97
7.4.3	Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien (AP 4.3)	97
7.5	LCA für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen (AP 5)	103
7.6	Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt	106
8.	Darstellung wesentlicher Abweichungen zum Arbeitsplan	107
9.	Vergleich der Projektergebnisse zum internationalen Stand der Technik	107
10.	Zukunftsaussichten und weiterer F&E - Bedarf	107
11.	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Bundesministerium für Umwelt,..... Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)	108
12.	Anhang	109
12.1	Zusammenfassung von gültigen Transportrichtlinien – Auszug ADR und IMDG	109
12.2	Gantt Chart des LiBRi-Projektes	126
12.3	Literatur- und Quellenverzeichnis	127

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Gleichstrom-Rückspeise-System TopCon-ReGen von Regatron	34
Abbildung 2: Rückspeisender Betrieb im 4. Quadranten	34
Abbildung 3: Innenansicht (Front) der TopCon-ReGen Anlage	35
Abbildung 4: Q4 Quadranten-Controller	35
Abbildung 5: Energiezähler.....	36
Abbildung 6: Innenansicht (Rückseite) der TopCon-ReGen Anlage	36
Abbildung 7: Prinzip der Regatronanlage (stark vereinfacht)	36
Abbildung 8: Exemplarische Kostenverteilung für die Fertigung eines Batteriesystems.....	40
Abbildung 9: Vorteile reparaturfähiger und wiederverwertbare Batteriesysteme	41
Abbildung 10: Ausprägungen und Abstufungen des Recyclingprozesses	41
Abbildung 11: Ausfallratenmodell für Li-Ionen Batterien.....	42
Abbildung 12: Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle	42
Abbildung 13: Ausfallwahrscheinlichkeit System / Einzelzelle.....	43
Abbildung 14: Schematischer Aufbau Prüfstand zur Zellalterung	44
Abbildung 15: Versuchszellen im Zellkühler	44
Abbildung 16: Kapazitätsverteilung von Testzellen nach einer Laufleistung von 100 km	45
Abbildung 17: Kapazitätsverlauf Zellblock 1	46
Abbildung 18: Kapazitätsverlauf Zellblock 2	46
Abbildung 19: Kapazitätsverlauf Zellblock 3	47
Abbildung 20: Ableiterproben mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen	48
Abbildung 21: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Untersuchung kraftschlüssiger Verbindungen	49
Abbildung 22: Projekt Flow Sheet zur Einrichtung eines Technikums / Versuchslabor zur Vorbehandlung von Batteriesystemen.....	50
Abbildung 23: Prinzipielle Darstellung des Prozesses zur Vorbehandlung von.....	54
Abbildung 24: Hubtischwagen von der Fa. Wagner Stapler System Technik – Quelle: www.wagner-haltern.de	56
Abbildung 25: Alternatives Transportsystem für Schwerlasten zu Hubtischwagen	57
Abbildung 26: Rollenbahn – Segment erlaubt hohe Flexibilitäten	57
Abbildung 27: Detailansicht von Rollenbahnanwendungen von HaRo.....	57
Abbildung 28: Layout der LiBRI-Pilot Anlage in dem entsprechenden Produktionsgebäude	59
Abbildung 29: Prozessmodell des Li-Ionen (H)EV Batterierecyclings mit integrierter Vorbehandlung.....	62
Abbildung 30: Flow Sheet des Umicore Batterie Recycling Prozesses.....	63
Abbildung 31: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) der derzeitigen Schlacke aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess. Der Z-Kontrast (mittlere Ordnungszahl) erlaubt die Unterscheidung von Phasen mit schwerer Matrix (hell) von Phasen mit leichter Matrix (dunkel). Die Li-haltigen Aluminat-Körner mit der geringsten mittleren Ordnungszahl zeigen daher die geringste relative Helligkeit.	65
Abbildung 32: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit erhöhten Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt.	66
Abbildung 33: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 3%... 67	67
Abbildung 34: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 6%... 67	67
Abbildung 35: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO ₂ -Gehalt von 9,5%.	68
Abbildung 36: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von sechs Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 240 °C/h.....	69
Abbildung 37: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von zwölf Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 120 °C/h.....	69
Abbildung 38: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 24 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 60 °C/h.....	70
Abbildung 39: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 48 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 30 °C/h.....	70

Abbildung 40: Rückstreuелеktronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Anteil nach Aufschlusszerkleinerung in einer Stabmühle	72
Abbildung 41: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Öl, unpolarisiertes Licht) einer abgeschreckten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringerten Siliziumgehalt. Die glasige Struktur der Schlacke ist gut erkennbar.	73
Abbildung 42: Verfahrensfleßbild zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses	74
Abbildung 43: Optimiertes Verfahrensfleßbild zur Erhöhung der Reinheit des Lithiumrohcarbonates....	76
Abbildung 44: Verfahrensfleßbild zur Rückgewinnung der im Flugstaub enthaltenen Wertmetalle Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Chrom.	79
Abbildung 45: EUCAR Hazard Levels	90
Abbildung 46: Zusammenhang zwischen Grad der Schädigung und Transportsicherheit.....	90
Abbildung 47: Prozessdarstellung für EOL Lithium-Zellen / Batterien in Abhängigkeit zur 38.3 des UN Manuals	91
Abbildung 48: Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von EOL / gebrauchten Li-Ionen Batterien	92
Abbildung 49: Unterschied bei der Anwendung von Verpackungsvorschrift P903 und P903a	93
Abbildung 50: Grundlegende Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR / IMDG.....	94
Abbildung 51: Verpackungsvarianten bei der Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR.....	95
Abbildung 52: Verpackungskonzept für EUCAR-Level 3-7	96
Abbildung 53: Verpackungsvarianten für EUCAR-Level 3-7	96
Abbildung 54: Life Cycle einer HV-Batterie.....	98
Abbildung 55: Mehrstufiges Qualifizierungskonzept für Arbeiten an Hybridfahrzeugen.....	101

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Die Aufgaben der Partner im Projekt	13
Tabelle 2:	Module -> Prozessstufen der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien.....	18
Tabelle 3:	Physikalische Daten von Batterievarianten für LCA und Ressourcenszenarien.....	30
Tabelle 4:	Technische Daten der Regatronanlage - Teil 1	37
Tabelle 5:	Technische Daten der Regatronanlage - Teil 2	38
Tabelle 6:	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesystemen.....	53
Tabelle 7:	Physikalisch typisiertes Batteriesystem hinsichtlich der Vorbehandlung	54
Tabelle 8:	Gebäudeanforderungen, die sich aufgrund der LiBRi-Pilotanlage ergeben.....	60
Tabelle 9:	Aufgrund von zumeist Prototypenbatterien typisiertes HV-Batteriesystem	61
Tabelle 10:	Übersicht über die im Projektzeitraum untersuchten Schlacken	64
Tabelle 11:	Potenzielle Gefährdungsbeurteilung Werkstätten.....	83

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden von Daimler folgende Themen erarbeitet:

- Ganzheitliche Analyse des Batterie-Recyclingprozesses incl. Reparatur und Wiederverwendung einzelner Komponenten
- Erstellung eines Modells zum Batterierecycling, aus welchem sich Stückzahlen und Ausbeute verschiedener Reparaturstufen ableiten lassen
- Entwicklung von Reparaturverfahren an zwei repräsentativen Li-Ionen-Batterie-Systemen
- Erarbeitung grundlegender Erkenntnisse zur Realisierung lösbarer Zellverbindungen für ein recyclinggerechtes Design
- Skizzieren eines Diagnoseprozesses und OEM-übergreifende Formulierung der grundlegenden Anforderungen an das Diagnosesystem
- Entwicklung von Konzepten zur Modifikation der Batteriesystem- Hard- und Software für die Nutzung bei der Diagnose (in Kooperation mit VW)
- Formulierung von Definitionen und Gesetzesvorschläge zu den Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien
- Entwicklung batteriespezifischer Verpackungen für die Serien-, Ersatzteil- und CKD-Versorgung, die auch für den Transport gebrauchter und transportsicherer Batterien anwendbar sind
- Diskussion und Entwicklung von Rückführungsszenarien für HV Batterien
- Untersuchung zur Alterung von Zellen, insbesondere deren Streuung

Am IFAD wurden auf Grundlage mineralogischer und chemischer Analysen der Schlacken und Flugstäube des Umicore Batterie Recyclingprozesses erfolgreich Verfahren im Labormaßstab entwickelt, die es in Zukunft erlauben, Lithium und weitere Batteriemetalle ökologisch und ökonomisch effizient gewinnen zu können:

- Für alle untersuchten Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses wurde ein hydrometallurgisches Aufbereitungsverfahren entwickelt, das es in Zukunft erlaubt, Lithium höchstwahrscheinlich ökologisch und ökonomisch effizienter zurückzugewinnen als dies aus silikatischen Lithiumerzen (Spodumen) möglich ist.
- Für Mangan-arme Schlacken mit hohem Aluminium- und geringem Siliziumgehalt wurde ein Verfahren zur Bergevorabscheidung mittels Flotation entwickelt, das ein Lithiumkonzentrat erzeugt, aus dem sich Lithium mit geringerem Chemikalien- und Energieaufwand gewinnen lässt als dies aus der Gesamtschlacke möglich ist.
- Für die Flugstäube des Batterierecyclingprozesses wurde ein hydrometallurgisches Aufbereitungsverfahrens entwickelt, das die effiziente Rückgewinnung von Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink sowie weiterer Schwermetalle ermöglicht.

Umicore AG & Co KG konzeptionierte, entwickelte und installierte eine Pilotanlage zur Vorbehandlung von EOL - Li-Ionen Elektrofahrzeugbatterien in enger Abstimmung mit dem bestehenden Umicore Batterie Recyclingverfahren:

- Die LiBRI Pilotanlage umfasst alle Prozessschritte von der Anlieferung von EOL-Batteriesystemen und ihre Komponenten, über Eingangsprüfung / Erfassung und Lösungen zum ökologischen Entladen von HV-Systemen bis hin zur mechanischen Vorbehandlung und Bildung von definierten Materialfraktionen für das effiziente Recycling gemäß Batteriegesetz.
- Über die Methodik einer potenziellen Gefährdungsbeurteilung wurden Sicherheitsaspekte im Vorfeld analysiert und entsprechende Schutzmaßnahmen entwickelt, die dann in das Anlagenkonzept integriert wurden.
- Aufgrund der sehr unterschiedlichen Batteriekonstruktionen hinsichtlich Aufbau und verwendete Materialien wurden hoch flexible Lösungen für die Vorbehandlung entwickelt. Diese Erfahrung im Umgang mit den unterschiedlichsten Systemen wurde für die Erarbeitung von Designvorschlägen für die Entwicklung von recyclingfreundlichen Batterieeinheiten genutzt.

Das Öko-Institut führte im Rahmen des Projektes eine normgerechte Ökobilanz des Recyclingverfahrens nach LiBRI durch. Die Ergebnisse belegen die ökologische Vorteilhaftigkeit des Recyclingweges. Weiterhin wurden noch bestehende Optimierungspotenziale (Energieeinsparung etc.) des in Entwicklung befindlichen Verfahrens identifiziert.

1. Einleitung

1.1 Thema und Ziel des Verbundprojekts

Seit Beginn der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts gibt es Forschungsarbeiten an Elektrofahrzeugen mit Batterien als Energiespeicher.

Ein wesentlicher Schwerpunkt war und ist die Entwicklung von kostengünstigen Batterien mit hoher Leistung und Energiespeicherdichte.

Mit der Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterien (LIB), die heute schon den Elektronikmarkt in vielen Anwendungsbereichen (z.B. Laptops) dominieren, gibt es einen Batterietyp, der schon heute oder zumindest in naher Zukunft in der Lage ist, eine Reichweite von bis zu 100 km für PKW mit einem noch akzeptablen Batteriegewicht von rund 200 kg bereitzustellen. Intensive Forschungsarbeiten zur weiteren Optimierung dieser Antriebstechnik werden von privater und öffentlicher Seite derzeit forciert.

Das Thema „Elektromobilität“ hat dadurch in den letzten Jahren neue Aktualität gewonnen. Große Automobil- und Energieversorgungsunternehmen arbeiten zurzeit an Konzepten für die Realisierung von Mobilitätskonzepten auf Basis von Elektrofahrzeugen und Hybridfahrzeugen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwirklichung dieser Mobilitätskonzepte ist die Sicherstellung des umweltgerechten und kostengünstigen Recyclings der Batteriematerialien und damit auch der mittel- und langfristigen Ressourcenverfügbarkeit der in den Batterien eingesetzten Sondermetalle in Europa für den Masseneinsatz in der Automobilindustrie.

Für die Rückgewinnung von Sondermetallen aus Altfahrzeugen existieren schon eine Reihe industrieller Verfahren. Ein gutes Beispiel ist das Recycling von Edelmetallen aus Autoabgaskatalysatoren von Altfahrzeugen.

Umicore ist als größter Edelmetallrecycler in Europa seit Jahren in diesem Markt aktiv und recycelt rund 50% der in Europa anfallenden Autoabgaskatalysatoren, das heißt über 5000 Tonnen pro Jahr. Ferner ist Umicore europäischer Marktführer im Recycling von Leiterplatten aus der Elektronik.

Auch für Batterien aus dem Bereich der portablen Elektronik gibt es schon eine erste Anlage für das Recycling. So hat Umicore den weltweit ersten Recyclingprozess für Batterien entwickelt und zur Pilot-Produktionsreife geführt. Dieser Prozess ermöglicht die Wiedergewinnung von Kobalt, Nickel sowie Kupfer aus verbrauchten Lithium Ionen, Lithium Polymer und Nickel Metallhydrid Batterien in einem umweltfreundlichen Verfahren „Batterierecycling Prozess – Umicore“. Das in den Batterien enthaltene Lithium gelangt jedoch bislang in die Prozess-Schlacke und wird derzeit nicht in Form von Lithiumverbindungen wiederverwertet. Die erste Pilot-Anlage für diesen Prozess entstand in Hofors (Schweden) und hat eine Nominalkapazität von 4.000 t Batterien pro Jahr. Der Fokus dabei lag auf dem Recycling von End-of-Life (EoL) Batterien aus Laptops, Handys, MP3 Playern usw.

Trotz dieser Arbeiten und auch anderer Erfahrungen und Aktivitäten durch Forschungsinstitute und Industrieunternehmen gibt es noch keine wirkliche Lösung für das großtechnische Recycling von großen Elektrotraktionsbatterien für die kommenden Hybrid- und Elektrofahrzeugflotten.

Im Gegensatz zu Batterien aus portablen Anwendungen, erfordern die erheblich größeren Batterien aus Fahrzeugen mit elektrischem oder Hybridantrieb eine spezielle Vorbehandlung aus prozesstechnischen Gründen.

Wegen der hohen in den Batterien gespeicherten Energien und dem hohen Batteriegewicht (10-250 kg) sind geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel eine kontrollierte Entladung der Batterien oder andere Schritte zu erforschen und zu entwickeln, um eine Gefährdung beim Recyclingprozess auszuschließen und effiziente Abläufe zu erschließen.

Das Potential für diesen Prozess ist enorm. Wenn 10 Millionen Batterien aus Autos mit einem Gewicht von mehreren 10 kg recycelt werden müssen, bedeutet das einen Kapazitätsbedarf für die Recyclinginfrastruktur und -anlagen in Europa von mehreren 100.000 t pro Jahr.

Die zurzeit in Entwicklung befindlichen Hochleistungsbatterien für Hybrid- und Elektrofahrzeuge sind auf unterschiedlichste Art und Weise konzipiert und stellen einen Verbund mit anderen Bauteilen (Elektronik, Hülle, Kühlung,..) aus anderen Materialien dar.

Wegen dieses sehr heterogenen Materialverbunds können hohe Ausbeuten an Wertmaterialien, hohe Prozessstabilität und niedrige Kosten momentan noch nicht erreicht werden.

Die hauptsächlichen Batteriematerialien Kobalt, Nickel und Lithium werden bislang vorwiegend aus Primärrohstoffen gewonnen; im Falle von Kobalt und Nickel hat Umicore den industriellen Start des Recyclings und Wiedereinsatzes in Europa für Batterien aus portablen Anwendungen bereits vollzogen; für Lithium steht dieser Einstieg bislang noch aus.

Für den Masseneinsatz als Energiespeicher in Hybrid- und Elektrofahrzeugen werden deutlich größere Mengen dieser strategischen Metalle gebraucht; dies macht gleichzeitig („economies of scale“) das Recycling von Kobalt, Nickel, Kupfer und auch Lithium sowie Mangan zukünftig im industriellen Maßstab notwendig. Deshalb muss die Sekundärgewinnung dieser Materialien als Gesamtprozesskette zur Rückgewinnung dieser für Europa strategisch wichtigen Materialien noch entwickelt werden.

Es wird deutlich, dass mit den zurzeit vorhandenen Verfahren und Konzepten keine wirkliche Lösung der Aufgabenstellung erwartet werden kann.

Das von den Partnern angestrebte Ergebnis dieses Projekts stellt die Entwicklung einer hocheffizienten und kostengünstigen Recyclingprozesskette dar, die den anspruchsvollen Anforderungen an die umweltgerechte und kostengünstige Rückgewinnung von wichtigen Bunt- und Sondermetallen aus Batterien (Kupfer, Kobalt, Nickel, Lithium, Mangan usw.) von Hybrid- und Elektrofahrzeugen gerecht wird. Die Entwicklung dieser Recyclingprozesskette stellt für die zukünftige Einführung der Elektromobilität in den Massenmarkt eine entscheidende Voraussetzung für eine mittel- und langfristige gesicherte Versorgung mit den genannten strategischen Metallen dar.

Dadurch wird die Position der Partner in diesem wichtigen Zukunftsmarkt gestärkt und Arbeitsplätze in Deutschland gesichert bzw. aufgebaut.

2. Projektziel

Die Partner möchten gemeinsam eine industrielle Lösung für das effiziente und umweltverträgliche Recycling von Batterien für die Hybrid- und Elektrofahrzeuge der Zukunft als Gesamtprozesskette entwickeln.

Dabei wird ein im Wesentlichen pyrometallurgischer Weg zum Recycling von Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen zugrunde gelegt, der mit weiteren noch zu entwickelnden Verfahrensschritten kombiniert wird. Begleitend werden alle grundsätzlichen Kenn-Daten für diese Fragestellung ermittelt.

Darauf aufbauend soll ein recyclinggerechtes Produktdesign von Batterien und eine geeignete Gesamtprozesskette für das Recycling der Batterien von der Sammlung, Logistik, Vorzerlegung und auch dem eigentlichen Aufarbeitungsprozess entwickelt werden.

Zum Projektende sollen alle wesentlichen Daten für diese Prozesskette inklusive eines ausführungsfähigen Anlagenplans für eine großtechnische Recyclinganlage vorliegen.

2.1 Die Teilziele des Vorhabens

1. Entwicklung einer Prozesskette für das Recycling von Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen inklusive:

- geeigneter Logistik (Sammlung, Transport und Lagerung), sicherheitstechnischer Vorbehandlung und Demontage (Dismantling) und gegebenenfalls weiterer Konditionierung für den metallurgischen Aufarbeitungsprozess
- eines Recyclingprozess mit einer Mindestrecyclingeffizienz von deutlich mehr als 50% des Batteriegewichts (vorgegeben durch die EU Batterie Direktive) und hohen Rückgewinnungsraten für Lithium, Kobalt, Nickel und Mangan
- eines konzeptionellen Engineerings einer Recyclinganlage

2. Entwicklung eines demontagefreundlichen und recyclingfähigen Designs für Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen:

- inklusive zugehöriger Ökobilanzen (LCA) über den Recyclingprozess zur Belegung der Umweltvorteile gegenüber der Gewinnung aus Primärrohstoffen und anderen denkbaren alternativen Recyclingverfahren

3. Aufbau einer Versuchsanlage zur Batteriedemontage und sicherheitstechnischen Vorbehandlung inklusive Pilotbetrieb

4. Konzeptionelle Auslegung einer späteren großtechnischen Recyclinganlage für Batterien von Hybrid- und Elektrofahrzeugen

3. Ausgangssituation

Das Thema „Elektromobilität“ ist hochaktuell.

Große Automobilfirmen – und EVUs arbeiten zur Zeit an der Realisierung von Mobilitätskonzepten auf Basis von Elektro- und Hybridfahrzeugen.

Wesentliche Voraussetzungen für die Verwirklichung dieser Konzepte sind u. a.:

- Sicherstellung des umweltgerechten und kostengünstigen Recyclings der Batteriematerialien
- Mittel- und langfristige Ressourcenverfügbarkeit der eingesetzten Sondermetalle in Europa für den Masseneinsatz in der Automobilindustrie
(s. EU Raw Materials Initiative).

Für die Rückgewinnung von Sondermetallen aus Altfahrzeugen existieren schon eine Reihe industrieller Verfahren; z. B:

- Recycling von Edelmetallen aus Autoabgaskatalysatoren von Altfahrzeugen
- Recycling(pilot)prozess für kommerziellen Batterien aus Elektronikanwendungen und für Industriebatterien, zur Kobalt und Nickel Rückgewinnung.

4. Entwicklungsbedarf

Für das großtechnische Recycling von Elektrotraktionsbatterien für die kommenden Elektrofahrzeugflotten gibt es noch keine Lösung!

Entwicklungsbedarf besteht insbesondere zu:





- Recyclingkapazität: 10 Millionen Batterien (Gewicht x10 kg) aus Fahrzeugen -> Kapazitätsbedarf von mehreren 100.000 t pro Jahr in Europa.
- Der heterogene Materialverbund (m. Hülle, Elektronik, Kühlung) verhindert hohe Ausbeuten an Wertmaterialien, hohe Prozessstabilität und niedrige Kosten
- Hohe in den Batterien gespeicherte Rest-Energien
- Hohes Batteriegewicht (20 -> 500 kg)
- Recycling weiterer Sondermetalle wie Lithium, Mangan, und andere neben Kobalt und Nickel

5. Das LiBRi Konsortium

Das skizzierte Forschungs- und Entwicklungsprojekt vereint erfahrene Industriepartner aus den Bereichen Spezialmetallrecycling und Automobilherstellung mit ausgewiesenen Forschungspartnern aus den Bereichen Materialaufbereitung sowie ökologische Bewertungssysteme.

Die Partner decken die wesentlichen Teile der Herstellungs- und Verwertungskette für Hybrid- und Elektrofahrzeuge (HEV und EV), Batterien für HEV und EV und die darin enthaltenen Sondermetalle ab und verfügen über langjährige Erfahrung im Bereich der Stoffstromanalysen, LCA und Forschung im Bereich der Rückgewinnungsverfahren von Metallen.

Im Verbund haben sich die folgenden Unternehmen und Institute zusammengeschlossen:

<p>Umicore AG & Co KG Frank Treffer Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau</p>	
<p>Daimler AG (DAI) Dr. Monika Holzäpfel Mercedesstraße 137 70546 Stuttgart</p>	
<p>TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) Prof. Dr. Daniel Goldmann Walther-Nernst-Straße 9 38678 Clausthal-Zellerfeld</p>	
<p>Öko-Institut Dr. Matthias Buchert Rheinstraße 95 64295 Darmstadt</p>	

Partner	Aufgabe im Projekt
Umicore	Verbundleitung, Recyclingfähiges Batteriedesign, Logistik und Transport von gebrauchten Batterien, Entladungskonzepte und Vorbehandlung, Aufbau einer Pilotanlage, Erstellung einer Gesamtkonzeption des Recyclingprozesses aus mechanischer Vorbehandlung, dem angepassten Recycling - Prozess und einer Schlackeaufbereitung, Daten für LCA
Daimler	Sicheres und recyclinggerechtes Batteriedesign, Konzepte für die Demontage, Entladung, Reparatur und Wiederverwendung von Batterien, Logistik und sicherer Transport von gebrauchten Batterien
TU Clausthal (IFAD)	Entwicklung eines ressourceneffizienten Aufbereitungsverfahrens für die Schlacken und Stäube des pyrometallurgischen Recyclingprozesses zur Rückgewinnung batteriefähigen Lithiums, von Mangan und an diesen Elementen abgereicherten Schlacken zum Einsatz als Bauzuschlagstoff
Öko-Institut	Datenerhebung und Stoffstromanalyse, Ökologische Bewertung, Life Cycle Assessment des Recyclingprozesses, Analyse zur Verfügbarkeit von Batteriemetallen. Das Öko-Institut ist außerdem noch assoziierter Partner im LithoRec – Projekt und führt dort die LCA die Recyclingprozesse durch.
VW (asso. Partner)	Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle (Lithium, Kobalt etc.); Sammelkonzept für Batterien, Sicherheit / Ergonomie / Akzeptanz, Erstellung eines Demontagekonzeptes und Durchführung einer Demontagestudie eines Elektro-/ Hybridfahrzeuges. Studie zur Verwendung überholter Batterien in einem Zweitmarkt

Tabelle 1: Die Aufgaben der Partner im Projekt

VW als assoziierter Partner

Das Vorhaben berührt eine zukünftige Kernkomponente des Automobils, welche durch zahlreiche technische und gesetzliche Vorgaben bestimmt wird. Zum großen Teil müssen Vorgaben und Standards noch erarbeitet werden. Es ist das erklärte Ziel des Konsortiums, so weit wie möglich allgemeingültige Lösungen zu erarbeiten, die deutschlandweite Gültigkeit besitzen und die Aussicht haben, auch auf internationaler Ebene Standards zu setzen. Aus diesem Grunde empfiehlt sich beim Batterie-Recycling eine projektübergreifende Kooperation der Automobilindustrie. Konkret ist geplant, VW als assoziierten Partner ohne Budget in das Projekt aufzunehmen. Umgekehrt soll Daimler mit demselben Status in das Konsortium des Vorhaben „LithoREC“ aufgenommen werden.

Durch die Installation einer gemeinsamen Plattform der Automobilhersteller ist sichergestellt, dass beide Projekte dieselben Vorgaben und Voraussetzungen erhalten, um die Projektergebnisse vergleichbar zu machen. Außerdem sollen Schnittstellen nach Möglichkeit vereinheitlicht werden. Das betrifft insbesondere Anschlüsse, Sicherheitskonzepte (Schlösser), Spezialwerkzeuge und Transportbehälter. Außerdem stimmen sich die beiden OEMs in ihrem Vorgehen eng ab, um gemeinsame Themen inhaltlich komplementär aufzuteilen und Doppelarbeiten auszuschließen, sofern nicht ein redundantes Vorgehen ausdrücklich erwünscht ist.

Die Plattform der Automobilhersteller wird einmal pro Quartal tagen. Bei Bedarf können zusätzlich Termine angesetzt werden.

Daimler wird die Beiträge von VW in das LiBri-Projekt einbringen und umgekehrt VW über die Projektfortschritte und -ergebnisse informieren.

Das nächste Kapitel stellt die einzelnen Aufgabenpakete vor, s. auch Gantt Chart des Gemeinschaft - Projektes im Anhang, 8.2.

6. Aufgabenpakete

AP 1: Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign

In diesem Arbeitspaket soll sichergestellt werden, dass Aspekte der Wiederverwendung und Verwertung der Batterie bereits zu einem frühen Stadium in die Produktentwicklung einfließen. Darüber hinaus sollen Vorgaben und Vorschläge für ein standardisiertes recyclinggerechtes Design erarbeitet werden.

AP 1.1: Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen

Dieses Arbeitspaket bezieht sich ausschließlich auf produktgestalterische Maßnahmen (Design), die der Demontage und dem Recycling der Batterie dienlich sind. Die eigentlichen Prozesse werden im AP2 und AP3 entwickelt.

AP 1.1.1: Datenaufnahmen aktueller und in Entwicklung befindlicher Batterietypen (Baugröße, -form, Materialzusammensetzung)

Inhalt der Übersicht ist eine Betrachtung des Status quo der im Markt und der in der Entwicklung befindlichen Typen von Batterien (Daimler) für Elektrofahrzeuge und eine Datenaufnahme zu Baugröße, Materialzusammensetzung und Produktdesign. Die Übersicht soll durch die Angaben von VW ergänzt werden.

AP 1.1.2: Untersuchungen zur geeigneten Ein-/Ausbaulage der Batterie im Fahrzeug

Die Einbaulage der Batterie im Fahrzeug muss bereits so gewählt werden, dass eine einfache und ungefährliche Entfernung der großen Batterien von Plug-in (ca. 5 kWh) und Traktionsbatterien (ca. 20 kWh) möglich ist. Nach heutigem Erkenntnisstand werden diese Batterien aus Gründen der Fahrstabilität möglichst tief im Fahrzeug liegen und möglicherweise hermetisch gekapselt sein, z.B. wegen Wasserdurchfahrt. Ausgehend von diesem Arbeitspaket soll im AP 2.1 „Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbaurverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug“ ein vereinfachtes Ausbaurverfahren für die Batterie (z.B. aus dem Fahrzeugboden) entwickelt werden. Bei diesem Arbeitspaket ist eine enge Kooperation mit VW angestrebt.

AP 1.1.3: Vereinbarkeit von einfacher Zerlegbarkeit der Batterie und Schutz vor missbräuchlicher Öffnung, z.B. durch Schlösser, Spezialwerkzeugaufnahmen

Eine besondere Herausforderung wird die Vereinbarkeit von sicherheitstechnischen Standards mit der Möglichkeit der einfachen und schnellen Demontage der Batterie (siehe AP 2) darstellen. So muss einerseits das Gehäuse der Batterie gegen missbräuchliche Öffnung geschützt sein, auf der anderen Seite soll sich das Gehäuse im Recyclingprozess schnell und so störungsfrei öffnen lassen, um es gegebenenfalls als Altteil (re-use) oder nach Wiederaufbereitung (re-manufacturing) der Wiederverwendung zuzuführen. Dazu sollen verschiedene Möglichkeiten geprüft werden, zum Beispiel der Einsatz eines Spezialwerkzeugs, Sicherungscodes, versteckte Sollbruchstellen, die anhand von Prototypen bewertet werden sollen.

Problematisch ist dabei insbesondere die Auftrennung des Verbundes der Zellen mit der Kühlung. Aus Gründen der optimalen Wärmeübertragung und der verbesserten mechanischen Stabilität (Vibrationen, Rütteln) sind die Zellen fest und nur schwer trennbar mit Kühlelementen (Platten, Stäbe, Röhren) verbunden und teilweise eingegossen. Es sind also produktgestalterische Konzepte zu entwickeln, so dass sich ein Verbund aus einzelnen Zellen mechanisch stabil gestaltet, sicher kontaktiert und zuverlässig gekühlt werden kann und gleichzeitig einfach wieder in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Denkbar wäre beispielsweise ein Gel mit hervorragender Wärmeleitfähigkeit, das keine dauerhafte Verbindung schafft und somit die Demontage vereinfachen würde.

Auch bei diesem Themenfeld ist zumindest während der Konzeptphase ein intensiver Austausch mit VW erforderlich

AP 1.1.4: Entwicklung allgemeingültiger Richtlinien für recyclinggerechtes Batterie-Designs

In dem Arbeitspaket 1.1.4 steht das Thema Standardisierung im Vordergrund, wofür entsprechende Richtlinien von Daimler und Umicore gemeinsam mit VW erarbeitet werden.

Die in diesem Arbeitspaket zu entwickelnden Richtlinien beziehen sich auf sämtliche Eigenschaften, die für die funktionale oder stoffliche Wiederverwertung der Batterie ausschlaggebend sind.

Die Arbeitspakete zur Gestaltung und Zerlegung bestimmter Batterien beziehen sich vor allem auf bestimmte Batteriemodelle, die bereits kommerzialisiert wurden bzw. kurz davor stehen, da nur diese in größeren Stückzahlen verfügbar sind (z.B. Mercedes S400 Mild Hybrid Batterie). Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, die vorwiegend produktspezifischen Erkenntnisse zu abstrahieren und zu verallgemeinern, um daraus generell gültige Richtlinien für sämtliche automobilen Hochvolt-Batterien abzuleiten. Besonderes Augenmerk gilt dabei den mechanischen und elektrischen Schnittstellen. Die Richtlinien sollen Empfehlungen zur Werkstoffauswahl der peripheren Komponenten (Gehäuse, Kühlung) als auch zum recyclingfreundlichen Design umfassen, ohne jedoch die gestalterische Freiheit über das notwendige Maß hinaus zu beschränken, damit hinreichend Spielraum für wettbewerbliche Differenzierung bleibt.

Ebenso kann eine mögliche Wiederverwendung der Batterie in einem Zweitmarkt bereits in der Entwicklungsphase berücksichtigt werden, z.B. durch geeignete Auslegung der Batteriespannung auf ein bestimmtes Spannungsniveau bzw. eines ganzzahligen Teilers davon. Die Möglichkeit des Verschaltens einzelner Batterien zu größeren Modulen, lässt sich beispielsweise durch ein Stecksystem realisieren. Entsprechende Kupplungsstellen können schon bei der Konstruktion vorgehalten werden.

Die Vorgaben und Richtlinien sollen im Verlauf der Projekts laufend fortentwickelt werden, und später ggf. in DIN-Normen münden.

Daimler und VW entwickeln Richtlinien, die sich primär auf Werkstoffe und Gestaltung des Gehäuses, der Kühlung, der externen Anschlüsse sowie die interne Verschaltung der Zellen beziehen. Umicore hingegen nimmt sich des recyclinggerechten Designs der Zellen an, z.B. im Hinblick auf die chemische und physikalische bzw. mechanischen Trennbarkeit der Schichten der Elektroden.

Umicore leistet hierbei wertvolle Rückmeldungen aus der Sicht des Recyclers aufgrund von Erfahrungen aus ersten mechanischen Vorbehandlungen von Batterien und Batteriemodulen und Recyclingskampagnen.

AP 1.2: Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns

Ziel der Diagnose ist eine Beurteilung des Funktions- und Alterungszustands von Zellen und peripheren Komponenten.

AP 1.2.1: Entwicklung eines Diagnoseverfahrens für Altbatterien (state of charge, state of health) auf Basis des Batteriedesigns

Nach der Anlieferung der Batterie (Vorgaben zu Transport und Lagerung werden im AP4 erarbeitet) ist zunächst die Prüfung und Diagnose der Altbatterie erforderlich. Dadurch wird der Ladezustand (state of charge) und insbesondere der Alterungszustand (state of health) der Altbatterie erfasst. Entsprechende Verfahrenskonzepte sind in Abstimmung mit VW zu erarbeiten. Davon ausgehend wird entschieden, ob die Batterie für eine weitere Verwendung taugt (ggf. nach Reparatur), oder aber dem stofflichen Recycling zugeführt werden muss. Zur Diagnose kommen neben der reinen Spannungsmessung vertiefende quantitative elektrochemische Analysemethoden wie die Impedanzspektroskopie zum Einsatz. Damit lassen sich die Innenwiderstände der Batterie quantifizieren, zuordnen und mit Alterungsphänomenen korrelieren (z.B. Ohmsche Widerstände aufgrund nachlassender elektronischer Anbindung der elektrochemisch aktiven Schichten an die Ableiter, Diffusionswiderstände aufgrund nachlassender Li-Ionenbeweglichkeit). Diese Verfahren müssen mit dem Batteriedesign abgestimmt werden.

Auch bei Umicore ist ein Diagnoseverfahren erforderlich, jedoch mit im Vergleich zu Daimler unterschiedlicher Ausrichtung: Das Verfahren muss im Bezug auf Design und Typ (LiX, NiMH) flexibel sein und dennoch zuverlässig den Ladezustand ("state of charge") der Batterien erkennen können, damit eine schnelle, aber dennoch sichere Weiterverarbeitung (d.h. zunächst Entladung)

garantiert ist. Idealerweise erkennt das Verfahren, um welchen Typ Lithium-Batterie es sich handelt (Li-FeP, Li-Co, Li-NCA, Li-NMC), um die Mengenströme der Rohstoffe optimal zu koordinieren. Das Diagnoseverfahren ist insbesondere dann wichtig, wenn der Batterietyp äußerlich nicht mehr erkennbar ist, z.B. weil die Typ-Beschriftung entfernt und unleserlich geworden ist.

Auch Umicore erwartet hier den Einsatz der Impedanzspektroskopie und Verfahren zur kapazitiven Bestimmung mit Hilfe von zyklischen Lade- und Entladungen, wobei beide Verfahren hinsichtlich der Schnelligkeit (Durchlaufzeiten, Taktzeiten) noch zu optimieren sind, was auch im Rahmen der Entwicklungskooperation zwischen Daimler und Umicore erfolgen soll.

AP 1.2.2: Entwicklung einer Prüfmethode zur Wiederverwendbarkeit von Teilen (re-use, re-manufacturing), z.B. von Gehäuse, Elektronik.

Lässt der funktionale Zustand der Batterie (insbesondere der Zustand der Zellen) eine prinzipielle Wiederverwendung oder Reparatur zu, so kann das Aggregat unter Nutzung der im AP 2 zu entwickelnden Demontagetechniken schonend in die Hauptbestandteile zerlegt werden. Auch periphere Bauteile wie z.B. das Metallgehäuse oder die Kühlplatten müssen auf ihre Wiederverwendbarkeit hin untersucht werden. Dazu sind Prüfverfahren und -kriterien „in Ordnung“ / „nicht in Ordnung“ im Einklang mit dem Batteriedesign zu entwickeln. Diese Prüfverfahren sollen die Möglichkeit der späteren Automatisierung bieten.

AP 2: Batteriedemontage, Batteriemontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung

Dieses Arbeitspaket umfasst die Verfahrensschritte von der Entnahme der Batterie aus dem Fahrzeug bis hin zum eigentlichen Recyclingprozess. Nach der Entnahme der Batterie aus dem Fahrzeug und vor dem Öffnen des Gehäuses muss sichergestellt werden, dass die Batterie entladen ist. Während das automatische Entladen kleinerer Consumer-Batterien heute bereits Stand der Technik ist, müssten derartige Verfahren für automobiler Hochvolt-Batterien erst noch entwickelt werden. Auch bei entladenen Zellen stellt die Restladung insbesondere bei den großen Batterien ein erhebliches Gefährdungspotenzial dar. Deshalb müssen im Zusammenspiel mit produktgestalterischen Maßnahmen Verfahren entwickelt werden, wie die Batterie dauerhaft und sicher entladen (z.B. durch einen speziellen Kurzschlussbügel) und anschließend geöffnet bzw. demontiert werden kann. Dabei werden auch Möglichkeiten zur Nutzung dieser Restenergie untersucht.

Nach dem Öffnen des Batterie-Gehäuses und der mechanischen Vorbehandlung der Einzelkomponenten, inklusive der Zellen (siehe AP 1), werden die Materialien dem pyrometallurgischen Schachtofen-Recycling Prozess zugeführt. Beim Zerlegen der Batteriezellen muss aus verfahrenstechnischer Sicht darauf geachtet werden, dass die brennbaren organischen Bestandteile des Elektrolyts durch Reibungswärme oder Funkenbildung nicht in Brand geraten. Außerdem soll auch untersucht werden, ob eine Vorsortierung der verschiedenen Batterietypen sinnvoll ist und wie diese möglichst einfach gestaltet werden kann (z.B. standardisierte Kodierung). Dieser Aspekt bietet sich wiederum für die Kooperation mit VW an.

AP 2.1: Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbauverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug

Dieses Arbeitspaket wird schwerpunktmäßig von VW bearbeitet. Daimler steuert Abhängigkeiten und Designvorgaben, die sich z.B. aus Crash, Fußgängerschutz oder Aerodynamik ergeben, bei, um firmenübergreifende Lösungen zu entwickeln.

AP 2.2: Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie.

Nach heutiger Einschätzung müssen die Batterien sowohl bei Daimler in den Werkstätten als auch bei Umicore in der Recyclinganlage entladen werden.

Für Daimler steht folgender Aspekt bei der Entwicklung eines solchen Verfahrens im Vordergrund: Das Entladungsverfahren muss die Einstellung eines definierten Ladezustands ermöglichen als Vorbereitung der Prüfung, ob die Batterie wiederverwendungs- bzw. reparaturwürdig ist. Wichtig sind

vor allem die Exaktheit und der diagnostischer Wert des Entladeverfahrens (beispielsweise lässt die Entladekurve Rückschlüsse auf den Alterungszustand der Batterie zu). Außerdem sollen Möglichkeiten der dauerhaften Entladung, z.B. durch Überbrückungsschalter, oder Kurzschlussbügel überprüft werden, um die Transportsicherheit zu verbessern.

Die Zielsetzung der Batterieentladung bei Umicore lässt sich wie folgt umschreiben: Es ist ein automatisiertes, design- und typ-flexibles, hocheffektives, schnelles und sicheres Entladungsverfahren zu entwickeln, dass den Durchsatz großer Batterie-Mengen ermöglicht. Parallel sollen Verfahren zur automatisieren Entladung von Einzelzellen bewertet werden. Im Vordergrund stehen Schnelligkeit und Sicherheit der Verfahren. Dabei ist vorgesehen, dass Daten aus dem Verfahrensschritt „Batterietestung“ s. Flow Chart (Abb. 3) Aufschluss über den Ladezustand der Zellen geben, wonach entschieden wird, eine Entladung durchzuführen oder nicht. Die Entladung selbst kann eine Tiefentladung sein, falls feststeht, dass die Batterien dem Recycling zugeführt werden und nicht mehr auf Funktionsfähigkeit geachtet werden muss. Ein nachgeschalteter Kontrollschritt überprüft die erfolgreiche Entladung. Batterien, die die Anforderungen nicht erfüllen sind einer gezielten Behandlung (s. Modul 1 des Umicore Flow Charts) zu unterziehen.

AP 2.3: Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen.

Das Demontageverfahren ist hochgradig abhängig vom Aufbau der Batterie (AP1). Klar zu bevorzugen sind Demontageverfahren (z.B. Schrauben) gegenüber formverändernden Trennverfahren (z.B. Sägen) aufgrund der höheren Sicherheit und des geringeren Energieeinsatzes.

Im AP 2.3 werden Verfahren zur Zerlegung von kompletten Modulen bis auf Komponentenebene erforscht. Hier sollen z.B. von der Industrie wieder verwertbare Gehäuseteile oder Funktionskomponenten wieder zurückgeführt werden, oder auch Komponenten, die aufgrund ihres Materials einen störenden Einfluss auf den Recyclingprozess haben, herauszufiltern, zu separieren und eventuell einer anderen Recycling Stufe zuzuführen. Des Weiteren wird hierbei ein Verfahren entwickelt, das die fachgerechte, sichere Zerlegung auf der Komponentenebene bis zu einzelnen Zellen zum Ziel hat. Die Entwicklung der Batterie-Demontage verfahren ist eng mit dem AP 1.1.3 verknüpft. Eine besondere Herausforderung liegt in der Auftrennung des Verbundes der Zellen mit der Kühlung, der wegen optimaler Wärmeübertragung innig gestaltet werden muss. Für die Demontage werden aus Gründen der Sicherheit und Werterhaltung sanfte Verfahren (z.B. aufschrauben) favorisiert, die jedoch eine entsprechende Produktgestaltung erfordern (s. AP 1.1.3).

AP 2.3.1: Entwicklung eines Verfahrens für eine Batteriedesign unabhängige Zerlegung der Batterien bis auf Komponentenebene

Hinsichtlich des Aufbaus der Pilotanlage wird Umicore den Prozessschritt der mechanischen Zerlegung zunächst aufgrund der zu erwartenden Vielfältigkeit des Batteriedesigns als rein manuelle Tätigkeiten entwickeln mit der Option zu automatisieren. Wieder verwertbare Einheiten wie Gehäuseteile, Funktionskomponenten sollen zwischengelagert und versandfertig vorbereitet werden. Eine Endkontrolle ist in Abstimmung mit den In Verkehr-Bringern (OEM, Batteriehersteller) durchzuführen, basierend auf den Ergebnissen des AP 1.1.3 und 1.2.2.

AP 2.4: Remanufacturing

Die komplette Fahrzeugbatterie steht als komplexes Bauteil auf der Wertschöpfungsstufe weit über den Rohstoffen (Li, Ni, Co). Insofern ist eine Reparatur und Wiederverwendung (Re-use, Re-manufacturing) der Batterie unter ökonomischen, aber auch unter ökologischen Aspekten zu bevorzugen, sofern der Zustand der Batterie dies zulässt.

Dieses Arbeitspaket bezieht sich auf Altbatterien, die aufgrund der Diagnose als grundsätzlich reparaturwürdig eingestuft und bereits vorzerlegt wurden.

Irreparable Einzelzellen werden zunächst entfernt und/oder ausgetauscht. Ganz entscheidend für die Wiederverwendung der Batterie sind möglichst geringe Kapazitätsschwankungen der Einzelzellen. Dazu bedarf es unter Umständen des Klassierens von Alt-Zellen bzw. eines Formierprozesses (Zykelprogramm), um die Zellkapazitäten und Entladecharakteristika wieder anzugleichen.

Im Anschluss wird die Batterie wieder aufgebaut, geprüft und wenn nötig konditioniert. Sind die Zellen insgesamt so stark degradiert, dass ihre Verwendung in einer Fahrzeugbatterie nicht mehr möglich ist, jedoch noch so leistungsfähig, dass die stoffliche Rezyklierung unverhältnismäßig erscheint (Bewertungskriterien sind wiederum zu entwickeln), so können die Zellen zu einem modifizierten Batterie-Modul zusammengesetzt werden, das in einem Zweitmarkt mit verminderten Qualitätsansprüchen eingesetzt werden könnte, z.B. als Stromsenke für temporär anfallenden Strom aus regenerativen Quellen (Wind, Sonne). Dieser Aspekt wird in einem gesonderten Arbeitspaket von VW untersucht.

AP 2.5: Untersuchungen, Verfahrensentwicklungen zum Öffnen und Zerlegen der Einzel-Batterien / Zellebene

Im AP 2.5 werden Verfahren erforscht und entwickelt zur fachgerechten, sicheren Zerlegung auf der Komponentenebene bis zur einzelnen Zelle. Hierbei steht wie auch im Arbeitspaket 2.3 die Vorbehandlung der Einheiten im Vordergrund damit diese reibungslos und effektiv dem Recyclingprozess zugeführt werden können. Besondere Beachtung ist hierbei der Behandlung der Elektrolytlösungen zu widmen, für die entsprechende Verfahren zu entwickeln sind. Wieder verwertbare Funktionseinheiten / Komponenten werden entsprechend der Sicherheitsanforderungen zwischengelagert und in Abstimmung mit dem Abnehmer versandfertig vorbereitet.

AP 2.6: Untersuchung zur einfachen Vorsortierung von Batterietypen (z.B. standardisierte Kodierung)

Bei Umicore wird ein Prozessschritt für eine Vorsortierung der Batterien eingeplant und entwickelt. Hier ist das Ziel eine schnelle und eindeutige Identifikation des Batterietyps anhand (von soweit vorhanden standardisierten Codierung (z. B. über Barcode)) zu ermöglichen. Alternativ, falls eine Standardisierung nicht zustande kommt, wird die Vorsortierung später im Umicore Prozess, zum Beispiel anhand der Ergebnisse aus der Batterietestung noch vor der mechanischen Vorbehandlung eingeplant.

AP 2.7: Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb

Die Pilotanlage zur Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien für den eigentlichen Recyclingprozess wird am Umicore Standort Hanau-Wolfgang entwickelt, realisiert und in Betrieb genommen. Die Anlage soll aus insgesamt 5 Modulen bestehen, deren Grundlagen in den oben beschriebenen Arbeitspaketen entwickelt werden und nachfolgend näher beschrieben werden – vergleiche Tab. 2.

Modul	Bezeichnung
1	Materialeingang und Lagerung
2	Batterietestung und Second Life
3	Entladung
4	Mechanische Vorbehandlung
5	Verpackung und Versand

Tabelle 2: Module -> Prozessstufen der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien

Die Anlage wird entwickelt damit die unterschiedlichsten Arten von Traktionsbatterien verarbeitet werden können. Sie ist gemäß dem geplanten Mengendurchsatz an Li-Ionen Batteriesystemen (<10t/Tag) und der benötigten Lagerkapazität in Verbindung mit den sicherheits- und umweltrelevanten Aspekten als eine genehmigungspflichtige Anlage einzustufen. Zusätzlich sind die Regelwerke des Abfallwirtschaftsgesetzes, des Umweltrechts, des Arbeitsschutzes und der Gesetzgebung für internationalen und nationalen Transport und Verkehr zu berücksichtigen. Die Auslegung der Arbeitsplätze, der Lager und der Anlagen nach arbeitssicherheits- und umweltrechtlicher Vorgaben bildet daher in Verbindung mit den technischen Aufgabenstellungen das zentrale Thema hinsichtlich Entwicklung und Aufbau der Pilotanlage.

Die Anlage wird voraussichtlich als eine „Fließbandanlage“ auszulegen sein damit die bis zu 500 kg schweren Batteriesysteme einfach zu bewegen sind und den einzelnen Arbeitsplätzen (s. Tab. 23) ohne zusätzliche Hebewerkzeuge zugeführt werden können. Zur Reduzierung der Taktzeiten sind sicherlich mehrere „Linien“ vorzusehen, doch wird zunächst die Entwicklung und Installation einer

Linie bevorzugt. Alternativ zur Fließbandanlage ist auch eine Lösung über einzelne, mobile „Carrier“ denkbar, wobei die zu behandelnden Batteriemodule einzeln auf Wagen, zu den Arbeitsstationen gelangen.

AP 2.7.1: Aufbau und Etablierung eines Verfahrens für den Materialeingang inklusive Eingangsprüfung (Beschädigungen, Vorsortierung) und Lagerung

Der Prozessabschnitt ist durch die Vereinnahmung und Kontrolle der angelieferten Einheiten und der damit verbundenen Änderung der rechtlichen Eigentumsverhältnisse geprägt. Zur sicheren Übernahme wird zunächst eine Identitätsprüfung erfolgen, wobei die Ware bzw. die Kennzeichnung mit den Angaben aus den Lieferpapieren verglichen wird. Zusätzlich erfolgt eine visuelle Prüfung auf Beschädigung der Verpackung und der Ware. Damit verbunden soll eine Vorsortierung der Batterien sein (s. Unterarbeitspaket „Untersuchung zur einfachen Vorsortierung von Batterietypen, z. B. standardisierte Kodierung“). In technischer Hinsicht wird seitens Umicore eine Art Materialeingangsspezifikation zu erarbeiten sein, die auf den Recyclingprozess abgestimmt ist und Grundlage für die Entwicklung von Eingangstestprozeduren ist und mit den Lieferanten zu vereinbaren ist. Batterien oder Module mit potentiell erhöhtem Sicherheitsrisiko z. B. durch Beschädigungen und dergleichen werden bewertet und einer speziellen Behandlung zugeführt. Die Art der Behandlung ist gemeinsam mit den OEM's / Batterieherstellern zu entwickeln.

Das geplante Lager dient der Pufferung und Entlastung der nachgeschalteten Vorbehandlung und des späteren Weitertransportes zur Recyclinganlage. Die Lagerbedingungen müssen und werden den EHS Anforderungen entsprechend ausgelegt (s. AP 4) -> Die Genehmigungsrelevanz ergibt sich aus der benötigten Lagerkapazität und dem Durchsatz, woraus sich aus jetziger Sicht (zumindest für die Gesamtanlage) eine meldepflichtige Anlage mit behördlicher Genehmigung durch das Land Hessen ergibt.

AP 2.7.2: Aufbau und Inbetriebnahme einer Batterietestung einschließlich der Ausschleusung von Second Life Batterien / Zellen

Das AP 2.7.2 befasst sich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Batterietestung und mit der Entwicklung und Realisierung einer Ausschleusung von verwertbaren Batterien und Batterieeinheiten. Die benötigten Vorgaben für die Batterietestung werden im Arbeitspaket AP 1.2.1. entwickelt.

Bei Umicore ist vorgesehen, dem Verfahrensschritt „Restentladung“ eine „Batterietestung“ voranzustellen, der entwickelt wird, um Aufschluss über den Ladezustand der Zellen zu gewinnen. Von dem Batteriestatus wird die weitere Behandlung der einzelnen Batterien / Zellen abgeleitet. Kontrollkriterien für den Batteriestatus könnten sein:

- Zellspannung
- Zellwiderstand
- Temperatur
- Elektrolytdichte
- Gasdetektion

Die Ergebnisse der Batterietestung können unter Umständen ergeben, dass eine Art Regeneration der Zelle potentiell möglich ist. Eine solche Regeneration ist zu entwickeln und dem Prozess Batterietestung zuzuordnen. Die Regeneration ist hinsichtlich einer Second Life Anwendung auszulegen, damit ein guter Batterieerhaltungszustand für die Weiterverwendung bewahrt bleibt. Das Batterietestverfahren und die Batterieteststation sind entsprechend zu entwickeln, auszulegen und aufzubauen. Hierfür ist der Input der Projektpartner besonders wichtig.

AP 2.7.2.1: Entwicklung und Aufbau eines Verfahrens zur Ausschleusung von verwertbaren Batterien und Einheiten für eine Second Life Anwendung (Maximale Wertschöpfung der Batterie -> Nutzung der Energiespeicherfähigkeit)

Das Modul 2 (s. Abb. 3; Flow Chart) enthält neben der Testung eine Ausschleusung von noch brauchbaren Batterien / Zellen dar. Die Wiederverwendung / Brauchbarkeit richtet sich hier nicht zwangsläufig nach den Maßstäben der Automobilindustrie, sondern ist im Sinne anderer Anwendungen (z.B. Speicher für die Solarindustrie) zu verstehen. Hierfür sind anwendungsspezifische Auswahlkriterien zu entwickeln. Je nach Anspruch der Anwendung und

Anlieferzustand der Batterien kann es trotzdem erforderlich sein eine vollständige Demontage bis auf Zellebene vorzunehmen und das verbleibende (Rest)Material (Gehäuse, Elektronik..) dem Recycling zuzuführen. Die Zwischenlagerung der Batterien / Zellen für „Second Life“- Anwendung ist besonders auszulegen, da es hier um funktionsfähige Zellen handelt mit entsprechendem Sicherheitsrisiko, was durch geeignete Maßnahmen (z. B. Isolation der Anschlüsse und Kontakte zur Vermeidung von Kurzschlüssen) auf ein Minimum zu reduzieren ist.

AP 2.7.3: Realisierung einer Batterieentladungsstation – Aufbau und Inbetriebnahme

Das AP 2.7.3 behandelt die Realisierung und Inbetriebnahme der Batterieentladungsstation. Die Entwicklung des Verfahrens und die Vorgaben für die Auslegung der Batterieentladung inklusive Nutzung der Batterierestenergie wird im AP 2.2 erarbeitet und gemäß Flow Chart (s. Abb. 3) installiert. Je nach Vorgaben für die Auslegung von Entladungsstation und Testung ist (alternativ) geplant, die Testung mit der Entladung verfahrenstechnisch zu kombinieren, d. h. die beiden Vorgänge in einem Prozessschritt zu vereinen.

Zur Nutzung der Batterierestenergie stehen zur Zeit folgende Lösungen zur Auswahl:

- Aufheizung eines Wärmespeichers (z. B. Warmwasseraufbereitung)
- Elektrolyse von Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff (H₂ – Versorgung von Brennstoffzellen zum Beispiel im Testcenter am Standort Hanau)

AP 2.7.4: Aufbau der mechanischen Vorbehandlung der Batterieeinheiten

Das AP 2.7.4 behandelt den Aufbau und die Inbetriebnahme der mechanischen Vorbehandlung der Batterieeinheiten als zentrale Prozessstufe der zukünftigen Anlage in Hanau. Die Entwicklungsarbeiten und die Vorgaben für den Aufbau werden im Rahmen des AP 2.3, 2.3.1 und AP 2.5 durchgeführt.

AP 2.7.5: Aufbau einer Verpackungsstation und Implementierung einer Versandstelle für wieder verwertbare Batterieeinheiten und direkt recyclebare, vorbehandelte Einheiten.

Die Vorgaben für die Realisierung dieses Prozessmoduls kommen aus dem AP 4. Das AP 2.7.5 behandelt den Aufbau und die Realisierung. Der Verfahrensschritt „Verpackung und Versand“ gewährleistet den sicheren, gesetzeskonformen Weitertransport des vorkonditionierten, aufzubereitenden Materials zur Recyclingstation. Das Personal ist hinsichtlich des Umgangs mit Gefahrgut (je nach Demontagegrad) auszubilden, oder auszuwählen. MSDS, Versandunterlagen, Notifizierungen sind notwendige Bestandteile für den Weitertransport und müssen erarbeitet bzw. zur Verfügung stehen. Verpackungsvorschriften und Vorgaben für die Kennzeichnungen und Etikettierungen (s. auch GHS) werden entsprechend berücksichtigt.

AP 2.8: Konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage für (Li-Ionen) Batterierecycling in Hanau

Im AP 2.8 wird aufgrund der Ergebnisse aus dem Gesamtprojekt (speziell auf Basis von AP 2 und AP 3) und unter Berücksichtigung neuer Marktentwicklungen ein Konzept erarbeitet, das den Aufbau einer vollständigen Recyclinganlage in Hanau betrachtet, inklusive der mechanischen Vorbehandlung, des Umicore Batterierecycling Prozesses mit den erforderlichen Modifikationen und der Schlackenaufbereitung.

AP 3: Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium, Mangan und eine verwertbare Restschlacke

Aus dem pyrometallurgischen Val'Eas-Prozess bei Umicore fallen Schlacken und Stäube an, die Lithium und ggfs. Mangan enthalten.

Das IFAD der TU Clausthal wird mit seinen Untersuchungen auf diesen Schlacken und Stäuben aufsetzen. Repräsentative Proben werden aus Hofors nach Clausthal transferiert. Die Schlacken sollen aufgeschmolzen und je nach erwarteter Veränderung der künftigen Batteriezusammensetzungen aufdotiert werden, um die Schlacken des Val'Eas-Prozesses bei der

Verarbeitung von Traktionsbatterien zu simulieren. Die geschmolzenen Schlacken sollen zur Ermittlung der für die nachfolgende Aufbereitung optimalen Phasenbildungs- und Kristallisationsprozesse über unterschiedliche Zeiträume abgekühlt werden. An den so gewonnenen Materialien sind dann Untersuchungen über Bindungsform und Verwachsungsgrad der enthaltenen Lithium- und gegebenenfalls manganhaltigen Phasen durchzuführen. Die so erzeugten Schlackentypen sollen die wichtigsten aus heutiger Sicht erwarteten Entwicklungen bei der Batteriezusammensetzung widerspiegeln und eine Verfahrensentwicklung ermöglichen, die eine flexible Anwendbarkeit auf die verschiedenen künftig anfallenden Batterien erlaubt.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird ein energieoptimierter Aufschlusszerkleinerungsprozess entwickelt, der u.a. mit der am IFAD entwickelten Technologie der Gutbettwalzenmühle erreicht werden könnte. Alternativ sind Nasszerkleinerungsprozesse zu prüfen.

Für die Vorkonzentration der Lithium- und Manganphasen sind Anreicherungsuntersuchungen im trockenen Bereich mittels Elektrostatikscheidung und im nassen Bereich mittels Dichtentrennung und Flotation vorgesehen. Dabei soll die Hauptmasse der Schlacke in eine metallabgereicherte Fraktion überführt werden, die den Anforderungen an einen Bauzuschlagstoff entspricht. Die finale Aufkonzentration zu batteriefähigen verwertbaren Lithiumkonzentraten sowie gegebenenfalls metallurgisch verwertbaren manganreichen Fraktionen aus dem Vorkonzentrat soll mittels strukturverändernder aktivierender Mahlung, Laugungs- und Fällprozessen unter Einsatz verschiedener Reagenzienregime erfolgen.

Nach Auswahl des aussichtsreichsten Verfahrens bezüglich Rückgewinnungsquote und Kosten soll für dieses Verfahren eine Prozessplanung erfolgen. Die Daten und Informationen hieraus fließen in die konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage (AP 2.7) ein.

AP 3.1: Erzeugung verschiedener Schlackequitäten und Definitionen von Zielparametern für die zu erzeugenden Aufbereitungsprodukte

In enger Abstimmung mit Umicore ist die Definition der Schnittstelle zwischen dem Prozess in Hofors und Olen und der Schlacken- und Staubbehandlung am IFAD vorzunehmen. Vorbereitende Schritte sind:

- Input- und Prozessdefinition des Umicore Batterierecycling Prozesses im aktuellen Stand einschließlich Schlackenabstichtemperatur und Schmelzatmosfera
- Auswahl geeigneter repräsentativer Schlacke- und Staubproben für die weitere Aufarbeitung/Probenahme
- Erzeugung des Vormaterials für die Untersuchungen, Bereitstellung und Transfer ans IFAD (Diese Arbeitsschritte werden von Umicore übernommen)

Zur weiteren Planung der Probenweiterverarbeitung und der sich anschließenden Aufbereitungsprozesse sind wiederum in enger Absprache mit Umicore Annahmen zu treffen, wie sich die Schlacken- und Staubqualitäten aus dem Val'Eas-Prozess bei Aufgabe von Traktionsbatterien verändern könnten und welche Produktqualitäten in den Aufbereitungsprozessen anzustreben sind.

Folgende Definitionen sind zu erarbeiten:

- Definition und Vorbereitungen für die Untersuchungen an Schlacken, die im Val'Eas-Prozess aus Traktions-Batterien entstehen könnten
- Definition von Entwicklungsperspektiven im Batterieaufbau bezüglich Elementzusammensetzung
- Definition der zu erreichenden Produktqualitäten für Li-Karbonat, Mn-Konzentrat und der Li-abgereicherten Schlacke für den Bauzuschlagstoff-Einsatz

Vor der Weiterverarbeitung der Schlacken- und Staubproben aus Hofors sind repräsentative Proben für die Aufschmelzversuche sowie für die mineralogischen und chemischen Analysen bereitzustellen. Die nachfolgenden Arbeitsschritte sind notwendig:

- Probenvorbereitung für Schlackenanalytik und Aufbereitungsuntersuchungen
- Zerkleinerung, Homogenisierung und Probenteilung

- Chemische Analyse und Rezepturenerstellung zur Dotierung
- Beschaffung von Dotierungsmaterialien für die Schlacken

Für die geplanten Aufbereitungsversuche sind die Schlackeproben aus Hofors so zu modifizieren, dass sie Produktqualitäten widerspiegeln können, die bei Zulauf von Traktionsbatterien zum Val'Eas-Prozess zu erwarten sind. Dieses ist nur durch erneutes Aufschmelzen und gezielter Dotierung erreichbar. Entscheidende Einflussgrößen auf die Struktur- und Mineralphasenbildung sind dabei Temperaturführung der Schmelz- und Abkühlprozesse sowie Zusammensetzung der Schmelze und der umgebenden Atmosphäre. Die folgenden pyrometallurgischen Arbeitsschritte sollen in Kooperation mit dem Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, TU Clausthal durchgeführt werden:

- Aufschmelzversuche und Schmelzenhomogenisierung (Schmelztemperatur, -zeit, und -atmosphäre)
- Dotierung und Homogenisierung der Schlackenschmelze für unterschiedliche Kompositionen
- Schlackenabkühlung/-erstarrung bei unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Profilen

Die so erstellten modifizierten Schlackeproben stellen das Inputmaterial für die Aufbereitungsversuche dar.

AP 3.2: Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenen Lithium- und Manganhaltigen Phasen

Aufbereitungsverfahren werden entscheidend durch die Bindungsformen der beteiligten Mineralphasen und deren Verwachsungsgrad bestimmt. Unterschiedliche Bindungsformen führen zu Variationen der Stoffdichte, der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, den Oberflächeneigenschaften und dem chemischen Reaktionsvermögen und beeinflussen somit direkt den Ablauf von Sortierprozessen. Da nur frei vorliegende Mineralkomponenten mechanisch voneinander getrennt werden können, ermöglicht die Kenntnis des Verwachsungsgrades die Abschätzung des notwendigen Zerkleinerungsaufwandes und die Feinheit der zu verarbeitenden Produkte.

Während der gesamten pyrometallurgischen Probenvorbereitung sind Beprobung von Schlacken aus unterschiedlichen Abkühlungs- und Dotierungsversuchen durchzuführen. Die mineralogischen Untersuchungen der Schlackeproben sollen mittels

- Mikroskopie (Mineralphasenanalyse, Verwachsungsgrad)
- Mikrosondenuntersuchung (Elementverteilung, Seigerungeffekte),
- Röntgendiffraktometrie (Mineralphasenanalyse)

erfolgen. Mineralogische Untersuchungen der Staubproben (unverändert) sind analog zu denen der Schlackeproben durchzuführen.

Die mineralogischen Bestimmungen und die Mikrosondenuntersuchungen sollen in Kooperation mit dem Institut für Endlagerforschung (vormals Institut für Mineralogie), TU Clausthal durchgeführt werden.

AP 3.3: Mechanische Aufbereitung

Die mechanische Aufbereitung umfasst die Schritte Zerkleinerung zum Aufschluss der verwachsenen Mineralphasen sowie Vorkonzentrierung mittels physikalischer bzw. physiko-chemischer Sortierverfahren. Die Auswahl der Trennverfahren hängt dabei von der Struktur der Mineralphasen und der zu verarbeitenden Partikelgrößenverteilung der Inputmaterialien ab.

AP 3.3.1: Entwicklung eines energieoptimierten Aufschlusszerkleinerungsprozesses

Da erwartet wird, dass die Schlackenmaterialien einen hohen Verwachsungsgrad aufweisen, sind für den Aufschluss Zerkleinerungsprozesse zu betrachten, die eine hohe Energieausnutzung ermöglichen, um einen ökonomisch und ökologisch günstigen Prozessschritt bereitstellen zu können.

Die Zerkleinerungstests sind sowohl trocken als auch nass vorgesehen. Für die beiden Betriebsarten sind vorgesehen:

- trockene Route: Gutbettwalzenmühle (Parameter: Druck im Walzenspalt, Walzendrehzahl, Walzenprofilierungen, Aufgabepartikelgrößenverteilung)
- nasse Route: Stabmühle zur schonenden Aufmahlung (Parameter: Mahlkörperfüllungsgrad, Suspensionsfüllungsgrad, Mühlendrehzahl, Aufgabepartikelgrößenverteilung); optional: Tastversuche mit Kugelmühle, u.a.

Als Ergebnis wird ein Verfahrensvorschlag eines energieoptimierten Aufschlusszerkleinerungsprozesses und eine Kostenabschätzung erwartet.

Parallel zu den Zerkleinerungstests hat eine Charakterisierung der Zerkleinerungsprodukte durch Ermittlung der

- Korngrößenverteilung und
- mikroskopischer Aufschlussanalytik

zu erfolgen. Zu Abarbeitung der hohen Anzahl an Proben soll die Laserbeugungsspektroskopie eingesetzt werden. Neben kurzer Messdauer und hoher Messgenauigkeit bietet sie die Möglichkeit sowohl Pulverproben als auch Suspensionen zu analysieren.

AP 3.3.2: Anreicherungsuntersuchungen zur Vorkonzentration der Lithium- und Manganphasen

Als mögliche Anreicherungsverfahren wurden Trennverfahren nach elektrischen Eigenschaften, Stoffdichte sowie Oberflächeneigenschaften der zu trennenden Mineralphasen vorausgewählt. Dieses sind Elektrostatikscheidung, Dichtentrennung mittels Nassherd und Flotation. Die Untersuchungen sollen das am besten für die Vorkonzentrierung geeignete Verfahren aufzeigen.

AP 3.3.2.1: Anreicherung mittels trockener Verfahren

Als trockenes Sortierverfahren kann die Elektrostatikscheidung verwandt werden. Prinzipiell ist es möglich entweder Gemische aus leitenden- und nichtleitenden Mineralphasen oder aus mehreren nichtleitenden Mineralphasen zu trennen. Im ersten Fall kommen Koronawalzenscheider zum Einsatz bei denen das gesamte Material mit einem Ionenstrom gleichsinnig aufgeladen wird. Unterschiede in der Leitfähigkeit der Komponenten bewirken unterschiedlich Entladungen, die zu verschiedenen Bewegungsbahnen der Mineralkomponenten führen und zur Trennung ausgenutzt werden. Im zweiten Fall wird die Aufladung durch gegenseitige Reibung bewirkt und die geladenen Partikel durchfallen ein Kondensatorfeld zur Auftrennung (Freifallscheider).

Aus Vorversuchen ist zu ermitteln, welcher Scheider einzusetzen ist. Nachfolgend sind die zu variierenden Prozessparameter den beiden Trennprozessen zugeordnet:

- Koronawalzenscheider (Parameter: Elektrodenanordnung, Elektrodenspannung, Walzendrehzahl, Materialtemperatur, Partikelgrößenverteilung, Materialabnahmeanordnung)
- Freifallscheider (Parameter: Dauer und Intensität der Reibbeanspruchung, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, optionaler Reagenzieneinsatz, Elektrodenspannung, Partikelgrößenverteilung, Materialabnahmeanordnung)

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar. In gleicher Weise sind Tastversuche zur Sortierung der Staubproben durchzuführen.

AP 3.3.2.2: Anreicherung mittels nasser Verfahren AP 3.3.2.2.1: Dichtentrennung

Bei Unterschieden in den Materialdichten können verschiedene Mineralphasen mittel Dichtesortierung getrennt werden. Für den zu erwartenden Partikelgrößenbereich (< 3mm) sind Untersuchungen zur Separation mittels Nasstrenntisch (Nassherd) vorgesehen. Die dichteabhängigen Kräfte auf die Partikel durch die Reibung mit der Herdoberfläche und die Anströmung mit Wasser bewirken unterschiedliche Bewegungsbahnen in der Filmströmung, so dass Leicht- und Schwerprodukt in verschiedenen Bereichen vom Herd ausgetragen werden. Durch Variation der Einflussgrößen Suspensionsdichte der Aufgabe, Hubamplitude und –frequenz des Herdantriebes, Herdneigung und Wasservolumenstrom ist der Trennvorgang zu optimieren.

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.2.2.2: Direkte Flotation

Das wichtigste Feinkornsortierverfahren in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe ist die Flotation. Materialeigenschaft wird die Benetzbarkeit mit Wasser zur Trennung ausgenutzt. Das aufzubereitende Materialgemisch wird in Wasser suspendiert und mit Hilfe eines Rührersystems begast. Die aufsteigenden Luftblasen lagern sich an die nicht mit Wasser benetzbaren (hydrophoben) Partikel an und tragen diese zur Suspensionsoberfläche, an der sie als Schaumprodukt abgenommen werden können. Stellt das gewonnenen Schaumprodukt den Wertstoff dar, wird der Separationsvorgang als „direkte Flotation“ bezeichnet. Die benetzten Partikel verbleiben in der Suspension.

In der Regel sind Minerale mit Wasser benetzbar, so dass zur Steuerung der Flotationsablaufes Reagenzien zur selektiven Beeinflussung der Feststoffoberflächen eingesetzt werden müssen. Eine Vorauswahl möglicher Reagenzien erfolgt auf der Basis der identifizierten Mineralphasen (AP 3.2). In Versuchsreihen müssen dann die Flotationsparameter optimiert werden. Dabei ist auch zu entscheiden, ob die Li- und Mn-Phasen kollektiv also gemeinsam als Schaumprodukt oder selektiv in einem zweistufigen Flotationsprozess zu gewinnen sind. Die Untersuchungen in Rührwerksflotationszellen zur Hydrophobierung und zum Ausschwimmen der Li- und ggfs. Mn-Phasen umfassen folgende Teilschritte:

- Vorauswahl geeigneter Reagenzien
- Optimierung des Reagenzienregimes (Parameter: Konzentration, Konditionierungsdauer, pH-Wert)
- Optimierung weiterer Flotationsparameter (Feststoffkonzentration, Rührerdrehzahl, Flotationszeiten, Begasungsrate)
- Versuche zur flotativen Nachreinigung der Schaumprodukte

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.2.2.3: Indirekte Flotation

Machen die Wertkomponenten die Hauptmasse einer Feststoffmischung aus, kann es verfahrenstechnisch sinnvoll sein, nicht die Wertstoffträger sondern die Begleitstoffe (metallarme Schlackephase) zu flotieren; dieser Vorgang wird „indirekte Flotation“ genannt. Gleiches gilt, wenn sich die Begleitstoffe wesentlich leichter hydrophobieren lassen. Der Ablauf der Untersuchungen in Rührwerksflotationszellen zur Hydrophobierung und zum Ausschwimmen der metallarmen Schlackephase ist analog zu den Arbeiten in AP 3.3.2.2.2. Angepasst werden muss aber das Reagenzienregime, da andere Schlackephase hydrophobiert werden müssen. Im Einzelnen ergeben sich entsprechende Teilschritte:

- Vorauswahl geeigneter Reagenzien
- Optimierung des Reagenzienregimes (Parameter: Konzentration, Konditionierungsdauer, pH-Wert)
- Optimierung weiterer Flotationsparameter (Feststoffkonzentration, Rührerdrehzahl, Flotationszeiten, Begasungsrate)

- Versuche zur flotativen Nachreinigung der Schaumprodukte

Aus den Ergebnissen der Versuche sind Anreicherungsgrade und Wertstoffausbringen berechenbar.

AP 3.3.3: Untersuchungen zur Erzeugung einer metallabgereicherten Schlackefraktion mit Bauzuschlagstoff-Qualitäten

Die Voranreicherungsverfahren sollen neben Wertstoff-Vorkonzentraten metallabgereicherte Schlackefraktionen liefern, die als potenzielle Bauzuschlagsstoffe geeignet sind. Mit Unterstützung von Umicore soll die Ermittlung geeigneter Absatzwege vor dem Hintergrund der prinzipiell erreichbaren Produktspezifikationen erfolgen. Basierend auf der Charakterisierung der Schlackenqualitäten sollen geeignete Verfahrensabläufe zur Erzeugung dieser Produktqualitäten vorgeschlagen werden und gegebenenfalls die Voranreicherungsstufen daraufhin modifiziert werden, z. B. durch nachlaufende Reinigungsstufen.

AP 3.4: Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigen Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten

Die mechanisch vorangereicherten Li- und Mn-Vorprodukte bedürfen einer hydrometallurgischen Weiterverarbeitung, um batteriefähige Lithiumverbindungen und metallurgisch verwertbare Mangankonzentrate herzustellen. Als Grundoperationen sind Laugung, Solventextraktion, Fällung und spezielle Reinigungsschritte vorgesehen.

AP 3.4.1: Untersuchungen zur Laugung ohne aktivierende Mahlung

Die Laugung stellt den ersten hydrometallurgischen Schritt zur Auflösung der Wertstoffkomponenten dar. Grundlegende Anforderungen an die Laugung sind:

- Selektive Abtrennung der Wertkomponenten aus dem Feststoff
- Gewinnung der Wertkomponenten aus der Lauge in hoher Reinheit
- Rückgewinnung und Kreislaufführung der eingesetzten Laugungsreagenzien
- Niedrige Kosten für Reagenzien und Energie
- Vermeidung von Abwässern

Die Untersuchungen zur Laugung umfassen folgende Teilschritte:

- Auswahl geeigneter Laugemittel in Abstimmung mit den identifizierten Mineralphasen (AP 3.2)
- Laugeversuche im sauren und basischen Bereich (Parameter: Laugemittelkonzentration, Feststoffkonzentration, Druck- und Temperaturbedingungen, Laugedauer)
- Optimierung der verfahrenstechnischen Umsetzung (ein- oder mehrstufige Laugung zur Erzielung hoher Wertstoffkonzentrationen bei niedrigem Restgehalt im Rückstand, ein- oder mehrstufige Wäsche, Fest/Flüssig-Trennung durch Sedimentation oder Filtration)

Eine chemische Analytik der festen und flüssigen Outputströme begleitet die Untersuchungen.

AP 3.4.2: Untersuchungen zur Laugung unter aktivierender Mahlung

Zur Beeinflussung von Laugevorgängen wird die aktivierende Mahlung in Zerkleinerungsmaschinen mit einem hohen volumenspezifischen Energieeintrag genutzt. Die hohe mechanische Belastung der Partikel führt z. B. zu Kristallgitterdeformationen, die mit einer Steigerung der Reaktivität des Materials verbunden ist. Nachfolgende Laugeprozesse werden beschleunigt oder erst ermöglicht. Darüber hinaus können durch den energiereichen Zustand Festkörperreaktionen initiiert werden, die zur Bildung neuer oder modifizierter Mineralphasen führen. Diese Festkörperreaktionen können durch den Zustand geeigneter Zuschlagsstoffe zur Mahlung gezielt beeinflusst werden. Weiterhin soll überprüft werden, ob eine in der Mühle parallel ablaufende Laugung effektiver als eine nachgeschaltete ist.

Ein hierfür besonders gut geeignetes Aggregat stellt die Exzenter-Schwingmühle dar. Bei der Mahlung in einer Exzenter-Schwingmühle sind folgende Einflussgrößen zu variieren:

- Reagenzienzugabe zur gezielten Strukturveränderung (Parameter: Reagenzienkonzentration)
- Laugemittelzugabe (Parameter: Laugemittelkonzentration)
- Betriebsparameter der Mahlung (Mahldauer, Gutfüllungsgrad, Schwingamplitude und -frequenz)

Durch röntgenographische Strukturanalysen und Kornspektren-Analysen des Feststoff-Austrags sind Strukturveränderungen und der Mahlfortschritt zu charakterisieren. Aufgrund der großen Feinheiten der Mahlprodukte ist ein Partikelgrößenmessgerät mit einem Messbereich bis $0,1 \mu\text{m}$ notwendig.

Eine chemische Analytik der festen und flüssigen Outputströme begleitet die Untersuchungen.

AP 3.4.3: Untersuchungen zum flüssigen oder festen Ionenaustausch

Die in den Arbeitspunkten AP 3.4.1 und 3.4.2 gewonnenen Laugelösungen enthalten neben Li- und Mn-Ionen weitere unerwünschte Ionen. Zur weiteren Aufkonzentrierung und Reinigung der Wertkomponenten ist ein Ionenaustausch vorgesehen. Der Gesamtprozess besteht im ersten Schritt aus der selektiven Extraktion einer bestimmten Wertkomponente durch eine organische Phase und im zweiten Schritt aus dem Strippen oder Regenerieren der organischen Phase mit Hilfe einer geeigneten wässrigen Reagenzlösung. Der Wertstoff liegt dann als reine und konzentrierte wässrige Lösung vor. Kommerziell sind zahlreiche Extraktionsmittel im Einsatz, die Auswahl ist abhängig vom zuvor verwendeten Laugemittel, den zu extrahierenden Ionen und vom angestrebten Strippingreagenz. Nach Literaturangaben ist die Extraktion von Mangan nur unbefriedigend möglich. Daher wird die Extraktion bevorzugt zur Abtrennung der Verunreinigungen eingesetzt. Leicht abtrennbar sind Zn, Cu, Ni und Co.

Zur Steuerung des Prozessablaufs können zahlreiche Einflussgrößen variiert werden. Hieraus ergibt sich ein breites Anpassungs- und Optimierungspotenzial.

Die folgenden Arbeitsschritte sind zu berücksichtigen:

- Auswahl geeigneter Extraktionsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Selektivität gegenüber Störelementen
- Extraktionsversuche aus basischen und sauren Laugelösungen (Parameter: Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase, Konzentrationsverhältnis wässriger zu organischer Phase, pH-Wert zur Steuerung der Selektivität, Kontaktzeit)
- Stripppversuche mit basischen und sauren Stripplösungen (Parameter: pH-Wert zur Steuerung der Selektivität, Kontaktzeit)

Der Anreicherungsenerfolg ist durch chemische Analytik zu belegen.

AP 3.4.4: Untersuchungen zur selektiven Fällung

Aus den durch Ionenaustausch gewonnenen Produktlösungen (je eine mit Li und Mn) ist das Lithium als Li_2CO_3 und das Mangan als MnCO_3 oder MnO_2 zu fällen. Diese Fällung muss insbesondere gegenüber dem Regenerierungsreagenz selektiv sein, damit Verunreinigungen durch Anionen, z.B. Sulfat, oder Kationen, z.B. Na, weitgehend ausgeschlossen werden können. Ob weitere Inhaltsstoffe der Lösungen die Produktreinheit beeinträchtigen, hängt von der Selektivität des vorangegangenen Ionenaustauschs ab. Optimierungsparameter für die Fällung sind die Temperatur, die Geschwindigkeit der Fällungsreagenzzugabe, die Li-Konzentration zu Beginn der Fällung und die Rührintensität.

AP 3.4.5: Untersuchungen zur Reinigung von Li-Karbonat

Das gefällte Lithiumcarbonat muss voraussichtlich gereinigt werden, damit ein Ausgangsstoff in Batteriequalität erhalten wird. Das Lithiumcarbonat wird für die Batterieherstellung zu Lithiumchlorid und anschließend zum Lithiummetall umgesetzt. Beispielsweise kann das Li_2CO_3 in wässriger

Suspension „bicarbonatisiert“, d.h. durch Einleiten von CO_2 in LiHCO_3 umgewandelt und dabei aufgelöst werden. Verunreinigungen wie z.B. Ca und Fe bleiben weitgehend ungelöst zurück und werden abfiltriert. Erforderlichenfalls ist ein Ionenaustauschprozess nachzuschalten. Durch Erhitzen bei erniedrigtem Druck wird anschließend Lithiumcarbonat ausgefällt. Dieses Verfahren ist auf seine Eignung zu prüfen und den gefundenen Verunreinigungen entsprechend zu modifizieren.

AP 3.5: Prozessplanung und Ergebniszusammenstellung

Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten erfolgt eine Ergebniszusammenstellung. Ausgehend von dieser Datenbasis soll die Auswahl des aussichtsreichsten Verfahrensansatzes bezüglich Li- und Mn-Rückgewinnungsquote, der Erzeugung eines Bauzuschlagstoffes aus metallabgereicherter Schlacke unter Berücksichtigung von Kosten- und ökologischen Kriterien (u. a. Energie- und Reagenzieneinsatz) vorgenommen werden und ein Vorschlag für einen Gesamtprozess, der in einem Pilotmaßstab umgesetzt werden könnte, erarbeitet werden. Für dieses AP ist eine Unterstützung durch Umicore erforderlich, um die Ergebnisse in geeigneter Weise für die Bearbeitung des AP 2.8 bereitzustellen.

AP 4: Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen.

In diesem Arbeitspaket sollen Fragestellungen rund um die Sammlung, den Transport und die Lagerung von Batterien adressiert werden. Im Ergebnis sollen allgemeingültige Standards entwickelt werden. Tatsache ist, dass die aktuellen Gefahrgutvorschriften die massenhafte Beförderung von Li-Batterien $>1\text{kWh}$ bisher nicht bzw. allenfalls unzureichend berücksichtigen. Deshalb ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

1. Untersuchung der tatsächlichen Gefahren und Risiken im Zusammenhang mit der Beförderung von Batterien unter Betrachtung der Batteriekonstruktion, der technischen Sicherheitselemente und der Risiken im Zusammenhang mit einer eventuellen Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen
2. Geeignete Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc.
3. Lagerung von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen (geladen, entladen, defekt, Freisetzung von Stoffen/ Gasen usw.)

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling, um sicherzustellen, dass die Batterien nach Gebrauch überhaupt in das zu entwickelnde effiziente und umweltfreundliche Recyclingverfahren gebracht werden können.

Dazu wird eine Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle durchgeführt und dabei die Möglichkeiten der Einbindung des bestehenden Händlernetzes untersucht.

AP 4.1: Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen)

Sicherheitstechnische Bewertung der Risiken im Zusammenhang mit der Beförderung von Lithiumbatterien durch Daimler

- Arten von Lithiumzellen und -batterien hinsichtlich Konstruktion und Zellchemie
- Risiken beim Umgang und Transport von Zellen und Batterien in unterschiedlichen Entwicklungs- und/ oder Betriebszuständen
 - Gefahren beim bestimmungsgemäßen Umgang
 - Gefahren im Ergebnis eines nicht bestimmungsgemäßen Umgangs
 - Gefahrenarten – elektrisch, chemisch, physikalisch,
 - Welche chemischen Stoffe und Zubereitungen können in Lithiumzellen/-batterien enthalten sein bzw. können ggf. aus Zellen/ Batterien austreten?

- Mögliche Reaktionsprodukte bei Freisetzung von Inhaltstoffen und deren sicherheitstechnische Bewertung
- Bedingungen/ Ursachen möglicher Stofffreisetzungen
- Bedingungen für die Entstehung gefährlicher Reaktionsprodukte
- Grundlegende Möglichkeiten der Risikominimierung – technisch/ organisatorisch auf Zell- und Batterieebene
- Entwicklung von Notfallplänen für den Fahrzeugführer eines entsprechenden Transports von LIB (diese Entwicklung übernimmt Umicore)

Entwicklung und Erstellung einer Dokumentation der Gefahren und Risiken

- Beschreibung von Standards zur Dokumentation (Aufbau, Inhalt)
- Standardisierung der sicherheitstechnisch relevanter Größen
- Grundsätze der Kennzeichnung von Zellen und Batterien mit Verbots- und Warnzeichen gem. GefahrstoffV und Arbeitsschutzvorschriften (BGV A8)

AP 4.2: Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc.

Gefahrgutrechtliche Rahmenbedingungen der Beförderung von Lithiumzellen und –batterien:

- Klassifizierung von Lithiumzellen/ -batterien für die jeweiligen Verkehrsträger
- Grundlegende Voraussetzungen der Beförderung, Anforderungen an Konstruktion und Zustand der Zellen/ Batterien
- Beförderung von neuen, gebrauchten bzw. beschädigten bzw. als nicht transportsicher einzustufende Zellen/ Batterien
- Aktuelle Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit
- Anforderungen an die Verpackung sowie deren Markierung und Kennzeichnung
- Mengenbegrenzungen je Packstück und Beförderungseinheit im jeweiligen Verkehrsträger
- Zusammenpacken bzw. Zusammenladen mit anderen Gefahrgütern oder Materialien
- Anforderungen an die Aus- und Weiterbildung der an der Beförderung beteiligten Mitarbeiter
- Mengenbegrenzungen je Packstück und Beförderungseinheit im jeweiligen Verkehrsträger

Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien

- Standardverpackung für die Serien- und Ersatzteil- und CKD-Versorgung für neue bzw. gebrauchte und transportsichere Batterien – Untersuchung der Eignung für Entsorgungstransporte
- Standardverpackung für die Entsorgung von gebrauchten und transportsicheren Batterien aus Niederlassungen und Werke
- Sonderverpackung für gebrauchte und als nicht transportsicher zu bewertende Batterien aus Niederlassungen, Werken und den Entwicklungsbereichen
- Verpackungen sind im internationalen Transport im Straßen-, Eisenbahn-, Binnenschiffs- und Seeverkehr einsetzbar.
- Vorbereitung und Durchführung der Verpackungs- und Behälterprüfungen gem. Gefahrgutrecht bzw. angrenzender Vorschriften

- Untersuchung des Weitertransports von vorbehandelten Einheiten von der Sammelstelle bis zur Recyclinganlage (wird von Umicore durchgeführt)
- Entwicklung von Standardverfahren zur Vorbereitung von gebrauchten Batterien zur Beförderung
- Entwicklung eines Standardverfahren zur Untersuchung von Batterien/ Zellen hinsichtlich ihrer Transportsicherheit, (äußere und innere, chemische und elektrische Sicherheit)
- Entwicklung geeigneter und standardisierter Bewertungskriterien und deren Anwendung
- Untersuchung der Möglichkeiten der Konditionierung von als nicht transportsicher anzusehenden Batterien unter den Bedingungen des jeweiligen Anfallortes (Niederlassung/ Vertragspartner, Montagewerk, Entwicklungsbereiche)
- Beschreibung von geeigneten Verfahren zur Vorbereitung von als nicht transportsicher zu bewertenden Batterien für eine sichere Beförderung unter Verwendung einer speziellen Verpackung

AP 4.3: Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien

Untersuchungen zur Lagerung (Modullagerung) von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen (geladen, entladen, defekt, Freisetzung von Stoffen/ Gasen usw.)

- Beschreibung möglicher Lagerzustände und des jeweiligen Risiko- bzw. Gefahrenpotentials
 - Batterien/ Zellen in verschiedenen Ladezuständen
 - Defekte Batterien/ Zellen
- Entwicklung von Lagerkonzepten zur Lagerung bzw. Sammlung von Batterien/ Zellen in den verschiedenen Zuständen. Daher erfolgt die Entwicklung der Lagerkonzepte bei Daimler und Umicore unterschiedlich, aber in enger Abstimmung zur Vermeidung von Doppelarbeit. Umicore entwickelt das Brandschutzkonzept.
 - Entwicklung von Behältern zur Zwischenlagerung bzw. Sammlung
 - Beschreibung von Lagerräumen bzw. Lagerorten außerhalb von Gebäuden
 - Kennzeichnung von Lagerorten bzw. Sammelstellen
 - Entwicklung eines Brandschutzkonzeptes zur Lagerung von Batterien

Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling.

Die genannten Aufgaben sind gemeinsam von Daimler und Umicore zu erarbeiten. Bei Daimler liegt der Aufgabenschwerpunkt im rein automobilen Bereich wie Händlernetze und Werkstätten. Bei Umicore dagegen liegt der Schwerpunkt auf dem zweiten Teil der Logistikkette „Batterierecycling“, nachdem die Batterie / Module als Abfall deklariert worden sind.

- Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle
 - Einsammeltransporte von den Werkstätten – Sammelagern - Recyclern
 - Umschlag und Handling in Sammelagern (Transportoptimierung)
 - Rückführung Leergut (Transportbehälter)
- Entwicklung von Anforderungsprofilen für Transporte
 - Anforderungen an Transportfahrzeuge (Auswahl, Genehmigungen, Kennzeichnung, usw.)
 - Transportsicherung
 - Ladehilfs- und Hebewerkzeuge

- Untersuchungen zur Einbindung in die bestehenden Entsorgungssysteme der Händlernetze.
 - Schulungsbedarfe der Mitarbeiter
 - Lageranforderungen und –möglichkeiten am Anfallort (Werkstatt / Niederlassung)

7. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

7.1 Sicheres und recyclingfähiges Batteriedesign (AP 1)

7.1.1 Zusammenstellung aller relevanten Batteriedesignvorgaben inklusive der Durchführung der hierfür benötigten Voruntersuchungen (AP 1.1)

In gemeinsamer Absprache mit VW und Audi wurde zu Beginn des Projekts im 2. HJ 2009 eine Datenaufnahme aktueller und in Entwicklung befindlicher Batterietypen vorgenommen. Im Wesentlichen wurden folgende Batterien unterschieden:

- Mild Hybrid Batterien
- Full Hybrid Batterien
- Plug-in Hybrid Batterien
- E-Fahrzeug Batterien

Volumina, ungefähre Gewichte und Batteriechemie wurden abgestimmt und die nachfolgend aufgeführten Batterievarianten als Grundlage für Ökobilanzen und Ressourcenszenarien des AP5 festgelegt.

Randbedingungen	Variante 1	Kommentar	Variante 2	Kommentar	Variante 3	Kommentar
Batterie						
Gewicht	250 kg	E-Fahrzeug	50 kg	Hybrid-Fahrzeug	150kg	Plug-In
KWh	> 15	E-Fahrzeug	1 bis 2	Hybrid-Fahrzeug	5 bis 15	Plug-In
Zelltypen						
Batterie-Zelltypen (Kathode, Anode, HybridFzg-Batterie vs. E-Fzg-Batterie)	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; d) Kathode: LMO; Anode für Varianten a bis d): C	E-Fahrzeug	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; Anode für Varianten a) bis c): C	Hybrid-Fahrzeug	a) Kathode: Li-Eisenphosphat (LiFP) b) Kathode: NMC; c) Kathode: NCA; d) Kathode: LMO; Anode für Varianten a) bis d): C	Plug-In

Tabelle 3: Physikalische Daten von Batterievarianten für LCA und Ressourcenszenarien

Im 1. HJ 2010 wurde bei Daimler ein erster Workshop zur Zerlegung von Hybrid Batterien durchgeführt, mit dem Ziel

- einen Standard-Demontageprozess zu entwickeln
- das Batteriedesign im Hinblick auf die Recycling-Gerechtigkeit zu bewerten und
- die mögliche Wiederverwendung von Komponenten zu analysieren.

Bewertet wurde eine Mercedes S400 Mild Hybrid Lithium-Ionen Batterie, ein Entwicklungs-Muster der nächsten Generation, und die Hybrid Batterie eines japanischen Automobilherstellers. Auf den Erkenntnissen basierend wurde ein Diagnose-, Zerlegungs- und Demontageprozess für diese Batterietypen beschrieben.

In einem weiteren Workshop wurde von Daimler der Zerlegungsprozess und die Befundung der Komponenten an zwei Lithium- Batterien für Elektrofahrzeuge (PKW- und Nutzfahrzeug Prototypen) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Variantenvielfalt der Batterie- und Zellendesigns bei diesen Batterietypen noch so hoch ist, so dass eine Standardisierung nicht möglich ist und für jedes Batteriesystem individuelle Prozesse aufgesetzt werden müssen. Um weitere Erkenntnisse zur Realisierung eines recyclinggerechten Designs zu erwerben, wurden im 1. HJ 2011 nochmals zwei EV-Batteriesysteme aus dem amerikanischen und dem japanischen Markt von Daimler zerlegt und

befundet. Die Ergebnisse aus den ersten Zerlegeworkshops für E-Fahrzeuggelbatterien im 1. HJ 2010 wurden bestätigt.

Auf Basis der Aufgabenstellung (s. Kapitel 6) sind im Rahmen verschiedener Zerlegeversuche einige grundlegende Designvorschläge für Batteriesysteme von Umicore erarbeitet worden. Die wichtigsten Erkenntnisse bzw. Empfehlungen sind nachfolgend kurz zusammengestellt:

A. Konstruktion

- Das Batteriegehäuse sollte durch eine leicht lösbare Konstruktion zu öffnen sein, z. B.:
 - o Verschraubungen
 - o Stecksysteme

Es eignen sich grundsätzlich Kunststoff- als auch Metallgehäuse, wobei keine Verbundwerkstoffe verwendet werden sollten. Hilfskomponenten, wie zum Beispiel Dichtungen, sollten vollständig entnommen werden können, Verklebungen sind zu vermeiden.

- Die Konstruktion der Gehäuse sollte verhindern, dass beim Öffnen keinerlei Bauelemente unkontrolliert nach innen in den Bereich der Batteriemodule, bzw. der Einzelzellen fallen (Kurzschlussgefahr), oder das Gehäuse selbst mit stromführenden Komponenten in Kontakt kommen kann.
- Der Aufbau des Batteriesystems sollte grundsätzlich modular sein, wobei die einzelnen Module z. B. als Einschübe leicht zugänglich sein sollten und vor allem spannungsmäßig voneinander getrennt werden können, z. B. über Schalter, steckbare Brücken und lösbare Verbindungsleitungen, z. B.:
 - o Reduzierung der Spannung von 300-600 VDC und mehr auf 50-70 VDC -> max. 120 VDC.
- Die einzelnen Module (vor allem im HV – Bereich) sollten eine Anschlussmöglichkeit besitzen z. B. zwecks Entladung
- Die Batteriezellen sind durch lösbare Konstruktionen voneinander zu trennen. Günstiger Weise sind die Batteriezellen über Leiterplatten miteinander verbunden, wobei die Zellen über Verschraubungen mit dem PCB kontaktiert sind. Noch einfachere Lösungen stellen zum Beispiel Steckverbindungen dar.

Da der Umicore Recyclingprozess ohne weitere Zerlegung / Öffnung der Einzelzelle auskommt, sind die derzeit auf dem Markt befindlichen Batteriezellen gut verwertbar bzw. rezyklierbar.

- Hinsichtlich der verwendeten Materialien im Batteriesystem sind rein aus Sicht des Recyclers grundsätzlich keine Grenzen gesetzt. Lediglich zwei Aspekte sollten bei der Materialauswahl von Batteriesystemen berücksichtigt werden:
 - o Dissipative Elementkonzentrationen sollten soweit möglich vermieden werden. Falls unvermeidbar sind die entsprechenden Komponenten leicht zugänglich und leicht trennbar zu halten.
 - o Verbundsysteme bzw. Verbundmaterialien sind grundsätzlich zu vermeiden.

Die genannten Empfehlungen erlauben eine effiziente und sichere Vorbehandlung von (H)EV Batteriesystemen. Grundsätzlich muss hier festgehalten werden:

- o Batterierecycling für (H)EV Batteriesysteme kommt nicht ohne Vorbehandlung (Zerlegung) aus.
- o Das Batteriedesign und die Materialauswahl bestimmt den Aufwand des Recyclings und die Recyclingeffizienz direkt.
- o Wobei der Zerlegaufwand durch entsprechende Konstruktionen der Batteriesysteme reduziert werden kann. Durch eine gezielte Materialauswahl ist die Recyclingquote bzw. die Rückgewinnungsrate einzelner Metalle günstig zu beeinflussen.
- o Die Standardisierung von Batteriesystemen würde darüber hinaus zu automatisierbaren Zerlegeverfahren führen.

Fazit:

Grundsätzlich ist es möglich, Richtlinien für ein recyclinggerechtes Design abzuleiten, die z.B. Forderungen nach lösbaren Verbindungen für Zellen und Elektronik, nach Batteriedesigns z. B. ohne Verwendung von Vergussmassen, oder bestimmte Anforderungen an das Batteriemangement-system beinhalten.

Allerdings wird durch dieses Ergebnis auch ein Spannungsfeld zwischen einer Forderung nach einem recyclinggerechten Design einerseits und den Anforderungen an die Sicherheit, Qualität und kostengünstige Produzierbarkeit der Batterie- bzw. Gesamtfahrzeugsysteme andererseits erkennbar. Noch stehen die Voraussetzungen, die für ein recyclinggerechtes Batterie-Design geschaffen werden müssen, der Neu- und Weiterentwicklung effizienter und qualitativ hochwertigen Batteriesysteme (scheinbar) miteinander in Konflikt. Daher ist zukünftig verstärkt nach ganzheitlichen (Design)Lösungen zu suchen, um die gestalterische Freiheit zur Weiterentwicklung leistungsfähiger Batteriesysteme nicht zu hemmen und hinreichend Spielraum für wettbewerbliche Differenzierung zu lassen, aber auch der Notwendigkeit nach einem recyclingfreundlichen bzw. auf den jeweiligen Recyclingprozess abgestimmtes Batteriedesign nachzukommen. Darüber hinaus sind schon jetzt Anforderungen erkennbar, die für ganzheitliche Entwicklungskonzepte gut geeignet sind, wie zum Beispiel das Thema reparaturfreundliche Batteriesysteme auf der Basis modularer Systeme – dieser Ansatz kommt auch dem Recycling entgegen, wodurch die Recyclingeffizienz insgesamt erhöht werden kann, durch beispielsweise weniger Zerlegeaufwand. Nicht zuletzt steht diese ganzheitliche Betrachtungsweise ganz im Sinne einer „echten“ Nachhaltigkeit und ist nur gemeinsam, industrieübergreifend (interdisziplinär) zu lösen.

Langfristig ist daher davon auszugehen, dass mit zunehmender Marktdurchdringung insbesondere von Elektrofahrzeugen die Notwendigkeit und auch die Attraktivität eines „Ökodesigns“, inklusive Standardisierung insgesamt steigen wird.

7.1.2 Entwicklung von Diagnoseverfahren unter Berücksichtigung des Batteriedesigns (AP 1.2)

Wie es bereits im Aufgabenpaket (s. Seite 12) beschrieben wurde, bestehen im LiBRi Verbund unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Batterietestung.

Bei Daimler steht die Diagnose (besonders auch in Richtung Feststellung der Transportsicherheit von Batterien) im Vordergrund, wogegen bei Umicore die Ermittlung des Ladezustandes und Erfassung der Restenergien hinsichtlich Sicherheitsaspekte beim Batterierecycling entscheidend sind.

Von Daimler waren Verfahrenskonzepte zur Diagnose in Abstimmung mit VW zu erarbeiten. Im Rahmen mehrerer OEM-übergreifender Treffen wurden dazu die Anforderungen an ein Diagnosesystem bezüglich Transport und Weiterverwendung von Batteriesystemen erörtert. Es konnte eine übergreifende Einigung erzielt werden, mit dem Ergebnis, dass sich das zu entwickelnde Diagnosesystem im Hinblick auf eine Standardisierung auf die Frage nach der Transportfähigkeit beschränkt. Die Variantenvielfalt der Batteriesysteme ermöglicht derzeit keine standardisierte Diagnose bezüglich ihrer Weiterverwendung (ReUse, RePair, ReMan, ReMat).

Das Diagnoseverfahren zur Beurteilung der Transportfähigkeit setzt sich aus zwei Prüfschritten zusammen, nämlich einer visuellen Begutachtung des Batteriesystems und der Zustandserkennung und Feststellung der Transportfähigkeit auf Basis der elektrischen Kenndaten des Systems (BMS). Im Rahmen der visuellen Begutachtung sind folgende Kriterien zu beurteilen:

- Riss im Gehäuse
- Gehäuse deformiert
- Gehäuse Anlauffarben (Hitzeentwicklung)
- Austritt Elektrolyt
- Hochvoltkontaktierung beschädigt

Folgende Diagnosedaten sollten zur Beurteilung der Transportfähigkeit ausgewertet werden:

- HV Spannung (an den Polen)
- SOC
- Status Temperatursensoren
- Status Interlock
- Status Schütze
- Status Isolationswiderstand

Im 1. HJ 2011 wurden Konzepte zur Modifikation der Batteriesystem- Hard- und Software OEM übergreifend betrachtet. Prinzipiell soll die Diagnose zur Bewertung der Transportfähigkeiten auf bereits bestehende im Batterie-Managementsystem vorhandene Funktionalitäten zurückgreifen.

Im Hause VW wurde ein erster Prototyp für einen entsprechenden Diagnosetester entwickelt. Die erfolgreiche OEM-übergreifende Zusammenarbeit zwischen Daimler und VW zu diesem Thema wird auch nach Abschluss des Projekts weitergeführt werden. Das Konzept, eines einfachen und kostengünstigen, Diagnosetesters, bzw. einer Laptoplösung, wird weiterentwickelt. Der Prototyp ist derzeit noch zu leistungsfähig und somit zu teuer. Gemeinsam sollen die Parameter und Grenzwerte der Fehleretzbedingungen zur Beurteilung der Transportfähigkeit festgelegt und das Diagnosegerät entsprechend in seinen Funktionen reduziert werden.

Ein weiteres Thema, ist die Unterschiedlichkeit der 12V Stecker an der Batterie. Für das Diagnostizieren von ausgebauten Batterien ist ein Adapter mit unterschiedlichen Steckern erforderlich. Hier sollten weitere Standardisierungen erreicht werden.

Die Ergebnisse aus der Technikumsphase zur Vorbehandlung von Batteriesystemen bei Umicore und die Erkenntnisse aus dem dort erarbeiteten und umgesetzten Sicherheitskonzeptes wurden für die Entwicklung des Anlagenkonzeptes zur Batterietestung verwertet.

Zunächst sei hier festgehalten, dass für die schnelle Erfassung des elektrischen Zustandes von gebrauchten Batterien und Erkennung der stromführenden Komponenten ein Multimeter mit entsprechenden HV – Gleichspannungsbereich erste gute Dienste erweist. Daher ist dieser Schritt als ein Teil der Eingangsprüfung zur Vorbehandlung von Batteriesystemen in den Workflow eingeflossen. Zur genaueren Bestimmung des Ladezustandes (SOC) mit anschließender Festlegung der Entladeparameter sollte eine entsprechende Batterietestanlage mit den unverzichtbaren Sicherheitsvorrichtungen eingesetzt werden. Hierfür wurden bei Umicore zunächst die Prüfanforderungen (Lastenheft) an eine Batterietestung erarbeitet und zusammengestellt, wobei uns einige Studien und auch eigene Voruntersuchungen an Batteriezellen und Batteriesystemen wertvolle Hinweise und Daten lieferten; [1], [2].

Nachfolgend sind die wichtigsten Kriterien aufgelistet:

Eingangsspannung:	bis 600 V
Entladestrom:	bis 150 A
Energienutzung 1:	Rückspeisung der Batterierestenergie in das Wechselstromnetz bei geringsten Verlusten
Rückspeiseleistung:	50 KW
Wirkungsgrad:	> 95 %
Energienutzung 2:	Kopplung des Kühlsystems der Entladeeinheit mit einem Warmwasser- bzw. Heizungskreislauf über Wärmetauscher bzw. Pufferspeicher
Sicherheitssysteme:	Verpolungsschutz der Anlage Erkennung der Last im Eingangsbereich Automatische Abschaltung im Überlastbetrieb Temperaturkontrolle mit Abschaltung bei max. Wert
Dokumentation:	Aufzeichnung / Dokumentation von Entladestrom, Spannung und Leistung zwecks Rückverfolgung
Steuerung:	Freiprogrammierbares Entladeprofil

Nach der Aufstellung der ersten Anlagenparameter wurden Kontakte zu potentiellen Herstellern von Batterietestanlagen und – komponenten aufgenommen. Die geführten Gespräche vervollständigten unseren guten Überblick an verfügbaren Testverfahren, den wir bereits in der Planungsphase des

Projektes begonnen hatten aufzubauen. Die meisten identifizierten Testmethoden sind jedoch überwiegend dem Bereich Diagnose zu zuordnen und für die Zwecke im Rahmen der Vorbehandlung von Batteriesysteme völlig „überzuchtet“, wodurch auch das geplantes Projektbudget deutlich überschritten worden wäre. Somit reduzierte sich die Anzahl der Anbieter nahezu automatisch.

Umicore hat sich für ein ganzheitliches Konzept entschieden, was von den Leistungsparametern die größte Flexibilität erlaubt und zusätzlich die Möglichkeit bietet die Restenergien der Batteriesysteme zu nutzen – s. Energienutzung 1. Das Prinzip hierbei besteht in der Konvertierung der Batterierestenergie und Einspeisung in das öffentliche Netz über Wechselrichter. Letztlich haben wir uns bei Umicore für ein Anlagenkonzept der Firmen „SchulzElektronik“ und Regatron AG entschieden, welches im Folgenden kurz vorgestellt wird.



Abbildung 1: Gleichstrom-Rückspeise-System TopCon-ReGen von Regatron

Die digital geregelten TopCon-ReGen Anlagen sind DC-Stromsenken, die negativen Strom bei positiver Ausgangsspannung (Q4) rückspeisen können. Vom Prüfling (Batterie) wird Energie entzogen und wieder in Netz zurückgeführt; s. Abbildung 2 [2]. Damit wurde dem Umicore Anspruch der Energienutzung entsprochen.

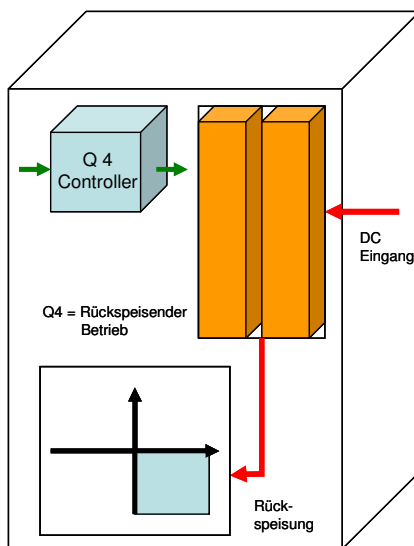


Abbildung 2: Rückspeisender Betrieb im 4. Quadranten – Datenquelle [3]

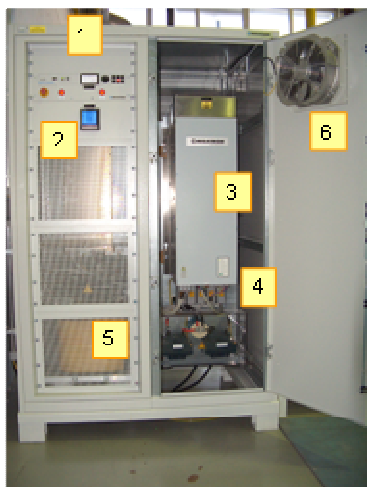
Die Anlage besteht aus einem Rückspeisssystem mit Hochsetzsteller, netzgeführtem Wechselrichter und einem Trafo zur galvanischen Trennung.

Der Hochsetzsteller dient der Anhebung einer Eingangsgleichspannung auf eine höhere Ausgangsgleichspannung. Die Ausgangsspannung wird dabei nicht auf einen festen Wert geregelt, sondern stellt sich in Abhängigkeit eines einstellbaren Ausgangsstromes ein. In unserem Fall wird die Ausgangsspannung zur Einspeisung der REVCON Energierückspeiseeinheit SVCDS-P verwendet, [3].

Die Steuerung und Überwachung erfolgt über den TopCon Q4 Controller mit Interface (HMI). Grundsätzlich bestehen drei Benutzer-Schnittstellen, die zur Ansteuerung des Q4 Controllers zur Verfügung stehen:

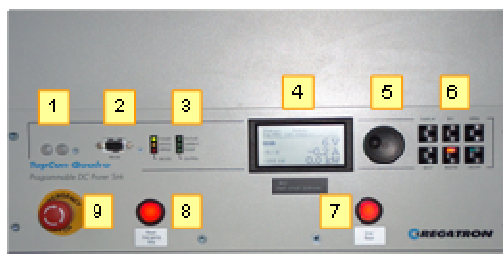
- das Human Machine Interface (HMI)
- die PC-Software TopControl
- über Vorgabe von Analogwerten über die Anlogschnittstelle (X105)

Über diese Schnittstellen lassen sich Strom, Spannung und Leistung vorgeben, sowie das Gerät ein-/ ausschalten und Fehler quittieren, die Nenndaten sind in nachfolgender Tabelle angegeben.



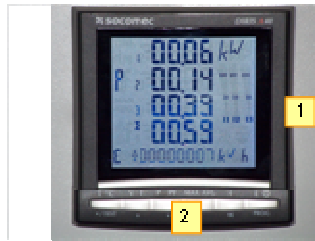
Nr.	Element
1	Q4 Controller mit HMI Anlagen Not-Halt Fehler-Quittierung
2	Display des Anlagenmultimeters
3	Hochsetzsteller DC/AC mit Wechselrichter DC/AC
4	Anzeige- und Notbedieneinheit
5	Trafo für Spannungsanpassung und galvanische Trennung
6	Anlagen - Ventilator

Abbildung 3: Innenansicht (Front) der TopCon-ReGen Anlage; Datenquelle [3]



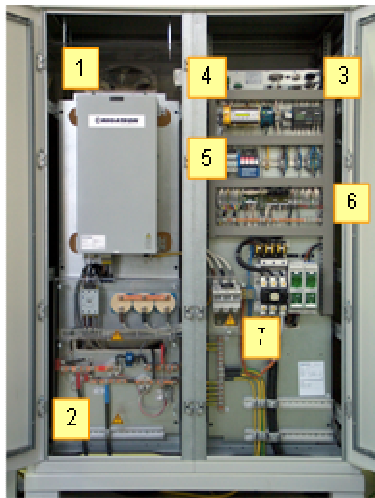
Nr.	Element
1	Adresswähler (interne CAN-Kommunikation)
2	RS ⁴⁸⁵ -Schnittstelle (X301)
3	Betrieb-Status LEDs
4	HMI: LC-Display
5	HMI: Drehwählnopf
6	HMI: Bedientasten
7	Error Reset: Druckleuchttaste zur Fehlerbestätigung
8	Reset Error Emergency Stop: Druckleuchttaste zur Fehlerbestätigung eines Not-Halt
9	Anlagen-Not-Halt-Schalter

Abbildung 4: Q4 Quadranten-Controller; Datenquelle [3]



Nr.	Element
1	Anzeige des Energiezählers
2	Bedienleiste des Energiezählers

Abbildung 5: Energiezähler; Datenquelle [3]



Nr.	Element
1	Netzfilter
2	DC-Ausgang (ReGen: Eingang)
3	SPS-Steuerung für Fehleranalyse
4	Isolationsüberwachung; Pnoz-Sicherheitsschaltssystem
5	Überspannungsschutz und Steuersicherung
6	Klemmen XE für externe Ansteuerung
7	AC-Eingang (ReGen: Ausgang) Mit Hauptschalter und Sicherung für den Wechselrichter und Vorsicherung für die Steuerung

Abbildung 6: Innenansicht (Rückseite) der TopCon-ReGen Anlage; Datenquelle [3]

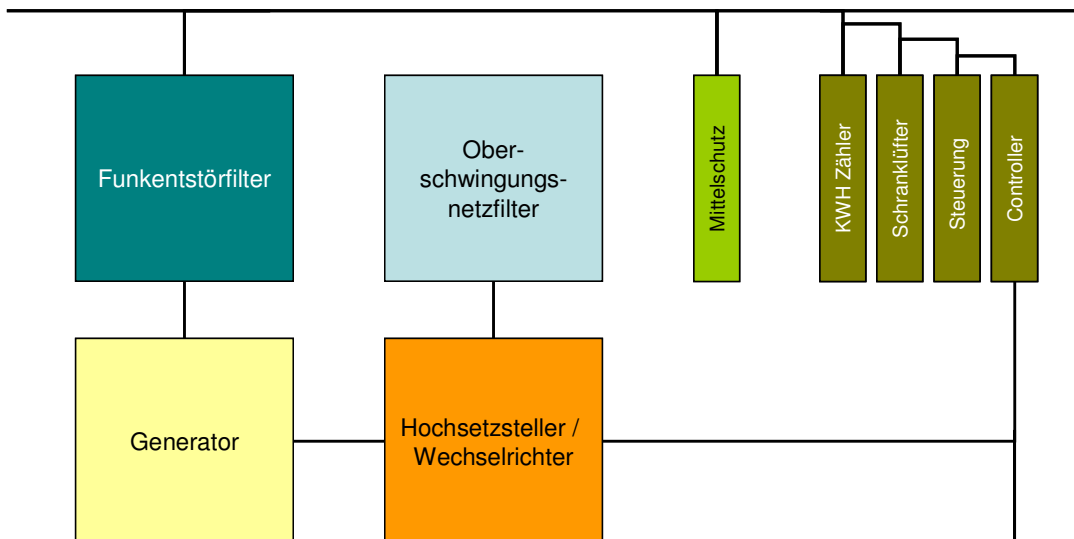


Abbildung 7: Prinzip der Regatronanlage (stark vereinfacht) [3]

Netzanschluss	Daten
Eingangsspannungsbereich AC	3 x 400 V _{AC} + 10% / -10% 48 Hz bis 62 Hz
Anschluss	3L + N + PE
Eingangsstrom	3 x 100 A max.
Anschlussleistung	60 kVA
Netzfilter	Integriert
Vorsicherung	Max. 125AT extern
DC-Anschluss 4. Quadrant	
Gerätetypen	1x Hochsetzsteller (Kombi) 1x Rückspeise-Wechselrichter 1x Sinusfilter (Kombi) 1x Netzentstörfilter 1x Trenntrafo 400V / 400V, 60kVA
Systemspannung DC maximal	U _{DCmax(4Q)} : 400V
Systemspannung DC minimal	U _{DCmin(4Q)} : 30V
Rückspeisestrom DC dauernd	0 bis 125A derating 2% / °C ab 35°C Ansaugtemperatur
Rückspeisestrom DC maximal	I _{DCmax(4Q)} : 125A
Rückspeisestrom DC bei U < U _{derate}	30 bis 40V: -5A; 40V bis 100V: -5A bis 83A linear zunehmend
Rückspeisestrom DC dauernd	P _{DCmax(4Q)} : 50kW max.
Rückspeisestrom DC maximal	P _{DCmax(4Q)} : 50kW
Sollwert Nachregelung	Sollwertsprung von 10 – 90%: typ 5ms
Lastausregelung	Lastzuschaltung von 10 – 90%: typ 5ms
Statische Genauigkeit DC Strom	<1.0% FS
Statische Genauigkeit Spannung	<0.1% FS
Steuerung	
Bedieninterface	Eingebautes HMI (Human Maschine Interface) beim Q4 Controller für die Bedienung im 4. Quadranten von <ul style="list-style-type: none"> • Start / Stop • Sollwertvorgabe • Auswahl vordefinierter zeitabhängiger Sollwertmuster des Funktionsgenerators • Auswahl vordefinierter U/I Kennlinien des Funktionsgenerators • Einstellung der wichtigsten Parameter
Bedieninterface (alternativ)	Kein
Parametrierung	Mit PC-Software TopControl via RS232
Sicherheitskreise	
NOT – HALT	Notauskreis mit Pilztaster zur Auslösung des Interlock-Schaltkreises und Sperre der ReGen-Einheit
Anlageschalter	3L abschliessbar
Mechanik	
Gehäuse	Schaltschrank aufgebaut auf Stahlrahmen / opt. Mit Rollen (geeignet für den Transport mit Stabler oder Hubwagen)
Abmessungen HxBxT	1960 x 1250 x 900mm
Schutzart	IP20 bei geschlossenem Schrank
Luftfilter	Ohne
Gewicht	866kg

Tabelle 4: Technische Daten der Regatrananlage - Teil 1; Datenquelle [3]

Anschlüsse	
Netzeingang	3L+N+PE (Drehsinn rechts!) 3L + N Anschlussklemmen direkt am Anlageschalter N + PE Klemmen
DC Ausgang	Stromschienen mit Bohrung; Zusätzliches Gewinde am Potentialausgleich
Normen	
Störfestigkeit	EN61000-4-2; EN6100-4-4
Störaussendung	EN55011 Klasse A, Gruppe 1
Approbation Geräte	CE
Art der Rückspeisung	6-Puls IGBT Wandler Kommutier-Drosseln eingebaut Zusätzlich harmonisches Sinusfilter und HF-Filter eingebaut
Leistungsfaktor (Voll-Last, ReGen)	0.96
Effizienz (ReGen)	>0.95 bei Voll-Last
Elektromagnetische Verträglichkeit (ReGen)	EN61000-3-4; Schärfeegrad 2 Minimaler $R_{Sce}>66$ (Verhältnis Netzkurzschluss Leistung zu Leistung der Gesamtanlage)
Umgebungsbedingungen	
Max. Umgebungstemperatur	35°C
Minimale Temperatur	0°C
Lagertemperaturbereich	-10 bis 60°C
Fuftfeuchtigkeit	<95% nicht kondensierend
Kühlung	Rückspeiseeinheiten mit internen Lüftern oben ausblasend. Zusätzlicher temperaturgesteuerter Schranklüfter. Rückspeiseeinheit hinten ausblasend.
Standortbestimmungen	
Abstand zur nächsten Wand bzw. grossflächigen Körper vorne	min 850mm + 500mm Fluchtweg (Zur Zugänglichkeit der Schranktüren, sowie zur Ansaugung der Kühlluft)
Abstand zur nächsten Wand bzw. grossflächigen Körper hinten	min 850mm (Zur Zugänglichkeit der Schranktüren, sowie zur Ansaugung der Kühlluft. Es muss durch die Anordnung genügend Raumvolumen sichergestellt werden, um zu verhindern, dass die warme Abluft wieder angesaugt wird.)
Abstand Schrankoberseite zum Nächsten grossflächigen Körper Bzw. Raumdecke	min 600mm (Ein Wärmestau der austretenden Warmluft der Regen-Einheit muss verhindert werden)
Verschmutzungsgrad	Verschmutzungsgrad 1: keine oder leichte, trockene, nichtleitende Verschmutzung.

Tabelle 5: Technische Daten der Regatronanlage - Teil 2; Datenquelle [3]

Fazit:

Die Batterietestanlage bei Umicore erlaubt mit Hilfe einer integrierten, freiprogrammierbaren Entlade-Software bestimmte Entladesequenzen vorzugeben und damit an die unterschiedlichsten Batteriesysteme und deren elektrischen Ist - Daten anzupassen, um so sehr gezielte, individuelle Entladekurven mit der entsprechenden Sicherheit zu fahren. Dabei werden Strom, Spannung und Leistung aufgezeichnet – Rückverfolgung. Als zusätzliche Einrichtung verfügt die Anlage über eine Überwachung von Zellaußentemperaturen mit Grenzwertvorgaben und Sicherheitsabschaltungen falls diese vorgegebenen Grenzwerte überschritten werden. Die Energierückspeisung erfolgt in einem Spannungsbereich von 30V – 400 VDC, wobei ein Rückspeisestrom von 5 – 125 A Dauerbetrieb ermöglicht wird. Die Rückspeiseleistung des Wechselrichters beträgt 50KW. Die Rückspeisung arbeitet mit einem theoretischen Wirkungsgrad von 95-97 % mit einer hohen Qualität des rückspeisenden Stromes, die durch entsprechende Filtertechnik erreicht wird. Die Anlage ist mit verschiedenen Sicherheits- und Alarmkreise vor allem auch eingangs- / batterieseitig ausgerüstet.

Die Anlage wurde im Projektzeitraum spezifiziert, installiert und im September 2010 in Betrieb genommen.

Ausblick:

Darüber hinaus sind noch weitere Arbeiten erforderlich, die sich schwerpunktmäßig mit dem Thema des sicheren Anschlusses der unterschiedlichen Batterien an die Anlage befassen. Hier ist aufgrund der unterschiedlichsten Ausführungen der Batterieanschlüsse eine enge Zusammenarbeit zwischen Recyclern und der Automobilindustrie / Batteriesystemhersteller zwingend notwendig.

Des Weiteren wird die Aufgabe zu lösen sein, auf die Batteriespannung / Batterieenergie direkt über die Anschlüsse zugreifen zu können. Verschiedene Batteriesysteme sind ausgangsseitig mit Relais (Schütze) ausgestattet, um die hohen Spannungen aus Sicherheitsgründen von den Anschlusskontakten (im ausgebauten Zustand des Batteriesystems) (z. B. während des Transportes) zu trennen. Hier müssen einfache Lösungen gefunden werden, um diese Relais entsprechend elektrisch ansteuern zu können.

7.2. Demontage, sicherheitstechnische Vorbehandlung und weitere Konditionierung (AP 2)

7.2.1 Entwicklung von schnellen, einfachen, aber sicherheitstechnisch akzeptablen Ausbauverfahren der Batterie aus dem Fahrzeug (AP 2.1)

Die Ein- und Ausbaulage der Batterien wird durch verschiedene Anforderungen an das Fahrzeugdesign bestimmt. Insbesondere im Hinblick auf die Crash-Sicherheit der Fahrzeuge gibt es strengste Vorgaben, die oft zu einem Zielkonflikt bei der Realisierung einer servicegerechten bzw. ausbaufreundlichen Einbaulage führen.

Der Ausbau der Batterien sollte nach Möglichkeit mit bekannten Hebwerkzeugen erfolgen. Entsprechende Hebepunkte (Ösen, Laschen, Gewindeaufnahmen) sollten an der Batterie vorgehalten werden.

Allerdings zeigten die Ergebnisse der Zerlegeworkshops aus AP 1.1, die an den unterschiedlichen Batteriesystemen durchgeführt wurden, dass bei der Variantenvielfalt der Batteriedesigns eine Standardisierung ausgesprochen schlecht zu realisieren ist.

Bei Leistungsdichteoptimierten Hybrid Batterien wurden die Chancen auf einen standardisierten Bauraum höher eingeschätzt als für energiedichteoptimierte Traktions-Batterien. Allerdings wird das Aufsetzen individueller Prozesse auch zukünftig nicht unumgänglich sein.

7.2.2 Entwicklung eines Verfahrens zur dauerhaften Restentladung der Batterie unter Nutzung der Restenergie. (AP 2.2)

Folgender Aspekt sollte zu Beginn des Projekts bei der Entwicklung des Verfahrens bei Daimler im Vordergrund stehen: Das Entladungsverfahren sollte die Einstellung eines definierten Ladezustands ermöglichen als Vorbereitung der Prüfung, ob die Batterie wiederverwendungs- bzw. reparaturwürdig ist. Wichtig waren aus damaliger Sicht vor allem die Exaktheit und der diagnostische Wert des Entladeverfahrens, da die Entladekurve Rückschlüsse auf den Alterungszustand der Batterie zulässt. Außerdem sollten Möglichkeiten der dauerhaften Entladung überprüft werden.

Allerdings wurde im Rahmen der OEM-übergreifenden Diskussionen zur Diagnose der Transportfähigkeit im Laufe des Projekts deutlich, dass sich die Diagnose der Altbatterie aus Gründen der Standardisierung auf die Beurteilung der Transportfähigkeit beschränken muss. Somit wurden die zu Beginn des Projekts gestellten Anforderungen an das Entladeverfahren hinfällig, da zur Beurteilung der Transportfähigkeit diagnostischer Entladewert und Entladekurve nicht benötigt werden.

7.2.3 Entwicklung von Lösungen zur Trennung des Gehäuses von Funktionskomponenten inklusive des Verbundes Kühlung / Zellen (AP 2.3)

7.2.4 Remanufacturing (AP 2.4)

Die Arbeitspakete 2.3 und 2.4 sind thematisch so eng miteinander verknüpft, dass die Ergebnisse im folgenden Abschnitt zusammenhängend berichtet werden.

Theoretische Vorbetrachtungen

Um einen ganzheitlichen Lösungsansatz für die o.g. Fragestellungen zu finden, wurde zunächst der Batterie-Recyclingprozess analysiert, wobei Optionen der Wiederverwendung in die Betrachtung mit eingeschlossen wurden.

Die komplette Fahrzeugbatterie steht als komplexes Bauteil auf der Wertschöpfungsstufe weit über den Rohstoffen Li, Ni, Co, (Abb. 8)

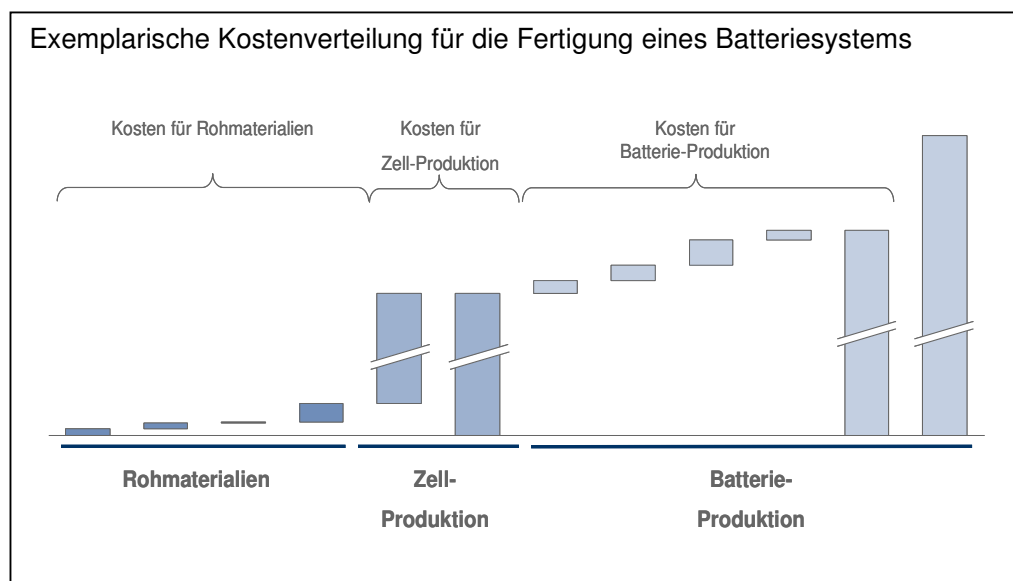


Abbildung 8: Exemplarische Kostenverteilung für die Fertigung eines Batteriesystems

Insofern ist eine Reparatur und Wiederverwendung der Batterie unter ökonomischen, aber auch unter ökologischen Aspekten zu bevorzugen, sofern der Zustand der Batterie dies zulässt.

Gelingt es, Reparatur- und Wiederverwendungsprozesse im Zusammenspiel mit dem Batteriedesign zu entwickeln, hätte dies weitreichende positive Auswirkungen im gesamten Life-Cycle eines Batteriesystems, Abb. 9. So wären z.B. in der Produktion Nacharbeitslösungen verfügbar.

Im Falle von Defekten an Einzelzellen während der Nutzungsphase könnten irreparable Einzelzellen entfernt und/oder ausgetauscht werden.

Es wäre aber auch eine Zerlegung des Systems bis auf Zellebene denkbar. Im Anschluss an die Zerlegung würde aus geeigneten Einzelzellen eine Batterie wieder aufgebaut, geprüft und wenn nötig konditioniert werden. Sind die Zellen insgesamt so stark degradiert, dass ihre Verwendung in einer Fahrzeugbatterie nicht mehr möglich ist, jedoch noch so leistungsfähig, dass die stoffliche Rezyklierung unverhältnismäßig erscheint, so können die Zellen zu einem modifizierten Batterie-Modul zusammengesetzt werden, das in einem Zweitmarkt mit verminderten Qualitätsansprüchen eingesetzt werden könnte, z.B. als Stromsenke für temporär anfallenden Strom aus regenerativen Quellen (Wind, Sonne).

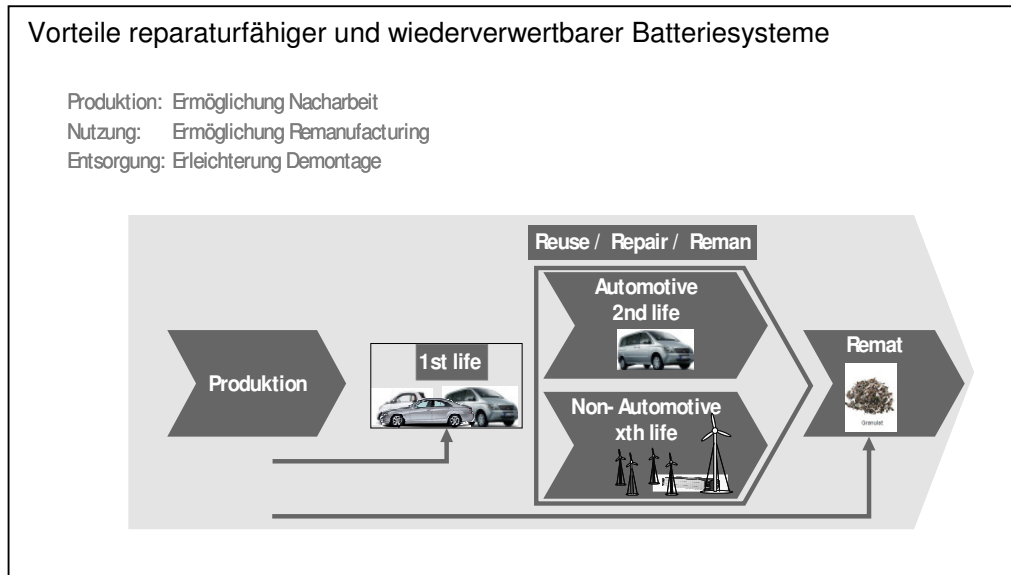


Abbildung 9: Vorteile reparaturfähiger und wiederverwertbarer Batteriesysteme

Vor diesem Hintergrund wurden für den Recycling-Prozess vier Stufen definiert, Abb 10:

1. ReUse: Weiterverwendung der Batterie, wobei sich die Aufbereitung auf Reinigungsarbeiten und den Tausch Lebensdauer-limitierter Teile wie z.B. Sicherungen beschränkt.
2. RePair: Diese tieferegehende Reparaturstufe schließt zusätzlich Reparaturarbeiten am HV-Speicher mit ein. So können einzelne Module (verbundene Zellen) des Batteriesystems getauscht werden
3. ReManufacturing: Diese Reparaturstufe umfasst die komplette Zerlegung der Batterie bis auf Einzelzellebene und nach Sortierung desselben den Wiederaufbau des Betriebssystems.
4. ReMat: dieser Prozess umfasst die komplette Zerlegung des Batteriesystems einschließlich des Schredderns einzelner Zellen als Vorbereitung für die stoffliche Aufbereitung und Rohstoffwiedergewinnung.

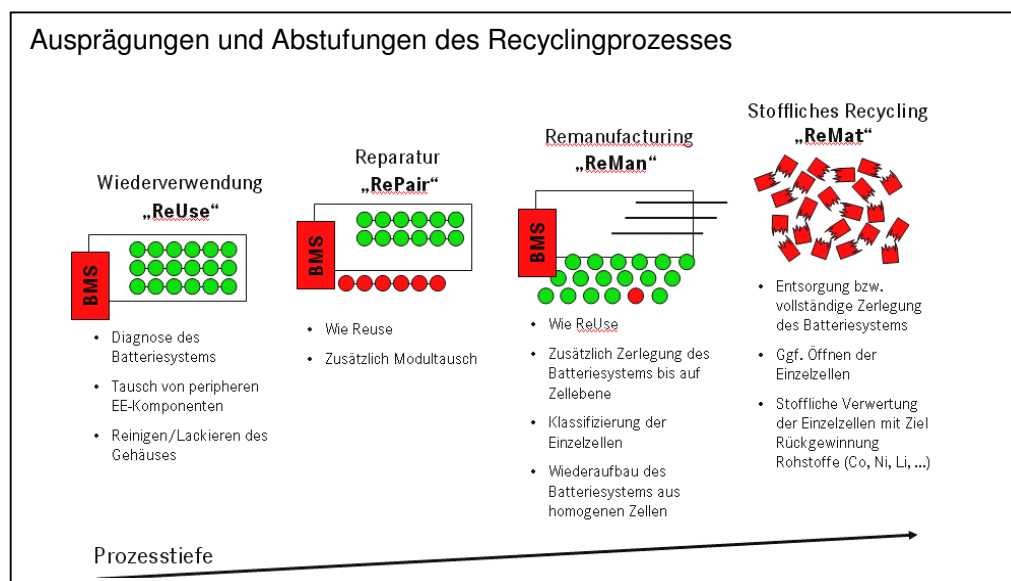


Abbildung 10: Ausprägungen und Abstufungen des Recyclingprozesses

Die vier Prozesse unterscheiden sich im Aufwand und in der jeweiligen Ausbeute. Ausgehend von Ausfallwahrscheinlichkeiten der individuellen Zellen und Komponenten wurde ein Modell erstellt,

mithilfe dessen sich sowohl die Anzahl als auch die Ausbeute der in Stand gesetzten Batterien gemäß der verschiedenen Reparaturstufen berechnen lässt. Dieses Modell bildet damit die Basis für eine wirtschaftliche Betrachtung des gesamten Batterie-Wiederverwertungsprozesses.

Das Ausfallratenmodell

Das Modell verknüpft die einzelnen Komponenten der Batterie miteinander und berechnet eine statistische Auswertung der Ausfälle. In Abbildung 11 wird der schematische Aufbau des Ausfallratenmodells beschrieben.

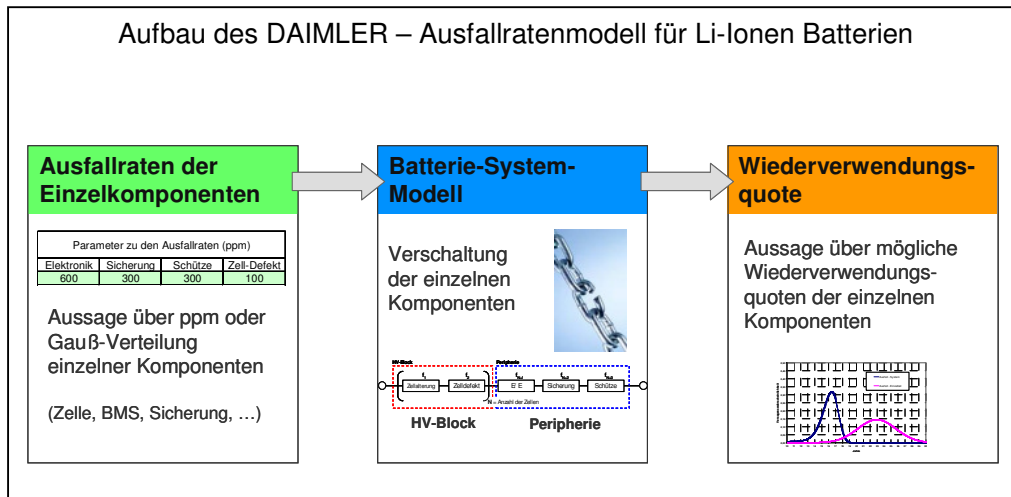


Abbildung 11: Ausfallratenmodell für Li-Ionen Batterien

Die Grundlage des Modells sind die Ausfallraten der Einzelkomponenten. Viele Komponenten der Batterie werden bereits in gleicher oder ähnlicher Komplexität im Automobil verwendet. Aus diesem Grund gibt es bereits Erfahrungswerte zu den Ausfallzeiträumen und damit statistisch belegte Zahlenwerte, welche in ppm -parts per million– (konstante Ausfallrate) angegeben werden. Für die Li-Ionen Zelle ist dies nicht möglich. Zum einen gibt es keine statistischen Erfahrungswerte und zum anderen zeigten erste Untersuchungen, dass die Degradation der Zellen nicht gleichförmig verläuft. Aus diesem Grund wurde für die Li-Ionen Zelle eine Gaußverteilung (Glockenkurve) angenommen, welche von drei Einflussfaktoren (s. Abb. 12) bestimmt wird.

Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle

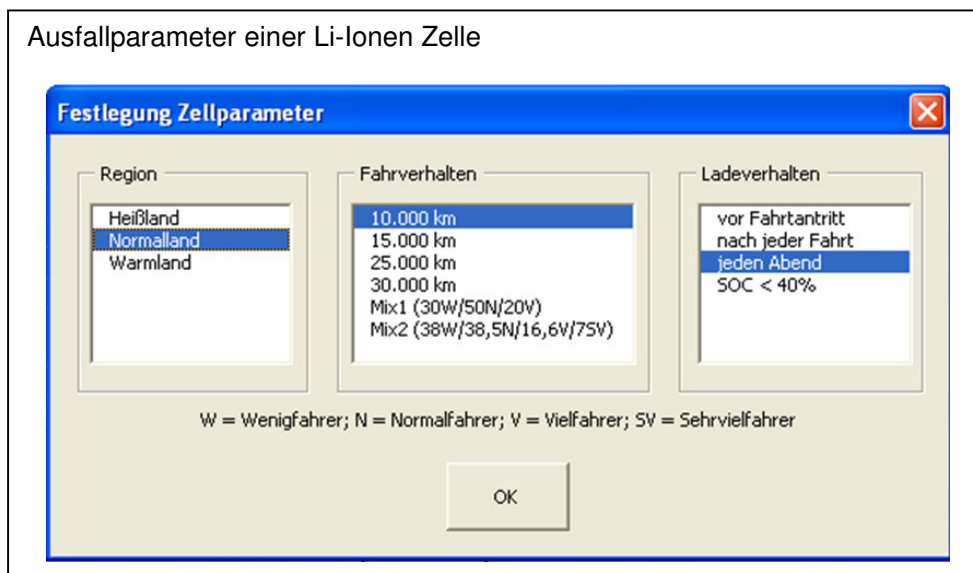


Abbildung 12: Ausfallparameter einer Li-Ionen Zelle

Hinter jeder Kombination der drei Faktoren – Region, Fahrverhalten und Ladeverhalten – sind die Gaußparameter – mittlere Lebensdauer und Streuung – hinterlegt. Nach Eingabe der Ausfallraten der Einzelkomponenten, werden diese vom Modell miteinander verknüpft und die Ausfallwahrscheinlichkeiten der Einzelkomponenten, von Funktionsblöcken sowie des Gesamtsystems berechnet. Die Auswertung erfolgt graphisch.

Die einzelnen Komponenten sind im Sinne der Zustandsbestimmung („in Ordnung“ / „nicht in Ordnung“) in Reihe geschaltet. Das bedeutet, sobald eine Komponente ausgefallen ist, ist das Gesamtsystem ausgefallen.

Die Auswertung diverser Szenarien ergab die Erkenntnis, dass die Li-Ionen Zellen die kritischsten Komponenten darstellen. Dies liegt an der Serienschaltung sehr vieler Zellen (bis zu 100), an der Menge an Parametern (Fahrverhalten, Ladeverhalten, Temperatur) die zum Ausfall einer Li-Ionen Zelle führen können sowie an der Ausfallverteilung nach Gauß.

Die Ausfallart nach Gauß ist wiederum von Vorteil, da diese eine Wiederverwendung zulässt. In Abbildung 13 sind die Ausfallwahrscheinlichkeiten des Batteriesystems und einer Einzelzelle theoretisch dargestellt.

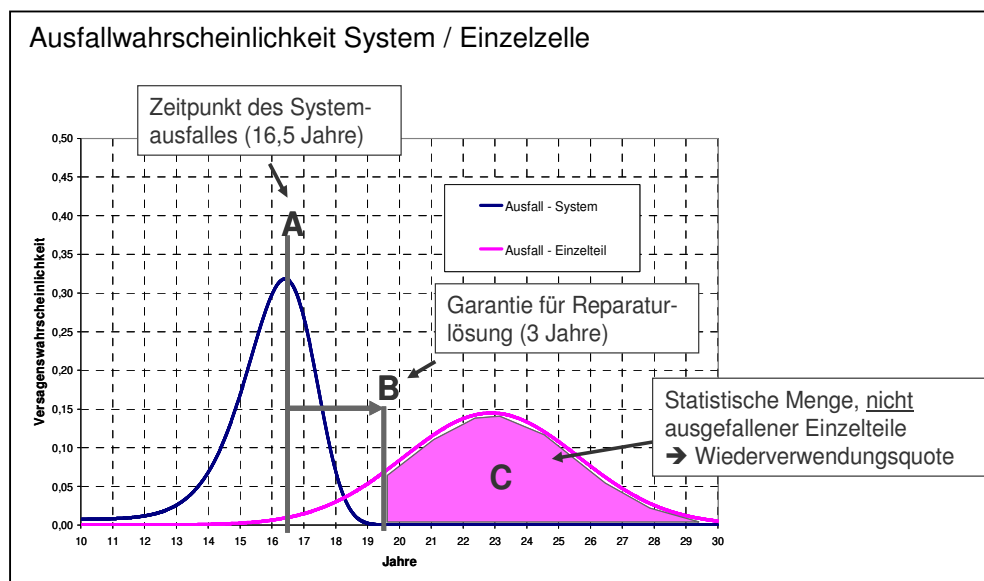


Abbildung 13: Ausfallwahrscheinlichkeit System / Einzelzelle

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Gesamtsystem im Mittel (A) deutlich früher ausfällt als die Einzelzelle. Unter der Annahme, dass eine verkaufte aufbereitete Batterie eine Garantie von 3 Jahren erhält verschiebt sich der Zeitpunkt des Ausfalls (und damit der Wiederverwendung nicht ausgefallener Komponenten) um 3 Jahre (B). Das Ergebnis ist die Fläche C, welche die statistische Menge an nicht ausgefallenen und wieder verwendbaren Einzelteilen darstellt.

Die theoretische Betrachtung mit Hilfe des Ausfallratenmodells zeigt, dass trotz Ausfall des Gesamtsystems nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl an Einzelzellen defekt ist. Dies lässt den Rückschluss zu, dass eine prinzipielle Wiederverwendung oder Reparatur einer ausgefallenen Batterie möglich ist.

Versuche zur Zelldegradation

Diese Erkenntnisse waren bis dahin rein theoretischer Natur und mussten durch Versuche bestätigt werden.

Dazu wurde ein Einzelzellprüfstand mit dem Ziel aufgebaut, neben dem Verhalten gealterter Zellen, insbesondere der verbleibenden Restkapazität, auch die Streuung der Zellen untereinander und damit die Lebensdauerverteilung zu bestimmen. Zellen aus einer im Markt befindlichen Hybrid

Anwendung wurden beschleunigten Alterungstests unterzogen und die Ergebnisse zur Degradation und somit ihrer Kapazitätsstreuung ausgewertet.

Zur Versuchsdurchführung wurden zwei unterschiedliche Prüfstände eingesetzt. Ein Batterietestsystem der Firma BaSyTec, mit dessen Hilfe gebrauchte Li-Ionen Zellen aus einem Testfahrzeug charakterisiert wurden (Bestimmung der Kapazitätsschwankungen).

Für die Alterungsversuche an Neuzellen wurden drei Zellenblöcke mit je sechs seriell verschalteten Zellen aufgebaut. Der schematische Aufbau dieses Prüfstandes ist in Abbildung 14 dargestellt. Ein Messcomputer steuert, über das Netzgerät und die elektronische Last, die Lade-/ Entladevorgänge (Zyklen) und misst über eine spezielle Messkarte die Spannungen des Zellblocks und der Einzelzellen.

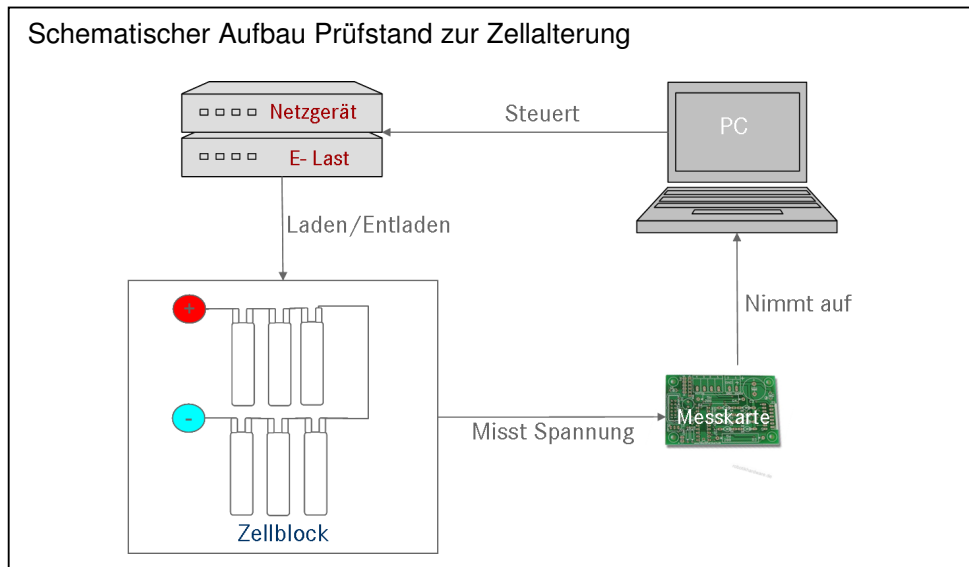


Abbildung 14: Schematischer Aufbau Prüfstand zur Zellalterung

Zur Gewährleistung konstanter Testbedingungen, werden die Zellen mit Kühlkörpern umschlossen. Ein Thermostat regelt die Temperatur mit Hilfe von zwei an den Kühlkörper angebrachten Leistungswiderständen auf eine konstante Temperatur, Abb.15.

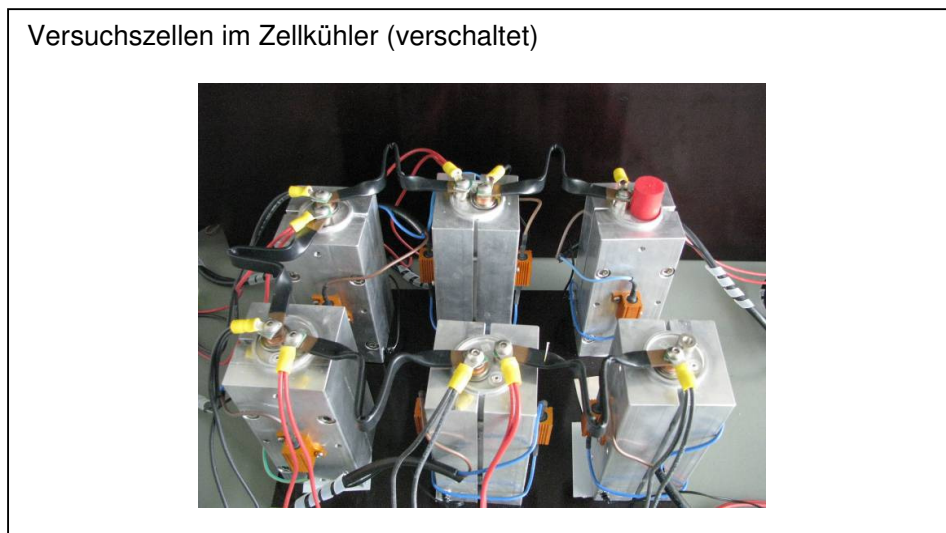


Abbildung 15: Versuchszellen im Zellkühler

Zur Charakterisierung der Li-Ionen Zellen wurde ein Referenztest gefahren. Dieser wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und beinhaltet eine 1C Entladung.

Die Alterung der 6er-Blöcke wurde mit den folgenden Parametern durchgeführt:

- 6er-Block 1:
- Temperatur: 45°C
- Lade-/Entladestrom: 100A (=14C)
- Pausen: keine Pause
- Hub (SOC-“Swing”): 30%
- 6er-Blöcke 2 & 3:
- Temperatur: 35°C
- Lade-/Entladestrom: 70A (=10C)
- Pausen: 12h Zyklen / 12h Pause
- Hub (SOC-“Swing”): 50%

Der Hub beschreibt die Dauer des Zyklus. 50% bedeutet dabei, dass bei einer voll aufgeladenen Zelle (SOC = 100%) die Zelle zunächst auf 75% SOC entladen wird und dann wieder auf 100% aufgeladen. In dem gesamten Zyklus wurden damit 50% geladen/entladen.

Versuchsergebnisse & Erkenntnisse

Charakterisierung von Li-Ionen Zellen aus einem Versuchsfahrzeug

In einem ersten Versuch wurden die Zellen eines Testfahrzeuges, nach einer geringen Fahrleistung von unter 100 km untersucht und mit den Herstellerdaten verglichen. In Abbildung 16 ist die Kapazitätsverteilung dieser Zellen zu sehen. Es ist erkennbar, dass bereits nach der Herstellung und Montage der Zellen eine Zellstreuung existiert. Bereits nach einer geringen Fahrleistung steigt diese Streuung weiter an. Da bei diesem Versuch die Anfangswerte vom Hersteller vorgegeben wurden und die Messergebnisse somit nicht direkt vergleichbar sind, wurden weitere Aktivitäten mit diesen Testfahrzeugzellen eingestellt und sich vermehrt auf die eigene Alterung von Neuzellen konzentriert.

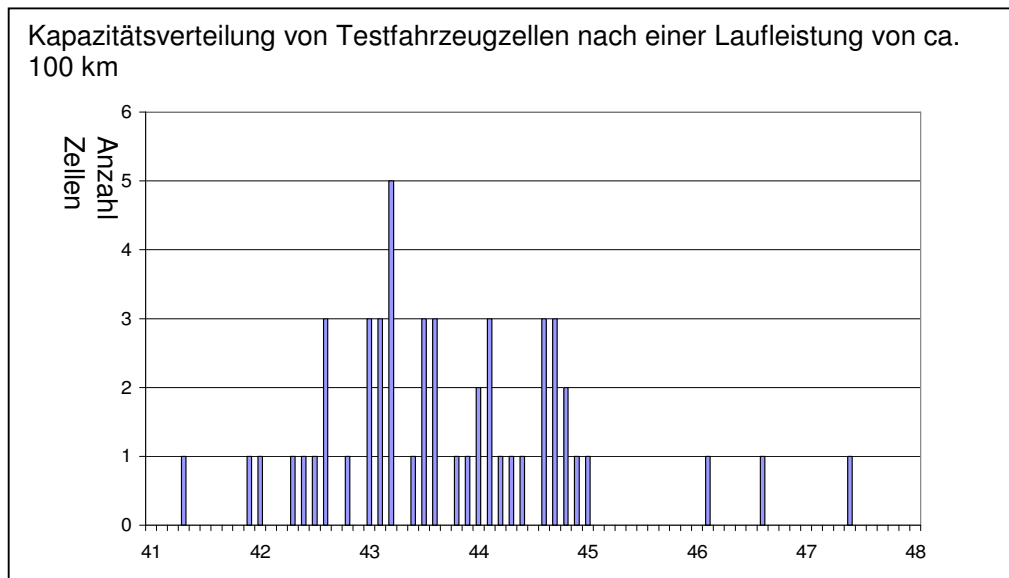


Abbildung 16: Kapazitätsverteilung von Testzellen nach einer Laufleistung von 100 km

Alterung von Neuzellen mit aufgebauten seriell verschalteten 6er Blöcken

Insgesamt wurden drei verschiedene 6er Blöcke aufgebaut und unter teilweise anderen Randbedingungen gealtert, mit dem Ziel Rückschlüsse auf Alterungsparameter ziehen zu können. Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, degradieren die einzelnen Zellen über die Zeit unterschiedlich stark. Dabei gibt es keine Korrelation, so dass davon auszugehen ist, dass die Degradation gleichmäßig verläuft (z.B. Zelle 6, anfangs die „zweit schlechteste“ Zelle, am ende die mit der höchsten Restkapazität). Eine weitere Erkenntnis ist, dass ab einem bestimmten Punkt die Zelle

rapide Kapazität verliert. Dieser Zeitpunkt ist allerdings unterschiedlich und in der Regel unter einer relativen Kapazität von 80% zu erwarten.

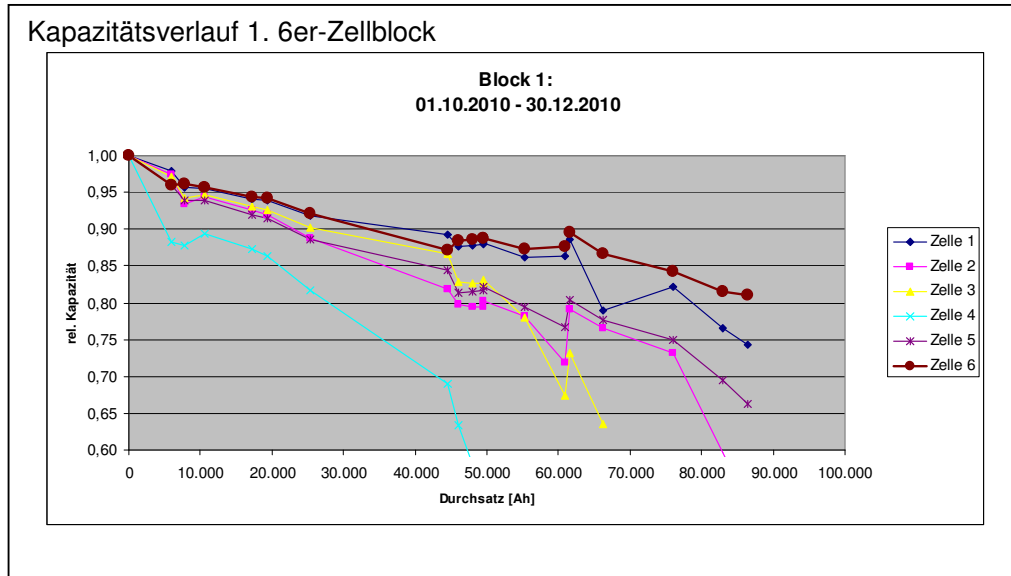


Abbildung 17: Kapazitätsverlauf Zellblock 1

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die weiterführenden Versuche (Abb. 18 und 19), wobei der 3. Block noch nicht den gewünschten Zeitraum gealtert ist. Die Degradation und die Streuung nehmen über den Verlauf deutlich zu.

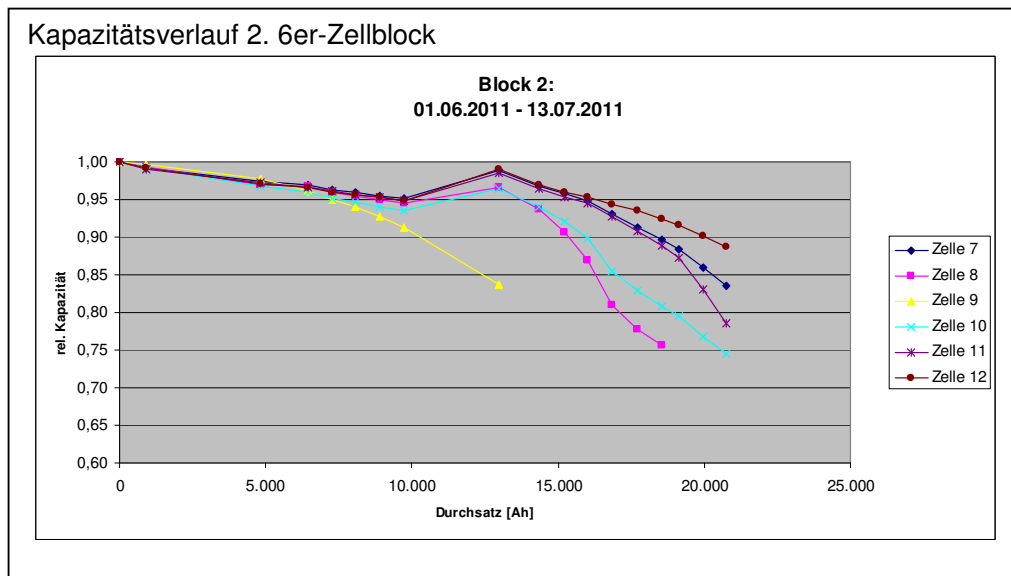


Abbildung 18: Kapazitätsverlauf Zellblock 2

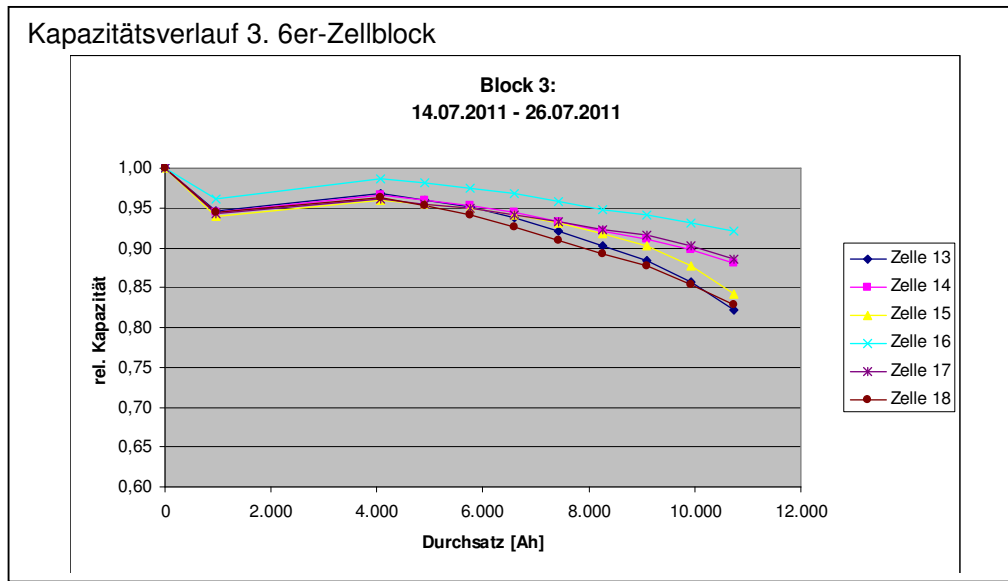


Abbildung 19: Kapazitätsverlauf Zellblock 3

Die Tests bestätigen die Theorie, dass die Li-Ionen Zellen unterschiedlich degradieren und zu teilweise deutlich unterschiedlichen Zeitpunkten ausfallen. Dies ermöglicht rein theoretisch gesehen eine Wiederverwendung von gebrauchten Li-Ionen Zellen. Aufgrund des unterschiedlichen Alterungsverhaltens ist es allerdings bisher nicht möglich, Aussagen über den weiteren Kapazitätsverlauf zu geben. Deshalb kann derzeit auch kein komplexer Klassierprozess entwickelt werden, der die Zellen in Kategorien, unter Berücksichtigung der zu erwartenden Kapazitätsdegradation, unterteilt und so für bestimmte Anwendungen empfiehlt. Derzeit ist nur eine Klassierung nach der Kapazität möglich, eine Kapazität über 80% der ursprünglichen Kapazität ist dabei für automobiler Anwendungen geeignet.

Die Aktivitäten zum Verhalten gealterter Zellen stehen nach den Aktivitäten im Rahmen von LIBRI noch am Anfang und werden auch nach Projektende im Hause Daimler intensiv weiterverfolgt.

Remanufacturing

Die beschriebenen Vorüberlegungen und Untersuchungen zeigten, dass eine intensive Untersuchung zum Thema Remanufacturing vielversprechend ist.

Daher hat Daimler im Verlauf des Projekts einen Hauptfokus auf diese Thematik gelegt. Es wurde eine erste Werkstatt eingerichtet, in der erste Batterien zerlegt und auf ihre Tauglichkeit zum Remanufacturing geprüft wurden.

Auch dabei sind insbesondere designtechnische Probleme hervorgetreten:

- Batterien häufig mit Gehäuse, das sich nicht reversibel öffnen lässt
- Zellen in Kühlkörper eingeklebt/geschweißt und dadurch nicht lösbar
- Geschweißte Verbindungen zwischen Zellen und Zellenmanagement

Durch die designtechnischen Rahmenbedingungen ist ein Austausch von Komponenten zum Wiederaufbereiten häufig schwierig.

Aus den oben genannten Gründen wurde an Verfahren gearbeitet, Batteriegehäuse zu zerspannen und wieder zu verschließen. Die Anforderung, dass die Batterie nicht mit Span in Berührung kommt, macht das Zerspannen besonders schwierig. Ein Wiederverschließen vom Gehäuse durch Schweißen wurde untersucht. Hier eignen sich insbesondere Schweißverfahren, die niedrige Schweißtemperaturen aufweisen, weil die Zellen keine hohen Temperaturen vertragen. Wiederum zeigte sich, dass das Remanufacturing bereits im Entwicklungszeitraum der Batterie berücksichtigt werden sollte. Nachträgliche Konzepte können sehr kompliziert werden und ziehen meist, aufgrund von Änderungen zum Originaldesign, Erprobungsanforderungen nach sich, wie z.B. Crashversuche

und EMV Tests. Außerdem muss aufgrund von Designänderungen an den wiederaufbereiteten Systemen eine erneute Überprüfung des BAM auf einen nach UN38.3 geprüften Typ erfolgen. Dies kann unter Umständen erneut sehr hohe Erprobungskosten nach sich ziehen.

Trotz all dieser Unwegsamkeiten ist es im Laufe des Projekts dennoch gelungen, ein Reparaturverfahren für einen speziellen Mild-Hybrid-Batterietyp und ein Reparaturverfahren für einen speziellen EV-Batterietyp bis zur Prinziptauglichkeit zu entwickeln.

Im ersten Fall lag der Schwerpunkt der Entwicklung im Tausch einer defekten Kleinkomponente und im spannfreien Öffnen und Schließen des Batteriegehäuses.

Im zweiten Fall konzentrierten sich die Arbeiten auf das spannfreie Trennen und Zweitkontaktieren von LV-Kontakten an der Batterieelektronik und HV-Kontakten an Einzelzellen.

Da beide Batteriesysteme nicht dafür ausgelegt sind, sich einfach zerlegen zu lassen, besteht in der Entwicklung dieser Reparaturverfahren eine große Herausforderung. Verschiedenste Methoden zur Trennung der Komponenten wie z.B. Schneiden, Stechen, Fräsen oder Schälen wurden untersucht. Es wurde ein gangbarer Weg gefunden, in dem das Trennen der Komponenten durch die Kombination verschiedener Verfahren nahezu spannfrei und ohne Deformation von intakten Bauteilen durchgeführt werden kann. Darüber hinaus ist es gelungen, die Zweitkontaktierungen in beiden Reparaturverfahren so zu gestalten, dass hier die Original-Serienprozesse bzw. Serienprozesse mit minimalsten Änderungen eingesetzt werden können. Das hat zum Vorteil, dass bei der Entwicklung der Konzepttauglichkeit des Reparaturprozesses die Erprobungen der reparierten Systeme sich lediglich auf eine Überprüfung des Deltas zum Serienprozess beschränken und sich somit in einem überschaubaren Rahmen halten.

Untersuchungen zur Umsetzung eines recyclinggerechten Designs

Wie bereits mehrfach erläutert, ist es sinnvoll, die Zerlegbarkeit von Batteriesystemen zu verbessern. Als zentrale Voraussetzung für ein zerlegefreundliches Batteriedesign wurde die einfache Demontage beziehungsweise die Lösbarkeit der Einzelzellen identifiziert.

Daher sollte untersucht werden, die heute üblichen stoffschlüssigen, aber nicht reversibel lösbaren Verbindungen (Schweißen) durch kraftschlüssige Verbindungen (Verschrauben, Verpressen) zu ersetzen.

Von wesentlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang der Kontaktwiderstand, welcher minimiert werden muss, die Korrosionsbeständigkeit und die Langzeitstabilität der Verbindung unter mechanischer Belastung.

Im 1. HJ 2010 wurden dazu die Recherche und die Planung der erforderlichen Versuche durchgeführt. Als vielversprechender Ansatz zur Realisierung lösbarer Zellverbindungen wurde der Einsatz von Zellverbindern mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen, die kraftschlüssig verbunden werden, verfolgt.

Dazu wurden Zellverbinder für EV-Batterien mit acht verschiedenen Werkstoffbeschichtungen gefertigt, Abb. 20.



Abbildung 20: Ableiterproben mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen

Eine Anlage zur Realisierung einer alternativen Füge-technik und zur Messung der Übergangswiderstände wurde konzipiert, gebaut und befähigt, Abb. 21.

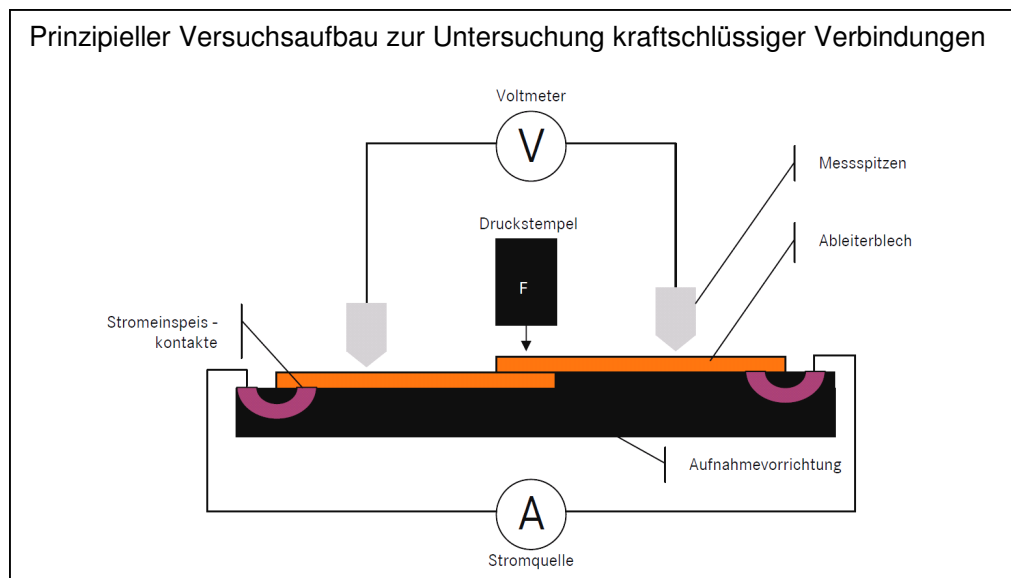


Abbildung 21: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Untersuchung kraftschlüssiger Verbindungen

In diesem Messaufbau liegen die zu verbindenden Leiterplatten in einer Spezialhalterung. Über einen Stempel können variable Kräfte auf die Kontaktfläche aufgebracht werden. Nachdem eine definierte Kraft auf die Kontaktfläche wirkt, werden die Ableiter mit einem definierten Strom beaufschlagt und der Spannungsabfall über der Kontaktfläche gemessen. Daraus berechnet sich dann nach dem Ohmschen Gesetz der Übergangswiderstand.

Weitreichende Grundsatzuntersuchungen an allen ausgewählten Schichtsystemen wurden durchgeführt. So wurden zunächst die Oberflächeneigenschaften der Schichtsysteme charakterisiert und die Einflüsse verschiedener Umweltparameter in Klimawechsel- und Schwitzwassertests untersucht. Zur Generierung einer leitenden Verbindung wurden die Schichtsysteme über verschiedene definierte Drücke verpresst und die Übergangswiderstände in Abhängigkeit vom jeweiligen Anpressdruck gemessen. Die ermittelten Widerstände wurden durch eine Berechnung der theoretischen Übergangswiderstände bestätigt.

Die bisherigen Versuche liefern vielversprechende Ergebnisse. Nahezu alle Systeme liegen weit unterhalb der Anforderung an den maximal zulässigen Übergangswiderstand. Die beschriebenen Versuche wurden alle unter statischen Bedingungen durchgeführt. Die nächste Herausforderung war nun, Verbindungen zu generieren, die auch langzeitstabil sind, d.h. die über die gesamte Fahrzeuglebensdauer dynamischen Belastungen wie Vibrationen und Stößen standhalten.

Um diese Problemstellung in Angriff zu nehmen, wurde zunächst eine Literaturrecherche zu bereits im Markt befindlichen Hochvoltkontaktierungen in verschiedenen industriellen Anwendungsbereichen durchgeführt. Dabei wurden kommerzielle Kontaktsysteme identifiziert, die für die Anwendung in EV-Batterien auch langzeitstabil sein könnten. Ein erstes kommerzielles System wurde untersucht. Mit diesem System ist es gelungen, den Übergangswiderstand unbeschichteter verpresster Originalableiter auf ca. ein Zehntel zu reduzieren. All diese grundsätzlichen Ergebnisse machen Hoffnung, reversibel lösbare Zellverbindungen zukünftig realisieren zu können und werden auch nach Beendigung des Projekts LiBRi im Hause Daimler weiterverfolgt.

7.2.5 Aufbau einer Versuchsanlage zur sicheren Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien inklusive Pilotbetrieb (AP 2.7)

Im Rahmen der Planungsphase und des „Conceptual Engineerings“ der Pilotanlage zur Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesysteme aus Elektrofahrzeugen soll zunächst ein Technikum (Labormaßstab) eingerichtet werden. Die Einrichtung des Technikums verfolgt das Ziel genügend Planungsdaten und erste Erfahrungswerte im Umgang mit Batteriesysteme für die eigentliche Pilotanlage zu sammeln.

Für die Einrichtung des Technikums (inklusive Lagerkapazität für gebrauchte Li-Ionen Systembatterien) wurde zunächst ein eigenes Projekt Flow Sheet entwickelt, das gleichzeitig auch als (Projekt)Checkliste diente, wobei bereits hier die benötigten Standortfunktionen direkt eingebunden wurden.

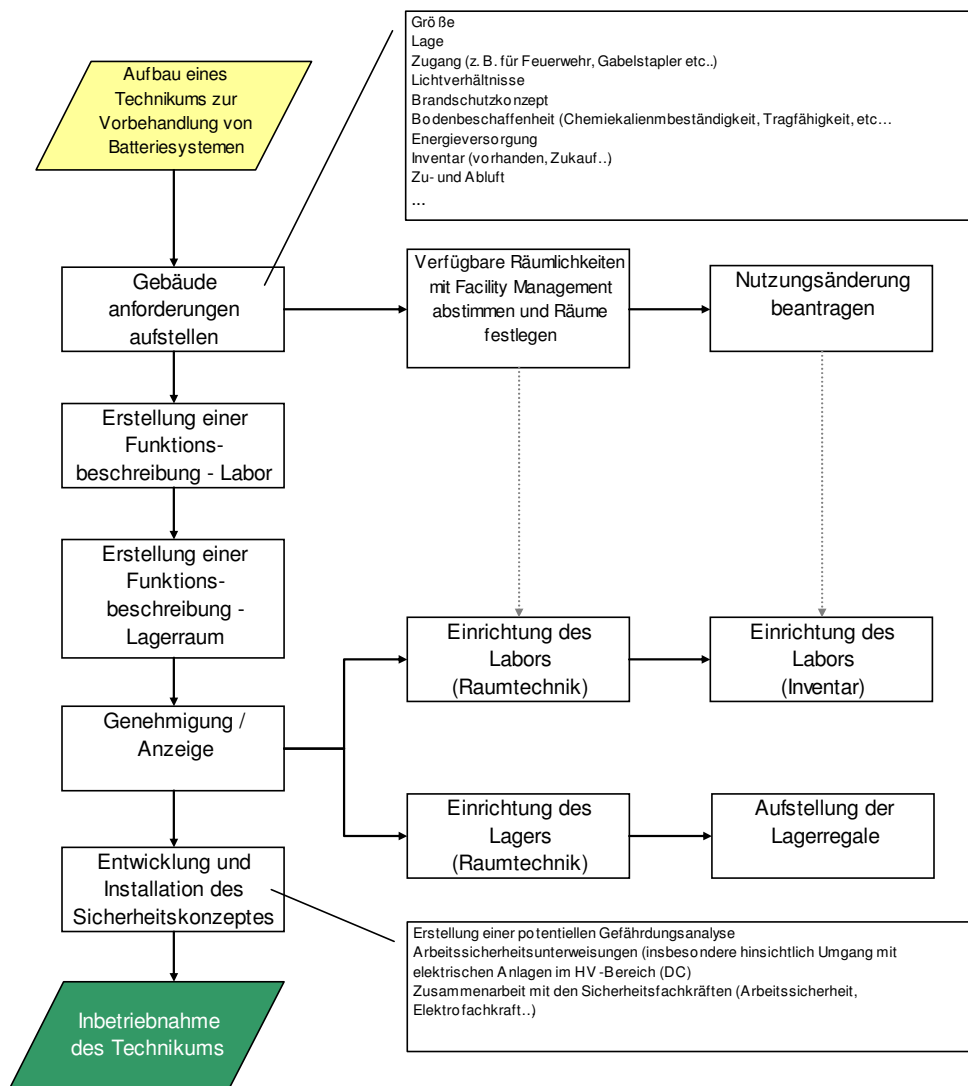


Abbildung 22: Projekt Flow Sheet zur Einrichtung eines Technikums / Versuchslabor zur Vorbehandlung von Batteriesystemen

Insbesondere bei der Lagerung von gebrauchten Batteriesystemen sind bestimmte Regelwerke relevant, wodurch sich die folgende Situation ergeben hat.

7.2.5.1 Genehmigungsrechtliche Situation (Lagerung):

Li-Ionenbatterien sind nach Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz als nicht gefährlicher Abfall eingestuft (AVV-Nr. 16 06 04 Alkalibatterien (außer 16 06 03)). Es erfolgt eine reine passive zeitweilige Lagerung. Nach BImSchG ist die Anlage der Nr. 8.12 b) der 4. BImSchV zuzuordnen. Daraus folgt:

- a) Die Lageranlage ist nicht genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Aufnahme-
kapazität < 10 Tonnen je Tag und wenn die Gesamtlagerkapazität < 100 Tonnen ist.
- b) Die Lageranlage ist genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Aufnahme-
kapazität > 10 Tonnen je Tag oder wenn die Gesamtlagerkapazität > 100 Tonnen ist.

Soll die Lageranlage im Anzeigeverfahren nach § 15 (1) BImSchG als Änderung einer bestehenden Anlage genehmigt werden, müssen die Schwellenwerte für die nicht genehmigungspflichtige Anlage (Buchstabe a) eingehalten werden. Außerdem müssen in der zu ändernden Anlage bereits giftige Stoffe zur Lagerung genehmigt sein. Die genehmigte Kapazität der bestehenden Anlage muss bestehen bleiben. Damit kamen bei Umicore das Zentrale Abfallzwischenlager und das Zentrale Chemikalienlager in Frage. Hier ist die Lagerung der giftigen Stoffe bereits genehmigt und als ein SRA (Sicherheitsrelevantes Anlagenteil) definiert worden.

Technische Situation:

In einigen Sicherheitsdatenblättern werden Li-Ionenbatterien, insbesondere hinsichtlich des Elektrolyten und deren Bestandteile als giftig eingestuft. Bei der Lagerung ist daher vor allem die TRGS 514 zu beachten. Außerdem gelten die Zusammenlagerungsgebote von Chemikalien. Die Lagerung giftiger Stoffe ist im Zentralen Abfallzwischenlager der Umicore im Gebäude 826 und 827 möglich. Allerdings bestehen hier Nachteile insbesondere durch:

- offene Bauweise (kein Schutz vor Zugriff Unbefugter)
- kein sicherer Schutz vor Witterungseinflüssen (Batterien müssen trocken gelagert werden, vorzugsweise bei Temperaturen von +5 bis +25°C)
- Rückhaltekonzept für auslaufende Elektrolytflüssigkeiten ist zu erstellen (Lager ist mit einer Betonwanne B35 ausgerüstet)
- Brandschutzkonzept muss mit der Werkfeuerwehr bzw. mit einem Brandschutzgutachter erstellt werden

Die Lagerung giftiger Abfälle ist bis zu 25 % der Gesamtlagerkapazität (max. 50 t) im Zentralen Chemikalienlager der Umicore (Gebäude 824) möglich. Der Lagerbereich L3 ist mit einer Stahlauffangwanne St 37-2 ausgestattet.

Vorteile:

- Der Lagerbereich L3 ist für die Lagerung von giftigen und sehr giftigen Stoffen gemäß TRGS 514 ausgelegt. Die genehmigte Lagerkapazität beträgt im Lagerbereich L3 20 Tonnen bzw. m³
- Anmerkung: es können also bis zu 20 t Abfälle im Lagerbereich L3 gelagert werden. Dabei muss die maximale Lagerkapazität von 50 t Abfällen im gesamten Zentralen Abfallzwischenlager (bisher in L3 und L4) eingehalten werden.
- geschlossene Bauweise

Nachteile:

- das bestehende Brandschutzkonzept sieht das Löschen mit Schaum vor. Li-Ionenbatterien müssen im Brandfall mit CO₂, Sand o. Ä. gelöscht werden. Mit der Werkfeuerwehr bzw. mit einem Brandschutzgutachter muss ein Brandschutzkonzept erstellt werden
- Rückhaltekonzept für auslaufende Elektrolytflüssigkeiten ist zu erstellen (Lager ist mit Stahlauffangwanne St 37-2 ausgerüstet)

7.2.5.2 Genehmigungsrechtliche Situation (Behandlung):

Das Zerlegen von Li-Ionenbatterien ist als Behandlung von Abfällen zu werten. Nach BImSchG ist die Anlage der Nr. 8.11 bb) der 4. BImSchV zuzuordnen. Daraus folgt:

- a) Die Anlage ist nicht genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Durchsatzleistung < 10 Tonnen je Tag ist.
- b) Die Anlage ist genehmigungspflichtig nach BImSchG, wenn die Durchsatzleistung > 10 Tonnen je Tag ist.

Genehmigungsdauer (falls Mengengrenzung nicht einhaltbar:
 Als eigenständige Genehmigung nach § 4 BImSchG: max. 3 Monate; keine Veröffentlichung erforderlich

7.2.5.3 Entscheidung zur Einrichtung des Technikums:

Aufgrund der Vorteile, die das Chemikalienlager bietet wurde vereinbart, zunächst im Lagerbereich (L3) der Umicore AG & Co. KG ein Lagerort für gebrauchte Li-Ionen Batterien als kurzfristige Lösung einzurichten, um parallel hierzu über Anzeigeverfahren einen Lagerort im Gebäude (801); nahe der Vorbehandlung zu etablieren.

Die Behandlungsanlage wird direkt im Gebäude (801) errichtet. Da die Mengengrenzungen für die Behandlung bis auf weiteres nicht überschritten werden, zumindest nicht im Projektzeitraum, darf die Behandlungsanlage direkt, ohne zeitliche Verzögerung eingerichtet werden. Eine Genehmigung hätte darüber hinaus die Inbetriebnahme der Pilotanlage zu sehr in die Länge gezogen, wodurch sich Verzögerungen des gesamten Projektes ergeben hätten. Hinzu kommt die Tatsache, dass die endgültige Pilotanlage aufgrund der geplanten Größe in einem anderen Gebäude aufzubauen ist, daher hätten wir aufgrund des Standortwechsels eine erneute Genehmigung beantragen müssen, die ebenfalls wieder 3 Monate in Anspruch genommen hätte.

Parallel zur Klärung des Standortes und der Erlaubnis zum Betrieb der Anlage wurden gemeinsam mit den Sicherheitsfachleuten die Sicherheitsaspekte analysiert. Hierzu wurde das bei Umicore etablierte Verfahren der potentiellen Gefährdungsanalyse angewandt. Hierbei wurden die zugrunde gelegten Checklisten verwendet und die im Technikum (inklusive Lager) etablierten Prozesse / Abläufe auf potentielle Risiken untersucht. Dadurch entstand eine Liste von Maßnahmen zur Installation von sicherheitsrelevanten Einrichtungen bzw. zur Vorbeugung von Unfällen und Schäden; ein Auszug dieser Liste mit den wichtigsten Punkten wird nachfolgend gezeigt.

	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien (Extrakt) und deren Lagerung	Abstell- bzw. vorbeugende Schutzmaßnahmen
1	Elektrischer Schlag durch ungeschütztes Berühren von spannungsführenden Bauelementen (Stecker, Leitungen etc..) insbesondere im HV-Bereich (DC)	Identifikation der spannungsführenden Komponenten und auf entsprechende Kennzeichnung achten. <u>Ausbildung / Schulung:</u> Regelmäßige Arbeitssicherheitsschulungen insbesondere durch Elektrofachkraft mit entsprechenden Schulungsnachweis <u>Equipment:</u> Multimeter (HV DC), Potentialausgleich und Isoliermatten der Arbeitsplätze, Trenntrafo bei netzbetriebene Geräte, Erdung der Batteriesysteme <u>Sicherheitsausrüstung:</u> Schutzbrille, (VDE) geprüfte Schutzhandschuhe

(Fortsetzung nächste Seite)

	Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batterien (Extrakt) und deren Lagerung	Abstell- bzw. vorbeugende Schutzmaßnahmen
2	Entstehung von Kurzschlüssen auch innerhalb der einzelnen Zelle durch die Bildung von Cu-Dendriten insbesondere bei Tiefentladung und anschließender Aufladung (beachte auch Regenerierungseffekte)	Einsatz von speziellen VDE geprüften Werkzeugen mit entsprechenden Isolationswiderständen für HV. Entwicklung von Zerlegevorschriften mit Festlegung der einzelnen Arbeitsschritte. Entladene Batteriesysteme zerlegen -> Schutz vor Wiederinbetriebnahme <u>Ausbildung / Schulung:</u> Regelmäßige Arbeitssicherheitsschulungen insbesondere durch Elektrofachkraft mit entsprechenden Schulungsnachweis <u>Equipment:</u> Multimeter (HV DC), Potentialausgleich und Isoliermatten der Arbeitsplätze, Trenntrafo bei netzbetriebenen Geräten, Erdung der Batteriesysteme
3	Entstehung von Lichtbögen (Plasma) bei hohen Strömen (z. B. Kurzschlussstrom)	<u>Sicherheitsausrüstung:</u> Schutzbrille, VDE geprüfte Schutzhandschuhe, Arbeitskleidung bei HV Batteriesysteme sind Gesichtsschutz und Schutzhandschuhe (z. B. KCL 590) zu tragen, schwerentflammbare Arbeitskleidung
4	Lokale Erhitzung durch erhöhten Stromfluss mit entsprechenden Auswirkungen auf das Material (thermische Zersetzung..) mit reduzierten Eigenschaften (z. B. Isolationswiderstand)	Zusätzlich zu 2 und 3 sind Metallbrand Feuerlöscher bereitzuhalten als Bestandteil eines Brandschutzkonzeptes; s. 5
5	Brandgefahr	Zusätzlich zu 4 ist mit der Werksfeuerwehr ein abgestimmtes Brandschutzkonzept aufzustellen, inklusive Maßnahmen zur Brandbekämpfung, Brandmeldesystem (Fernüberwachung), Luftwechselraten, Flucht- und Rettungswege, Brandschutzklassen, etc...
6	Lösungsmitteldämpfe und Gasbildung (Reaktionsprodukte) durch austretenden Elektrolyt bei mechanischer Beschädigung von Batteriezellen bis hin zur Bildung von HF Hinweis: Die meisten Elektrolyte liegen in den Batterien als Gel vor, wodurch sich die Gefahr durch Auslaufen minimiert	Zusätzlich zu 1 bis 3 sind bei offenen Zellen zumindest mit Atemschutzmasken und chemikalienbeständige Schutzhandschuhe zu arbeiten. Besteht die Gefahr der Entwicklung von Reaktionsprodukten muss Atemvollschutz und Kopfschutz getragen werden. Zusätzlich werden Arbeitsplatzmessungen empfohlen. <u>Zusätzliche Ausrüstung:</u> Auffangwannen (chemikalienresistent) insbesondere bei Lagerung
7	Quetschverletzungen (hohe Gewichte der Batteriesysteme und einiger Komponenten bis 500 kg und mehr)	Zusätzlich zu 1 bis 3 sind Arbeitssicherheitsschuhe und Hebehilfswerkzeuge einzusetzen. Beim Einsatz von Kränen ist eine entsprechende Ausbildung des Personals erforderlich
8	Schnittverletzungen insbesondere durch scharfe Kanten	Zusätzlich zu 1 und 2 ist darauf zu achten, dass Schnittverletzungen durch den werksärztlichen Dienst zu versorgen sind, da hier die zusätzliche Gefahr der Aufnahme von z. B. toxischen Stoffen besteht.

Tabelle 6: Potentielle Risiken bei der Vorbehandlung von Li-Ionen Batteriesystemen

Mit dem Anzeigebescheid der Behörde nach § 15 Abs. 1 und § 47, der Installation der Sicherheitseinrichtungen und der Ausbildung des Personals konnte das Technikum inklusive der Lagerung von gebrauchten Li-Ionen Batteriesystemen am 04.12.2009 in Betrieb genommen werden, wodurch ein erster AP 2 Meilenstein im LiBRi-Projekt erreicht worden war.

Das installierte Technikum verfügt somit über:

- eine Lagerkapazität für EOL Batterien inklusive der Chemikalienlagernutzung von insgesamt 50t bei einer Tagesaufnahmekapazität von bis zu 1t
- zwei mit Sicherheitsinstallation eingerichtete Arbeitsplätze mit entsprechenden Werkzeugen für die Batteriezerlegung
- ein entwickeltes und umgesetztes Sicherheitskonzept (Personenschutz, Brandschutz, etc.)

Die Einrichtung des Technikums bei Umicore als Zwischenschritt zur Pilotanlage verfolgte das Ziel, genügend praktische Erfahrungen und Daten von existenten (Prototypen) Batteriesystemen für eine vollständige Planung der Pilotanlage zu gewinnen. Im Rahmen dieser ersten Untersuchungen im Technikumsmaßstab hat uns Daimler 30 HEV Batterien des Typs S400 zur Verfügung gestellt, die anschließend auf Zerlegbarkeit und recyclingfreundliches Design untersucht wurden. In Verbindung mit anderen Batteriesystemen sind dann die Designvorschläge (s. Kapitel 7.1) erarbeitet worden.

Darüber hinaus und insbesondere aufgrund der hohen Vielfalt an Batteriesystemen und Batteriesystemkonstruktionen wurde eine Typisierung vorgenommen, die letztlich zu einem Batteriemodell führte, das uns als Grundlage diente die Grenzen der Anlage zu definieren. Selbstverständlich wurden hierbei zukünftige Entwicklungen von Großbatterien berücksichtigt und sind einem erkennbaren Trend gefolgt, der sich z. B. im Nutzfahrzeugbereich (Elektroantrieb) ergeben könnte.

Kriterium	Typisiertes EV-Batteriesystem (Durchschnitt)	Typisiertes EV-Batteriesystem (Grenzwert zur Anlagenauslegung)
Gesamtgewicht	250 kg	bis 1000 kg
Abmessung	1,00m x 2,00m x 0,50m	1,5m x 2,5m x 1,0m
Batteriechemie	Li – Ionen (NMC, NCA, LCO..)	Li – Ionen (NMC, NCA, LCO..)
Aufbau	Modularer Aufbau (Systemebene, Modulebene, Zellebene)	Modularer Aufbau (Systemebene, Modulebene, Zellebene)
Batteriespannung	300-500 Volt	bis 1000 V
Modulspannung	60 V; < 120V	60 V; < 120V
Energieinhalt	15-30 kWh	50-60 kWh, oder höher

Tabelle 7: Physikalisch typisiertes Batteriesystem hinsichtlich der Vorbehandlung

Da alle Zerlegeversuche an Prototypenbatterien durchgeführt wurden, die streng vertraulich zu behandeln sind, wird hier auf die Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte verzichtet.

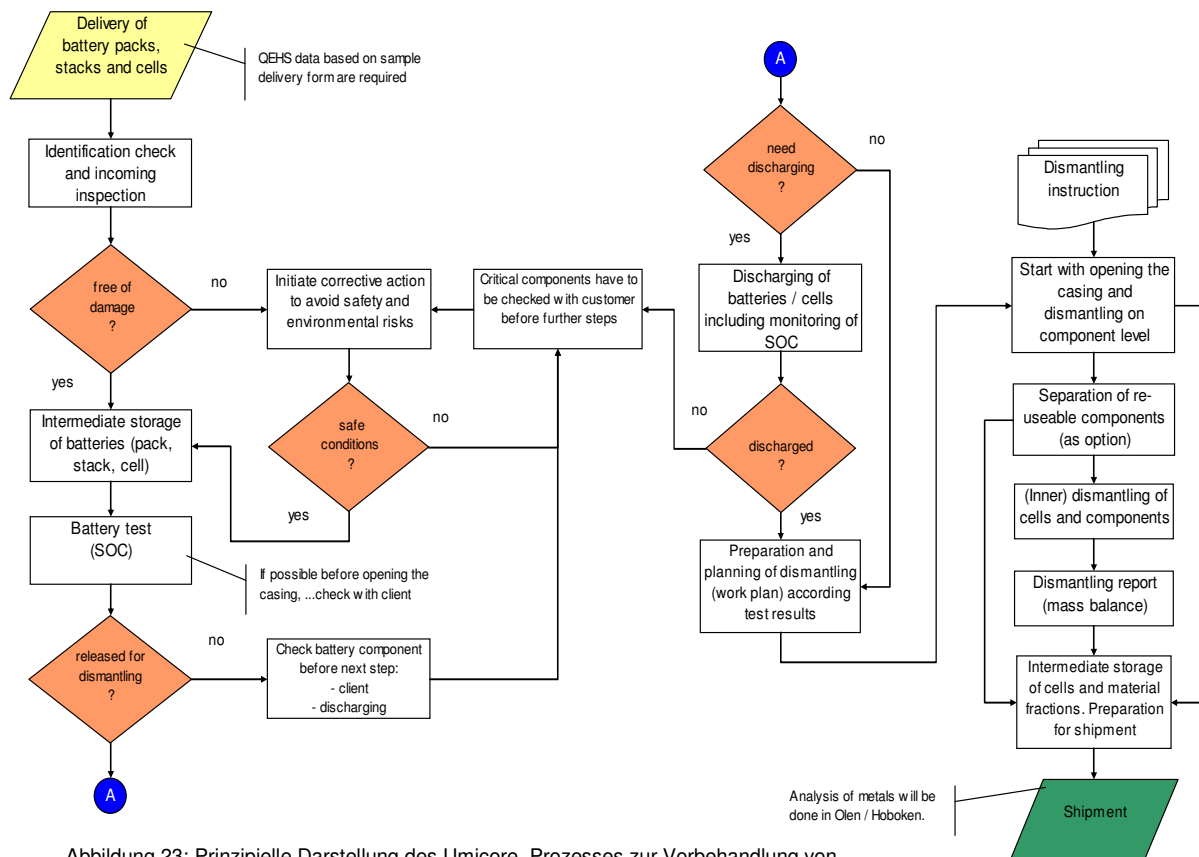


Abbildung 23: Prinzipielle Darstellung des Umicore Prozesses zur Vorbehandlung von EOL Batteriesystemen aus (zukünftigen) Elektrofahrzeugen

Stattdessen zeigt das Flow Chart in Abbildung 23 (Seite 45) die im Umicore Technikum entwickelte, prinzipielle Struktur des Zerlegeprozesses.

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen im Technikum führten somit zu:

- Empfehlungen für ein recyclingfreundliches Batteriesystem – Design, (s. Seite 22 – 23)
- Entwicklung einer Struktur für den Zerlegeprozess inklusive der Zerlegevorschriften
- Entwicklung individueller Lösungen zur Batteriezerlegung
- Festlegung der wichtigsten Materialfraktionen
- Verifizierung und Validierung des Sicherheitskonzeptes
- Pflichtenheft der Pilotanlage (nachfolgend) inklusive Batterietestung (s. Kapitel 7.1.2)
- Typisiertes Batteriesystem mit Grenzwertfestlegung zur Auslegung der Pilotanlage (s. Tabelle 7)
- Anforderungen an die Infrastruktur (s. Tabelle 8)

Pflichtenheft der Umicore Pilotanlage zur Vorbehandlung von (H)EV Batterien aus Elektrofahrzeugen und Zielsetzung:

- Eingangsprüfung (inkl. Bestimmung der Mengen / Gewichte pro Lieferung bzw. Batterietyp) und sichere behördlich zugelassene Zwischenlagerung; inklusive:
 - Lagerraum für insgesamt 130t EOL Batterien (Mengenbegrenzungen berücksichtigt)
 - Installation von Auffangwannen
 - Chemikalienresistenter Bodenbelag
 - Brandschutzkonzept für Lagerraum
 - Abdeckung der Lagerregale aufgrund von IP-Vereinbarungen mit Kunden
 - Maßnahmen gem. Anzeigebescheid
- Erfassung des Batteriestatus (SOC) und gegebenenfalls Entladung, sowie Nutzung der Batterierestenergie durch Rückspeisung
 - (wie unter Kapitel 7.1.2 ab Seite 24 beschrieben)
- Einfaches Handling / internes Transportkonzept der bis über 500 kg schweren Batteriesysteme unter Berücksichtigung von Arbeitsergonomie und:
 - Maximale Abmessung der Batteriesysteme: 2,50m x 1,5m x 1,0m (LXBXH)
 - Maximales Gewicht der Batteriesysteme: 1000kg
- Durchsatzkapazität bis 10 t / Tag
- Maßnahmen zur Arbeitssicherheit durch entsprechende elektrische Schutzvorkehrungen, wie z. B. Isolierungen der Arbeitsplätze/-flächen und der Werkzeuge bei gleichzeitigen Potentialausgleich der Batteriesysteme und Anlagenteile gem. VDE 0100-610:
 - Durchschlagsfestigkeit von Isoliermatten bis 36kV (Klasse 4 IEC 61111:2002)
 - UV- und chemikalienbeständig
 - Einfach zu reinigen
 - Geprüfter und überwachter Potentialausgleich
 - Arbeitsplatzbeleuchtung gem. Arbeitsplatzverordnung
 - Abluftleistung (lokale Absaugung) in Abstimmung mit Luftwechselrate der Raumluft
- Ausschleusung von Batteriesystemen, deren Zerlegung aufwendiger ist als geplant, oder arbeitssicherheitsbezogen kritischer ist als erwartet
- Effiziente Zerlegung bis auf Zellebene durch Aufteilung der Arbeitsschritte - auf bis zu acht Arbeitsplätzen
 - Zerlegung bis auf Zellebene bedeutet keine Öffnung der Zellen
 - Einrichtung der Arbeitsplätze gemäß Teilprozesse bei der Zerlegung mit hoher Flexibilität hinsichtlich der Behandlung von unterschiedlichsten Batteriesystemen (Designabhängigkeit)
 - Realisierung an hohem Maß an Flexibilität bei der Festlegung der Tätigkeiten an den jeweiligen Arbeitsplätzen, gesteuert durch die jeweilige Zerlegevorschrift

- Bildung optimaler Materialfraktionen von den zerlegten Komponenten
 - o Sortenrein gilt hier insbesondere in Bezug auf die Zellchemie
 - Abgestimmt auf den pyrometallurgischen Recycling Schritt
 - o Optimale Vorbehandlung hinsichtlich LCA – Gutschriften
 - o Weitertransport der Materialfraktionen
 - o Zusammenstellung der Materialfraktionen entsprechend etablierter Recyclingströme
 - Vermeidung von Mischfraktionen

- Ausbuchung der Mengen und Massenbilanz
 - o Bilanzierung der Materialfraktionen
 - o Bilanzierung der Zellfraktionen

Auf Basis des erarbeiteten Pflichtenheftes wurde die Pilotanlage entwickelt bzw. festgelegt und schrittweise aufgebaut. Hierzu wurden zunächst verschiedene Anlagenkonzepte analysiert:

- Einzelplatzlösungen mit definierter Funktion, gemäß des Zerlegeprozesses, wobei der Materialfluss über Hubtischwagen zu realisieren ist (inklusive Zuführung der Batteriesysteme und dem Abtransport von Materialfraktionen zu entsprechenden Sammelcontainern. Dieses Konzept verfolgt den Ansatz den Hubtischwagen eine Doppelfunktion zukommen zulassen, indem die Wagen nicht nur den Transport übernehmen, sondern gleichzeitig auch den eigentlichen Arbeitsplatz für die Zerlegung darstellen. Die Hubtischwagen würden dann an festgelegten, eingerichteten Arbeitsbereiche andocken, um somit zum Beispiel mit dem Potentialausgleich (Erdung) verbunden zu werden, bzw. in Reichweite der benötigten Werkzeuge zu sein. Die Abbildung zeigt einen handelsüblichen Hubtischwagen, der in modifizierter Form zum Einsatz kommen könnte.



Hubtischwagen
Tragkraft von 150 bis 1000 kg Tischplatte bis 1015 x 510 mm

Abbildung 24: Hubtischwagen von der Fa. Wagner Stapler System Technik – Quelle: www.wagner-haltern.de

Vorteile:

Hohes Maß an Flexibilität bei der Festlegung der einzelnen Zerlegeprozessschritten.

Reduzierte Durchflusszeiten, da die Arbeitsbereiche vorher hinreichend eingerichtet werden können, die dann je nach Batterietyp nur noch entsprechend anzufahren sind.

Nachteile:

Hohes Transportaufkommen erfordert viel frei Fläche.

Keine Sicherheit während des Transportes; zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

Aufladungseffekte (Rollen) könnten das Risiko der Anlage insgesamt erhöhen, bzw. ergeben zusätzliche Kosten für die dann benötigten Abstellmaßnahmen.

Begrenzung der bearbeitbaren Batteriegrößen durch Abmessungen des Tisches.

Vorhalten aller benötigten Werkzeuge an den jeweiligen Arbeitsbereichen

- Zusammenschaltung von mehreren Arbeitsplätzen, verbunden über eine Transportvorrichtung. Hierbei erfolgt der Vorschub von einem Arbeitsplatz auf den nächsten nicht automatisch und nicht nach einem vorgegebenen Takt, sondern ergibt sich aufgrund der Zerlegvorschrift (Einrichtung der Arbeitsplätze) und der Anzahl der zu zerlegenden Batterien pro Zeiteinheit.

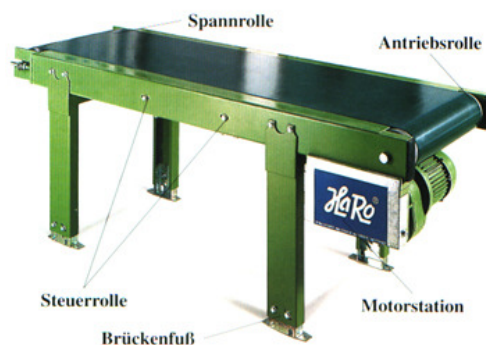


Abbildung 25: Alternatives Transportsystem für Schwerlasten zu Hubtischwagen



Abbildung 26: Rollenbahn – Segment erlaubt hohe Flexibilität

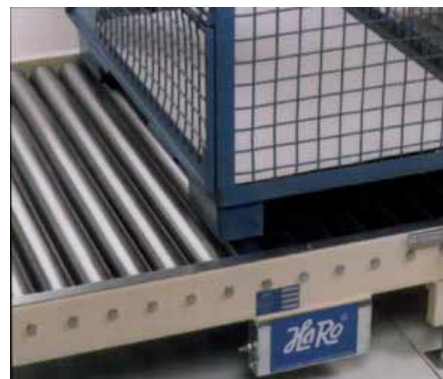


Abbildung 27: Detailansicht von Rollenbahnanwendungen von HaRo - Quelle: www.HaRo-Gruppe.de

Vorteile:

Hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich der zu behandelnden Batteriegrößen. Bei Bedarf kann über geführte Auflageplatten die Arbeitsfläche pro Arbeitsplatz nahezu verdoppelt werden.

Kontinuierlicher Zerlegeprozess mit bis zu doppelter Personalbesetzung pro Arbeitsplatz.

Variabler Betrieb der Anlage möglich

Werkzeuge müssen nicht an jedem Arbeitsplatz vorgehalten werden (je nach Betriebsart)

Potentialausgleich (Schutzleiter) entlang der gesamten Anlage.

Keine Aufladungseffekte.

Geringer Flächenbedarf.

Nachteile:

Potentielle Verzögerung des gesamten Ablaufes bei komplexeren Vorbehandlungsschritten.

Vorgegebene Höhe der Arbeitsebene (nicht individuell und nicht auf die Batteriegröße einstellbar)

Nach der Bewertung der Vor- und Nachteile der verschiedenen, ausgewählten Lösungskonzepte, haben wir uns bei Umicore für das Rollenbahnkonzept entschieden, wobei für die genannten Nachteile, gemeinsam mit dem Anbieter zusätzliche Lösungen entwickelt werden konnten. Hinsichtlich der möglichen Verzögerungen im Ablauf durch aufwendigere Zerlegearbeiten, wurden Ausschleusungspunkte integriert, die auch eine Höhenverstellung beinhalten; s. Anlagenlayout Abbildung 28. Somit konnte die Anschaffung und Installation der Rollenbahnanlage angegangen werden.

Zur Umsetzung der Pilotanlage haben wir uns des gleichen Ablaufschemas bedient, welches wir bereits bei der Einrichtung des Technikums entwickelt hatten, s. Abbildung 22.

Demnach ergab sich nach der Definition des Anlagenkonzeptes erneut die Klärung der behördlichen Zulassung über Anzeigeverfahren, sowie die Erstellung des Gebäude- und des Sicherheitskonzeptes.

Da für das Anzeigeverfahren der Pilotanlage ein Gebäude eindeutig zugeordnet werden musste, wurden zunächst die Gebäudeanforderungen aufgestellt, s. Tabelle 8.

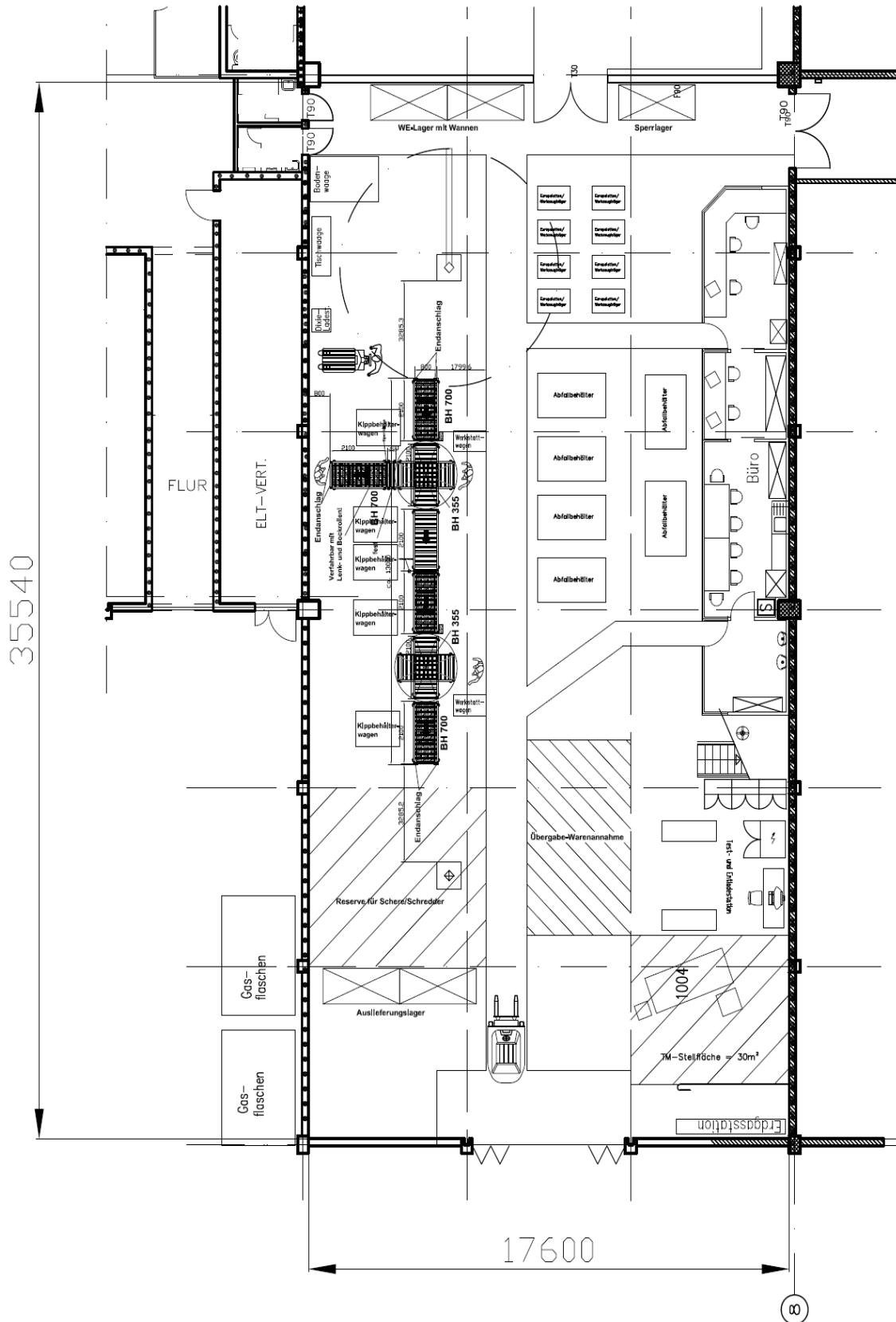


Abbildung 28: Layout der LiBri-Pilot Anlage in dem entsprechenden Produktionsgebäude

Die Ergebnisse aus der Technikumsphase lieferten auch bei der Aufstellung der Infrastruktur- und Gebäudeanforderungen wertvolle Daten und konnten zu 100% auf das Gebäudekonzept übertragen werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten Gebäudeanforderungen zum Betrieb der LiBRi - Pilotanlage:

Gebäudeinfrastruktur Kriterium	Anforderung / Erläuterung
Größe	> 600 m ²
Brandschutzanlage	gemäß Brandschutzkonzept
Krananlage / Hebevorrichtung	Hallenkran bis ca. 5t, min. 1,5t Säulenkran bis 1t zum Beladen der Rollenanlage.
Abluftanlage	2facher bis 5facher Luftwechsel mit Möglichkeit des Anschlusses von Punktabsaugungen
Benötigte Medien	E-Versorgung ca. 300 KW, Wasser (Trinkwasser und Brauchwasser), Abwasserleitungen, Stickstoff, Druckluft 6 bar, Heizung
Büroräume	4-5 Räume; a. ca. 12m ² mit Tageslicht
Sozialräume	...auch im Zusammenhang mit Arbeitsplatzverordnungen und Hygiene- vorschriften
Hallenhöhe	mind. 6 m, geeignet für die Aufstellung der Lagerregale
Sonstige Gebäudeanforderungen	Hallenboden eben und versiegelt / säurebeständig Versiegelung: muss Laststapler-Verkehr standhalten, geeignet für Schwerlastregale, Hallenbodenbelastung: > 2-3 to /m ² , leichte Reinigungsmöglichkeiten
Sicherheit	Halle entsprechend abschließbar und gut zugänglich für Laststapler-Verkehr, autom. zu öffnende Tore im Eingangsbereich, Mehrschichtbetrieb ist einzuplanen, Keine Edelmetallsicherheit, Regelmäßiger Kunden- / Besucherverkehr.
Verkehrsanbindung	regelmäßiger (LKW) Eingangs- und Ausgangsverkehr
Außenbereich	Aufstellung für Groß-Container mit entsprechender Anbindung für tägliche Abholung durch LKW (>10t).
Lagerbereich	Eingangs-, Zwischenlager für insgesamt 130 t Batteriematerial, trennbar nach gefährlichen (30t) und nichtgefährlichen (100t) Batterieabfall, separater Lagerraum für Batterien mit erhöhter Brandgefahr, EX-Schutz etc., Bereich zur Aufstellung von Kippcontainer als Zwischenlager für die unterschiedlichen Materialfraktionen (in den > 600m ² Hallengröße enthalten)

Tabelle 8: Infrastruktur- und Gebäudeanforderungen, die sich aufgrund des LiBRi-Technikums ergeben haben

Aufgrund der erarbeiteten Anforderungen konnten bei Umicore gemeinsam mit der Standortverwaltung recht schnell infrage kommende Gebäude identifiziert werden. Letztlich konnte eines dieser Gebäude (Gebäude 803) für die Installation der LiBRi Pilotanlage und passend zum Projektzeitplan zur Verfügung gestellt werden.

Nach Klärung der Infrastruktur wurde zeitnahe die behördliche Erlaubnis für die Lagerung von EOL Batterien über Anzeigeverfahren beantragt und eingeholt.

Zur Vollständigkeit sei hier noch einmal ausdrücklich erwähnt, dass die Behandlungsanlage (Pilotanlage) genehmigungsfrei ist, solange eine Durchsatzmenge von kleiner 10t / Tag eingehalten wird. Also „lediglich“ die Lagerung von Batterien eine behördliche Zulassung benötigt.

Mit Abschluss der Phase des „Conceptional Engineerings“ der Pilotanlage und Schaffung aller notwendigen Voraussetzungen, einschließlich der fristgerechten Bestellung der Anlagenteile, konnte im September 2010 die Installation der Pilotanlage beginnen.

Die Inbetriebnahme der gesamten Pilotanlage erfolgte dann im Januar 2011. Wodurch wir gegenüber der ursprünglichen LiBRI Projektplanung insgesamt 6 Monate gewinnen konnten. Dieser zeitliche Gewinn wurde zum Einfahren der Anlage, zur Einarbeitung und Ausbildung der Mitarbeiter und nicht zuletzt zur Validierung der Anlage genutzt.

Leider standen Umicore auch für diese Phase keine Batteriesysteme aus dem Konsortium zur Verfügung, die sich bis zur Zellebene in einzelne Materialfraktionen zerlegen ließen. Daher waren wir gezwungen auf andere Produkte auszuweichen. Dadurch entstand der Nachteil, hier keine spezifischen Massenbilanzen von gängigen Batteriesystemen zeigen zu dürfen. Da jedoch die Bilanzierung der an den Batteriesystemen beteiligten Materialien ein essentielles Ergebnis nicht nur einer Pilotanlage zur mechanischen Vorbehandlung von Batterien darstellt, sondern auch sehr wichtige Daten für die im Projekt geplante LCA (AP 5) liefert, haben wir bei Umicore aufgrund der Ergebnisse aus den erwähnten Zerlegeversuchen (insbesondere der Ergebnisse aus der Technikumsphase) ein typisiertes Batteriesystem definiert, das wir auch weitestgehend für die Dimensionierung der Pilotanlage verwendet haben, vergleiche Seite 46 – 47.

Bei der Festlegung des typisierten Batteriesystems haben wir bei Umicore somit auch einen Durchschnittswert von allen identifizierten Materialfraktionen über alle zerlegten (Prototyp)Batteriesysteme gebildet, wodurch die folgende, abgeleitete Massenbilanz entstanden ist:

Materialfraktion / Komponente eines typisierten EV Batteriesystems	Menge [kg]	Relativ [%]
Batteriezellen	80,0	32,0
Stahl (Edelstahl, ...)	75,0	30,0
Kunststoffe (PP, PA...)	26,0	10,4
Aluminium	21,0	8,4
Kupfer	7,0	2,8
Elektronische Komponenten (el. Sicherungssysteme, BMS..)	2,3	0,92
Elastomere	3,6	1,44
Verbundwerkstoffe	35,1	14,04
Summe	250,0	100,0

Tabelle 9: Aufgrund von zumeist Prototypenbatterien typisiertes HV-Batteriesystem

Die hier gezeigte Massenbilanz ist daher nicht als repräsentativer Querschnitt der zurzeit existenten EV-Batteriesysteme zu verstehen. Die hier gezeigten Daten stammen von Batteriesystemen, auch Prototypen / Versuchsaufbauten, deren Auswahl sich hauptsächlich durch ihre Verfügbarkeit, also nach dem Zufallsprinzip ergeben hat. Verfolgt man den Wunsch hier tatsächlich einen realistischen, allgemeingültigen Querschnitt zu finden, müsste sicherlich der Anteil der Batteriezellen am

Gesamtsystem auf ca. 60 % des gesamten Batteriesystems erhöht und der Anteil, insbesondere an Stahl entsprechend reduziert werden. Entsprechende, verallgemeinerte Angaben sind im Vergleich zu der hier vorgenommenen Typisierung im Rahmen der LiBRI - LCA (s. AP 5) entstanden, wo vielmehr auf den hier fehlenden Marktdurchschnitt eingegangen werden konnte.

Wie bereits erwähnt, die Vielfalt der Batteriesysteme ist schon jetzt in dieser frühen Phase der Elektromobilität sehr hoch. Mit der Weiterentwicklung der Batteriechemie werden noch ganz andere Speichersysteme mit den unterschiedlichsten Materialien entstehen. Daher ist die hier verwendete Typisierung nur eine kalkulatorische Hilfe, die einer ständigen Pflege / Aktualisierung bedarf.

Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Zerlegeversuchen haben auch zur Entwicklung einer Dokumentenstruktur für Zerlegevorschriften geführt. Diese entwickelte Struktur beinhaltet Sicherheitsaspekte und -vorschriften, Zerlegeanweisungen und schließlich auch das Zerlegeprotokoll, einschließlich Verbesserungsmaßnahmen, bzw. Empfehlungen, sowie die Daten für die Massenbilanz. Somit entstehen hieraus schrittweise sehr individuelle, batteriespezifische Vorbehandlungsvorschriften.

Fazit:

Im Rahmen des LiBRI – Projektes wurde von Umicore eine Pilotanlage zur Vorbehandlung von (H)EV Batteriesystemen entwickelt, installiert und in Betrieb genommen. Die Anlage erfüllt alle gesetzten technischen und gesetzlichen Anforderungen auch in Richtung Batteriegesetz. Das heißt in Verbindung mit dem bereits existenten pyrometallurgischen Recycling Prozess der Umicore, können Li-Ionen (H)EV Batteriesysteme (s. Definition der Automobilindustrie) zuverlässig mit einer Recyclingquote deutlich über 50% recycelt werden. Die Batteriesysteme werden dabei zunächst bis auf Zellebene zerlegt, die Zellen bleiben ungeöffnet. Die Zellen stellen die Schlüssel Materialfraktion dar, die der Umicore Recycling Anlage weitergeleitet werden, s. Abbildungen 29 und 30.

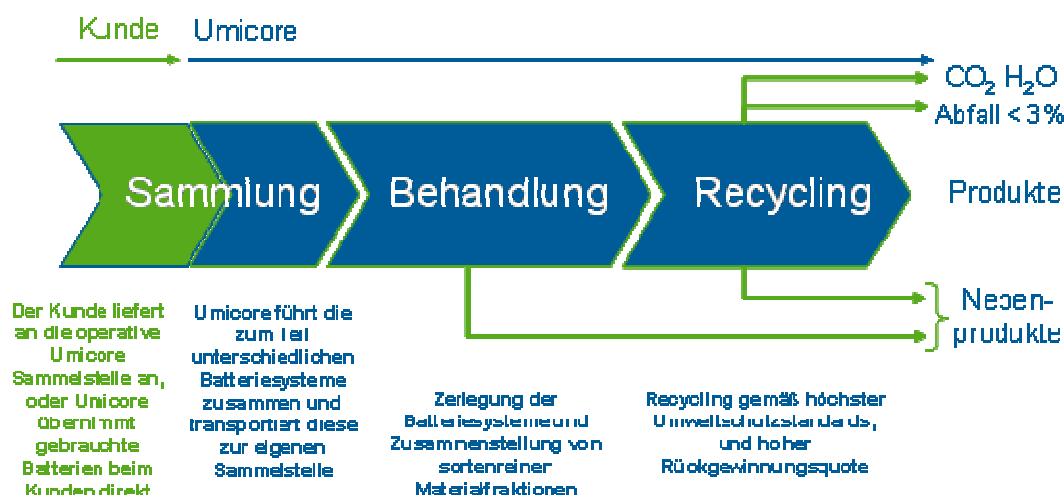


Abbildung 29: Umicore Prozessmodell des Li-Ionen (H)EV Batterierecyclings mit integrierter Vorbehandlung

Die LiBRI-Vorbehandlungsanlage bei Umicore verfügt über eine Kapazität von 2500t / Jahr und beinhaltet ein über Anzeigeverfahren zugelassenes Lager für EOL-Batterien von

- < 100t für nicht gefährliche Batterieabfälle (160604 und 160605)
- < 30 t für gefährliche Batterieabfälle (160601*, 160602*, 160603* und 160606*)

mit einem Tagesmengendurchsatz von

- < 1t für gefährlichen Batterieabfall und
- < 10t für nicht gefährlichen Batterieabfall

Die Pilotanlage der Umicore für die Vorbehandlung, inklusive des nachgeschalteten Umicore Recyclingschrittes (Industriemaßstab), einschließlich der Sicherheitskonzepte und des jeweiligen batteriespezifischen Zerlegeverfahrens in Verbindung mit der Recyclingtechnologie wurde mittlerweile im Rahmen von mehreren, externen Audits, durch unsere Kunden der Batterie- und Automobilindustrie (nicht nur Zulieferer, sondern auch OEMs) geprüft und aufgrund der insgesamt sehr guten Ergebnisse, als „Best Available Technology“ anerkannt.

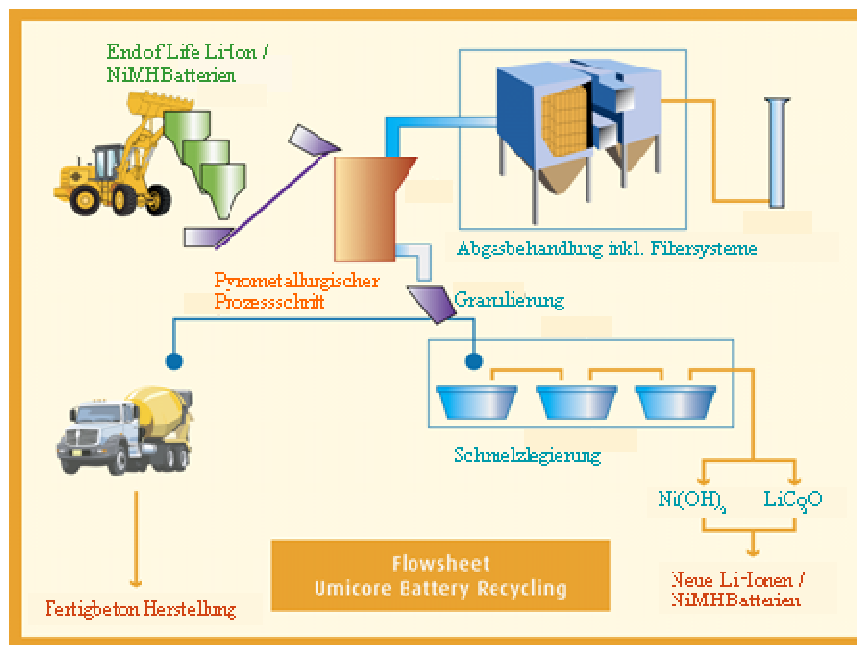


Abbildung 30: Flow Sheet des Umicore Batterie Recycling Prozesses

Ausblick:

Die LiBri-Pilotanlage bei Umicore zur Vorbehandlung von Batteriesystemen ist noch nicht für den Mengenstrom ausgelegt, s. der ab 2017 bis 2020 erwartet wird. Daher sind für die zukünftige Vorbehandlung völlig neue Konzepte zu entwickeln. Im Rahmen der LiBri Entwicklungsarbeiten zur Pilotanlage wurden bereits alternative Vorbehandlungsverfahren (wie Shreddern und Querstromzerspannung) diskutiert. Beide Ansätze wären als Lösungen für Hochvolumenströme interessant, müssten jedoch insbesondere aufgrund von Sicherheitsaspekten prozesstechnisch erheblich modifiziert werden. Ohne diese Anpassungen kommt es zu unkontrollierten Entladungsreaktionen aufgrund von Kurzschlüssen, oder niederohmigen Verbindungen zwischen Anode und Kathode der beteiligten Batteriezellen und somit zum Freisetzen der gespeicherten Restenergien, wodurch Brände entstehen würden. Des Weiteren zeigten erste sicherheitstechnisch abgesicherte (Vor)Versuche mit geschredderten Batterien, dass diese vor allem hinsichtlich Lagerung und Transport ein deutlich höheres Sicherheitsrisiko darstellen als beispielsweise geladene Zellen an sich, aufgrund der mit Luftfeuchte und Sauerstoff reaktiven Substanzen. Das Schreddern von Batteriezellen ist daher kein von Umicore bevorzugter Verfahrensansatz. Wir sehen hier für die Bewältigung der Hochvolumenströme an EOL (H)EV Batterien einen weiteren Entwicklungsbedarf.

Im Rahmen des Aufgabenpaketes AP 2.8 Konzeptionelle Betrachtung einer Gesamtanlage für (Li-Ionen) Batterierecycling in Hanau wurde erkannt, dass derzeit ein Dezentrales Recyclingkonzept zu den folgenden Auswirkungen führt:

- erhöht den Energieverbrauch insgesamt,
- erhöht den prozessbezogenen Co2-Ausstoß insgesamt
- reduziert die Recyclingeffizienz der einzelnen Anlage
- reduziert Transportaufwand und den damit verbundenen Co2-Ausstoß

Daher ist ein zentralisiertes Recyclingkonzept in Verbindung mit einem Netzwerk von operativen Sammelstellen zu bevorzugen.

7.3 Entwicklung eines hocheffizienten Recyclingprozesses für Lithium- und Mangan (AP3)

7.3.1 Schlacken

7.3.1.1 Erzeugung verschiedener Schlackequalitäten (AP 3.1)

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden verschiedene Schlacken aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess chemisch und mineralogisch untersucht, um auf dieser Grundlage mögliche Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Lithium- bzw. Manganvorkonzentraten zu erarbeiten. Die untersuchten Schlacken stammen überwiegend aus einer Umicore Technikumsanlage in Olen und stellen sowohl die derzeitige Schlackenzusammensetzung dar als auch Zusammensetzungen, die in Zukunft erwartet werden oder sinnvoll sein könnten, um eine mechanische Schlackenaufbereitung (einschließlich Flotation) zu optimieren bzw. ermöglichen.

An dieser Stelle wird eine kurze Übersicht (Tab. 10) über Herkunft und Ofeninput aller im Projekt untersuchten Schlacken gegeben. Alle Schlacken, mit Ausnahme der Schlacken mit niedrigerem MnO_2 -Gehalt ($< 10\%$), standen sowohl stärker auskristallisiert, als auch glasartig oder mikrokristallin, zur Verfügung.

Bezeichnung	Input	Herkunft
Derzeitige Schlacke	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation (LiCoO_2/C) und NiMH-Batterien	Umicore Pilotanlage Hofors (Schweden) und Umicore Technikumsanlage Olen (Belgien)
Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation (LiCoO_2/C) und NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacke mit 10% MnO_2 -gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. (LiCoO_2/C) und 2. Generation (LiMeO_2/C (Me=Ni, Mn, Co), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$) sowie NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacken mit $< 10\%$ MnO_2 -Gehalt	Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt aufdotiert mit MnO_2	IFAD, TU Clausthal

Tabelle 10: Übersicht über die im Projektzeitraum untersuchten Schlacken

Als erstes wurden Schlacken, wie sie derzeit im Umicore Batterie Recycling Prozess anfallen, untersucht. Die mineralogischen Untersuchungen an diesen Schlacken sind an Proben durchgeführt worden, die aus der Pilotanlage, die zwischenzeitlich von Umicore im schwedischen Hofors betrieben wurde, stammen. Die Untersuchungen zum Laugeverhalten dieses Schlackentyps wurden mit einer chemisch nahezu identischen Schlacke durchgeführt, die aus der Umicore Technikumsanlage in Olen stammt, da von der Schlacke aus Hofors nur eine kleine Probenmenge zur Verfügung stand. Der Ofeninput bestand neben Schlackenbildern (i. W. SiO_2 und CaO), die zu jeder Ofencharge gegeben werden, bei beiden Schlacken aus Li-Ionen-Batterien der ersten Generation (Gerätebatterien) sowie NiMH-Batterien (Gerätebatterien und Hybrid-Fahrzeuggbatterien).

Die Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumanteil stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen. Sie wurde von Umicore aufgrund der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen der derzeitigen Schlacke (siehe nächstes Kapitel) in einem Technikumsversuch erzeugt. Input waren auch hier Li-Ionen-Batterien der 1. Generation sowie NiMH-Batterien.

Da in Li-Ionen-Batterien der zweiten Generation vermehrt Mangan in Form von $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC-Typ) und LiMn_2O_4 (Spinell-Typ) eingesetzt wird und dieses im pyrometallurgischen Prozess teilweise verschlackt wird, wurden desweiteren Schlacken mit unterschiedlichem Mangangehalten erzeugt. Die Schlacke mit ca. 10% MnO_2 -Gehalt stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen und ist in einer Schmelzkampagne erzeugt worden, in der neben Li-Ionen-Batterien der 1. Generation und NiMH-Batterien auch Li-Ionen-Batterien der 2. Generation eingeschmolzen wurden. Der MnO_2 -Gehalt von bis zu 10% stellt momentan das Maximum dar, das aus prozesstechnischen Gründen in der Schlacke auftreten kann.

Die Schlacken mit < 10% MnO₂-Gehalt wurden am IFAD durch Aufdotieren der Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Si-Gehalt erzeugt, um auch den Einfluss geringerer Mn-Gehalte auf die Mineralogie der Schlacken zu simulieren. Dazu wurde die feingemahlene Schlacke mit reinem Mangan(IV)oxid gemischt und in Pt-Rh-Tiegeln bei 1450°C aufgeschmolzen und anschließend über zwölf Stunden abgekühlt.

Der Einfluss von Phosphat aus Lithium-Eisen-Phosphat-Batterien auf die Schlacke wurde nicht untersucht, da das Phosphat unter den momentanen Prozessbedingungen fast vollständig reduziert wird und als Phosphor in die Legierung gelangt.

7.3.1.2 Untersuchungen über Bindungsformen und Verwachsungsgrade der enthaltenden Lithium- und Mangan-haltigen Phasen (AP3.2)

Um mögliche Wege der Lithiumrückgewinnung aus der Schlacke des Umicore Batterie Recycling Prozesses zu identifizieren, wurden an der TU Clausthal in einem ersten Schritt die wichtigsten Li-Träger und die wichtigsten Bergephasen sowie der Kristallinitätsgrad der derzeitigen Schlacke aus der Verarbeitung von Gerätebatterien der ersten Generation (LiCoO₂/C) mittels Auflichtmikroskopie, Pulver-Röntgendiffraktometrie (PRDA) und Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) identifiziert. Zusätzlich wurde auch eine vollständige chemische Analyse der Schlacke mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalytik, nasschemischer Analytik (ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Ionenchromatographie und Leco-Analytik durchgeführt. Als erstes wichtiges Ergebnis zeigte sich, dass die Schlacke unter den derzeit praktizierten Abkühlbedingungen überwiegend kristallin vorliegt (Abb. 31), wodurch grundsätzlich die Möglichkeit einer Separation mittels Verfahren der mechanischen Aufbereitung (einschließlich Flotation) nach geeignetem Aufschluss besteht. Lithium hat sich in dieser Schlacke in zwei mineralischen Phasen, Lithiumaluminat und einem Lithium-Magnesium-Silikat angereichert, die beide einen Lithiumgehalt von ca. 10% aufweisen und damit deutlich über dem Lithiumgehalt natürlicher silikatischer Lithiumminerale liegen, z. B. Spodumen (LiAl[Si₂O₆], 3,7% Lithiumgehalt). Als Bergephasen treten ein Calcium-Aluminium-Silikat (Gehlenit), ein Calcium-Magnesium-Silikat (Merwinitt) sowie ein Chrom-Spinell auf.

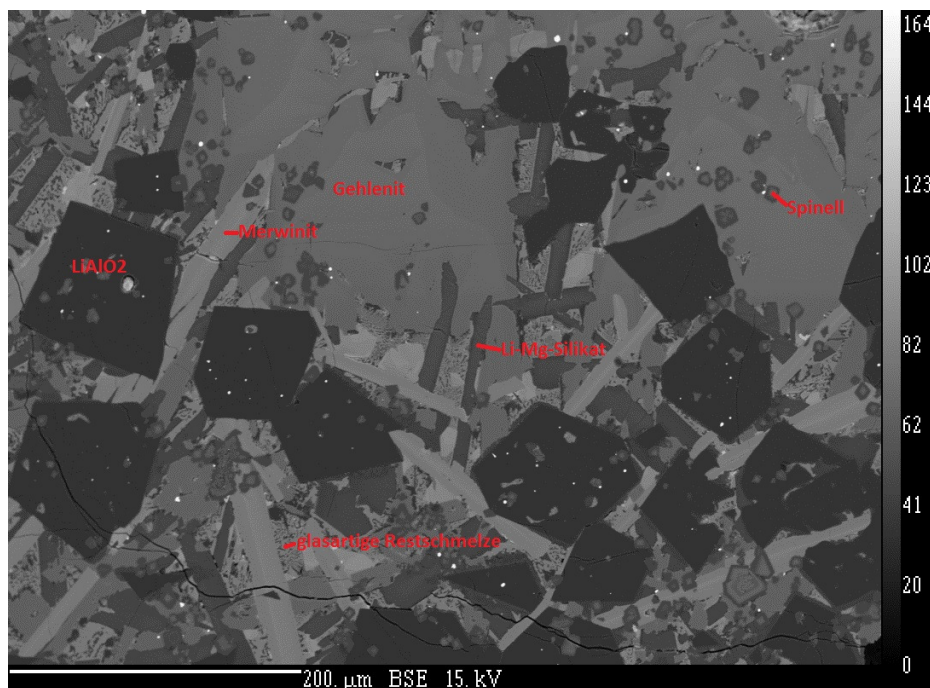


Abbildung 31: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der derzeitigen Schlacke aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess. Der Z-Kontrast (mittlere Ordnungszahl) erlaubt die Unterscheidung von Phasen mit schwerer Matrix (hell) von Phasen mit leichter Matrix (dunkel). Die Li-haltigen Aluminat-Körner mit der geringsten mittleren Ordnungszahl zeigen daher die geringste relative Helligkeit.

Eine Recherche der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen ergab, dass aufgrund der ähnlichen Dichten, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Phasen und des Korngrößenbereiches für eine mechanische Aufbereitung nur eine Flotation in Frage kommt. Da eine Trennung von silikatischen bzw. oxidischen Phasen untereinander mittels Flotation definitiv komplexer und kritischer ist als eine flotative Trennung von Phasen unterschiedlicher Bindungsformen, ist eine Flotation vor allem dann sinnvoll, wenn das Lithium möglichst vollständig in einer nicht-silikatischen Phase konzentriert vorliegt.

Daher wurde von Umicore in einem Technikumsversuch eine spezielle Schlacke erzeugt, um zu sehen, ob sich unter den veränderten Bedingungen hauptsächlich Lithiumaluminat bildet. Der Aluminiumgehalt der Schlacken wurde entsprechend angehoben. Dadurch verringerte sich im Gegenzug der Siliziumgehalt der Schlacke. Ein solches Aluminium-reicheres Schlackensystem kann im Rahmen eines optimierten pyrometallurgischen Prozesses durchaus zum Einsatz kommen. Die mineralogische Struktur der Schlacke wurde anschließend mittels PRDA und ESMA untersucht. Die Untersuchungen (Abb. 32) haben gezeigt, dass sich das Lithium in diesem Schlackensystem nahezu vollständig im Lithiumaluminat aufkonzentriert. Das Lithium-Magnesium-Silikat bildet sich nicht mehr. Als Bergephasen treten wieder ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein Ca-Mg-Silikat (Merwinit) sowie ein Al-Mg-Spinell auf. Eine Anreicherung des Lithiums durch Flotation des Lithiumaluminats ist daher für diesen Schlackentyp eine Option.

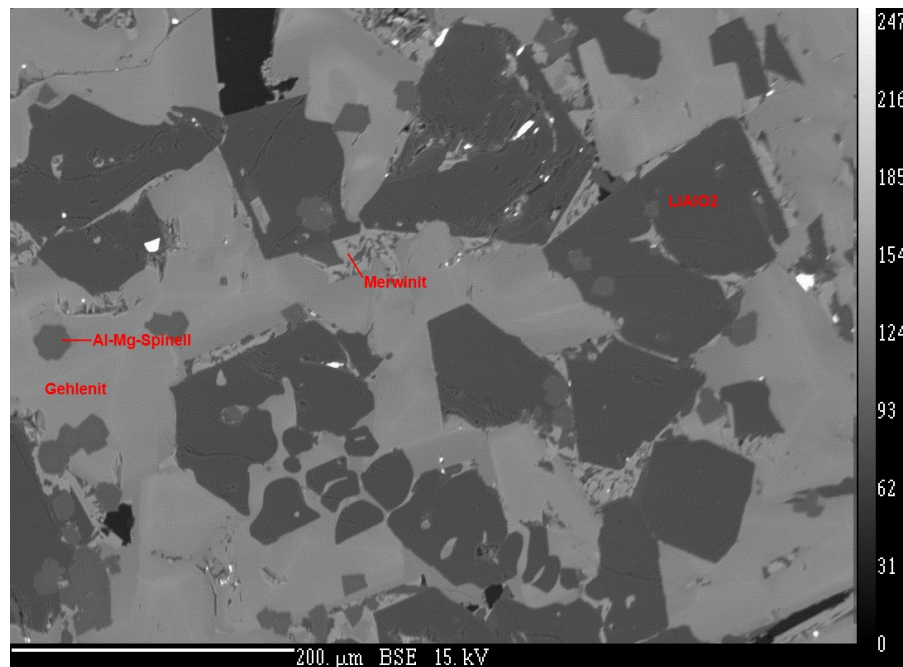


Abbildung 32: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt.

Da in den Lithium-Ionen-Batterien der zweiten Generation vermehrt Mangan in Kathodenmaterialien in Form von $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC-Typ) und LiMn_2O_4 (Spinell-Typ) eingesetzt und dieses im pyrometallurgischen Prozess teilweise verschlackt wird, wurden desweiteren in Technikumsversuchen bzw. durch Aufdotierung Schlacken mit verschiedenen Mangan-Gehalten erzeugt, um zu sehen, welchen Einfluss Mangan auf die zukünftige Phasenzusammensetzung der Schlacken haben wird. Untersuchungen mittels PRDA und ESMA zeigten, dass bei Anwesenheit von Mangan das Schlackensystem komplexer wird.

Schon bei einem MnO_2 -Gehalt von 3% (Abb. 33) treten sechs Phasen auf, von denen drei Lithium enthalten: Lithiumaluminat, ein Lithium-Mangan-Mischoxid der Struktur $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$, bei dem Mangan zum Teil durch Magnesium, Eisen, Aluminium, Cobalt und Chrom ersetzt ist, sowie Li-haltige silikatische Restschmelze mit glasiger oder mikrokristalliner Struktur. Als Bergephasen treten ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein weiteres sehr Ca reiches Silikat mit Olivinstruktur sowie Spinelle mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminium, Magnesium und Mangan als Hauptelementen sowie untergeordneten Gehalten an Eisen, Chrom und Cobalt auf.

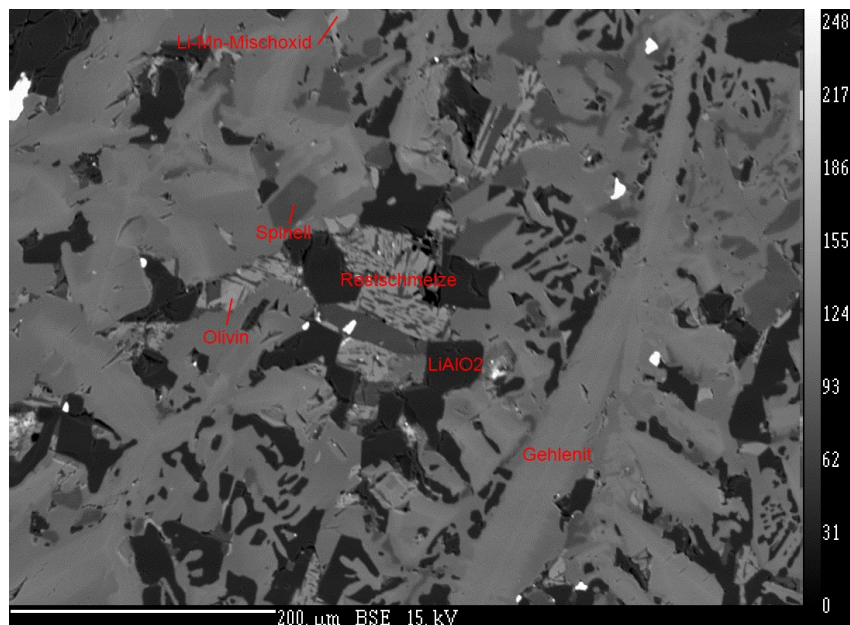


Abbildung 33: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 3%.

Bei einem MnO_2 -Gehalt von 6% (Abb. 34) sieht die mineralogische Struktur ähnlich aus. Es treten wieder sechs Phasen auf, von denen drei Lithium enthalten: Lithiumaluminat, ein Lithium-Mangan-Mischoxid der Struktur $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$, bei dem Mangan wieder durch Magnesium, Eisen, Aluminium, Cobalt und Chrom ersetzt ist, sowie eine Li-haltige silikatische Restschmelze. Als Bergephasen treten wieder ein Ca-Al-Silikat (Gehlenit), ein Ca reiches Silikat mit Olivinstruktur sowie Spinelle mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminium, Magnesium und Mangan als Hauptelementen sowie untergeordneten Gehalten an Eisen, Chrom und Cobalt auf.

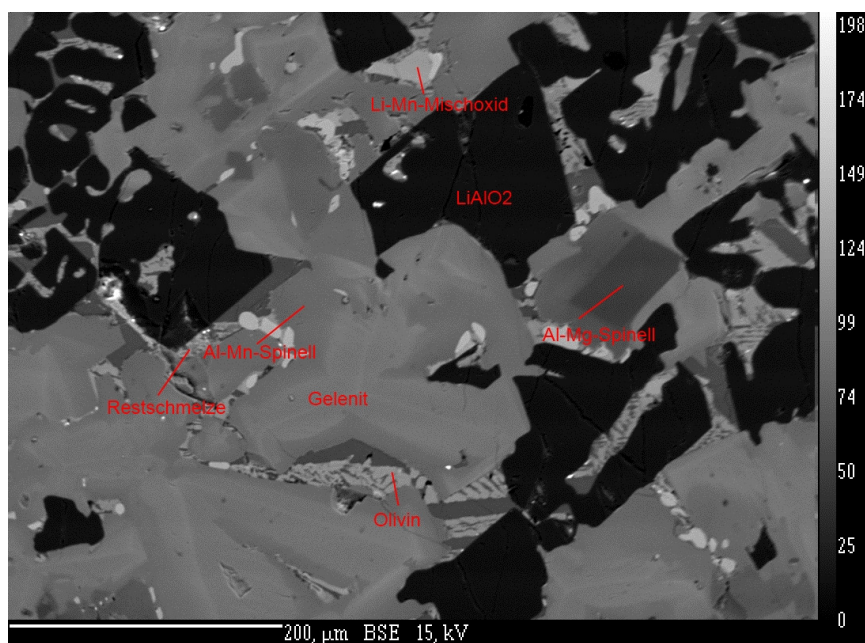


Abbildung 34: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 6%.

Bei der Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 10% (Abb. 35) konnten fünf mineralische Phasen identifiziert werden, von denen drei Lithium enthalten: ein im Vergleich zu den Phasen anderer Schlackensysteme relativ unreines Lithiumaluminat, ein Li-haltiger Al-reicher Spinell sowie eine nicht vollständig auskristallisierte Phase, die sich im Wesentlichen aus Calcium- und Siliziumoxiden zusammensetzt. Mangan ist in der Hauptmasse an eine Mn-Al-Spinell-Phase mit untergeordneten Gehalten an Fe, Mg und Co gebunden. Untergeordnet tritt Mangan auch im Li-haltigen Al-reichen Spinell auf. Als Bergephase tritt Gehlenit auf.

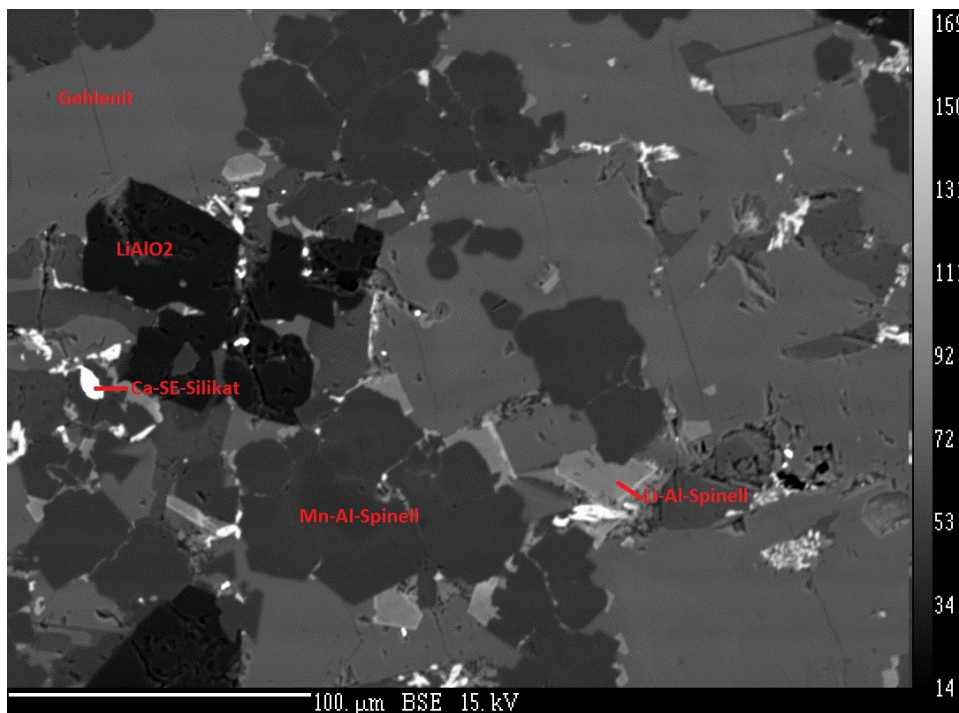


Abbildung 35: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer Schlacke mit einem MnO_2 -Gehalt von 10%.

Aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung der Mangan-haltigen Schlacken ist eine Flotation der Li- und/oder der Mn-haltigen Phasen schwierig. Zur Rückgewinnung des Lithiums und ggf. Mangans stellt daher eine möglichst selektive Laugung der Schlacke eine zu untersuchende Option dar.

Einfluss der Abkühldauer auf den Kristallisationsgrad

Da für eine mechanische Aufbereitung eine möglichst grobkristalline Struktur vorteilhaft ist, wurde untersucht, inwieweit sich die Kristallgröße durch Verringerung der Abkühlrate steigern lässt. Grobkristalline Strukturen erreichen bei der für die anschließende Sortierung notwendigen Aufschlusszerkleinerung i. d. R. bessere Aufschlussgrade bei geringerem Energieeinsatz. Außerdem führt ein zu großer Feinkornanteil bei einigen Sortierverfahren, z. B. der Flotation, zu Betriebsproblemen und muss vorher abgetrennt werden, was zu Wertstoffverlusten führt.

Dazu wurde die derzeit entstehende Schlacke in Pt-Rh-Tiegeln bei 1450°C aufgeschmolzen und über 6, 12, 24 und 48 Stunden linear abgekühlt, entsprechend Abkühlraten von 240, 120, 60 und 30°C/h . Von den Schlackeproben wurden anschließend polierte Dünnschliffe angefertigt und mittels Auflichtmikroskopie (Abb. 36-39) untersucht.

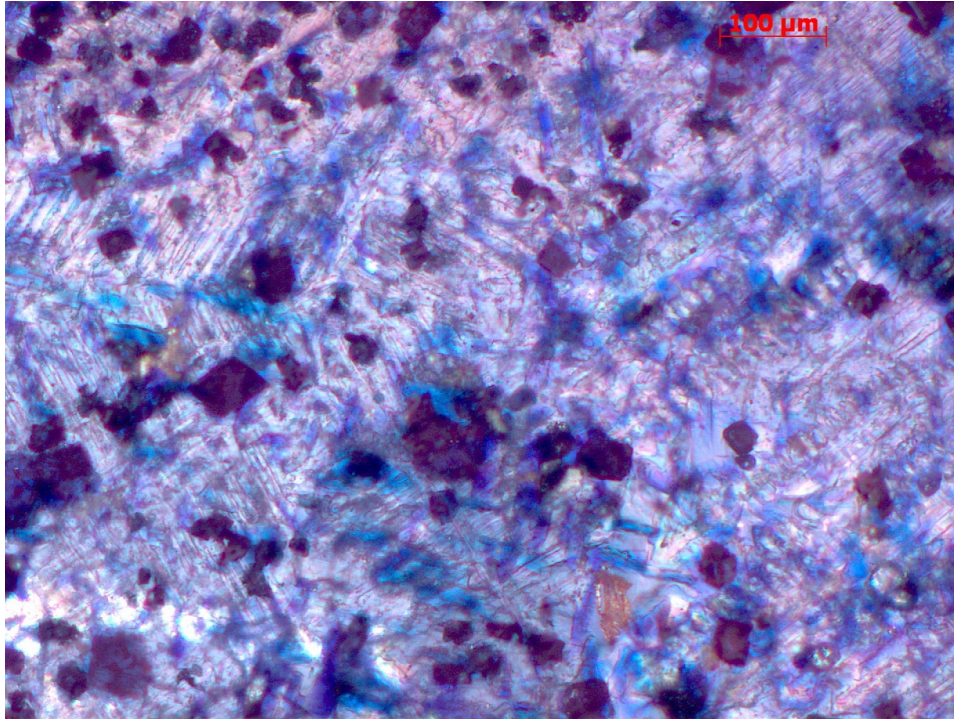


Abbildung 36: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von sechs Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 240°C/h

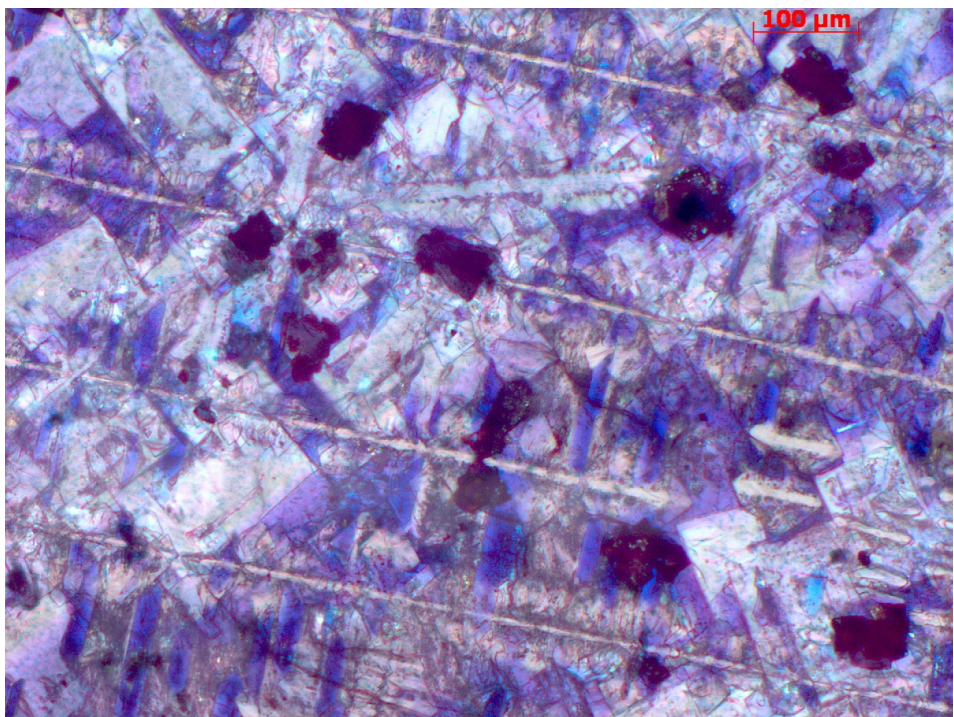


Abbildung 37: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von zwölf Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 120°C/h

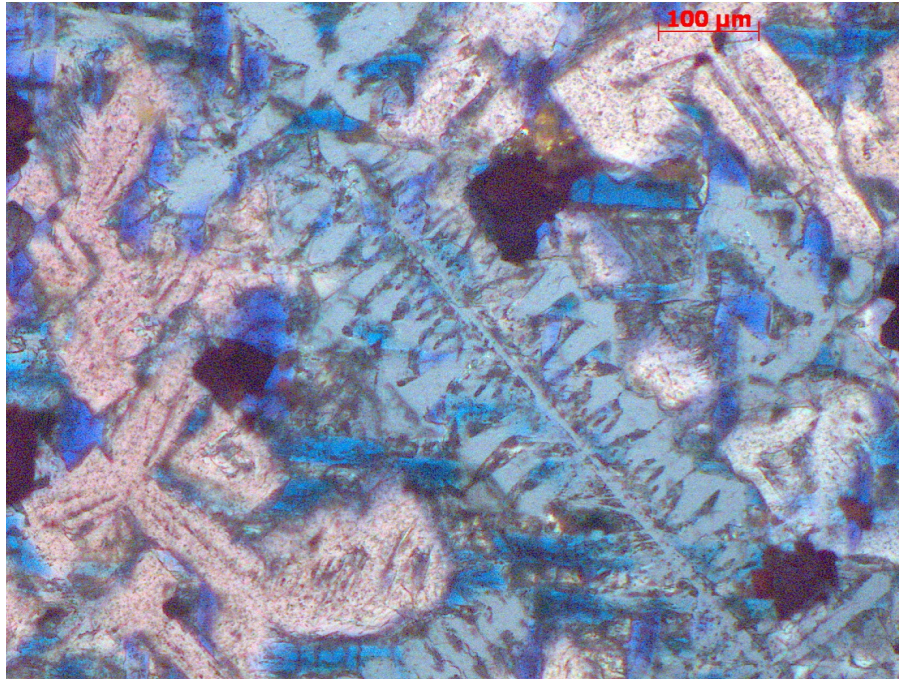


Abbildung 38: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 24 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 60 °C/h

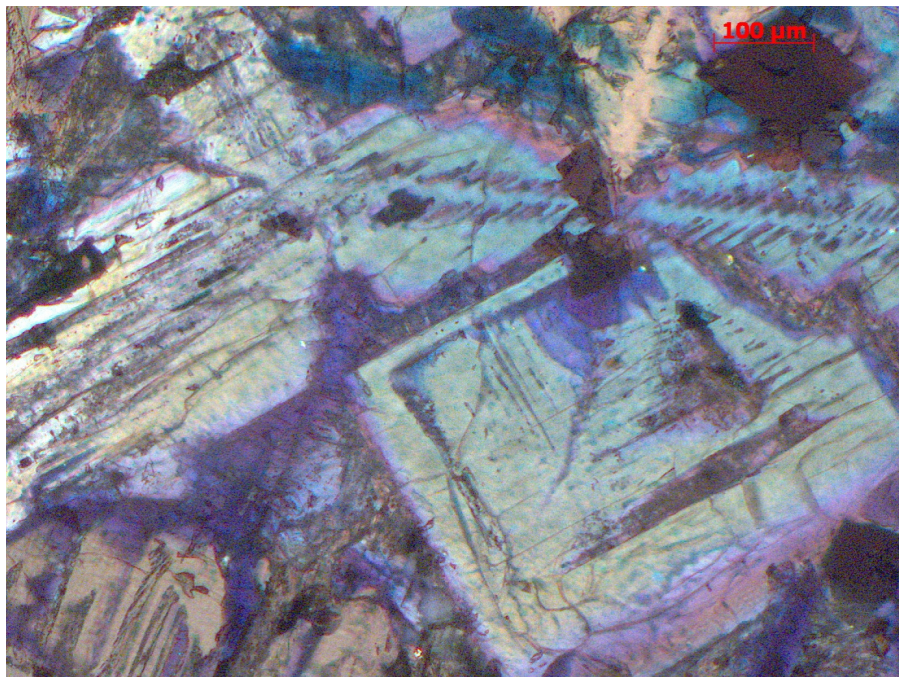


Abbildung 39: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Luft, unpolarisiertes Licht) der derzeitigen Schlacke nach einer Abkühldauer von 48 Stunden, entsprechend einer Abkühlrate von 30 °C/h

Aus den Mikroskopaufnahmen ist ersichtlich, dass sich die Größe der Kristalle durch Verringerung der Abkühlrate deutlich steigern lässt. Während bei einer Abkühlrate von 240 °C/h eine relativ feinkristalline Struktur entsteht, entstehen bei einer Abkühlrate von nur noch 30 °C/h Kristalle, die teilweise gut mit bloßem Auge erkennbar sind.

Der Vergleich mit den Rückstreuелеlektronenbildern der Mikrosondenuntersuchungen zeigt, dass für Schlacken, die einer mechanischen Aufbereitung unterzogen werden sollen, hier ein erhebliches Optimierungspotential besteht. Großtechnisch lässt sich eine langsame Abkühlung am einfachsten durch Verwendung möglichst großer Abkühlgefäße erreichen.

Fazit:

Als Fazit aller mineralogischer Untersuchungen des Projektes lässt sich sagen, dass eine Bergevorabscheidung nur für Al-reiche und Si-arme Schlacken eine sinnvolle Option ist, da hier als alleinige Li-haltige Phase Lithiumaluminat in einer ganz überwiegend silikatischen Matrix auftritt. Sobald Mangan in das Schlackensystem kommt, verteilt sich das Lithium auf mehrere überwiegend oxidische Phasen, die neben nicht Li-haltigen oxidischen (Spinelle) sowie silikatischen Phasen vorliegen, so dass eine Flotation hier nur sehr schwierig durchzuführen ist. Für diese Schlacken ist daher eine möglichst selektive Laugung des Lithiums ohne Bergevorabscheidung eine bessere Option. Die Abkühlversuche haben gezeigt, dass durch eine Verringerung der Abkühlrate bei Schlacken, für die eine Bergevorabscheidung eine Option ist, die Aufbereitung durch Erzeugung einer größeren Kristallstruktur deutlich optimiert werden kann.

7.3.1.3 Mechanische Aufbereitung (AP 3.3)

Da Lithium in Al-reichen und Mn-armen Schlacken nahezu vollständig in Form von Lithiumaluminat vorliegt, wurde für diesen Schlackentyp eine Aufkonzentration des Lithiums mittels Flotation untersucht. Die Erzeugung eines Lithiumaluminat-Konzentrates ist potentiell wirtschaftlich interessant, da Lithiumaluminat einen Li-Gehalt von 10,6% besitzt. Spodumen, das wichtigste Lithiummineral, weist dagegen nur einen Li-Gehalt von 3,7% auf. Da für die Flotation von Lithiumaluminat keine Erfahrungen vorliegen, wurden zunächst Versuche mit synthetischem Lithiumaluminat und mit Quarz als Gangart durchgeführt, um mögliche Sammler- und Drückerreagenzien zu identifizieren.

Hierzu wurden in einer ersten Versuchsreihe kommerziell verwendete Oxidsammler der Firma Clariant an reinen Lithiumaluminatsuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten getestet. Chemisch handelte es sich dabei um verschiedene Fettsäuren, Phosphorsäureester, Alkylsulphosuccinate, Natriumalkylsulfate und Alkanphosphonsäuren. Als Schäumer wurde Kiefernöl verwendet.

Es zeigte sich, dass sich Lithiumaluminat mit zwei Fettsäuren, einem Phosphorsäureester und einer Alkanphosphonsäure im alkalischen Milieu sehr gut flotieren lässt. Um zu sehen, ob Quarz unter diesen Bedingungen auch durch die als geeignet identifizierten Sammler hydrophobiert wird, wurde als nächstes untersucht, wie sich eine reine Quarzsuspension im alkalischen bei einer Flotation mit den Sammlern verhält und welche Drücker ggf. eine Hydrophobierung des Quarzes verhindern. Glücklicherweise zeigte sich, dass keiner der Sammler den Quarz im alkalischen hydrophobiert.

Um dieses positive Ergebnis zu bestätigen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe ein Lithiumaluminat-Quarz-Gemisch mit den als geeignet identifizierten Sammlern floriert. Nach jedem Versuch wurden sowohl das Flotat als auch die Berge chemisch analysiert und das Ausbringen an Lithiumaluminat berechnet. Es lag bei allen Versuchen bei 80%, was für eine einstufige Flotation ein gutes Ergebnis ist.

Aufbauend auf diese positiven Ergebnisse, wurde als nächstes versucht, die Ergebnisse auf die reale Schlacke zu übertragen.

Hierzu wurden als erstes Aufschlussversuche in einer Stabmühle durchgeführt. Dazu wurden Schlackeproben auf unterschiedliche Zielkorngößen gemahlen. Von den Proben wurden anschließend polierte Dünnschliffe angefertigt und der Aufschlussgrad mikroskopisch untersucht. Die am besten aufgeschlossenen Proben wurden anschließend mit den oben genannten Sammlern floriert, Flotat und Berge chemisch analysiert und das Ausbringen an Lithium berechnet.

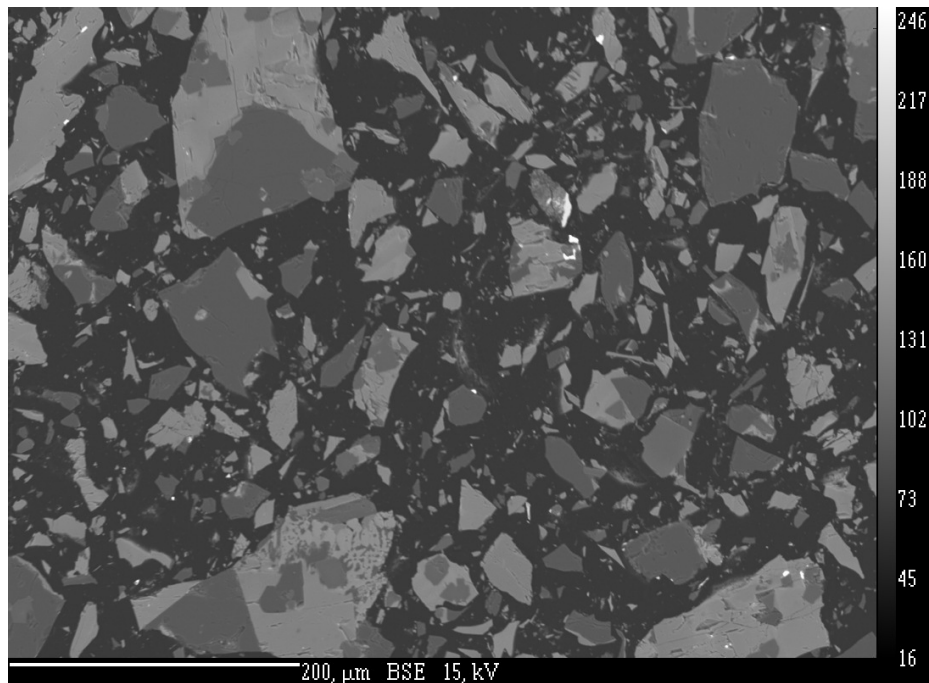


Abbildung 40: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) der Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Anteil nach Aufschlusszerkleinerung in einer Stabmühle

Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Flotation auch an der realen Schlacke prinzipiell funktioniert. Bei einer einstufigen Flotation wurde ein Li-Ausbringen von bis zu 60% bei einer deutlichen Anreicherung des Lithiumaluminats im Konzentrat erreicht.

In industriellen Prozessen wird die Flotation in der Regel in mehrstufigen Rougher-Scavenger-Cleaner-Systemen durchgeführt, die zu einer Steigerung sowohl von Ausbringen als auch von Gehalten führen. Solche komplex verschalteten Verfahrensschritte lassen sich im Labormaßstab nicht darstellen. Aus den vorliegenden Laborergebnissen lassen sich aber anhand von Analogieschlüssen positive Prognosen ableiten (so wie dies auch bei Untersuchungen im Primärrohstoffbereich erfolgt).

Abb. 40 zeigt die Probe, die bei den Flotationsversuchen das beste Ausbringen gezeigt hat. Wie auf der Abbildung zu sehen ist, ist der Aufschluss noch nicht optimal. Durch eine noch feinere Mahlung lässt sich der Aufschluss zwar verbessern, allerdings wird die Flotation mit abnehmender Korngröße wieder unselektiver. Eine Verbesserung lässt sich hier in der Zukunft eventuell durch eine langsamere Schlackenabkühlung in Verbindung mit neuen Aufschlussverfahren, wie gepulster Hochspannungstechnik, erreichen. Dies konnte aber im Rahmen des LIBRI-Projektes nicht mehr realisiert werden.

Weiterführende Untersuchungen zur Optimierung müssten unter Berücksichtigung von umlaufenden Lasten, d.h. Mittelfraktions- und Trübeströmen in einer dafür zu errichtenden Pilotanlage durchgeführt werden.

Allein durch eine flotative Anreicherung lässt sich kein batteriefähiges Lithiumcarbonat erzeugen, so dass sich an den Flotationsprozess ein hydrometallurgischer Schritt zur Extraktion des Lithiums aus dem Lithiumaluminat-Konzentrat anschließen würde. Dieser ist unter einem ähnlichen Reagenzienregime wie die Direktlaugung der Gesamtschlacke (siehe nächstes Kapitel) durchzuführen, jedoch unter geringerem Aufwand/Laugemittelverbrauch.

7.3.1.4 Entwicklung von Prozessalternativen zur finalen Aufkonzentration zu batteriefähigem Lithium- und metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten (AP 3.4)

Für Mn-haltige Schlacken und Schlacken mit geringem Al- und erhöhtem Si-Anteil ist eine Flotation der Li-haltigen Phasen aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung wie oben beschrieben schwierig.

Daher wurde bei diesen Schlacken untersucht, ob eine chemische Aufbereitung ähnlich der Aufbereitung von Konzentraten aus Spodumenerzen möglich ist. Selbst ohne vorgeschaltete mechanische Vorkonzentration weisen die Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses höhere Li-Gehalte auf als die durch mechanische Aufbereitung gewonnenen Li-Konzentrate aus Spodumen-Erzen. Zudem liegt das Lithium in den Schlacken in hydrometallurgisch leichter zugänglicher Form vor als im α -Spodumen des Primärrohstoffs.

Bei der Herstellung von Lithiumcarbonat aus Spodumen-Erz wird zunächst α -Spodumen grob zerkleinert und bei 1000 - 1100°C in Drehrohröfen vorbehandelt. Dabei wandelt sich α -Spodumen unter 30%iger Volumenzunahme in β -Spodumen um, der aufgrund seiner geringeren Härte deutlich besser mahlbar ist. Dieser wird nach der Mahlung mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und bei etwa 250°C calciniert. Anschließend wird mit Wasser gelaugt, die Rückstände werden abfiltriert. Danach werden die Verunreinigungen mit Natronlauge und Natriumcarbonat ausgefällt und ebenfalls filtriert. Abschließend wird das Lithium als Lithiumcarbonat durch nochmalige Zugabe von Natriumcarbonat bei 100°C gefällt. Die Fällung wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur deutlich sinkt; [4]

Aufgrund der im Vergleich zu Erzbildungsprozessen sehr kurzen Kristallisationszeiten im Schlackenbildungsprozess und der Bildung anderer mineralischer Phasen zeigte sich, dass die Laugung des Lithiums aus den Schlacken unter deutlich moderateren Bedingungen als bei der Gewinnung aus Spodumen gelingt.

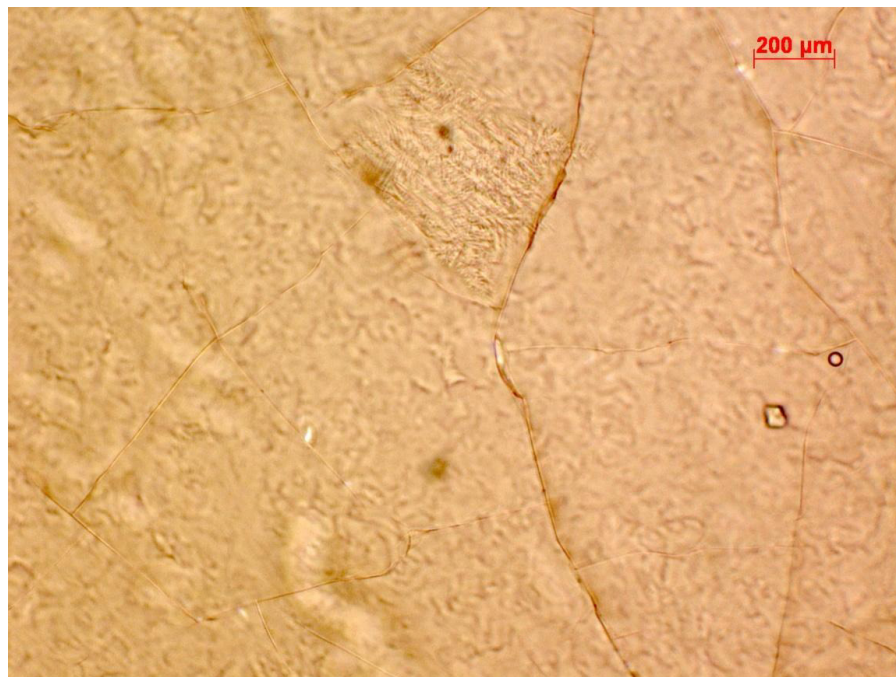


Abbildung 41: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Öl, unpolarisiertes Licht) einer abgeschreckten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringerten Siliziumgehalt. Die glasige Struktur der Schlacke ist gut erkennbar.

In Vorversuchen zeigte sich, dass sich Lithium aus allen langsam abgekühlten Schlacken bei moderatem Schwefelsäureeinsatz zu 60-80% in Lösung bringen lässt. Weiterhin zeigte sich, dass bei Einsatz abgeschreckter Schlacke die Lithiumausbeute bei gleichem Säureeinsatz auf 80-95% steigt. Der Manganinhalt aus den Mn-reichen Schlacken lässt sich unter den genannten Bedingungen zu rund 50% aus den an Luft abgekühlten Schlacken, zu rund 70% aus den abgeschreckten Schlacken in Lösung bringen. Für eine Optimierung des Laugeprozesses ist folglich der Kristallinitätsgrad der

Schlacken durch Abschrecken so gering wie möglich zu halten. Abb. 41 zeigt eine Auflichtmikroskopaufnahme einer solchen Schlacke, in der die glasige Struktur gut zu erkennen ist. Ein weiteres sehr wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass bei Einsatz bestimmter Schwefelsäurekonzentrationen die Silikate nur kurzzeitig in Lösung gehen und während des ein- bis zweistündigen Laugeprozesses wieder vollständig amorph gemeinsam mit dem als Sulfat gebundenen Calcium ausfallen, so dass die entstehende Li-haltige Lösung im Wesentlichen nur von Aluminium, Magnesium, Sulfat und ggfs. Mangan befreit werden muss, bevor man das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Lithiumcarbonat ausfällen kann.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Prozess (Abb. 42) entwickelt, der im ersten Schritt aus einer Zerkleinerung der abgeschreckten Schlacke mittels Stabmühle besteht. Die aufgemahlene Schlacke wird anschließend über einen Magnetscheider gegeben, um in der Schlacke zuvor eingeschlossene Legierungsstücke zu entfernen. Danach wird die Schlacke mit Schwefelsäure gelaugt und vom verbleibenden Feststoff, im Wesentlichen Gips und amorphe Silikate, getrennt. Die Lösung wird anschließend bis zur Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze von Lithiumcarbonat verdünnt, um ein ungewolltes Ausfällen von Lithiumcarbonat bei den nachfolgenden Reinigungsschritten zu vermeiden.

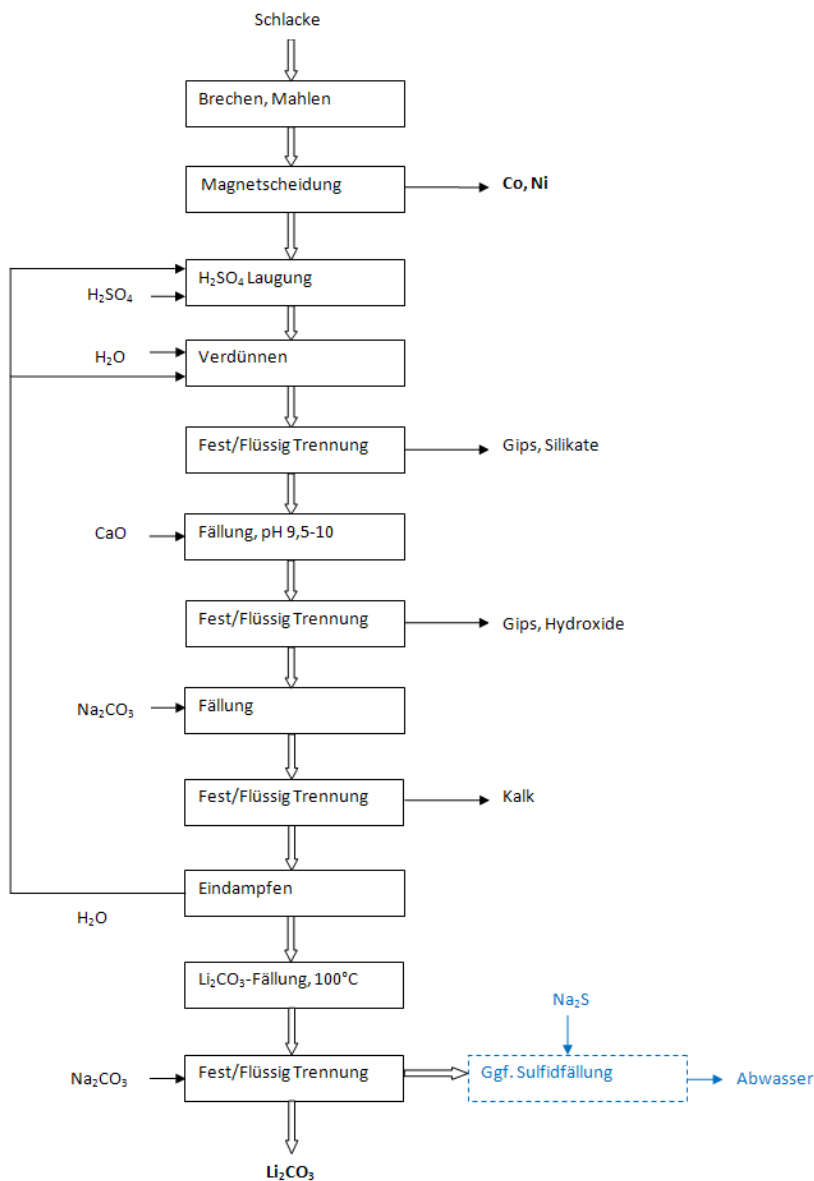


Abbildung 42: Verfahrensfließbild zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses

Bei der Optimierung der Laugung für alle untersuchten Schlacken zeigte sich, dass alle Schlacken ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Das Li-Ausbringen erreicht bei der Laugung abgeschreckter Schlacken die höchsten Werte (80-95%) bei der Verwendung von 1-1,5 molarer Schwefelsäure und Temperaturen von 60°C. Die notwendige Laugedauer liegt je nach Schlacke bei 60-90 Minuten. Es hat sich gezeigt, dass eine Zerkleinerung der Schlacke auf etwa 150 µm für die Laugung ausreichend ist. Daraus ergibt sich ein elektrischer Energiebedarf für die Zerkleinerung von ca. 12 kWh/t bei einer Nassmahlung in einer Kugelmühle.

Zur Reinigung der Lösung von Aluminium, Magnesium, Sulfat, Mangan und Verunreinigungen wird der pH mit Calciumoxid auf ca. 10 angehoben. Dabei fallen Aluminium, Magnesium, Mangan sowie ggf. weitere Schwermetalle als Hydroxide aus, Sulfat wird als Gips ausgefällt. Nach einer Fest/Flüssig-Trennung wird in einem zweiten Reinigungsschritt überschüssiges Calcium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Kalk ausgefällt. Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird die Lösung durch Verdampfen stark eingeeengt und das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat bei 100°C als Lithiumcarbonat ausgefällt. Hierbei erhält man ein Rohcarbonat (ca. 95% Reinheit), das für den erneuten Einsatz in Batterien noch einer Raffination bedarf. Die Qualität des Rohcarbonats erlaubt eine Raffination nach bekannten Standardverfahren.

Bei den sich an die Laugung anschließenden Reinigungsschritten hat sich gezeigt, dass leider ein Teil des Lithiums in Metallmischoxiden (Al, Mg, Mn, Fe) bei der Fällung der Verunreinigungen mit Calciumoxid eingebunden wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Lithium in einigen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit verschiedener Salze, dem Magnesium deutlich ähnlicher ist, als den anderen Alkalimetallen (sogenannte Schrägbeziehungen im Periodensystem der Elemente). Da dieses Lithium chemisch fest eingebunden ist, lässt es sich durch Waschen nicht mehr aus dem Rückstand entfernen. Aufgrund dieser Verluste sowie des nicht 100%-igen Ausbringens bei der Laugung, wurde bisher ein Gesamtausbringen aus der Schlacke von 65% erreicht. Um das Ausbringen signifikant zu erhöhen, müsste man das Lithium wahrscheinlich mittels Solventextraktion aus der Laugelösung abtrennen. Dies dürfte aber bei den momentanen Preisen für Lithium nicht wirtschaftlich darstellbar sein.

Im Vergleich zur Spodumenroute liegt das Gesamtausbringen für Lithium in der gleichen Größenordnung. Hier werden in der Literatur [4] für die Flotation Ausbringen von 60-80% angegeben sowie 90% für die hydrometallurgische Weiterverarbeitung zu Lithiumcarbonat, so dass das Gesamtausbringen der Spodumenverarbeitung zwischen 54 % und 72 % liegen dürfte. Im Vergleich zur Spodumenverarbeitung ist die Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken aufgrund der nicht notwendigen Umwandlung von α - in β -Spodumen bei 1100 °C, deutlich niedrigeren Energieeinsätzen bei der Mahlung sowie der höheren Li-Gehalte der Schlacken gegenüber Spodumenkonzentraten höchstwahrscheinlich ökonomisch und ökologisch aber deutlich günstiger. Gegenüber der Gewinnung von Lithium aus den Evaporaten der südamerikanischen Salzseen dürfte, wie bereits zu Projektbeginn erwartet, ein erhöhter Kostenaufwand für den unmittelbaren Lithium-Gewinnungsprozess zu erwarten sein, der jedoch abhängig davon ist, welche Systemgrenzen im Gesamtgewinnungsprozess gezogen werden.

Der Laugerückstand enthält neben sehr geringen Restgehalten an Lithium ebenfalls nur noch sehr geringe Gehalte an Schwermetallen und lässt sich problemlos als Ausgangsmaterial in der Klinkerproduktion der Zementindustrie verwerten.

Untersuchungen zur Rückgewinnung von metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten ergaben, dass eine Abtrennung eines Mangankonzentrates in dem aufgezeigten Verfahrensablauf möglich ist, wenn nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung im Laugeprozess vor der pH-Wert-Anhebung mit CaO (siehe Abb. 42) eine spezifische Solventextraktion durchgeführt wird. Als Extraktionsmittel käme hier beispielsweise D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure) in Betracht. Auf Grund der Preis- und Verfügbarkeitsituation für Mangan einerseits und der mit Solventextraktion verbundenen Kosten andererseits ist allerdings zu erkennen, dass eine wirtschaftliche Gewinnung eines Mangankonzentrates zurzeit nicht realisierbar sein dürfte.

7.3.1.5 Voranreicherung zur Raffination von Lithiumcarbonat

Das Lithiumcarbonat, das aus dem oben vorgestellten Prozess kommt, hat eine Reinheit von ca. 95% und ist somit für die Batterieproduktion ohne weitere Raffination nicht direkt einsetzbar. Um den Aufwand für eine Raffination möglichst gering zu halten, wurde versucht, die Reinheit des

Rohcarbonats sowohl durch Optimierung des Prozesses als auch durch nachgeschaltete Reinigungsschritte deutlich zu erhöhen. Als Hauptverunreinigungen treten Natrium, Calcium und Sulfat auf, in Spuren Aluminium, Eisen, Magnesium und Silizium.

In den Versuchsreihen zur Optimierung der Reinheit des gefällten Rohcarbonats zeigte sich, dass sich Aluminium, Eisen und Silizium nahezu vollständig entfernen lassen, wenn man bei der Fällung der Verunreinigungen mit Branntkalk eine Zwischenfiltration bei pH 7 durchführt. Mg lässt sich durch eine anschließende pH Anhebung auf 12 nahezu vollständig entfernen.

Sulfat lässt sich ohne Lithiumverluste aus dem Rohcarbonat entfernen, in dem man es mit Ethanol wäscht, da Lithiumcarbonat in Ethanol unlöslich ist. Calcium sollte durch eine überstöchiometrische Zugabe von Natriumcarbonat nach der Fällung mit Branntkalk möglichst vollständig gefällt werden, da es sich nicht selektiv aus dem Lithiumcarbonat lösen lässt.

Durch die oben beschriebenen Schritte lässt sich ein Lithiumcarbonat erzeugen, das eine Reinheit von 98% aufweist. Abb. 43 zeigt das Verfahren inkl. der Schritte zur weitergehenden Reinigung.

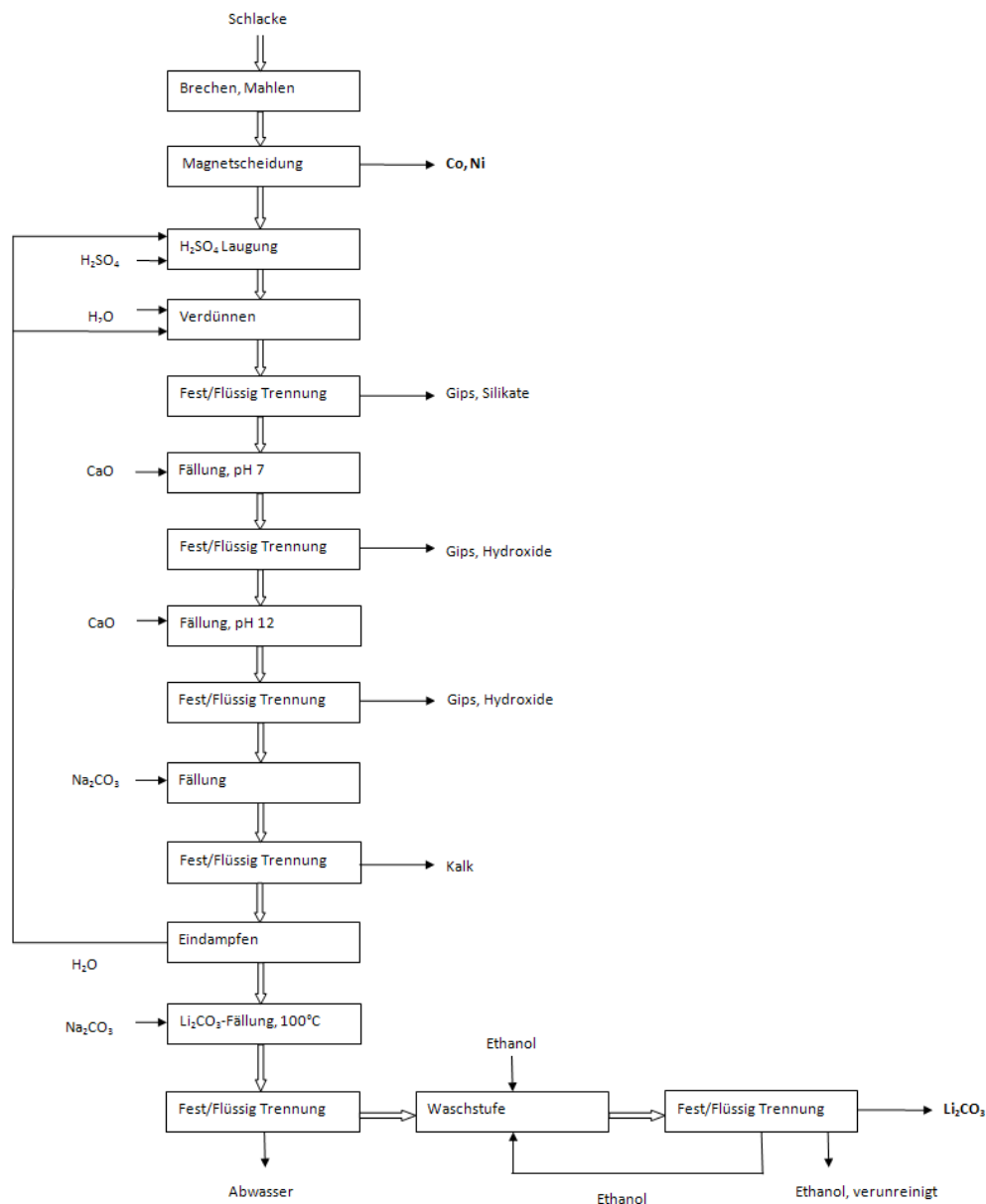


Abbildung 43: Optimiertes Verfahrensfließbild zur Erhöhung der Reinheit des Lithiumrohcarbonates

7.3.2 Flugstäube

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden von Flugstaubproben aus der Umicore Pilotanlage in Hofors (Schweden) sowie dem Forschungstechnikum in Olen (Belgien) vollständige chemische Analysen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Ionenchromatographie sowie Leco-Analytik durchgeführt. Zusätzlich wurden eine Phasenstrukturaufklärung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (PRDA) sowie eine Korngrößenanalytik mittels Laserbeugungsspektrometrie durchgeführt.

Alle untersuchten Proben sind in ihrer Zusammensetzung ähnlich und enthalten wertvolle Anteile an Metallen, vor allem Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel und Lithium, so dass der Flugstaub trotz des geringen Massenstroms interessant ist. Daneben enthält der Flugstaub viele weitere vor allem leichtflüchtige Schwermetalle wie Cadmium, Blei und Bismut. Als Anionen treten vor allem Halogenide auf, insbesondere Fluor, sowie Phosphat.

Untersuchungen zur Struktur des Flugstaubs zeigten, dass ein Großteil der Verbindungen amorph vorliegt. Die Analyse mittels PRDA ergab bezüglich der Phasen, die in kristallinen Strukturen vorliegen, dass alle Metalle oxidiert vorliegen. Ihre Verbindungen sind in Form von Oxiden, Halogeniden und Phosphaten vorhanden. Dabei bilden die Schwermetalle bevorzugt Oxide und Phosphate, die Alkalimetalle bevorzugt Halogenide, z. B. Lithiumfluorid.

Entwicklung eines hydrometallurgischen Aufbereitungsverfahrens

Auf Grundlage der chemischen und physikalischen Analysen des Flugstaubes wurden verschiedene Ansätze zur Abtrennung wertvoller Metalle aus den Flugstäuben durchgeführt. Aufgrund der interessanten Gehalte an Kobalt, Nickel und Eisen wurde als erstes eine nasse Magnetscheidung des Flugstaubes in einem Starkfeldscheider durchgeführt, um ein Konzentrat dieser ferromagnetischen Elemente zu erzeugen.

In einem zweiten Schritt wurde der Flugstaub mit Wasser sowie verschiedenen sauren und alkalischen Reagenzien gelaugt (Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Ammoniak mit Wasserstoffperoxid, Cyanid) und das Ausbringen der Metalle untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass das im Flugstaub enthaltene Cadmium nahezu vollständig und Zink zu ca. 30% bei einer Laugung mit Wasser in Lösung gehen. Daher ist eine Waschstufe vor einer Magnetscheidung sinnvoll, um diese Metalle vor den weiteren Prozessschritten aus dem Flugstaub zu entfernen.

Mit Säuren lassen sich alle Wertmetalle mit Ausnahme von Silber, das in Form säureunlöslicher Silberhalogenide vorliegt, weitestgehend in Lösung bringen. Das Problem bei allen sauren Laugungen ist allerdings, dass durch das Auflösen von Fluorverbindungen, insbesondere Lithiumfluorid, Flusssäure entsteht. Die Laugung mit alkalischen Reagenzien vermeidet das Flusssäureproblem, allerdings ist hier das Ausbringen der Metalle unzureichend. Mit Cyanid wird vor allem Silber und teilweise Kupfer in Lösung gebracht.

Da es keine Möglichkeit gibt das Fluor durch eine selektive Fällung, z. B. als Calciumfluorid, aus den sauren Lösungen abzutrennen, wurde versucht, die Flusssäure durch Abrauchen von Fluorwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure, analog zur Flusssäureherstellung aus Calciumfluorid, zu entfernen.

Nachdem dies in Vorversuchen mit großem Erfolg (Reduktion > 99,5%) gelungen war, wurden die nötigen Prozessbedingungen systematisch untersucht. Durch Zugabe von Kaliumnitrat in die Schwefelsäure ist es auch gelungen das Silber in diesem Laugeschritt vollständig in Lösung zu bringen. Da der Verbrauch an Kaliumnitrat dafür aber unverhältnismäßig hoch ist und zu erheblicher Bildung nitroser Gase führt, wurde darauf in den nachfolgenden Versuchen wieder verzichtet. Das Silber lässt sich nach einer Fest/Flüssig-Trennung vollständig aus dem Rückstand unter geringem Einsatz von Natriumcyanid oder Natriumthiosulfat laugen und anschließend elektrolytisch gewinnen. Daraus ergibt sich als weiterer Vorteil, dass Silber und Kupfer getrennt voneinander gewonnen werden.

Nach dem Abbrauchen des Fluorwasserstoffs wurde die Lösung verdünnt und durch Filtration vom Rückstand getrennt. Kupfer wurde mittels Elektrolyse aus der Lösung zurückgewonnen. Anschließend wurden alle weiteren Schwermetalle als Hydroxide bei einem pH von 9,5-10 durch Zugabe von Natriumhydroxid ausgefällt und durch Filtration von der verbleibenden Restlösung abgetrennt. Zur Rückgewinnung des Lithiums in Form von Lithiumcarbonat wurde die verbleibende Restlösung auf 100°C erhitzt und Natriumcarbonat zugegeben. Dabei ist Lithiumcarbonat ausgefallen, das allerdings aufgrund der sehr hohen Konzentrationen von Sulfat- und Natriumionen durch Natriumsulfat stark verunreinigt ist.

Um das Problem zu lösen wurden verschiedene Ansätze untersucht. Als erstes wurde versucht, das Sulfat durch Zugabe von Calciumchlorid als Gips nach der Hydroxidfällung auszufällen. Aufgrund der sehr hohen Sulfatkonzentration führt dies jedoch dazu, dass die Lösung bei stöchiometrischer Calciumchlorid-Zugabe schlagartig erstarrt.

Als nächstes wurde untersucht, ob sich der Fluorwasserstoff auch bei geringerer Temperatur mit Salz- oder Salpetersäure im ausreichenden Maß in die Gasphase treiben lässt, in der Annahme, dass hohe Chlorid- bzw. Nitratkonzentrationen eventuell bei der Lithiumfällung weniger Probleme verursachen.

Die Versuche mit konzentrierter Salzsäure ergaben aufgrund des relativ geringen Siedepunktes leider nur eine Fluorreduktion von ca. 50%, was völlig unzureichend ist. Mit Salpetersäure wurde bei Temperaturen um 120°C eine deutlich bessere Reduktion von bis zu 95% erreicht, allerdings musste dafür über die Laugedauer von einer Stunde mehrmals konzentrierte Salpetersäure nachgegossen werden, damit der Flugstaub nicht trocken fällt, was wirtschaftlich nicht attraktiv ist. Außerdem ist der Restfluorgehalt immer noch so hoch, dass die nachfolgenden Prozessstufen vermutlich Flussäure-beständig ausgelegt werden müssten. Allerdings funktioniert die Fällung des Lithiums als Lithiumcarbonat sehr gut, wenn man die oben beschriebenen Schritte mit der salpetersauren Lösung durchführt. In einem Versuch wurde ein mit gut 98% schon sehr reines Lithiumcarbonat erzeugt, das als einzige wesentliche Verschmutzung Lithiumfluorid enthielt.

Als dritte Alternative wurde untersucht, ob eine selektive Abtrennung des Lithiums mittels Solventextraktion aus der Lösung möglich ist. Dies ist mit einer Kombination von zwei kommerziell verwendeten Extraktionsmitteln, einem Aryl-Alkyl- β -Diketon (Handelsname: LIX54) und Trioctylphosphinoxid (Handelsname: TOPO) gelöst in Kerosin, in alkalischer Lösung gelungen. Das Li-reiche, schwefelsaure Extrakt kann anschließend zur Rückgewinnung des Lithiums dem Schlacke-Prozess nach der Laugung zugeführt werden.

Aus der Gesamtheit der Untersuchungen hat sich damit folgendes mögliche Verfahren für eine Flugstaubaufbereitung ergeben (Abb. 44):

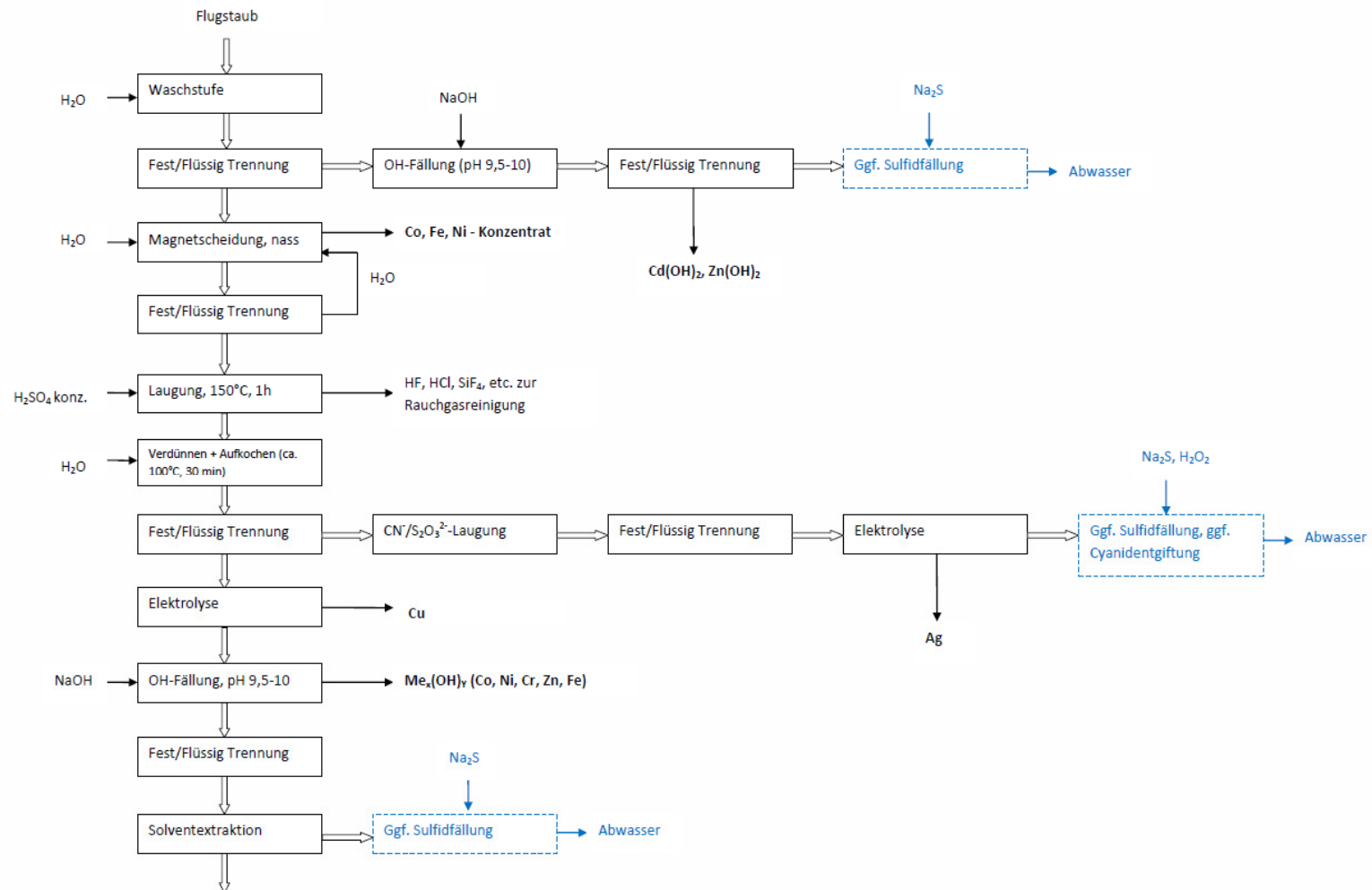


Abbildung 44: Verfahrensfießbild zur Rückgewinnung der im Flugstaub enthaltenen Wertmetalle Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Chrom.

Im ersten Schritt wird der Flugstaub mit Wasser gewaschen. Dabei gehen das Cadmium nahezu vollständig und das Zink zu ca. 30% in Lösung. Nach einer Fest/Flüssig-Trennung wird die Lösung einer Hydroxidfällung unterzogen. Dadurch fallen das gelöste Cadmium und Zink als Hydroxide aus und werden durch eine weitere Fest/Flüssig-Trennung für eine weitere metallurgische Verarbeitung abgetrennt.

Der Flugstaub wird anschließend wieder in Wasser suspendiert und einer nassen Starkfeldmagnetscheidung zugeführt, wobei ein Cobalt-Eisen-Nickel-Konzentrat entsteht, das auch einer weiteren metallurgischen Verarbeitung zugeführt werden kann.

Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird der verbleibende Flugstaub mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für eine Stunde unter Rühren auf 150°C erhitzt. Dabei wird die entstehende Flusssäure in die Gasphase überführt und der Rauchgasreinigung zugeführt. Neben dem Entfernen des Fluors werden in diesem Schritt auch die verbleibenden Metalle mit Ausnahme von Silber größtenteils in Lösung gebracht. Da einige Metalle in konzentrierter Schwefelsäure schwerlösliche Verbindungen bilden, wird die konzentrierte Schwefelsäure anschließend mit Wasser verdünnt und die Suspension noch einmal für ca. 30 Minuten auf 100°C erhitzt.

Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird der Rückstand mit Cyanid oder alternativ mit Thiosulfat gelaugt, um das Silber aus den Silberhalogeniden in Lösung zu bringen. Nach einer weiteren Fest-/Flüssig-Trennung kann das Silber elektrolytisch aus der Lösung abgeschieden werden.

Der Lösung aus der schwefelsauren Laugung wird Natriumhydroxid zugegeben, bis der pH auf ca. 10 gestiegen ist. Dabei fallen die verbleibenden Schwermetalle, im wesentlichen Cobalt, Nickel, Chrom, Zink und Eisen, als Hydroxide aus, die durch eine weitere Fest/Flüssig-Trennung für eine weitere metallurgische Verarbeitung gewonnen werden können.

Als letzter Schritt besteht die Möglichkeit, dass Lithium aus der stark mit Natrium und Sulfat ausgesalzten Restlösung durch eine Solventextraktion mit einer Kombination von TOPO und LIX 54 relativ selektiv aus der Restlösung abzutrennen. Das schwefelsaure Extrakt der Solventextraktion enthält neben Lithium noch Natrium und kann dem Flugstaubprozess vor der Fällung der Verunreinigungen mit Calciumoxid zugeführt werden. Dieser Schritt ist aber beim momentanen Li-Preis unwirtschaftlich.

7.4 Entwicklung einer Logistikkette für das Batterierecycling aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen (AP4)

7.4.1. *Untersuchung der Gefahren und Risiken bei der Beförderung von Batterien (Betrachtung d. Batteriekonstruktion, Sicherheitselemente, Risiken bei der eventuell Freisetzung von Zell- oder Batterieinhaltsstoffen) (AP 4.1)*

Bei Daimler wurde eine Gefährdungsbeurteilung zu folgenden Gefährdungen durchgeführt:

1. Allgemeines
2. Chemische Gefährdung
3. Elektrische Gefährdung
4. Brandgefährdung
5. Montage / Handling
6. Transport / Lagerung / Verpackung

Die möglichen Ursachen und Auswirkungen der angeführten Gefährdungen wurden beschrieben, ein Schutzkonzept mit den erforderlichen Schutzvorkehrungen (Technisch, organisatorisch und persönlich) entwickelt und die erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung nach Umsetzung des Schutzkonzeptes beurteilt.

Dabei haben sich die Untersuchungen der Daimler AG auf die verschiedenen Aktivitäten mit Li-Ionen Batterien in den Werkstätten und konzentriert. Diese Aktivitäten teilen sich auf in:

- Innerbetriebliche Transporte (Be- und Entladen oder Transport zum Fahrzeug)
- Öffnen und Entnahme aus der Transportverpackung,
- Ein- bzw. Ausbau der HV Batterie in Fahrzeugen,
- Verpacken und Lagern von HV Batterien

Aufgrund der Gefährdungsanalyse und unter Abwägung verschiedener Gründe (Einrichtung Arbeitsplätze, Ausbildung Mitarbeiter, u. a.) sollen in den Werkstätten keine weiteren Aktivitäten wie z.B. Aufbauten, Umbauten, Reparaturen, Systemuntersuchungen, Werkstoffuntersuchungen an Li-Ionen Zellen und Akkus stattfinden.

Zusammengefasst kann man folgende Gefahrenmomente unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen beschreiben:

- Regulärer Betrieb
- Dieser ist im Normalfall unproblematisch, da die Batterie im spezifizierten Bereich betrieben wird. Beim Auftreten von Zellfehlern kann es dennoch zu kritischen Zuständen kommen.
- Fehlbedienungen
- Gefahrenmomente durch Fehlbedienungen, z. B. wenn durch einen Messfehler die Batterie überladen wird, werden durch Sicherheitsmaßnahmen (Zelldesign, BMS) weitgehend erkannt.
- Missbrauch
- Thermisches oder mechanisches bearbeiten (Feuer, Crash) - Überbrücken von Sicherheitskomponenten.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Gefährdungsbeurteilung im Detail zusammengestellt:

Gefährdung	Mögliche Auswirkungen	Schutzkonzept	Erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung Bemerkung/ Hinweis
Allgemeiner Umgang mit gefährlichen Stoffen	Allgemeine Belastung der Umwelt Brand	Umweltschutzkonzept für den Standort Brandschutzkonzept	Bei Beachtung und Einhaltung der Verfahrensanweisungen keine direkte Gefährdung. (Luft; Wasser; Erdreich; Abfall)
Allgemeine Gefährdung beim innerbetrieblichen Transport und bei der Lagerung von Zellen und Batterien im Container	Allgemeine Belastung der Umwelt	Transport: Erstellen Verfahrensanweisung; dokumentierter Gefahrenhinweis für Logistikkunden; Unterweisung Mitarbeiter; Kennzeichnung beim Transport Beachtung max. Transportmengen Lagerung: Containerstandort innerhalb des Werkes; Kennzeichnung mit aktueller Algerliste, Zutritt für unbefugte verboten	Bei Beachtung und Einhaltung der Einweisung keine direkte Gefährdung. Bei Beachtung der Transport und Verpackungsrichtlinien für Gefahrgut keine direkte Gefährdung.
Elektrische Gefährdung Kurzschluss	Kurzschlussstrom ist mit ~2kA sehr hoch (Temperatur sehr hoch >>100 °C) Verbrennung, sekundäre Gefährdung (innere Verletzung) Kurzschluss führt zu Folgegefährdungen wie chemische Gefährdung durch austretenden Elektrolyt und Brandgefährdung	Bedingung thermisches Durchgehen: andauernder Kurzschluss notwendig. z.B. Leiter wird auf die Terminals gelegt. Z.B. Werkzeug, Schmuckstücke,... (keine Gliedmassen, zu hoher Widerstand). Kein elektrischer Leiter am Arbeitsplatz vorhanden. Es ist isoliertes Werkzeug nach DIN EN 60900 vorzusehen. Das Tragen von Schmuck (Ringe/Gürtelschnallen/Ketten/Brillengestelle) ist in elektrisch leitender Ausführung untersagt.	Betriebsanweisung (BA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Arbeitsanweisung (AA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der AA keine direkte Gefährdung, ansonsten Restrisiko Thermal Runaway mit Aufplatzen der Zellen.
Elektrische Gefährdung Spannung > 60V (DC)	Spannungen > 60V (DC)	Bedingung für einen Unfall: Gleichzeitiges Berühren der beiden Pole des Zellverbundes („+ und -“) durch den Mitarbeiter mit a) den Gliedmassen b) einem elektrischen Leiter Tragen von isolierter persönlicher Schutzausrüstung Arbeiten unter Aufsicht 2 Mitarbeiter im Arbeitsbereich Mitarbeiter sind in sicht und Rufweite	Betriebsanweisung (BA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Schutzhandschuhe nach DIN EN 60903; VDE 0682 Teil 311 Standortisolation nach VDE 0680, Teil 1 Mindestqualifikation ist EFK mit entsprechender Fachunterweisung
Chemische Gefährdung durch austretenden Elektrolyt	Zelle geöffnet. Elektrolyt tritt aus und verdampft unter Raumbedingungen. Freisetzung von Komponenten analog BA649.	Bei ausgetretenem Elektrolyt (Org. Lösungsmittel-Sensibilisierung erfolgt über Geruch, HF Überwachung notwendig) ist ein <ul style="list-style-type: none"> Jeglicher direkte Kontakt mit den flüssigen Bestandteilen der Zellen ist zu vermeiden. Schutzhandschuhe aus chemikalienbeständigem Material sind zu tragen (siehe BA 649). Das ausgetretene Medium ist mit entsprechendem Absorbens aufzunehmen. Bedingung für austretendes Elektrolyt ist ein	Betriebsanweisung (BA 649) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der BA keine direkte Gefährdung. Arbeitsanweisung (AA) berücksichtigt das Schutzkonzept. Bei Einhaltung der AA keine direkte Gefährdung, ansonsten Restrisiko Thermal Runaway mit Aufplatzen der Zellen. Metalleimer mit Absorbens und entsprechendem

Gefährdung	Mögliche Auswirkungen	Schutzkonzept	Erreichte Gefährdungsminimierung bzw. noch vorhandenen Restgefährdung Bemerkung/ Hinweis
		beschädigtes Zellgehäuse, Beschädigung des Zellbeckers wird vermieden durch/ Gefahrenminimierung durch: <ul style="list-style-type: none"> • Halte- und Montagevorrichtungen müssen so gestaltet sein, dass keine Beschädigung des Zellgehäuses auftreten kann. • Kollidierte Zellen sind in ein Gebinde zu geben Eine Beobachtung der Temperaturentwicklung ist zu empfehlen. Bei steigender Temperatur der Zelle ist diese mit geeignetem Löschmittel zu behandeln.	Verschluss müssen der Zellgröße entsprechen
		Lagerung: <ul style="list-style-type: none"> • Zellgehäuse stellt Primärschutz dar. • Der Lagerort muss den Sekundärschutz gewährleisten. Im Brandfall: Löschwasserrückhaltung, nur notwendig, wenn pro Lagerabschnitt (Container) mehr als 1t Stoffe der WGK 3 entspricht, mehr als 10 t der WGK 2 oder mehr als 100 t der WGK 1. Container ist abnahme- und prüfpflichtig, je nach Menge und Klasse des wassergefährdeten Stoffes. Hinweis: < 0,1t Elektrolyt: Prüfung kann durch Konformitätsbescheinigung ersetzt werden.	

Tabelle 11: Potenzielle Gefährdungsbeurteilung Werkstätten

7.4.2 Entwicklung geeigneter Verfahren und Methoden zur Risikominimierung, z.B. durch standardisierte Verfahren der Transportvorbereitung, Transportverpackung, Sammelsysteme etc. (AP4.2)

Dieses AP beschäftigt sich mit der Analyse der Grundlagen und Vorschriften zum Transport von Lithium-Ionen Hochvolt Batterien. Hier werden von Daimler der Status, die Bewertung und daraus abzuleitende Empfehlungen zum Transport von Lithium-Ionen-Batterien zusammen gefasst dargelegt.

7.4.2.1 Einführung in die Rechtsgrundlagen

Lithiumzellen und -batterien werden in den internationalen Vorschriften über die Beförderung gefährlicher Güter generell als Gefahrgut eingestuft. In Abhängigkeit von der Art der chemischen Bindung des Lithiums bestehen zwei Möglichkeiten der Klassifizierung:

- UN 3090 Lithium-Metall-Batterien, Klasse 9, Verpackungsgruppe II (einschließlich Batterien aus Lithiumlegierungen)
- UN 3480 Lithium-Ionen-Batterien, Klasse 9, Verpackungsgruppe II (einschließlich Lithium-Polymer-Batterien).

Lithium-Batterien werden somit der Gefahrklasse 9 „Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände“ zugeordnet sowie in die Verpackungsgruppe II und damit als Gefahrgut mit mittlerer Gefahr eingestuft.



Der Begriff der „Lithium-Batterie“ umfasst die Begriffe „Lithium-Zelle“ sowie die aus mehreren Lithium-Zellen bestehenden „Zellblöcke“, „Batteriemodule“, „Batteriepacks“ bzw. „Batteriebaueinheiten“.

Neben den genannten UN-Nummern enthalten die Gefahrgutvorschriften zwei weitere Möglichkeiten der Klassifizierung von Lithium-Batterien:

- UN 3091 Lithium-Metall-Batterien in Ausrüstungen, Kl. 9, VG II oder
- UN 3091 Lithium-Metall-Batterien, mit Ausrüstungen verpackt, Kl. 9, VG II sowie
- UN 3481 Lithium-Ionen-Batterien in Ausrüstungen, Kl. 9, VG II oder
- UN 3481 Lithium-Ionen-Batterien, mit Ausrüstungen verpackt, Kl. 9, VG II

Die bei der Beförderung von Lithium-Batterien jeweils zu erfüllenden Sicherheitsanforderungen sind in den sogenannten UN Model Regulations sowie in den internationalen Gefahrgutvorschriften für die jeweiligen Verkehrsträger beschrieben.

Die relevanten Regelwerke sind insbesondere:

- UN Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods (UN Model Regulations))
- UN-Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch Prüfungen und Kriterien (UN Manual of Tests and Criteria)
- Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR)
- Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID)
- Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf den Binnenwasserstraßen (ADN)
- Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (IMDG-Code)
- Technische Instruktionen der International Civil Aviation Organization (ICAO T.I.) ebenfalls niedergelegt in den
- International Air Transport Association Dangerous Goods Regulations (IATA-DGR)

Die Regelwerke werden ausschließlich in den jeweils zuständigen internationalen Gremien der Vereinten Nationen (UN) erarbeitet bzw. beschlossen, wobei die Regierungen der interessierten Staaten mitwirken. Die internationalen Gefahrgutvorschriften haben somit zunächst den Status von völkerrechtlichen Verträgen und werden durch die nationalen Gesetzgeber in geltendes Landesrecht überführt.

In der Bundesrepublik Deutschland sind im Zusammenhang mit der Beförderung von Lithium-Batterien insbesondere folgende nationale Rechtsvorschriften zu beachten:

- Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz – GGBefG)
- Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB)
- Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (Gefahrgutverordnung See – GGVSee)
- Verordnung über Ausnahmen von den Vorschriften über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgut-Ausnahmeverordnung – GGAV).

Die genannten internationalen und nationalen Gefahrgutvorschriften sind ohne Einschränkung auch im Zusammenhang mit der Beförderung von gebrauchten Lithium-Batterien zum Zwecke der umweltgerechten Beseitigung bzw. Wiederverwertung anzuwenden.

Nachfolgend sollen ausschließlich die Bedingungen der Beförderung von Lithium-Zellen bzw. -Batterien im internationalen Straßen- und Seeverkehr dargestellt werden, da deren Beförderung im Luftverkehr erhöhten Sicherheitsanforderungen unterliegt. So verbieten die Vorschriften der ICAO T.I. als auch IATA-DGR ausdrücklich die Beförderung von Abfallbatterien im Luftverkehr, bzw. stellen diese Transporte unter den Vorbehalt einer behördlichen Genehmigung des Versandlandes (siehe Special Provision A183) Zudem lassen die im Lufttransport entstehenden Kosten die



Beförderung von gebrauchten Batterien zum Zwecke ihrer Verwertung oder Beseitigung allein aus ökonomischen Gründen als wenig sinnvoll erscheinen.

7.4.2.2 Grundlegende Anforderungen der Beförderung von Lithium-Batterien

Lithium-Zellen bzw. -Batterien sind unabhängig vom Verkehrsträger zur Beförderung nur zugelassen, wenn sie den Bedingungen der Sondervorschrift 230 der UN Empfehlungen entsprechen. Wesentliche Anforderungen sind:

- Jede Zelle oder Batterie entspricht einem Typ, für den nachgewiesen wurde, dass er die Anforderungen der in Teil III, Unterabschnitt 38.3 des UN Handbuchs Prüfungen und Kriterien beschriebenen Prüfungen erfüllt,
- Die Zelle bzw. Batterie ist mit einer Schutzeinrichtung gegen inneren Überdruck versehen oder in einer Weise ausgelegt, dass ein Gewaltbruch unter normalen Beförderungsbedingungen verhindert wird,
- Die Zellen bzw. Batterien sind mit einer wirksamen Vorrichtung zur Verhinderung von Kurzschlüssen ausgerüstet,
- Batterien mit mehreren Zellen oder mit Zellen in Parallelschaltung sind mit einer wirksamen Einrichtung zur Verhinderung gefährlicher Rückströme ausgestattet.

Sind die Bedingungen der SV 230 erfüllt, dürfen die betreffenden Lithium-Batterien im Straßen- bzw. Seeverkehr unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903 ADR/ IMDG-Code befördert werden.

Für das Verpacken der Lithium-Batterien gelten im Straßen- und Seeverkehr grundsätzlich folgende Anforderungen:

- Verpackungen müssen den Anforderungen der Verpackungsgruppe II entsprechen.
- Die allgemeinen Verpackungsanforderungen sind zu beachten.
- Zellen bzw. Batterien sind gegen Kurzschluss zu schützen.
- Batterien mit einem widerstandsfähigen, stoßfesten Gehäuse und einer Bruttomasse von mindestens 12 kg können auch in Lattenverschlägen oder Schutzumschließungen ohne UN-Spezifikation bzw. unverpackt befördert werden. In diesem Fall dürfen die Pole der Batterie nicht mit dem Gewicht anderer darüber gestapelter Elemente belastet werden.
- Zusätzlich sind die allgemeinen Beförderungsvorschriften, z.B. hinsichtlich Markierung und Kennzeichnung der Versandstücke, Begleitdokumente, Kennzeichnung der Beförderungseinheiten etc., zu beachten.

7.4.2.3 Beförderung von Prototypen- und Vorserienbatterien

Sofern für einen Zell- bzw. Batterietyp nicht der Nachweis geführt werden kann, dass insbesondere die gem. Teil III, Unterabschnitt 38.3 des UN Handbuch Prüfungen und Kriterien geforderten Prüfungen nicht bzw. nicht vollständig durchgeführt wurden, gilt der betreffende Zell- bzw. Batterietyp als Vorserienzelle/ -batterie bzw. als Prototyp. Vorserien- bzw. Prototypenbatterien dürfen im Straßen- bzw. Seeverkehr nur unter Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code befördert werden. Daraus resultieren folgende besondere Anforderungen:

- Zellen bzw. Batterien dürfen nur in Fässern aus Metall, Kunststoff oder Sperrholz bzw. in Kisten aus Metall, Kunststoff oder Holz verpackt werden, die den erhöhten Anforderungen der Verpackungsgruppe I entsprechen,
- Jede Zelle und jede Batterie ist einzeln in einer Innenverpackung innerhalb der Außenverpackung zu verpacken,
- Jede Zelle und jede Batterie ist mit einem nicht brennbaren und nicht leitfähigen Polstermaterial zu umgeben.

Die sonstigen Vorschriften für die Beförderung bleiben von der SV 310 unberührt und sind somit in vollem Umfang anzuwenden.



7.4.2.4 Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. -batterien

7.4.2.4.1 Beförderung im internationalen Straßentransport

Die Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen bzw. –Batterien ist ausschließlich in den Vorschriften des ADR, mithin ausschließlich für den europäischen Straßenverkehr, geregelt.

In diesem Fall ist für Zellen und Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g die Verpackungsvorschrift P903a ADR anzuwenden. Zellen und Batterien mit einer Masse bis maximal 500 g sind dagegen unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903b in Verbindung mit der SV 636 ADR zu befördern.

Nachfolgend soll lediglich auf die Vorschriften für Zellen und Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g eingegangen werden.

Gemäß Verpackungsvorschrift P903a sind folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Verpackungen müssen den Prüfanforderungen der Verpackungsgruppe II entsprechen.
- Die allgemeinen Verpackungsanforderungen sind zu beachten.
- Zellen bzw. Batterien sind gegen Kurzschluss zu schützen.
- Verpackungen ohne UN-Spezifikation sind jedoch zulässig wenn:
 - Die allgemeinen Verpackungsvorschriften der Abschnitte 4.1.1 und 4.1.3 ADR/ IMDG-Code erfüllt sind, ausgenommen den Anforderungen an bauartgeprüfte Verpackungen,
 - Zellen bzw. Batterien gegen jede Gefahr des Kurzschlusses geschützt sind,
 - Die Versandstücke nicht schwerer als 30 kg Brutto sind.

Die Beförderung von gebrauchten Zellen und Batterien unterliegt somit restriktiveren Anforderungen, sofern die Bruttomasse der gebrauchten, jedoch nicht beschädigten Batterie 30 kg brutto überschreitet.

Abweichend zum Straßentransport sind weder in den UN Empfehlungen noch im IMDG-Code spezifische Regelungen für den Transport gebrauchter Zellen und Batterien enthalten. Im internationalen Seeverkehr ist die Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien somit ausschließlich unter Anwendung der Bedingungen für „neue“ Batterien zulässig.

7.4.2.4.2 Beförderung „beschädigter“ Lithium-Zellen bzw. –Batterien

Grundsätzlich gilt auch für die Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien, dass deren Beförderung nur zulässig ist, wenn diese den Bedingungen der SV 230 ADR/ IMDG-Code entsprechen.

Die Beförderung von Zellen bzw. Batterien wäre somit nicht mehr zulässig, wenn insb:

- Eine Zelle oder Batterie im Rahmen ihrer Nutzung so beschädigt wurde, dass sie nicht mehr dem geprüften Typ entspricht bzw.
- Von einer Zelle bzw. Batterie eine Gefahr im Zusammenhang mit der Beförderung ausgehen kann.

Festzustellen ist, dass weder in den UN Empfehlungen, im ADR noch im IMDG-Code definiert ist, unter welchen Bedingungen eine Zelle/ Batterie als beschädigt bzw. als nicht mehr transportsicher anzusehen ist. Lediglich in den ICAO T.I. bzw. in den IATA-DGR werden in der Sondervorschrift A 154 Kriterien beschrieben, die ein Verbot der Beförderung zur Folge haben.

Sondervorschrift A 154 - ICAO T.I. 2011/2012 bzw. IATA-DGR, 52. Ausgabe

„Lithiumbatterien, die vom Hersteller aus Sicherheitsgründen als defekt eingestuft werden, die beschädigt wurden oder bei denen die Möglichkeit einer gefährlichen Hitzeentwicklung besteht bzw. die Brände oder Kurzschlüsse verursachen können, sind zur Beförderung verboten (z.B. solche, die aus Sicherheitsgründen an den Hersteller zurückgeschickt werden).“

Auf der Grundlage der z.B. in § 4 Abs. 1 GGVSEB formulierten allgemeinen Sicherheitspflichten, wonach die an der Gefahrgutbeförderung Beteiligten, die nach Art und Ausmaß der vorhersehbaren Gefahren erforderlichen Vorkehrungen zur Vermeidung von Schadensfällen zu treffen haben, erscheint eine analoge Anwendung der in der SV A 154 ICAO T.I./ IATA-DGR formulierten Kriterien als sinnvoll und geboten. Eine gleichlautende Anforderung wird auch in Unterabschnitt 1.4.1.1 ADR formuliert, womit diese auch im internationalen europäischen Straßentransport zu beachten ist.

Da in § 3 GGVSEB „Zulassung zur Beförderung“ festgelegt ist, dass Gefahrgüter nur befördert werden dürfen, wenn deren Beförderung gemäß ADR/RID/ ADN nicht ausgeschlossen ist und die Beförderung unter Einhaltung der anwendbaren Vorschriften erfolgt, ist die Beförderung beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Zellen/ Batterien als unzulässig anzusehen.

Im Ergebnis ist eine legale Beförderung beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Zellen/ Batterien nur unter den Bedingungen einer Einzelausnahme gem. § 5 GGVSEB, erteilt durch die zuständige nationale Behörde, möglich. Das zur Erlangung einer Ausnahmegenehmigung zu realisierende bürokratische Verfahren hat folgende Konsequenzen:

- Die grenzüberschreitende Beförderung und damit eine grenzüberschreitende Entsorgung derartigen Zellen und Batterien ist ausgeschlossen.
- Erheblicher zeitlicher, personeller und materieller Aufwand im Zusammenhang mit der Antragstellung zur Erteilung einer Genehmigung.
- Eine effektive und kostengünstige Entsorgung wird erheblich erschwert bzw. im Falle der Notwendigkeit einer grenzüberschreitenden Entsorgung unmöglich.

Als besonderes Hemmnis ist insbesondere anzusehen, dass eine Ausnahmegenehmigung nach geltendem Recht lediglich für den Einzelfall, also für jeweils einen Transportvorgang erteilt werden darf. Andernfalls ist die Ausnahmegenehmigung gemäß dem in Art. 6 Abs. 2 der RL 2008/68EG beschriebenen Verfahren der Europäischen Kommission zur Anerkennung vorzustellen.

Sofern die beschädigten bzw. als nicht transportsicher zu bewertenden Zellen/ Batterien als Vorserien- Prototypenbatterien gelten, ist dagegen nach Aussage aus dem Referat UI33 „Beförderung gefährlicher Güter“ des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) eine Beförderung unter den Bedingungen der SV 310 ADR/ IMDG-Code und somit ohne Ausnahmegenehmigung möglich. Durch den Absender ist jedoch in eigener Verantwortung zu prüfen, ob und wenn ja, welche weitergehenden Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen sind.

7.4.2.5 Bewertung der aktuellen Rechtslage

Zusammenfassend ist für den internationalen Straßen- und Seeverkehr festzustellen:

- Die Beförderung von Lithium-Zellen/ -batterien hat gemäß den UN Empfehlungen sowie den verkehrsträgerspezifischen Vorschriften zu erfolgen.
- Lithium-Zellen/-Batterien sind zur Beförderung nur zugelassen, sofern diese der SV 230 entsprechen. Zellen bzw. Batterien, die der SV 230 entsprechen, sind als „Serienbatterien“ anzusehen.
- Zellen bzw. Batterien, die der SV 230 ADR/ IMDG-Code entsprechen, sind gegenwärtig nicht an einer speziellen Kennzeichnung identifizierbar. Grundlage der Beförderung als „Serienbatterie“ ist ausschließlich die Erklärung des Herstellers bzw. des Lieferanten, dass die Bedingungen der SV 230 erfüllt sind.
- Vorserien- und Prototypen-Zellen/ -Batterien sind unter den erhöhten Anforderungen der SV 310 zu befördern.
- Gebrauchte Lithium-Zellen/ -Batterien mit einer Masse von mehr als 500 g sind, sofern sie der SV 230 ADR entsprechen, im europäischen Straßentransport gem. Verpackungsvorschrift P903a zu verpacken und zur Beförderung zugelassen.
- Der IMDG-Code enthält keine spezifischen Regelungen zur Beförderung gebrauchter Zellen/ Batterien. Sofern diese der SV 230 IMDG-Code entsprechen, kann deren Beförderung unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P 903 erfolgen. Diese Batterien sind somit zu den gleichen Bedingungen zu befördern, wie sie für neue Zellen/ Batterien gelten.
- Die Beförderung physisch beschädigter bzw. als nicht transportsicher zu bewertender Serien-Zellen und –Batterien, ist im Straßen- und Seeverkehr verboten. Die Beförderung ist nur auf

- der Grundlage einer Ausnahmegenehmigung der zuständigen nationalen Behörde zulässig. Die Genehmigung gilt jeweils für einen Beförderungsvorgang.
- Die UN Empfehlungen, das ADR bzw. der IMDG-Code beschreiben keine Kriterien zur Feststellung der Transportsicherheit gebrauchter bzw. gebrauchter und beschädigter Lithium-Zellen bzw. -Batterien. Die Feststellung der Transportsicherheit hat somit in Verantwortung des Absenders und nach Maßgabe der allgemeinen Sicherheitsanforderungen sowie unter Berücksichtigung der im Straßen- bzw. im Seeverkehr üblichen Transportbedingungen zu erfolgen.
 - Beschädigte Vorserien- bzw. Prototypenbatterien können unter Anwendung der SV 310 ADR/IMDG-Code in Verbindung mit im Einzelfall vom Absender zu definierenden weitergehenden Sicherheitsmaßnahmen befördert werden.

7.4.2.6. Maßnahmen bzw. Empfehlungen

Im Interesse einer umweltgerechten und kostengünstigen Entsorgung bzw. Wiederaufbereitung von gebrauchten Lithium-Zellen/ -Batterien, ist deren sichere und rechtskonforme Beförderung eine zwingende Voraussetzung. Ausgehend von der aktuellen Rechtssituation für die Beförderung von Lithium-Batterien werden folgende Maßnahmen vorgeschlagen:

7.4.2.6.1 Änderungen der Gefahrgutvorschriften

- (1) Änderung der UN Empfehlungen mit folgenden Zielen:
 - a) Einführung von Vorschriften zur Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen und Batterien.
 - b) Einführung eines Kennzeichens für Zellen/ Batterien, die der SV 230 entsprechen.
 - c) Beschreibung bzw. Definition von Kriterien für beschädigte bzw. als nicht transportsicher zu bewertenden Zellen und Batterien.
- (2) Änderung des ADR mit folgenden Schwerpunkten
 - a) Änderung der Verpackungsvorschrift für gebrauchte, unbeschädigte Zellen und Batterien analog für neue, unbeschädigte Zellen und Batterien.
 - b) Einführung einer Verpackungsvorschrift für beschädigte sowie als nicht transportsicher einzustufende Zellen und Batterien.
 - c) Klarstellung der Anwendbarkeit der SV 310 für beschädigte sowie als nicht transportsicher zu bewertende Vorserien- und Prototypen-Zellen/ -Batterien.
- (3) Änderung des IMDG-Code mit folgenden Schwerpunkten
 - a) Einführung von Vorschriften zur Beförderung gebrauchter Zellen und Batterien.
 - b) Einführung einer Verpackungsvorschrift für beschädigte sowie als nicht transportsicher einzustufende Zellen und Batterien.

Da die Änderung der genannten Gefahrgutvorschriften in die alleinige Zuständigkeit der internationalen Gremien fällt, sind die erforderlichen Aktivitäten mit dem im BMVBS zuständigen Fachreferat UI 33 „Beförderung gefährlicher Güter“ sowie den zuständigen Fachabteilungen bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) vorzubereiten und abzustimmen. Bereits eingeleitete Aktivitäten, z.B. in Form eines zur 37. Sitzung des Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods vom Referat UI33 des BMVBS eingebrachten Working Paper sowie eines INF-Documents, sind konsequent fortzuführen. Ebenso ist ein koordiniertes Vorgehen der in den internationalen Gefahrgutgremien vertretenen Industrieverbände zu gewährleisten.

Ebenso sind im Zusammenhang mit der Entwicklung geeigneter Verfahren zur umweltgerechten Entsorgung und Verwertung von Lithium-Zellen und -Batterien sowie der Weiterentwicklung der umwelt- und abfallrechtlichen Vorschriften die gefahrgutrechtlichen Anforderungen zu berücksichtigen. Ein abgestimmtes Vorgehen zwischen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Umwelt-Bundesamt mit dem Referat UI33 des BMVBS sowie der BAM ist dazu dringend geboten.

7.4.2.7 Empfehlungen im Rahmen der technischen Entwicklung und Markteinführung von Lithium-Zellen/ -Batterien in der Automobilindustrie

- Anforderungen aus den Gefahrgutvorschriften, insbesondere aus dem UN Handbuch Prüfungen und Kriterien, sind bereits in der Phase der Entwicklung konsequent zu berücksichtigen.
- Zellen und Batterien sind über ihren gesamten Lebenszyklus, von der Produktentstehung bis zur umweltgerechten Beseitigung, zu betrachten.
- Entwicklung zuverlässiger und praxisgerechter Verfahren und Methoden zur Bewertung der Transportsicherheit gebrauchter Batterien.
- Entwicklung geeigneter und standardisierbarer Verpackungsmethoden für beschädigte Zellen und Batterien.
- Entwicklung praktikabler und zuverlässiger Verfahren zur Herstellung der Transportsicherheit bei Zellen und Batterien mit erheblichen physischen Beschädigungen.
- Entwicklung logistischer Konzepte zur rechtskonformen und effizienten Rückführung gebrauchter bzw. beschädigter Lithium-Zellen bzw. -Batterien.

7.4.2.8 Definitionen für Batterien

Als Grundlage für ein gemeinsames Verständnis wurden Definitionen für neue, gebrauchte, intakte sowie nicht-intakte (defekte) Batterien erstellt und diskutiert, welche mit den LithoRec Partnern Audi und VW abgesprochen und vereinheitlicht wurden.

Ziel: Neue und gebrauchte Batterien sollen transportrechtlich gleich behandelt werden, sofern sie die Bedingungen der SV 230 ADR/ IMDG-Code erfüllen, insbesondere sofern sie weiterhin dem gemäß Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria geprüften Typ entsprechen. Daraus können folgende Fallkonstellationen abgeleitet werden.

1. Neue Lithium-Ionen-Batterie
Batterie aus der Herstellung (abgesichert durch ein QM-System), die noch nicht genutzt wurde (im Fahrzeug, für Tests, etc.) und keinem Schadensereignis ausgesetzt war.
2. Gebrauchte Lithium-Ionen-Batterie
Eine gebrauchte Batterie kann sowohl eine intakte als auch eine defekte Batterie, z.B. mit Qualitätsmängeln, Funktionsstörungen oder nach einem Verkehrsunfall, sein.
Von gebrauchten Batterien geht keine Gefahr durch Kurzschluss, Hitze, Feuer oder Freisetzung gefährlicher Inhaltsstoffe aus. Eine gebrauchte Batterie gilt deshalb im sicherheitstechnischen Sinne nicht als beschädigt. Gleichwohl können gebrauchte Batterien Defekte im Sinne der Qualitätsanforderungen aufweisen, z. B. wegen eines ausgedrehten Gewindes.
3. Defekte Batterien
Dabei kann es sich um neue oder gebrauchte Batterien handeln. Von ihnen kann jedoch eine Gefahr durch Kurzschluss, Bildung einer gefährlichen Hitze, Feuer oder Freisetzung gefährlicher Inhaltsstoffe ausgehen. Physisch beschädigte/defekte Batterien, bzw. solche bei denen die Gefahr von Hitze, Feuer oder Kurzschluss besteht, sind im Grundsatz nicht zur Beförderung zugelassen.

7.4.2.9 Kriterien zur Bewertung der Transportsicherheit

Lithium-Ionen-Zellen, bzw. -Batterien gelten aus Gründen der Sicherheit als transportsicher, wenn u. a. folgende Risiken ausgeschlossen werden können:

- Keine Gefahr eines internen oder externen Kurzschlusses
- Keine Gefahr der Entstehung von Hitze oder eines Brandes
- Keine Beschädigung des Gehäuses
- Keine Freisetzung gefährlicher Flüssigkeiten, Stäube, Gase oder Dämpfe (z.B. Elektrolyt)

Zur Feststellung der Transportsicherheit wird der Vorschlag unterbreitet, die sogenannten EUCAR-Level, s. Abb. 45; und deren Beschreibung heranzuziehen.

2.2.5. EUCAR Hazard Levels and Description⁷

EUCAR assigns the hazard levels shown in Table 2 to an EESS technology based on that technology's response to abuse conditions. Manufacturers and integrators may find it useful to consider these levels when evaluating the abuse response a given EESS design.

Table 2. EUCAR Hazard Levels and Descriptions

Hazard Level	Description	Classification Criteria & Effect
0	No effect	No effect. No loss of functionality.
1	Passive protection activated	No defect; no leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell reversibly damaged. Repair of protection device needed.
2	Defect/Damage	No leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell irreversibly damaged. Repair needed.
3	Leakage $\Delta\text{mass} < 50\%$	No venting, fire, or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss $< 50\%$ of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
4	Venting $\Delta\text{mass} \geq 50\%$	No fire or flame*; no rupture; no explosion. Weight loss $\geq 50\%$ of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
5	Fire or Flame	No rupture; no explosion (i.e., no flying parts).
6	Rupture	No explosion, but flying parts of the active mass.
7	Explosion	Explosion (i.e., disintegration of the cell).

* The presence of flame requires the presence of an ignition source in combination with fuel and oxidizer in concentrations that will support combustion. A fire or flame will not be observed if any of these elements are absent. For this reason, we recommend that a spark source be used during tests that are likely to result in venting of cell(s). We believe that "credible abuse environments" would likely include a spark source. Thus, if a spark source were added to the test configuration and the gas or liquid expelled from the cell was flammable, the test article would quickly progress from level 3 or level 4 to level 5.

⁷ Safety Test Procedures for Modules of EV-Batteries, EUCAR, May 1999

Abbildung 45: EUCAR Hazard Levels

Ausgehend von den oben genannten EUCAR-Hazard-Leveln kann folgender Zusammenhang zwischen dem Grad der Schädigung und der Transportsicherheit einer Zelle bzw. Batterie abgeleitet werden, Abb. 46.

Beschreibung	Kein Effekt		Passive Sicherheitseinrichtung löst aus		Defekt/ Beschädigung		Abblasen, > 50%		Bersten	
	0	1	2	3	4	5	6	7		
Effekte, Funktionsverlust	Nein	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA
Beschädigungen	--	Nein	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA
Leakage	--	Nein	Nein	<50%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Venting	--	Nein	Nein	Nein	$\geq 50\%$	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Fire or Flame	--	Nein	Nein	Nein*	Nein*	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rupture	--	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	JA	n.a.	n.a.
Explosion	--	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	JA	n.a.
Exothermic Reaction	--	Nein	Nein	Nein	Nein	JA ???	n.a.	n.a.	JA	n.a.
Thermal Runaway	--	Nein	Nein	Nein*	Nein*	JA ???	n.a.	n.a.	JA	n.a.
Cell Reparable	--	Ja	Nein	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cell Irreparable	--	Nein	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Ja	n.a.
Schutzeinrichtung Reparable	--	Ja	JA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Können als transportsicher behandelt werden!

Batterie gilt als NICHT TRANSPORTSICHER!

*) Erklärung zur Anwendung der Beschreibung Feuer oder Flamme bzw. „Thermal Runaway“

Abbildung 46: Zusammenhang zwischen Grad der Schädigung und Transportsicherheit

Werden in einem weiteren Schritt die Ergebnisse der an den Schutzziele der Gefahrgutbeförderung orientierten sicherheitstechnischen Bewertung einer Batterie im Zusammenhang mit den Anforderungen der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code gebracht, ergibt sich folgende Prozessdarstellung, Abb. 47:

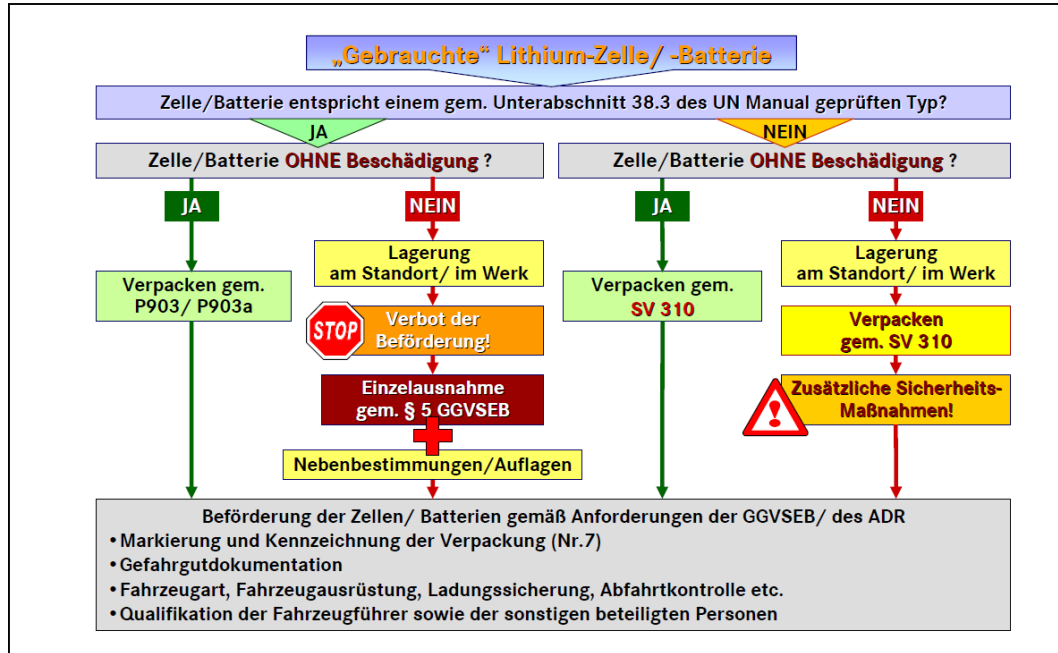


Abbildung 47: Prozessdarstellung für EOL Lithium-Zellen / Batterien in Abhängigkeit zur 38.3 des UN Manuals

Festzustellen ist jedoch, dass der skizzierte Prozeß keinerlei Auswirkungen auf die gefahrgutrechtliche Klassifizierung der Lithium-Batterien gemäß ADR bzw. IMDG-Code hat. Die in beiden Vorschriften enthaltenen Möglichkeiten zur Beschreibung von Lithium-Batterien, an deren Beförderung aus sicherheitstechnischen Erwägungen erhöhte Anforderungen zu stellen sind, sind als ausreichend anzusehen. Spezifische Anforderungen sollten deshalb über eine Änderung der Verpackungsvorschriften, sowie durch eine neue Sondervorschrift für „sicherheitstechnisch problematische“ Batterien beschrieben werden.

7.4.2.10 Entwicklung von Standard- und Sonderverpackungen für neue und gebrauchte sowie defekte (nicht transportsichere) Zellen und Batterien

7.4.2.10.1 Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 0-2

Für die Serien-, Ersatzteil- und CKD-Versorgung werden für den jeweiligen Batterietyp spezifische Verpackungen entwickelt, die im Grundsatz auch für die Beförderung gebrauchter und als transportsicher zu bewertende Batterien anwendbar sind. Diese Verpackungen sind somit auch für Entsorgungstransporte geeignet. Da die Verpackungen jedoch nicht auf die spezifischen Anforderungen im Zusammenhang mit Entsorgungstransporten abgestimmt sind, verursachen sie einen hohen Handling- und Logistikaufwand.

Ein Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von Lithium-Batterien im Rahmen der Ersatzteilversorgung wird in folgendem Auszug aus einer Arbeitsanweisung für den Versand einer Lithium-Ionen-Batterie für Hybrid-Fahrzeuge dargestellt, Abb. 48.

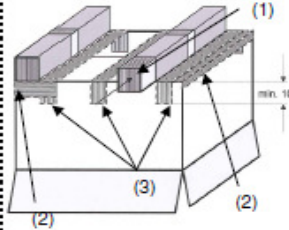
1. Batterie vorbereiten

- Überprüfung des einwandfreien äußeren Zustandes
 - keine äußeren Beschädigungen
 - keine gefährlichen Verunreinigungen
 - Batterie ist nicht erwärmt
- Abdeckung aller elektrischen Pole



2. Verpackung vorbereiten I

- Bodenschluss: Wellpappenriegel einschieben (bei back in box schon vorhanden) (1)
- Äußere Bodenkanten gemäß Skizze verkleben (2)
- Drei Streifen parallel zu den Breitseitenkanten bis in die Längsseiten übergreifend (3)
- Klebebänder (75mm breites, faserverstärktes Klebeband) aufbringen und fest andrücken



3. Verpackung vorbereiten II

- Kunststoffsack in die Verpackung einlegen
- Unteren Teil der Batteriepositionierung einsetzen



4. Batterie einsetzen

- Korrekte Positionierung beachten



5. Batterie sichern

- Obere Batteriesicherung einsetzen
- Korrekte Positionierung beachten



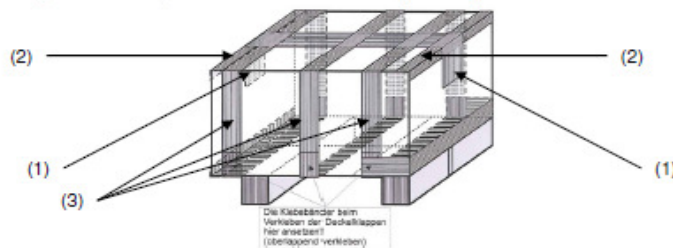
6. Innenverpackung schließen

- Mittels Klebeband oder Kabelbinder, etc.



7. Verpackung schließen

- Doppel-L-Verschluss anbringen (1)
- Äußere Deckelkanten gemäß Skizze verkleben (2)
- Zusätzliche Umreifung mit drei Streifen, parallel zu den Breitseitenkanten, überlappend bis in die bodenseitig angebrachten Klebestreifen (3)
- Klebebänder (75mm breites, faserverstärktes Klebeband) aufbringen und fest andrücken



4. Kennzeichnung



UN 3480 Ist auf der Verpackung anzubringen und darf nicht überklebt sein.

5. Zusätzliche Aufkleber



anzubringen an jeweils zwei gegenüberliegenden Seiten

6. Maximalgewicht des Versandstücks

- ▶ Max. 50 kg Bruttomasse je Verpackung, (siehe Zulassungskennzeichen)

Abbildung 48: Beispiel einer Verpackung für die Beförderung von EOL / gebrauchten Li-Ionen Batterien

Die Verwendung der oben abgebildeten Verpackung für die Beförderung gebrauchter Batterien mit einer Bruttomasse des Versandstücks von mehr als 30 kg ist gemäß Verpackungsvorschrift P903a ADR jedoch nur zulässig, sofern die Serien-, Ersatzteil- bzw. CKD-Verpackungen einem Typ mit UN-Spezifikation für die Verpackungsgruppe II entsprechen. Die Problemlösung setzt die Änderung der Gefahrgutvorschriften voraus.

Die folgende Übersicht, Abb. 49 zeigt in der Gegenüberstellung die Unterschiede zwischen den Anforderungen der Verpackungsvorschriften P903 und P903a ADR und jeweils zwei mögliche Varianten der praktischen Umsetzung.

Grundsatz:

- ➔ Beförderung erfolgt unter Anwendung der Verpackungsvorschrift P903 bzw. P903a (für gebrauchte Batterien) des ADR
- ➔ Die sonstigen Vorschriften des ADR sind in vollem Umfang zu beachten

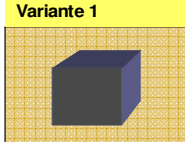


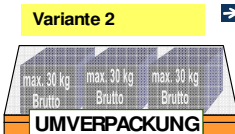
Beispiele P 903		Beispiele P903a	
Variante 1 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Keine Innenverpackung gefordert ➔ Außenverpackung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Pappkiste (4G/ Y) ohne Auskleidung + Alu-Kiste (4B/ Y) ohne Auskleidung 	Variante 1 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Keine Innenverpackung gefordert ➔ Außenverpackung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Pappkiste (4G/ Y) ohne Auskleidung + Alu-Kiste (4B/ Y) ohne Auskleidung
Variante 2 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Schutzumschließung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Schutzfolie + Lattenverschluss WENN: <ul style="list-style-type: none"> + stoßfestes, widerstandsfähiges Gehäuse + Masse > 12 kg 	Variante 2 	<ul style="list-style-type: none"> ➔ Schutzumschließung, z.B. <ul style="list-style-type: none"> + Schutzfolie + Lattenverschluss WENN: <ul style="list-style-type: none"> + stoßfestes, widerstandsfähiges Gehäuse + Masse je Packstück max. 30 kg + Kennzeichnung!

Abbildung 49: Unterschied bei der Anwendung von Verpackungsvorschrift P903 und P903a

Die Beförderung gebrauchter und als transportsicher bewerteter Lithium-Batterien im internationalen Seeverkehr ist dagegen ausschließlich unter den Bedingungen der Verpackungsvorschrift P 903 IMDG-Code möglich. Da diese inhaltlich mit der P 903 ADR identisch ist, gleichzeitig jedoch eine spezielle Verpackungsvorschrift für gebrauchte Lithium-Batterien im IMDG-Code gegenwärtig nicht existiert, resultiert daraus die Möglichkeit der Beförderung von gebrauchten Lithium-Batterien in Verpackungen ohne UN-Spezifikation. Die Feststellung steht jedoch unter dem Vorbehalt der Zustimmung der befördernden Reederei bzw. des Verantwortlichen Schiffsführers. Im Rahmen von Gesprächen mit Reedereien und Seefrachtagenten war festzustellen, dass erste Reedereien die Beförderung gebrauchter Lithium-Batterien zum Zwecke der Entsorgung bzw. Verwertung aus Sicherheitsgründen ablehnen.

7.4.2.10.2 Beförderung von Lithium-Batterien mit EUCAR-Level 3-7

Die Beförderung gebrauchter und als nicht transportsicher zu bewertende Lithium-Batterien ist gegenwärtig sehr differenziert zu betrachten. Grund der Differenzierung sind die unterschiedlichen Anforderungen für die Beförderung von Lithium-Zellen bzw. –batterien in Abhängigkeit von der Frage, ob die jeweilige Zelle bzw. Batterie einem Typ entspricht, der die in Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria geforderten Prüfungen vollständig und erfolgreich durchlaufen hat. Durch den Hersteller sollte dazu in geeigneter Weise der Nachweis geführt werden.

Im Ergebnis ist festzustellen:

- a) Lithium-Zellen bzw. –batterien ohne Nachweis der erfolgreichen Durchführung der genannten Testreihe sind als „Vorserien- bzw. Prototypenbatterien“ anzusehen. Die Beförderung dieser Zellen und Batterien hat sowohl im Straßen- als auch im Seeverkehr unter Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code zu erfolgen.
- b) Lithium-Zellen bzw. –batterien mit Nachweis der erfolgreichen Durchführung der genannten Testreihe gelten als „Serienbatterien“. Voraussetzung der Beförderung von Serienbatterien ist, dass diese zu jedem Zeitpunkt der Beförderung der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code zu entsprechen haben.

Gemäß der in Nr. 6.4 abgebildeten Prozessdarstellung resultieren für die Beförderung gebrauchter und als nicht transportsicher zu bewertende Batterien folgende grundsätzlichen Möglichkeiten der Beförderung

1. Gebrauchte „Prototypen-Batterien“ sind gemäß den Bedingungen der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code zu befördern. Sofern die Batterien sicherheitsrelevante Beschädigungen aufweisen, sind ggf. durch den Absender in eigener Verantwortung zusätzliche, über die Sondervorschrift 310 hinausgehende Sicherheitsmaßnahmen zu definieren und umzusetzen. Die Maßnahmen müssen geeignet sein, eine jederzeit sichere Beförderung unter Berücksichtigung der „normalen“ Beförderungsbedingungen zu garantieren. Eine Genehmigung durch eine Behörde ist dabei weder im Straßen- noch im internationalen Seeverkehr gefordert.

Abbildung 50 zeigt die grundlegenden Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code dar. Diese wären in Abhängigkeit von der Art der Schädigung der Batterie ggf. durch weitergehende Sicherheitsmaßnahmen zu ergänzen.

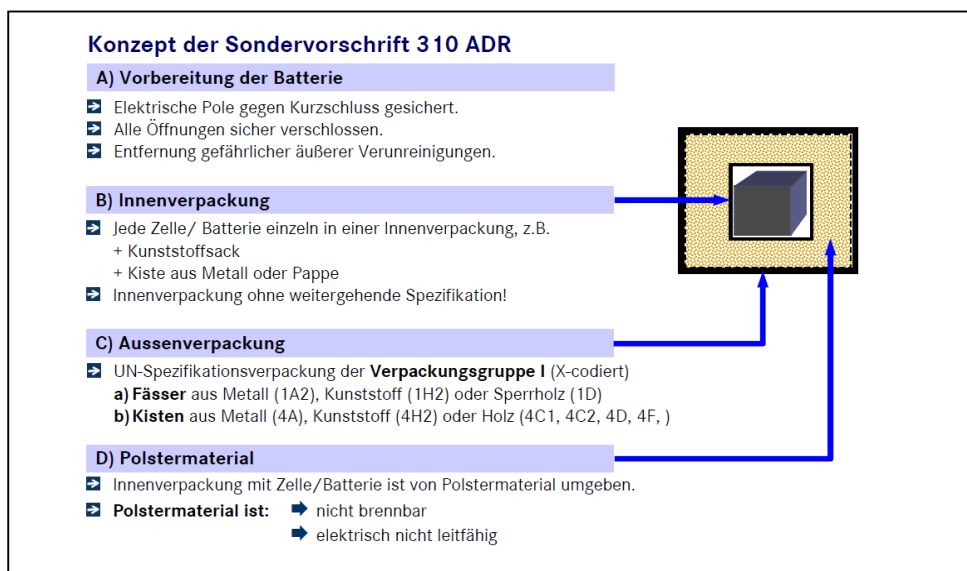


Abbildung 50: Grundlegende Anforderungen der Sondervorschrift 310 ADR / IMDG

Auf Grundlage der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code sind u.a. folgende grundsätzliche Lösungen möglich, die sowohl die Beförderung einzelner Zellen bzw. Batterien in jeweils einer Außenverpackung als auch die gleichzeitige Beförderung mehrerer Zellen und Batterien unterschiedlichen Typs in einer ausreichend großen Verpackung gestatten, Abb. 51. Dabei ist zu beachten, dass die allgemeinen Verpackungsvorschriften in vollem Umfang anzuwenden sind, der jeweilige Verpackungstyp für die spezifische Art der Verwendung zugelassen sein muss und die Außenverpackung die Prüfanforderungen für Verpackungen der Verpackungsgruppe I erfüllen muss.

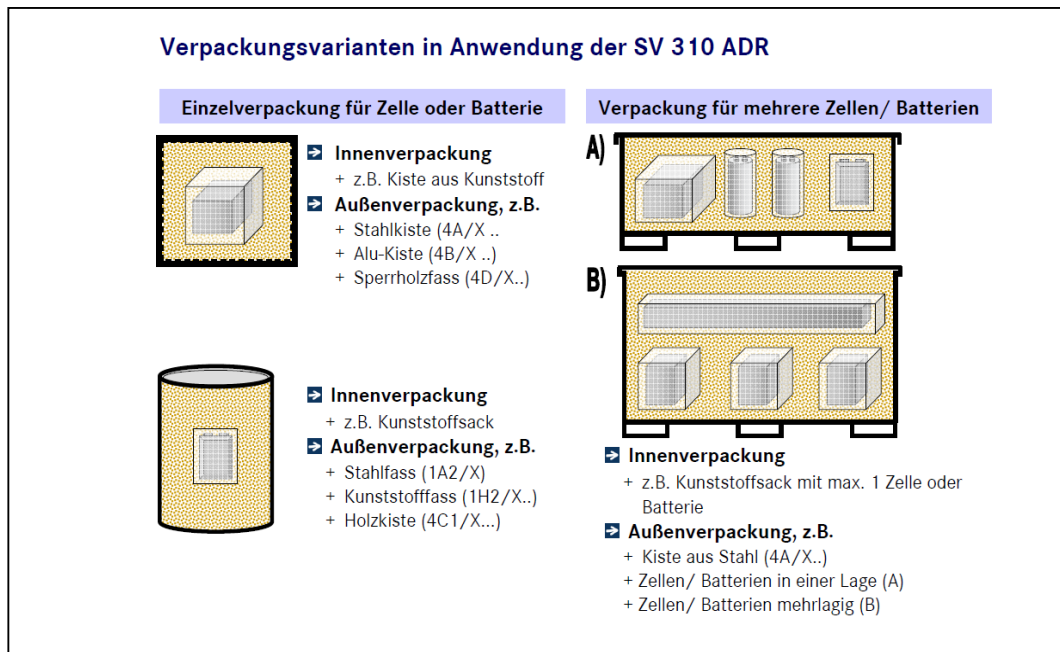


Abbildung 51: Verpackungsvarianten bei der Anwendung der Sondervorschrift 310 ADR

2. Gebrauchte „Serien-Batterien“, die im Sinne der Gefahrgutvorschriften als nicht transportsicher anzusehen sind, sind gemäß den aktuell anwendbaren Vorschriften für eine Beförderung im Straßen- als auch im Seeverkehr nicht zugelassen. In Folge erheblicher Beschädigungen erfüllen diese nicht mehr die Bedingungen der Sondervorschrift 230 ADR/ IMDG-Code, insbesondere entsprechen sie nicht mehr dem gemäß UN Manual and Tests and Criteria geprüften Typ.

Gemäß den Grundsätzen der internationalen Gefahrgutvorschriften ist die Beförderung derartiger Lithium- Zellen bzw. -batterien nur auf Grundlage einer Einzelgenehmigung der zuständigen Behörde des jeweiligen Staates zulässig. Aus dieser Feststellung resultieren insbesondere folgende Konsequenzen:

- Voraussetzung für die Erteilung einer Einzelfallgenehmigung ist ein qualifizierter Antrag, der insb. die Notwendigkeit der Beförderung unter Anwendung einer Genehmigung begründet, beschreibt von welchen Vorschriften des ADR/ IMDG-Code der Antragsteller befreit werden soll und welche alternativen Sicherheitsmaßnahmen vorschlägt, um einen sicheren Transport zu gewährleisten.
- Durch den Antragsteller ist ein Sachverständigengutachten beizubringen, welches die Eignung des im Antrag formulierten Vorschlages für eine sichere Beförderung bestätigt bzw. weitergehende Anforderungen formuliert.
- Die Genehmigung erfolgt insbesondere auf Grundlage von § 5 GGVSEB, woraus resultiert, dass die Genehmigung in der Regel nur für einen einmaligen Transport, innerhalb eines definierten Zeitraumes, auf einer definierten Fahrstrecke und unter Berücksichtigung restriktiver Rahmenbedingungen erfolgen darf.

- Eine grenzüberschreitende Beförderung ist auf Basis einer Genehmigung gem. § 5 GGVSEB grundsätzlich nicht zulässig bzw. bedarf der gleichzeitigen Zulassung durch die zuständigen Behörden der betroffenen Länder.
- Die Entwicklung und Verwendung standardisierter Verpackungen erscheint unter den Bedingungen einer Einzelgenehmigung als sehr problematisch.

Abbildung 52 zeigt wesentliche Anforderungen an eine Verpackung für Lithium-Zellen bzw.-batterien, die entsprechen ihrer Schädigung den EUCAR-Level 2 – 7 zugeordnet werden müssen. Im Grundsatz basiert die Darstellung auf der Sondervorschrift 310 ADR/ IMDG-Code, ergänzt mit weitergehenden und zum Teil bereits in der Praxis erprobten Sicherheitsstandards.

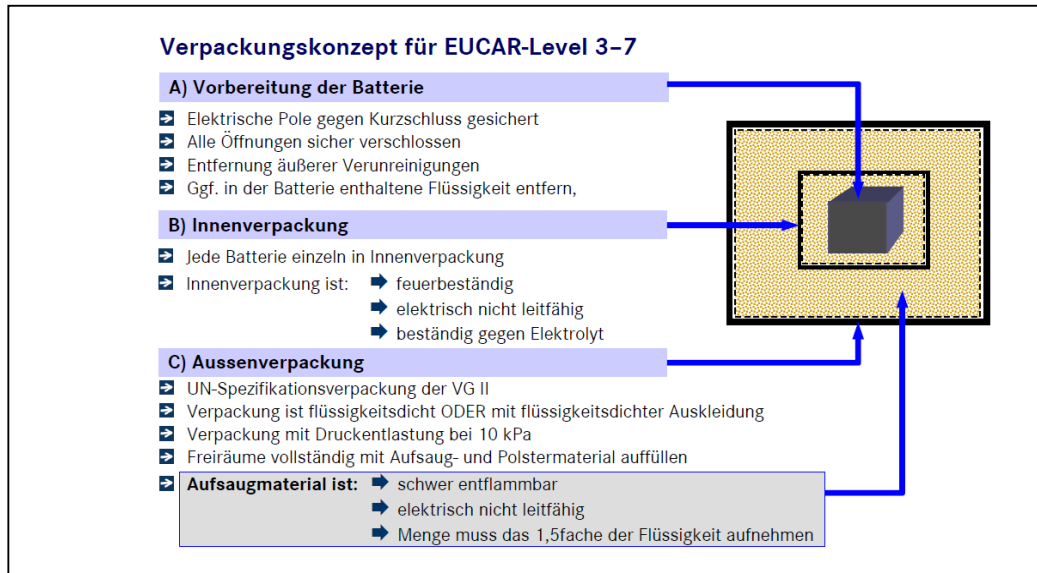


Abbildung 52: Verpackungskonzept für EUCAR-Level 3-7

Ausgehend vom abgebildeten Konzept sind folgende Verpackungsvarianten vorstellbar, Abb. 53. Dabei ist in jedem Fall zu beachten, dass die im Einzelfall anwendbare Variante maßgeblich vom Zustand der zu befördernden Zellen und Batterien determiniert wird.

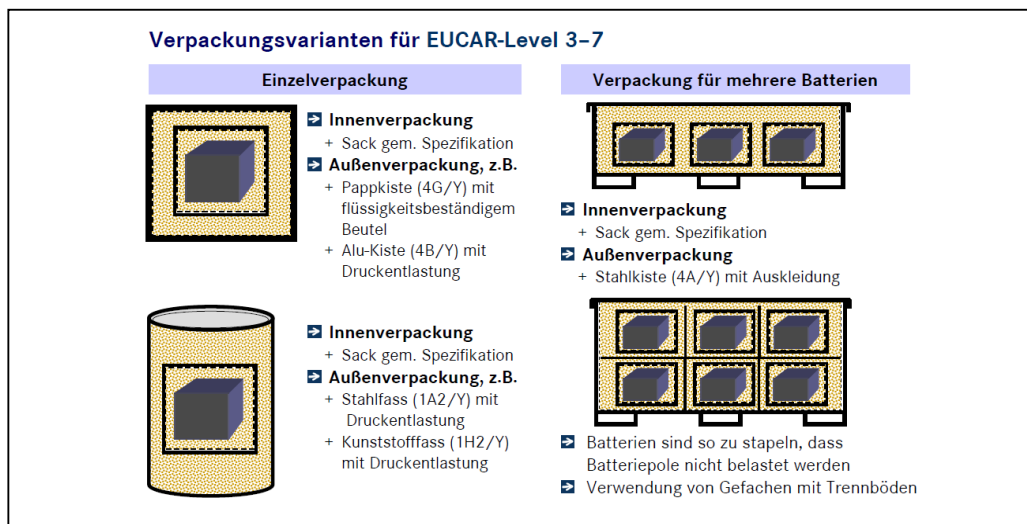


Abbildung 53: Verpackungsvarianten für EUCAR-Level 3-7

7.4.2.11. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die Beförderung gebrauchter Lithium-Zellen und –batterien ist unabhängig vom Zweck des jeweiligen Beförderungsvorganges an die konsequente Einhaltung der jeweiligen Gefahrgutvorschriften gebunden. Während die Beförderung unbeschädigter Lithium-Batterien im Grundsatz auch für große Batterien, wie sie insbesondere in der Automobilindustrie zur Anwendung kommen, noch ohne wesentliche Beeinträchtigungen möglich ist, ist die Beförderung beschädigter Zellen und Batterie mit erheblichen Problemen behaftet. Daraus sind insbesondere folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

- Schaffung einer spezifischen Verpackungsvorschrift für die Beförderung von beschädigten Lithium-Batterien im Straßenverkehr.
- Die aktuelle Verpackungsvorschrift P903a ADR für Batterien > 500 g sollte hinsichtlich der Verwendung von Verpackungen ohne UN-Spezifikation der Verpackungsvorschrift P903 ADR angeglichen werden.
- Im IMDG-Code sind spezifische Regelungen für die Beförderung gebrauchter Lithium-Batterien einzufügen. Diese sollten dabei generell den vergleichbaren Regelungen analog zum Straßenverkehr entsprechen.
- Es ist zu prüfen, ob für die Beförderung großer Lithium-Batterien ggf. auch die Verwendung sogenannter Großverpackungen (Large Packages) bzw. von Intermediate Bulk Container (IBC) zugelassen werden kann.
- Es sind weitere Untersuchungen zu führen, um für beschädigte Batterien einheitliche „Schadensklassen“ zu definieren, auf deren Basis standardisierbare Verpackungskonzepte bis hin zu speziellen Entsorgungsverpackungen zu entwickeln sind.
- Beschreibung standardisierter Informationen des Batterieherstellers bzw. –inverkehrbringers gegenüber den Entsorgungs- und Verwertungsunternehmen, u.a. zur Dokumentation des Nachweises über die Durchführung der in Unterabschnitt 38.3 des UN Manual of Tests and Criteria beschriebenen Prüfungen.
- Entwicklung einheitlicher Kriterien sowie standardisierbarer Prüfmethode für die Bewertung defekter Lithium-Zellen bzw. –Batterien hinsichtlich ihrer Sicherheit im Zusammenhang mit der Vorbereitung und Durchführung der Beförderung.

7.4.3 Einsammlung, Transport und Lagerung der Batterien (AP 4.3)

Als Basis wurde von Daimler der Lebensweg einer HV Batterie analysiert, um daraus die möglichen Anfallorte, Transporte und Lagerorte abzuleiten und sinnvolle Konzepte zu erarbeiten, Abb. 54.

Life Cycle einer HV-Batterie

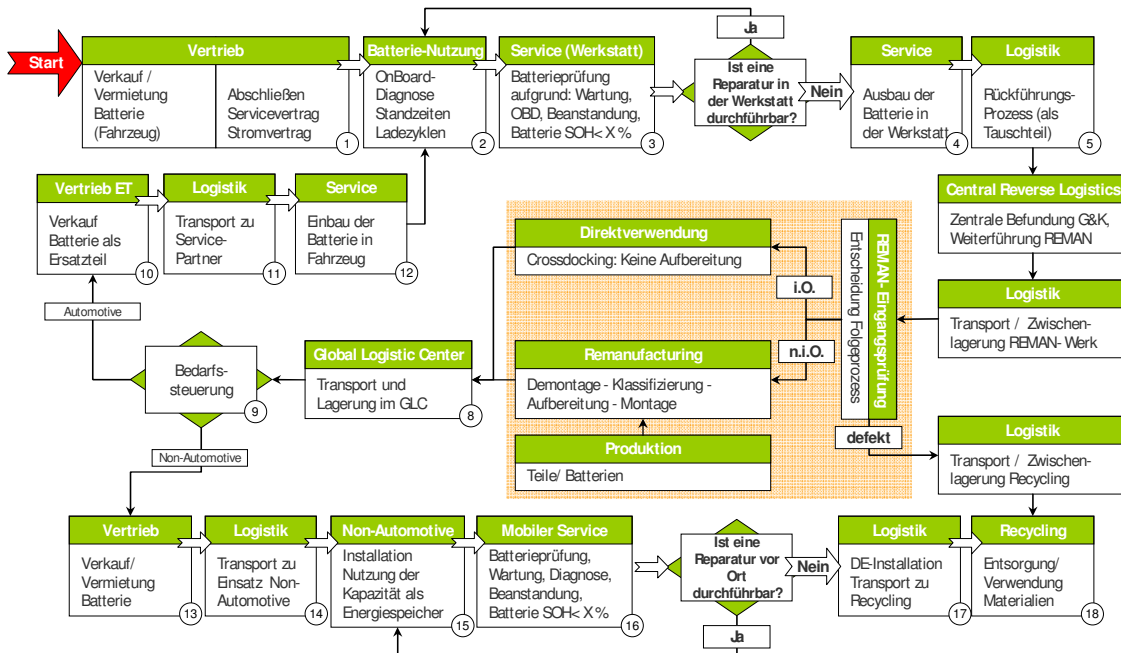


Abbildung 54: Life Cycle einer HV-Batterie

Wichtig war hierbei auch die Analyse der durch die neue Technologie hervorgerufenen Auswirkungen auf

- Organisationsform – z.B. Neuorganisation und klare Zuweisung von Aufgaben, Kompetenzen und Verantwortlichkeiten in der Werkstatt und der Logistikorganisation
- benötigte zusätzliche Schulungen bzw. Ausbildungsstände von Mitarbeitern an den verschiedenen Orten im Prozess
- ggf. nötige Ausrüstungen und
- Dokumente

zu ermitteln.

Folgende Dokumente müssen für den Umgang mit HV Batterien erstellt werden:

- Dokumente und Arbeitsbeschreibungen für den Monteur in der Werkstatt
 - Altteil verpacken, Deklarieren nach Vorgaben gemäß den Anforderungen aus der Gefahrgutvorschrift
 - Altteil zwischenlagern unter Beachtung des Arbeits- und Brandschutzes
 - Übergabe an Transporteur unter Beachtung der Anforderungen aus dem Gefahrguttransport
 - Feststellen der Transportsicherheit
- Dokumentation und Beschreibung der Verpackungsvorschrift

Untersuchungen zur Lagerung (Modullagerung) von gebrauchten Batterien in allen möglichen Zuständen wurden durchgeführt und allgemeine Anforderungen an die Lagerung von HV Batterien entwickelt.

Gebrauchte HV Batterien mit Lithium Ionen Technologie beinhalten immer noch eine hohe elektrische und chemische Energie in Form von Elektrolyten. Da während der Lagerung der Batteriezustand durch das interne Batteriemanagement nicht mehr überwacht wird, müssen entsprechende vorbeugende Maßnahmen ergriffen werden.

So müssen z.B. sämtliche Mitarbeiter, die mit HV Batterien umgehen, sind über die möglichen Gefahren und die festgeschriebene Vorgehensweise zu unterweisen.

Dies betrifft alle Mitarbeiter im Tätigkeitsumfeld von:

- Innerbetrieblichen Transporten (Be- und Entladen oder Transport zum Fahrzeug)
- Öffnen und Entnahme aus der Transportverpackung,
- Ein- bzw. Ausbau der HV Batterie in Fahrzeugen,
- Verpacken und Lagern von HV Batterien

Bei der Lagerung von HV Batterien werden grundsätzlich zwei Szenarien unterschieden:

- Lagerung von transportsicheren HV Batterien
- Lagerung von nicht transportfähigen HV Batterien

Dazu kommt bei transportfähigen HV Batterien die Unterscheidung nach dem Lagerort:

- Lagerung mit Sprinklerschutz und
- Lagerung ohne Sprinklerschutz

Allgemeine Anforderung an die Lagerung von HV Batterien

(s. auch Anforderungen an die Pilotanlage Seite 42 und Tabelle 7)

- Hochvoltbatterien müssen grundsätzlich immer analog der bauartbedingten Einbaulage im Fahrzeug gelagert werden.
- Zusätzlich müssen alle elektrischen Anschlüsse immer mit geeigneten Schutzkappen abgedeckt sein.
- Hochvoltbatterien dürfen keinen mechanischen Druck ausgesetzt werden, es besteht die Gefahr von Kurzschlüssen, Undichtigkeiten, Überhitzung, Explosionen oder Selbstentzündung.
- Die Lagerung der HV Batterie muss trocken und verschlossen in der Originalverpackung oder in den dafür vorgesehenen Ladungsträgern erfolgen.
- Die Lagerflächen und Lagerräume müssen mit den entsprechenden Gefahren- und Warnhinweisen gekennzeichnet sein.
- Es sind Landesspezifische Gesetze und Richtlinien zu beachten.
- Die Lagertemperatur darf einen Temperaturbereich von – 30 Grad Celsius und + 40 Grad Celsius nicht dauerhaft überschreiten.
- Es ist für einen ausreichenden Luftaustausch und/oder Absaugung in den Lagerräumen sorgen.
- HV Batterien sollten nach Möglichkeit ebenerdig auf entsprechenden Paletten gelagert werden.

Lagerung von transportsicheren HV Batterien mit Sprinklerschutz

Wenn HV Batterien in Lagerbereichen mit Sprinklerschutz gelagert werden, ist folgendes zu gewährleisten:

- Abstand von 2,50 m zu brennbaren Materialien oder
- Einbau einer nichtbrennbaren Trennwand (mind. 1m höher als umliegende Lagerhöhen)
 - Teillagerflächen max. 75 m²
 - Lagerhöhe max. 1,60 m
 - Lagerung in geschützten Regalen (z.B. HHS 4 gem. VdS CEA 4001)

Lagerung von transportsicheren HV Batterien ohne Sprinklerschutz

Wenn kein Sprinklerschutz vorhanden ist, sollte aus Sicht des Brandschutzes die Lagerung von HV Batterien nach Möglichkeit immer in speziell abgetrennten Bereichen mit feuerbeständigen

Räumen der Kategorie F90 stattfinden. Alternativ dazu können vorhandene Gefahrgutsschränke der Kategorie F90 verwendet werden, sofern sichergestellt ist, dass keine weiteren Materialien darin gelagert werden. Stehen die oben genannten Möglichkeiten nicht zur Verfügung, ist eine Lagerung im Freien mit einem Abstand von mindestens 5m zu anderen Gebäuden oder brennbaren Materialien vorzunehmen.

Bei einer Lagerung im Freien ist zusätzlich folgendes zu gewährleisten:

- Vorhandensein eines Witterungsschutzes
- Flüssigkeitsbeständiger Untergrund oder Auffangwanne
- Eigentum bzw. Diebstahlschutz

Lagerung von nicht transportfähigen HV Batterien

Eine im Fahrzeug als nicht transportfähig diagnostizierte HV Batterie ist erst nach Rücksprache mit dem Gefahrgutbeauftragten und der Bereitstellung des Sonderbehälters auszubauen. Das Fahrzeug ist bis zum Ausbau der HV nach Möglichkeit im Freien abzustellen. Es ist zu beachten, dass ein flüssigkeitsundurchlässiger Boden bzw. Untergrund oder eine Auffangwanne sicherstellt das ggf. auslaufender Elektrolyt nicht in den Boden gelangt.

Landesspezifische Gesetze und Richtlinien bzgl. der Dichtheit von Dichtflächen und Löschwasserrückhaltung sind zu beachten. Für den Fall das eine akute Brandgefahr Gefahr oder ungewöhnliche Wärmeentwicklung festgestellt wird, ist umgehend die Feuerwehr zu verständigen. Bis zum Eintreffen sind sämtliche ortsüblichen Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Die Lagerung einer nicht transportfähigen HV Batterie erfolgt in einem auslaufsicheren Metallbehälter der zur Hälfte mit Vermiculit (nicht brennbar, saugt auslaufenden Elektrolyt auf) gefüllt wird. Ein Standardbehälter konnte aufgrund der bauartbedingten Vielfalt der HV Batterien nicht entwickelt werden. Daher müssen verschiedene Behälter für die unterschiedlichen Bauarten vorgehalten werden.

Für die Lagerung ist ein gekennzeichnete Platz im Freien mit einem Abstand von > 5m zu anderen Gebäuden oder brennbaren Materialien zu schaffen.

Zusätzlich ist folgendes zu gewährleisten:

- Vorhandensein eines Witterungsschutzes
- Flüssigkeitsbeständiger Untergrund oder Auffangwanne
- Eigentum bzw. Diebstahlschutz

Aufbau einer geeigneten Logistikkette für das Batterierecycling

Wie bereits erwähnt zeigte sich im Laufe des Projekts, dass das Thema Remanufacturing bei DAI eine größere Bedeutung hat, als zunächst vermutet. Im Rahmen der Remanufacturing-Aktivitäten wurde eine Werkstatt eingerichtet, in der Batterien zerlegt und wiederaufbereitet werden sollten.

Das ursprünglich angedachte Konzept zur Integration der HV Batterie in die bestehende Werkstattentsorgung der Außenorganisation wurde aufgrund der komplexen Anforderungen, eine Batterie als "reparaturfähig" bzw. "remanufacturingfähig" durch den Monteur in der Werkstatt befunden zu lassen, aufgegeben. Da defekte aber unbeschädigte Batterien mit dem "back-in-box" System als Gefahrguttransport über die reverse Teilelogistik befördert werden können, ist es auf dem heutigen Stand der Forschung sinnvoller, die Batterien zentral zu sammeln.

Auch sind die Anforderungen an Transport und Logistik für zu entsorgenden Batterien mit einem höheren Aufwand verbunden, so dass teilweise spezielle Entsorgungspartner zusätzlich hätten eingerichtet werden müssen.

Für die Mitarbeiter in der Außenorganisation wurde ein dreistufiges Schulungskonzept erarbeitet, Abb.55:

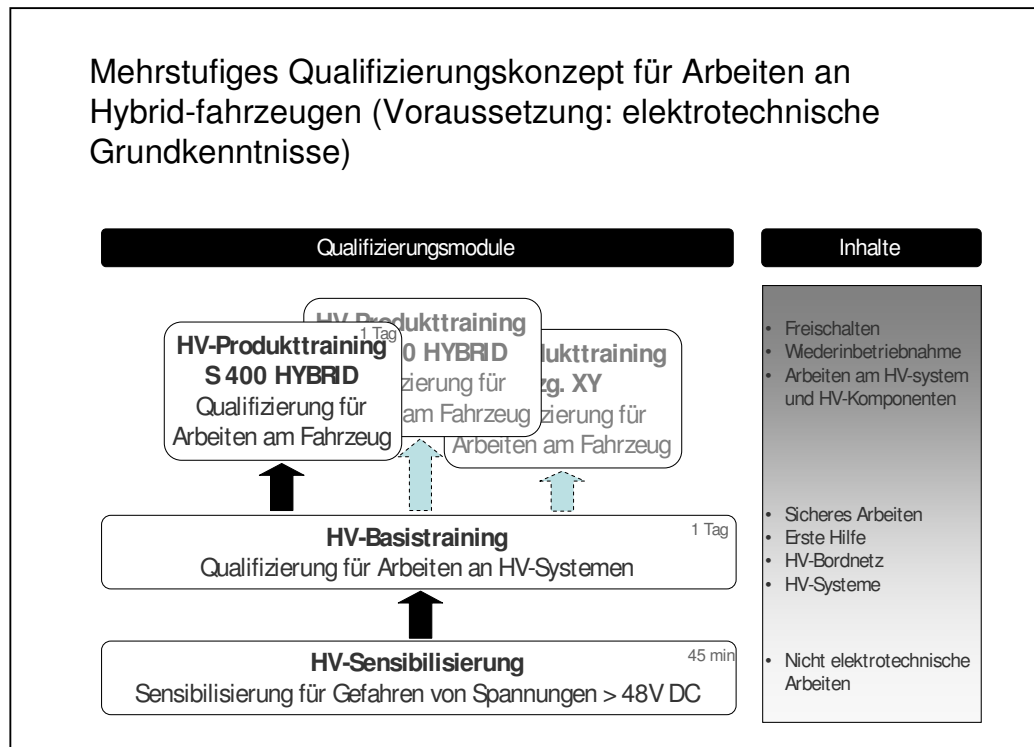


Abbildung 55: Mehrstufiges Qualifizierungskonzept für Arbeiten an Hybridfahrzeugen

Die zentrale Sammlung der HV Batterien zur Befundung und die in der neu eingerichteten Werkstatt vorhandenen Möglichkeiten der technischen Beurteilung erlauben damit eine höhere Ausbeute an Batterien, die ggf. noch repariert oder wieder aufbereitet werden können. Der Anteil der zur Entsorgung zu gebenden Batterien sinkt, der Aufwand für Schulungen und zusätzliche Ausbildung zum Umgang mit HV Batterien kann auf wenige Spezialisten konzentriert werden.

Auf Basis der im AP 4.1 erarbeiteten Gefährdungsbeurteilung wurden für diese Werkstatt Konzepte zur Lagerung von Batterien bzw. Zellen sowie zum innerbetrieblichen Transport erarbeitet. Die Infrastruktur der Werkstatt mit Brandmeldetechnik und einem F90 Lagercontainer wurde spezifiziert und umgesetzt.

Der innerbetriebliche Transport wurde beschrieben und in Form einer Verfahrensanweisung dokumentiert, so dass eine erste „Modellwerkstatt“ nun Bestand hat.

Deutlicher Entwicklungsbedarf besteht in der Übertragung dieser Erkenntnisse auf außerbetriebliche Anforderungen, d.h. auf die der Werkstatt vor und nach gelagerten Prozesse. Grundsätzliche Überlegungen zu diesen Prozessen wurden bereits angestellt. Jedoch auch nach Abschluss des Projekts LIBRI wird sich DAI und auch Umicore weiter intensiv mit dieser Thematik auseinandersetzen.

Dabei werden insbesondere die folgenden Themen im Fokus stehen:

- Entwicklung von Behältern zur Zwischenlagerung bzw. Sammlung
- Analyse der möglichen Logistikketten und Geschäftsmodelle.

- Einsammeltransporte von den Werkstätten – Sammellagern - Recyclern
 - Umschlag und Handling in Sammellagern (Transportoptimierung)
 - Rückführung Leergut (Transportbehälter)
- Entwicklung von Anforderungsprofilen für Transporte
 - Anforderungen an Transportfahrzeuge (Auswahl, Genehmigungen, Kennzeichnung, usw.)
 - Transportsicherung
 - Ladehilfs- und Hebewerkzeuge
 - Untersuchungen zur Einbindung in die bestehenden Entsorgungssysteme der Händlernetze
 - Schulungsbedarfe der Mitarbeiter
 - Lageranforderungen und –möglichkeiten am Anfallort (Werkstatt / Niederlassung / Recycling)

Aus der Sicht des Recyclers ist zusammenfassend zu ergänzen, dass eine enge Abstimmung und ein Datenaustausch zwischen Industrie (z. B. Batteriehersteller, Automobilindustrie) im Vorfeld von Transport und Übernahme von Li-Ionen EOL-Batterien für das Recycling zwingend erforderlich sind. Zumal der Recycler die Historie der zum Recycling anstehenden Li-Ionen Batteriesysteme nicht kennt. Die Verantwortung für die Feststellung der Transportsicherheit liegt allein bei dem Auftraggeber. Gemäß Batteriegesetz ist der „Inverkehrbringer“ eines Batteriesystems auch für den Nachweis eines Recyclingkonzeptes verantwortlich.

Erschwerend ist die Vielzahl von Batteriesystemen (Abmessung, Konstruktion, etc...), die die Komplexität bei der Entwicklung von verpackungstechnischen - und logistischen Lösungen zusätzlich erhöht. Daher ist grundsätzlich eine Standardisierung von Batteriesystemen zu empfehlen - aber in der Praxis derzeit noch kaum umsetzbar.

Umicore hat hierzu eine Reihe von Hilfestellungen für seine Kunden / Auftraggeber entwickelt, über Checklisten zur Bewertung der Transportsicherheit bis Ratgeber / Anweisungen hinsichtlich der geltenden Transportrichtlinien, s. Anhang (Kapitel 12.1) und soll in Ergänzung der zuvor dargestellten Erläuterungen zu den geltenden Richtlinien verstanden werden.

Die genannten Richtlinien beziehen sich auf Li-haltige Batterien, also auch auf sogenannte Li-Primärbatterien, die metallisches Li enthalten. Diese Li-Primärbatterien sind nicht wiederaufladbar und dürfen nicht mit Li-Ionen Batterien verwechselt werden. Das LiBRI-Projekt hat sich ausnahmslos mit dem Recycling von Li-Ionen Batterien beschäftigt.

Der Batterie Recycling Prozess von Umicore ist speziell für das Recycling von wiederaufladbaren Batterien (Sekundärbatterien), ausgelegt.

Umicore wird zunächst den angestrebten Weg: Entwicklung von Verpackungskonzepten auf drei Batteriematerialebenen“ weiterverfolgen:

- Zellebene
- Komponenten- / Modul- bzw. Stack-Ebene
- Batteriepack bzw. Batteriesystemebene

Das Verpackungskonzept baut grundsätzlich auf einem modularen System auf und ist so ausgelegt, dass damit alle von uns (als Recycler) identifizierten Anforderungen, s. a. vorhergehende Kapitel abgedeckt werden können, d. h. der Lösungsansatz hierbei bezieht sich hauptsächlich auf den Umicore internen (Weiter)Transport von Batteriematerialien. Dieses Konzept umfasst folgende Aspekte (grobe Übersicht):

- Flexibilität hinsichtlich Größe und Einteilung (Lösung für Battery Packs / Moduls / Single Cells), wobei sich Umicore zunächst auf die Einzelzellen konzentriert
- Flexibilität hinsichtlich des Behältermaterials (von Pappkarton, über Holz bis Metall)

- Grundsätzlich soll die Verpackung wieder einsetzbar sein
- Die Verpackung soll den bekannten Sonderregelungen (z. B. den multilateralen Vereinbarungen) folgen
- Das Konzept soll behördlichen Auflagen (z. B. bei Sondergenehmigungen genügen können (z. B. bei sondergenehmigten Transporten von beschädigten Batterien) -> Vermiculite -> Temperaturüberwachung etc...
- Sicheres Handling (Befüllen, Leeren über Gabelstapler etc.)
- Zulassung als Gefahrguttransportbehälter

Durch die Einführung der Vorbehandlungsanlage bzw. deren Inbetriebnahme leistet Umicore einen wichtigen Beitrag hinsichtlich eines sicheren (Weiter)Transportes von EOL-Li-Ionen Batterien bzw. Batteriezellen zur Recyclinganlage, da durch die Zerlegung bis auf Zellebene ein deutliches Maß an potentiell kritischen Faktoren (z.B. Hochspannung, Kurzschlussgefahr des Systems, hoher Energieinhalt) ausgeschlossen werden kann. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil des Umicore Prozesses besteht darin, dass die Zellen nicht geöffnet werden müssen. Aufgrund der Tatsache, dass die in (H)EV-Systemen eingesetzten Batteriezellen Standardprodukte sind, mit entsprechender UN Zulassung, ist ein (Weiter)Transport dieser Zellen an sich unproblematisch.

Hiervon abweichende Situationen wie z. B.:

- Batteriezellen, oder Batteriekomponenten ohne UN Zulassung gem. Prüfvorschrift 38.3 UN-Handbuches
- Batteriesysteme, die sich aufgrund deren Designs nicht auf Zellebene zerlegen lassen
- Beschädigte Batteriesysteme bzw. -zellen, oder -komponenten

...sind im Einzelfall, anhand der in diesem Kapitel dargestellten Anforderungen, auf Transportsicherheit in enger Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber zu prüfen. Dies kann letztlich zu einer Beantragung einer sehr umfangreichen, kostspieligen Sondergenehmigung führen; vergleiche insbesondere Kapitel 7.4.2)

7.5 LCA für das Batterierecycling aus Elektrofahrzeugen (AP 5)

Das vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geförderte Projekt LiBRi ist eines von zwei parallelen BMU-Projekten, welche die Entwicklung von Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Traktionsbatterien zum Gegenstand haben. Das Öko-Institut war für die Konzeption und Realisierung der LCA-Arbeiten verantwortlich. Zusätzlich koordinierte das Öko-Institut die Arbeiten der Umbrellagruppe LCA, die sich aus ausgewählten Vertretern der beiden BMU-Projekte LiBRi und LithoRec zusammensetzte. Aufgabe dieser Umbrellagruppe war die Abstimmung methodischer Fragen (funktionelle Einheit, Systemgrenzen, Wirkungskategorien usw.) sowie die gemeinsame Diskussion der Ökobilanzergebnisse innerhalb eines Rahmens, der gleichzeitig den verschiedenen Geheimhaltungsvereinbarungen bzgl. LiBRi und LithoRec und dem Interessenschutz einzelner Partner ohne Abstriche Rechnung trägt.

Die Ökobilanz bzgl. des LiBRi-Recyclingverfahrens wurde gemäß ISO 14040/14044 durchgeführt. Die Aufgabe des unabhängigen externen Critical Reviewers wurde von Prof. Dr. Matthias Finkbeiner von der TU Berlin, Department of Environmental Technology – Chair of Sustainable Engineering, ausgeführt. Da sich alle Beteiligten auf einen begleitenden Critical-Review-Prozess verständigt hatten, nahm Herr Prof. Finkbeiner von Beginn an an den Treffen der Umbrellagruppe LCA teil.

Die Ökobilanz dient zur Unterstützung der Bewertung des sich in Entwicklung befindlichen Recyclingverfahrens im Rahmen des LiBRI-Projektes. Den beteiligten Verbundpartnern sollen damit zeitnah detaillierte Informationen bzgl. der ökologischen Vorteile und ggf. Schwachstellen zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin dienen die Arbeiten zur Ökobilanz dazu, frühzeitig Optimierungspotenziale für die Verbesserung der Umweltperformance des Recyclingprozesses aufzuzeigen. Hierzu wurden nicht zuletzt auch Sensitivitätsanalysen bzgl. der Ökobilanz durchgeführt und bewertet.

Die Funktion des in LiBRI entwickelten Recyclingverfahrens ist durch das Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien aus dem Automobilbereich definiert, wobei die Rückgewinnung von Metallverbindungen (Kobalt-, Nickel- und Lithiumverbindungen) in batteriefähiger Qualität für die Elektrodenherstellung im Vordergrund steht. Nichtdestoweniger war aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Lithium-Ionen-Traktionsbatterien auch die werkstoffliche Rückgewinnung von weiteren Materialien (aus dem Gehäuse, der Elektronik etc.) sowie ggf. die energetische Verwertung spezifischer Bestandteile der Batteriesysteme für die Ökobilanz ebenfalls zu betrachten und zu bilanzieren.

Nach umfangreichem gemeinsamen Datenstudium durch die Mitglieder der Umbrellagruppe LCA und vor dem Hintergrund des Expertenwissens aus den LiBRI- und LithoRec-Projektbünden (Vertreter der Automobilindustrie, Materialforschung und -bereitstellung, Batterietechnik, Recyclingwirtschaft) bzgl. der Relevanz des Systems für den zukünftigen europäischen Markt wurde sich zunächst auf die folgenden drei Kathodentypen von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien verständigt:

- NMC (Nickel/Mangan/Kobalt),
- NCA (Nickel/Kobalt/Aluminium),
- LFP (Lithiumeisenphosphat).

Weiterhin wurden nach Varianzuntersuchungen jeweils das generische Gewicht und die generische Zusammensetzung für jeden der drei oben aufgeführten Kathodentypen festgelegt – dabei entspricht der generische Typ am ehesten jeweils den Batterien für Plug-in-Hybridfahrzeuge, die in Kapazität und Größe einem generischen Marktmix am nächsten kommen.

Da das LiBRI-Recyclingverfahren nicht auf ein separates Recycling einzelner Batterietypen ausgelegt ist und daher – in gewissen Grenzen – stets Mischungen von diversen Zelltypen im zentralen pyrometallurgischen Schritt einsetzt, wurde sich für die Bilanzierung auf ein Szenario verständigt, welches das Recycling einer Mischung von 35 % NMC-, 35 % NCA- und 30 % LFP-Zellen der definierten generischen Batterietypen beschreibt.

Die funktionelle Einheit und der Referenzfluss für die Ökobilanz des LiBRI-Verfahrens sind das Recycling von 1000 kg Batterien entsprechend der Szenariomischung (NMC = 35 %, NCA = 35 %, LFP = 30 % bezogen auf das Zellgewicht der einzelnen Typen).

Die Systemgrenzen für die Bilanzierung des LiBRI-Recyclingverfahrens umfassen die folgenden Module:

- Entladung und Zerlegung der Batteriesysteme bis auf Zellebene,
- pyrometallurgische Behandlung zur Gewinnung einer Kobalt/Nickel/Kupfer-reichen Legierung,
- hydrometallurgische Behandlung und chemische Auftrennung der Legierung zur Gewinnung von Kobalt- und Nickelsulfat (jeweils in batteriefähiger Qualität) sowie „Kupferzement“ als Nebenprodukt,
- hydrometallurgische Behandlung der aus dem pyrometallurgischen Prozess erhaltenen Schlacke zur Gewinnung von Lithiumcarbonat (batteriefähige Qualität).

Die Gesamtauswertung der Ökobilanzergebnisse für das Mischungsszenario NMC:NCA:LFP = 35 %:35 %:30 % ergibt für die Wirkungskategorien Versauerungspotenzial (AP), Verbrauch an abiotischen Ressourcen (ADP elem., ohne Energieträger), Eutrophierung und Bildung von Photooxidantien z. T. deutliche Nettogutschriften. Nicht zuletzt die Ergebnisse bzgl. des Versauerungspotenzials und des Verbrauchs an abiotischen Ressourcen waren für ein

Recyclingverfahren, welches primär auf die Gewinnung von Sekundärmetallen bzw. deren Verbindungen zielt, zu erwarten (Gutschriften bzgl. abiotischer Primärressourcen sowie Säurebildneremissionen aus der Erzaufbereitung).

Bezüglich der Wirkungskategorien Treibhausgasemissionen (GWP) und KEA n. e. ergaben sich insgesamt Nettolasten für den Recyclingprozess nach dem jetzigen Entwicklungsstand. Wesentliche Beiträge zu den Lasten ergaben sich vor allem aus den Modulen Pyrometallurgie, sowie Lithiumcarbonatgewinnung aus der Schlackenaufbereitung. Ein Verzicht auf die Schlackeaufbereitung zur Lithiumcarbonatgewinnung bei gleichzeitiger Verwendung der Schlacke als Zementzuschlag ergäbe auch für GWP und KEA n. e. im Falle des LiBRI-Recyclingprozesses (unveränderte Beibehaltung der Module Zerlegung, Pyrometallurgie und Kobalt-/Nickel-Raffination) aller Voraussicht nach eine Nettogutschrift.

Positive Beiträge, d. h. deutliche Nettogutschriften, ergaben sich für alle Wirkungskategorien aus dem 1. Schritt „Entladung und Zerlegung“. Verantwortlich hierfür sind vor allem hohe Gutschriften für die Rückgewinnung von Wertstoffen wie z. B. Edelstahl aus dem Gehäuse, Kupfer aus diversen Komponenten und Edelmetalle aus dem Batteriemanagementsystem. Dies legt eindeutig die Bewertung zu, dass eine sorgfältige Entladung und Zerlegung der Batterien (vollständige Erfassung der entnommenen Komponenten für das Einbringen in Recyclingprozesse) essentiell für ein positives Gesamtergebnis des gesamten Recyclingprozesses ist. Die Zellmaterialien sind zwar nicht zuletzt aufgrund ihrer wertvollen Metallverbindungen (Nickel-, Kobalt-, Lithiumverbindungen etc.) wichtig und interessant für die Recyclingwirtschaft und unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung. Die sonstigen Komponenten, welche im 1. Schritt entnommen und in die Recyclingwirtschaft überführt werden, machen jedoch ungefähr die Hälfte des gesamten Batteriegewichts aus. Positiv ist hervorzuheben, dass die entsprechenden Recyclingverfahren (Edelstahlrecycling, Kupferrecycling, Aluminiumrecycling, Leiterplattenrecycling usw.) auf bereits bewährten und etablierten Infrastrukturen fußen und daher hier kein Entwicklungsaufwand notwendig ist.

Die Normierungsergebnisse für die betrachteten Wirkungskategorien zeigen, dass ADP elem. und AP in ihrer spezifischen Relevanz ungefähr gleich, GWP und POCP etwas und EP deutlich geringer sind. Für die betrachtete Ökobilanz des LiBRI-Recyclingverfahrens wurden die Ergebnisse zu den Wirkungskategorien Treibhausgaspotenzial (GWP), Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP elem.) sowie Säurebildner (AP) besonders intensiv ausgewertet, da sie bzgl. des betrachteten Recyclingsystems von besonderem Interesse sind.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsrechnungen bzgl. alternativer (und leichter) Gehäusematerialien (Aluminium bzw. kohlefaserverstärkte Kunststoffe) unterstützen den Befund der Relevanz des 1. Schrittes Entladung und Zerlegung. Die Gutschriften für die Entnahme und das Recycling des Gehäusematerials fallen bei Aluminium moderat und bei den kohlefaserverstärkten Kunststoffen deutlich geringer aus. Hier muss an dieser Stelle unbedingt auf die Systemgrenzen der vorliegenden Ökobilanz hingewiesen werden. Es werden weder die Herstellung der Batterie (und damit die Herstellung der entsprechenden Batteriekomponenten mit ihren Vorketten) noch die Nutzungsphase der Batterie im entsprechenden Fahrzeug bilanziert. Gerade die Leichtbaumaterialien Aluminium und kohlefaserverstärkte Kunststoffe (hier für das gewichtsrelevante Batteriegehäuse) wären für eine Bilanzierung der Nutzungsphase im Vergleich zu einer Batterie mit herkömmlichem (aber schwererem) Edelstahlgehäuse von Interesse. Aussagen hierzu können jedoch im Rahmen dieser Ökobilanz aufgrund der gesetzten Systemgrenzen nicht getroffen werden.

Wegen der hohen Bedeutung der Kobalt- und Nickelgutschrift für zurückgewonnene batteriefähige Kobalt- und Nickelverbindungen für die Ökobilanz im Falle des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien wurde eine Sensitivitätsrechnung bzgl. der externen Datensätze für Primärkobalt und -nickel durchgeführt. Dafür wurde der öffentlich zugängliche ecoinvent-Datensatz (in ecoinvent ist Primärkobalt als Hilfsprozess klassifiziert mit entsprechend eingeschränkter Qualität und Dokumentationstiefe) durch einen speziellen Datensatz für Primärkobalt und -nickel ersetzt, der von PE International erstellt wurde. Für die Wirkungskategorie GWP ergibt sich mit diesem Datensatz eine moderate Gesamtgutschrift (inkl. Lithiumcarbonatgewinnung aus der Schlackeaufbereitung) für den LiBRI-Recyclingprozess anstatt einer Gesamtlast. Dies ist in erster Linie auf erheblich höhere Gutschriften für Primärkobalt und untergeordnet auf höhere Gutschriften für Primärnickel

zurückzuführen. Das Ergebnis dieser Sensitivitätsanalyse unterstreicht die hohe Relevanz externer Datensätze für das Gesamtergebnis. Für die wichtigen Batteriemetalle Nickel und vor allem Kobalt sind daher in naher Zukunft aktualisierte Datensätze für die Förderung und Produktion der Primärmetalle – vor dem Hintergrund starker Dynamiken in den globalen Produktionsstrukturen bei diesen Metallen (neue Minen, Refininganlagen, neue Aufbereitungstechnologien etc.) – von sehr hoher Bedeutung für die Ergebnisse von Ökobilanzen.

Die Ökobilanzergebnisse zum LiBRI-Recyclingverfahren müssen unter dem Vorbehalt bewertet werden, dass einerseits eine Reihe von Sachbilanzdaten auf Einzel- und Laborversuchen bzw. Prozesssimulationen beruhen. Andererseits sind bei einer großtechnischen Umsetzung durchaus noch nennenswerte Optimierungspotenziale möglich oder gar wahrscheinlich. Dies betrifft vor allem mögliche Nettoenergieeinsparungen im pyrometallurgischen Prozess und bei der hydrometallurgischen Behandlung der Schlacke.

Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass der pyrometallurgische Prozess für die Aufnahme der Batteriezellen von Umicore in der Praxis mit einem gemischten Input aus Lithium-Ionen-Batterien und Nickelmetallhydrid-Batterien (diese können sowohl aus der Konsumerelektronik als auch aus dem Automobilssektor kommen) gefahren wird. Dies hat prozesstechnische Vorteile und sorgt auch heute bereits für eine bessere Kapazitätsauslastung der entsprechenden Anlage (Nickelmetallhydrid-Batterien sind z. B. in Hybridfahrzeugen schon länger und in größerer Stückzahl auf dem Markt). Da das Recycling von Nickelmetallhydrid-Batterien nicht Gegenstand des LiBRI-Projektes ist, wurden die Sachbilanzen etc. daher hier auf einen reinen Input von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien (konkret nach der Szenarienmischung) bezogen. Schließlich ist hervorzuheben, dass die Ergebnisse dieser Ökobilanz für das Batterierecycling nach dem LiBRI-Verfahren keinesfalls mit den Ökobilanzergebnissen anderer Batterierecyclingverfahren verglichen werden können. Es wurde in diesem Sinne keine vergleichende Ökobilanz durchgeführt.

Der Wasserverbrauch durch das Recyclingsystem wurde nicht in die Sachbilanz einbezogen. Eine überschlägige Analyse ergab, dass die wesentlichen Wasserverbräuche in externen Vorketten (z. B. Strombereitstellung, Metallherstellung) auftreten und nicht in den eigentlichen Kernprozessen des Recyclingprozesses. Daher wurde auf eine vertiefende Analyse verzichtet. Ebenfalls wurde auf die Bilanzierung des ODP (ozonedepletion potential) verzichtet.

Die LCA-Arbeiten im Rahmen von LiBRI unterstreichen die Sinnhaftigkeit der LCA-Methodik bzgl. Recyclingverfahren im Forschungs- und Entwicklungsstadium: Sie hat einen Beitrag zur Transparenz und zum Verständnis der Prozesse und der mit ihnen möglicherweise verbundenen Umweltwirkungen geleistet. Die Sichtbarmachung allgemeiner Datenfragen (z. B. Kobalt) bei der Bilanzierung der Umweltwirkungen der im Rahmen der Elektromobilität benötigten Rohstoffe wurde erzielt. Hiervon sollten auch zukünftige Projekte profitieren können. Erneute LCA-Studien zur Validierung der Ergebnisse dieser Studie in einigen Jahren werden empfohlen, wenn das Recyclingverfahren nach LiBRI in allen wesentlichen Schritten in die großtechnische Umsetzung gelangt ist.

Der Ergebnisbericht zum LCA LiBRI-Teil ist als ein zusammenhängendes Werk mit eigener Struktur als Teilband zu diesem Abschlussbericht erschienen.

7.6 Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt (AP 6)

Das Thema „Szenarien zur Ressourcenverfügbarkeit der strategischen Metalle Lithium und Kobalt“ wurde ebenfalls auf Wunsch des BMU als ein „Umbrella – Arbeitspaket“ zusammen mit dem Partnerprojekt „LithoRec“ unter der Federführung der Volkswagen AG bearbeitet. Daher wird an dieser Stelle auf den Projektabschlussbericht des LithoRec – Konsortiums verwiesen.

8. Darstellung wesentlicher Abweichungen zum Arbeitsplan

Das LiBRi Projekt wurde ohne wesentliche Abweichungen im Vergleich zur Planung (s. Aufgabenbeschreibung und Gantt Chart) durchgeführt. Das heißt das gesetzte Ziel wurde erreicht.

9. Vergleich der Projektergebnisse zum internationalen Stand der Technik

Die Entwicklungen am IFAD setzen auf den vorgeschalteten Prozessstufen der Pyrometallurgie bei Umicore auf, die für den speziellen Einsatz zur Verwertung von Li-Ionen-Batterien die Best Available Technologie darstellen. Als Erweiterung dieses Prozesses stellt die am IFAD entwickelte Schlacken- und Staubaufbereitung ebenfalls eine weltweite Innovation dar.

Auch die Lösung zur Nutzung von Batterierestenergien im Rahmen der Pilotanlage zur Batterievorbereitung durch Rückspeisung in das öffentliche Netz bei der Entladung von Batterien über einen Wechselrichter ist als ein über den internationalen Stand der Technik hinausgehender Ansatz einzuschätzen.

Die Ökobilanzergebnisse wurden über eine detaillierte Ökobilanz nach ISO 14040/14044 unter Beteiligung eines anerkannten unabhängigen Experten als Critical Reviewer erzielt. Sie erfüllen in jeder Hinsicht den internationalen Stand der Technik. Durch die Abstimmungen in der Umbrellagruppe LCA flossen wertvolle Erste-Hand-Informationen in die Arbeiten zur Ökobilanz ein.

10. Zukunftsaussichten und weiterer F&E - Bedarf

Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse und daraus abzuleitende Vorgehensweisen geben großen Anlass zur Hoffnung, Li ökonomisch und ökologisch effizienter aus den Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses gewinnen zu können, als dies aus silikatischen Li-Erzen (Spodumen-Erze) möglich ist. Im Anschluss an das Projekt sind dafür weiterführende Untersuchungen zum Scale up der Laborergebnisse für eine industrielle Umsetzung erforderlich, sobald ausreichende Mengen an verbrauchten Lithium-Ionen-Traktionsbatterien bereit stehen.

Aus den bisherigen Erfahrungen heraus, könnte sich über die Ziele des Projektes hinaus ein Ansatz ergeben, auch aus anderen wertmetallhaltigen Schlacken, z.B. aus der metallurgischen Behandlung anderer Hochleistungsbatteriesysteme, Rückgewinnungsverfahren zu entwickeln.

Es ist davon auszugehen, dass in den nächsten Jahren das Instrument LCA bei der Weiterentwicklung von Batterierecyclingprozessen und ähnlichen Recyclingprozessen von den Partnern aus Industrie und Grundlagenforschung verstärkt herangezogen wird. Ein kürzlich gestartetes BMBF-Projekt adressiert in diesem Zusammenhang das Recycling von Elektromotoren.

Folgende Themenblöcke bieten eine Anschlussfähigkeit für eine mögliche nächste Phase:

- Untersuchungen zum sicheren Transport von Altbatterien, insbesondere von beschädigten Systemen
- Entwicklung und Umsetzung einer Logistik-Kette für gebrauchte Batterien sowie von Geschäftsmodellen unter Einbeziehung von Wiederverwertung und Weiterverwendung.
- Forschung zur Weiterverwendung von Li-Ionen-Batterien (z. B. Erfassung Lebenszyklus, Alterungsmechanismen, Applikation in Zweitanwendungen).
- Entwicklung von lösbaren Zellverbindungen zur Realisierung eines recycling- und demontage-freundlichen Designs
- Weiterentwicklung des Diagnoseverfahrens für gebrauchte Batterien (OEM-übergreifend)
- Automatisierung der Vorbehandlung zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit und der Wettbewerbsfähigkeit von ökologischen Recyclingkonzepten



11. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)

Das Ergebnis der Arbeiten im Rahmen des Projekts LiBRi trägt in vollem Umfang zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms bei. Das Projekt betrachtet die gesamte Prozesskette, angefangen vom demontagegerechten Batteriedesign über Logistikprozesse (Sammlung, Transport, Lagerung) und Demontage bis hin zur Rückgewinnung der Wertstoffe, wobei der Hauptfokus bei Daimler auf den folgenden Aspekten lag:

- Sicheres und recyclinggerechtes Batteriedesign
- Konzepte für die Demontage
- Reparatur und Wiederverwendung von Batterien
- Logistik und sicherer Transport von gebrauchten Batterien

Am IFAD wurden erfolgreich Verfahren entwickelt, die es in Zukunft erlauben, Lithium höchstwahrscheinlich ökonomisch und ökologisch günstiger aus den Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses zu gewinnen als dies aus silikatischen Lithiumerzen (Spodumen) möglich ist. Darüber hinaus wurde für die Flugstäube des Umicore Batterie Recyclingprozesses ein Verfahren entwickelt, das die effiziente Rückgewinnung von Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink sowie weiterer Schwermetalle ermöglicht. Damit tragen die Arbeiten des IFAD maßgeblich zu den in Abschnitt 2.3 (Forschung und Entwicklung zum Thema Batterierecycling) genannten förderpolitischen Zielen des Förderprogramms bei.

Die im Rahmen des LiBRi Projektes entwickelte Pilotanlage zur Vorbehandlung von EOL Li-Ionen Batterien aus Elektrofahrzeugen leistet einen entscheidenden Beitrag zum sicheren, effizienten und ökologischen Recycling und bietet eine wichtige Grundlage für moderne, ganzheitliche Recyclingkonzepte auch bei der Einführung der Elektromobilität in Deutschland und Europa aber auch weltweit.

Die Ergebnisse der Ökobilanz können die Bundesregierung bei Ihrem Ziel unterstützen, Deutschland zum Leitmarkt für Elektromobilität zu entwickeln, da sie helfen, die Rahmenbedingungen auch unter ökologischen Gesichtspunkten zu formieren und so die umweltpolitische Akzeptanz zu fördern.



12. Anhang

12.1 Zusammenfassung von gültigen Transportrichtlinien – Auszug ADR und IMDG



TRANSPORTATION and SHIPPING GUIDELINES FOR

LITHIUM ION BATTERIES LITHIUM ION POLYMER BATTERIES

Road and Sea Transport

These guidelines are intended to help our customers regarding transportation and shipping regulations for lithium ion batteries and lithium ion polymer batteries. ADR provisions are only applicable in Europe. The countries out of Europe should contact with their local authorities to learn regional road transport regulations.

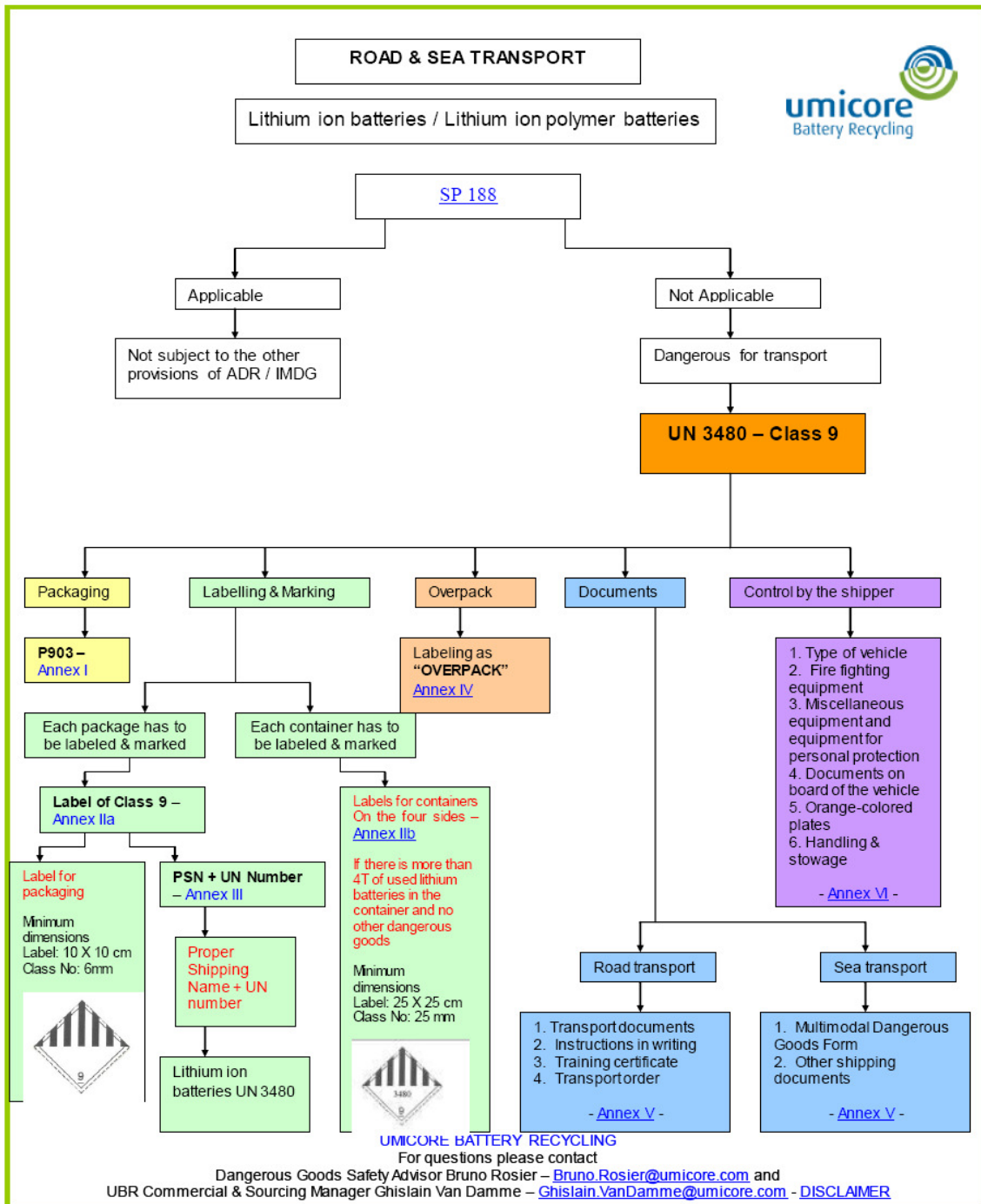
The applicable national and international regulations should always be complied with and take precedence over the recommendations made in the present guidelines.

DISCLAIMER: *The content of these guidelines is provided for information only and sets out guidelines for transportation and shipping of lithium ion batteries and lithium ion polymer batteries. The information contained in these guidelines is provided in good faith and, while it is accurate as far as the authors are aware, no representations or warranties are made about its completeness. It is not intended to be a comprehensive guide to all detailed aspects of transportation and shipping. We, as Umicore, do not assume any responsibility for any damage during transportation, packaging or shipping, including direct and indirect damages such as loss of goodwill or business, loss of revenue or profits or any other claim, demand, proceeding, cost and expense arising from or related to the use or the interpretation of our guidelines and/or the information it contains, including with out limitation for the use or the interpretation of any technical data, recommendations or specifications available in our guidelines.*

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Dangerous Goods Safety Advisor Bruno Rosier – Bruno.Rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – Ghislain.VanDamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)





SP 188

Cells and batteries offered for carriage are not subject to other provisions⁵ of ADR and IMDG if they meet the following:

- a. For a lithium metal or lithium alloy cell, the lithium content is not more than 1g, and for a lithium cell, the Watt-hour rating is not more than 20Wh;
- b. For a lithium metal or lithium alloy battery the aggregate lithium content is not more than 2 g, and for a lithium ion battery, the Watt-hour rating is not more than 100 Wh. Lithium ion batteries subject to this provision shall be marked with the Watt-hour rating on the outside case, except those manufactured before 1 January 2009 which may be carried in accordance with this special provision and without this marking until 31 December 2010;
- c. Each cell and battery is one of type proved to meet the requirements of each test in the Manual of Test and Criteria.
- d. Cells and batteries, except when installed in equipment, shall be packed in inner packaging that completely enclose the cell or battery. Cells and batteries shall be protected so as to prevent short circuits. This includes protection against contact with conductive materials within the same packaging that could lead to a short circuit. The inner packaging shall be packed in strong outer packaging non UN-approved packagings⁹.
- e. Cells and batteries when installed in equipment shall be protected from damage and short circuit, and the equipment shall be equipped with an effective means of preventing accidental activation. When batteries are installed in equipment, the equipment shall be packed in strong outer packaging constructed of suitable material of adequate strength and design in relation to the packaging's capacity and its intended use unless the battery is afforded equivalent protection by the equipment in which it is contained;
- f. Except for packages containing no more than four cells installed in equipment or no more than two batteries installed in equipment, each package shall be marked with the following:
 - (i) an indication that the package contains "lithium metal" or "lithium ion" cell or batteries, as appropriate;
 - (ii) An indication that the package shall be handled with care and that a flammability hazard exists if the package is damaged.
 - (iii) An indication that special procedures shall be followed in the event the package is damaged, to include inspection and repacking if necessary; and
 - (iv) A telephone number for additional information.
- g. Each consignment of one or more packages marked in accordance with paragraph (f) shall be accompanied with a document including the following:
 - (i) An indication that the package contains "lithium metal" or "lithium ion" cell or batteries, as appropriate;

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Dangerous Goods Safety Advisor Bruno Rosier – Bruno.Rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – Ghislain.VanDamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

- (ii) An indication that the package shall be handled with care and that a flammability hazard exists if the package is damaged.
- (iii) An indication that special procedures shall be followed in the event the package is damaged, to include inspection and repacking if necessary; and
- (iv) A telephone number for additional information.

h. Except when batteries are installed in equipment, each package shall be capable of withstanding a 1.2 m drop test in any orientation without damage to cells or batteries contained therein, without shifting of the contents so as to allow battery to battery (or cell to cell) contact and without release of contents; and

i. Except when batteries are installed in or packed with equipment, packages shall not exceed 30 kg gross mass.

“Lithium content” means the mass of lithium in the anode of a lithium metal or lithium alloy cell.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

4



Annex I – Packaging instruction⁶

P903

Packaging conforming to the packing group II performance level¹¹ (A “Y” in the UN marking⁹)

When cells and batteries are packed with equipment, they shall be packed in inner fiberboard packaging that meets the requirements for packing group³ II.

When cells and batteries included in Class² 9 are contained in equipment, the equipment shall be packed in strong outer packaging in such a manner as to prevent accidental operation during carriage.

In addition, batteries with a strong, impact resistant outer casing of a gross mass of 12 kg or more, and assemblies of such batteries, may be packed in strong outer packaging, in protective enclosures (e.g., in fully enclosed or wooden slatted crates) unpackaged or on pallets.

Batteries shall be secured to prevent inadvertent movement, and the terminals shall not support the weight of other superimposed elements.

Bigbags may not be used.

Batteries shall be protected against short circuits.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

5

Annex IIa – Label¹ of Class 9

Label for packages⁷

Label class 9 – Miscellaneous dangerous substances and articles

Symbol: seven vertical stripes in upper half

Colour: black

Background: white

Figure: 9 underlined in bottom corner



MINIMAL DIMENSIONS	LABEL	CLASS NUMBER
Packaging & Pallets	10 X 10 cm	6 mm

UMICORE BATTERY RECYCLING

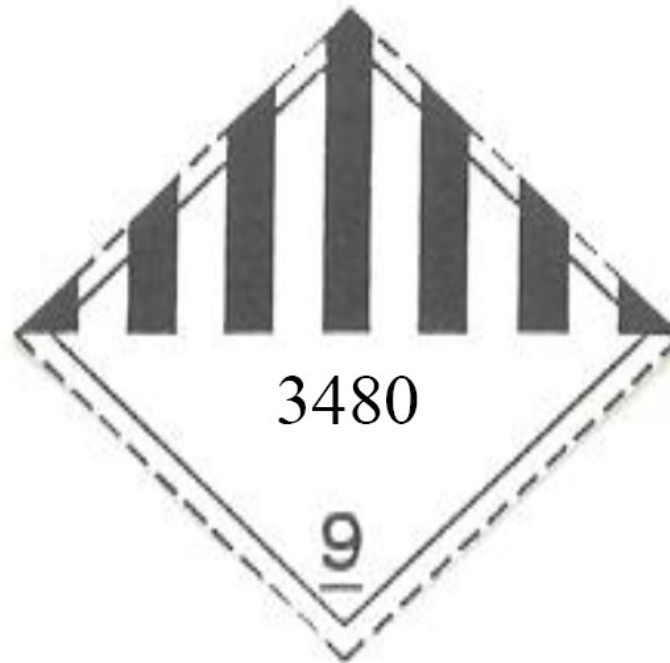
For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

Annex IIb – Label of Class 9

Labels for containers are required;
 If there is more than 4T of used lithium batteries in the container and no other dangerous goods

Label class 9 – Miscellaneous dangerous substances and articles
 Symbol: seven vertical stripes in upper half
 Colour: black
 Background: white
 Figure: 9 underlined in bottom corner
 Dimensions + color of the number 3480: black characters of 65 mm high



MINIMAL DIMENSIONS	LABEL	CLASS NUMBER
Containers	25 X 25 cm	25 mm

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING
 For questions please contact
 Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)



Annex III – Proper Shipping Name (PSN) + UN Number^a

Label: Proper shipping name (PSN) + UN number
Letter size: Clearly legible

Lithium ion batteries
UN 3480

[TOP](#)

Annex IV – Overpack⁸

If the package(s) is (are) overpacked, each overpack shall be marked with the word "OVERPACK". Each overpack shall be provided on the outside with one label of the class 9 ([Annex II](#)) and the marking of PSN + UN Number ([Annex III](#)) in case the label of class 9 and the marking are no longer clearly visible and legible on all the packages in the overpack.

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

8

Annex V – Road & Sea transport

Documents

A. Road Transport

Each road transport shall be accompanied by the following documents:

1. Each transport shall be accompanied by a CMR-waybill containing the following information:

Language of the CMR-waybill

- Transport in Belgium: Dutch or French
- International transport: [French or English or German] + [National Language]
- Transport between The Netherlands and Belgium (Flemish part): Dutch
- The designation in the following order:
 - UN 3480 Lithium-ion-batterijen, 9, II, (E)
 - UN 3480 Piles au lithium ionique, 9, II, (E)
 - UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II, (E)
 - UN 3480 Lithium-ionen-batterien, 9, II, (E)
- the number and a description of the packages or IBC's
- the total quantity of dangerous goods (gross or net mass)
- the name and address of the shipper
- the name and the address of the consignee

These data shall be provided in writing by the shipper to the carrier, together with the transport order.

2. Instructions in writing (Tremcard)

- As an aid during an accident emergency situation that may occur or arise during carriage, instructions in writing shall be carried in the vehicle crew's cab and shall be readily available.
- These instructions shall be provided by the carrier to the vehicle crew in language(s) that each member can read and understand before the commencement of the journey. The carrier shall ensure that each member of the vehicle crew concerned understands and is capable of carrying out the instructions properly.
- Before the start of the journey, the members of the vehicle crew shall inform themselves if the dangerous goods loaded and consult the instructions in writing for details on actions to be taken in the event of an accident or emergency.
- The instructions in writing shall correspond to the model in attached document as regards in **Annex VII**.

3. Training certificate

The driver shall hold a training certificate for the transport of the substance in question, issued by the competent authority. (**Annex VIII**)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - **DISCLAIMER**

9

4. Transport order

In the transport order shall be explicitly mentioned the following:

Please provide a vehicle (with leak proof tarpaulins) that is completely in accordance with the ADR regulations for the transport of:

UN 3480 Lithium-ion-batterijen, 9, II, (E)

B. Sea transport

The following shipping documents have to be established

1. Multimodal Dangerous Goods Form (Annex IX)

The Multimodal Dangerous Goods Form has to be established by the shipping company in case full containers (FCL) or Lorries are shipped.

The form must accompany the transport from the loading place till the harbor.

The following cases have to be filled out:

- Case 1 : full name and address of the shipper
- Case 2 : optional
- Case 3 : page 1 of ... pages
- Case 4 : optional
- Case 5 : Freight forwarder's reference : optional
- Case 6 : full name and address of the consignee
- Case 7 : have to be filled out by the carrier
- Case 8 : Strike through P&C + CAO
- Case 9 : optional
- Case 10 : name of the vessel
- Case 11 : place of loading
- Case 12 : place of discharge
- Case 13 : place of destination
- Case 14 : shipping marks + number and kind of packages + description of goods + net mass + gross mass
 - Description: **UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II**
- Case 15 : container number
- Case 16 : seal number
- Case 17 : container size & type
- Case 18 : tare mass
- Case 19 : total gross mass
- Case 20 : name of company + name/status of + place and date + signature of declarant
- Case 21 : case for the shipping company
- Case 22 : name of company (of shipper preparing this note) + name/status of + place and date + signature of declarant
- Case between case 20 and case 22: haulier's name + vehicle reg. no. + signature and date + driver's signature

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

10

2. Mentions in other shipping documents

The other shipping documents have to contain the following mentions:

- Description : **UN 3480 Lithium ion batteries, 9, II**
- Number and kind of packages
- The total quantity of dangerous goods

[TOP](#)

Annex VI – Control by the shipper

The shipper controls the following:

1. Type of vehicle

For the transport of ADR goods, only trailers (equipped with a tarpaulin) or close containers in good condition shall be accepted.

2. Fire-fighting equipment

Every transport unit shall be equipped with:

- At least one portable fire extinguisher for the inflammability classes A, B and C, with a minimum capacity of 2 kg dry powder suitable for fighting a fire in the engine or cap of the transport unit;
- Additional equipment is required as follows:
 - for transport units with a maximum permissible mass of more than 7,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 12 kg dry powder, of which at least one shall have a minimum capacity of 6 kg;
 - for transport units with a maximum permissible mass of more than 3,5 tonnes up to and including 7,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 8 kg dry powder, of which at least one shall have a minimum capacity of 6 kg;
 - for transport units with a maximum permissible mass of up to 3,5 tonnes and including 3,5 tonnes, one or more portable fire extinguishers for the inflammability classes A, B and C, with a minimum total capacity of 4 kg dry powder;
- The capacity of the fire extinguisher(s) required under a) may be deducted from the minimum total capacity of the extinguishers required under b).
- The extinguishing agent shall be suitable for use on a vehicle and shall comply with the relevant requirements of EN 3.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

11

The portable fire extinguishers conforming to the above mentioned provisions shall be fitted with a seal verifying that they haven't been used.

In addition, they shall bear a mark of compliance with a standard recognized by a competent authority and an inscription at least indicating the date (month, year) of the next recurrent inspection or of the maximum permissible period of use, as applicable.

The fire extinguishers shall be installed on the transport units in a way that they are easily accessible to the vehicle crew. The installation shall be carried out in such a way that the fire extinguishers shall be protected against effects of the weather so that their operational safety is not affected.

3. Miscellaneous equipment and equipment for personal protection

Each transport unit carrying dangerous goods shall be provided with the following items of equipment for general and personal protection.

- General protection:
 - o For each vehicle, a wheel chock of a size suited to the maximum mass of the vehicle and the diameter of the wheel;
 - o Two-self standing warning signs;
 - o Eye rinsing liquid;
 - o A shovel;
 - o A drain seal;
 - o A collecting container made of plastics.
- For each member of the vehicle crew:
 - o A warning vest (e.g. as described in the EN 471 standard);
 - o Portable lighting apparatus
 - o A pair of protective gloves ; and
 - o Eye protection (e.g. Protective goggles)

4. Documents on board of the vehicle

The following documents shall be on board of the vehicle:

- the transport documents
- the instructions in writing
- the training certificate of the driver
- the transport license

5. Orange-coloured plates

Each transport unit carrying dangerous goods shall display two rectangular reflectorized orange-coloured plates of 40 cm base and of 30 cm high; they shall have a black border of 15 mm wide. The orange-coloured plates may be separated in their middle with a black horizontal line of 15 mm thickness. They shall be affixed one at the front and the other at the rear of the transport unit, both perpendiculars to the longitudinal axis of the transport unit. They shall be clearly visible.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

12

The permitted tolerances for dimensions are $\pm 10\%$.

6. Handling and stowage

Where appropriate the vehicle or container shall be fitted with devices to facilitate securing and handling of the dangerous goods. Packages containing dangerous substances and unpackaged dangerous articles shall be secured by suitable means capable of restraining the goods (such as fastening straps, sliding slat boards, adjustable brackets) in the vehicle or container in a manner that will prevent any movement during carriage which would change the orientation of the packages or cause them to be damaged. When dangerous goods are carried with other goods (e.g. heavy machinery or crates); all goods shall be securely fixed or packed in the vehicles or in containers so as to prevent the release of dangerous goods.

Movement of packages may also be prevented by filling any voids by the use of dunnage or by blocking and bracing. Where restraints such as banding or straps are used, these shall not be over-tightened to cause damage or deformation of the package.

Packages shall not be stacked unless designed for that purpose. Where different design types of packages that have been designed for stacking are to be loaded together; consideration shall be given to their compatibility for stacking with each other. Where necessary; stacked packages shall be prevented from damaging the package below by the use of load-bearing devices.

During loading and unloading, packages containing dangerous goods shall be protected from being damaged.

NOTE: *Particular attention shall be paid to the handling of packages during their preparation for carriage, the type of vehicle or container on which they are to be carried and to the method of loading or unloading, so that accidental damage is not caused through dragging or mishandling the packages.*

The above mentioned provisions also apply to the loading, stowage and unloading of containers on to and from vehicles.

The vehicle shall not be loaded if the control of the documents and a visual check of the vehicle and its equipment indicate that the vehicle or the drivers don't meet the regulations

[TOP](#)

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

13

Definitions & Explanations

All definitions are given hereunder as;

(1) UN Number

UN number means four figure identification number of the substance or article.

(2) Class

Class 9: Miscellaneous dangerous substances and articles

3480: Lithium ion batteries (including lithium polymer batteries)

3481: Lithium ion batteries contained in equipment (including lithium polymer batteries)

(3) Packaging group

For packing purposes, substances other than those of Classes 1, 2 and 7, divisions 5.2 and 6.2 and other than self-reactive substances of Division 4.1 are assigned to three packing groups in accordance with the degree of danger they present:

Packing group I:	Substances presenting high danger;
Packing group II:	Substances presenting medium danger; and
Packing group III:	Substances presenting low danger

(4) Labels

"Labels" contains the model number of the labels/placards that have to be affixed on packagings and containers.

(5) Special provisions

"Special provisions" contains the numeric codes of special provisions that have to be met. These provisions concern a wide array of subjects (carriage prohibitions, exemptions from requirements, explanations concerning classification of certain forms of the dangerous goods concerned and additional labeling and marking provisions).

(6) Packing Instructions

"Packing instructions" contains the alphanumeric codes of the applicable packing instructions. Alphanumeric codes starting with the letter "P" refers to packing instructions for packaging and receptacles.

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

14

(7)Package

Package means the complete product of the packing operation, consisting of the packaging or large packaging or IBC and its contents prepared for dispatch.

(8)Overpack

Overpack means an enclosure to contain one or more packages, consolidated into a single unit easier to handle and stow during carriage;

Examples of overpack:

- a loading tray such as a pallet, on which several packages are placed or stacked and secured by a plastic strip, shrink or stretch wrapping or other appropriate means; or
- an outer protective packaging such as a box or a crate

(9)UN approved (marking) packaging

In most cases packaging has to be certified to UN standards. The international agreements for the carriage of dangerous goods require packaging to be of a design-type certified by a national competent authority. This involves testing the packaging to ensure its suitability for the carriage of certain dangerous goods. Such packaging is often referred to as "type-approved" or "UN certified". Such packaging is marked in particular ways, prefixed by the UN logo and followed by codes as hereunder;

A sample UN Marking:

Ⓢ a / b / c / d / e / f

[Ex. Ⓢ 1H2 / Y1.8 / 100 / 06 / F / OA30900 or Ⓢ 1H2 / Y150 / S / 01 / NL / VL825]

a. UN marking - Ⓢ

b. Type of packaging + Nature of material + Category of packaging [example 1A2]

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

15

Table 2: Indicated the codes to be used for designating types of packagings, material of container and category within type

Type of packaging	Material of construction	Category within type	Code	
1. Drums	A. Steel	Non-removable head	1A1	
		Removable head	1A2	
	B. Aluminum	Non-removable head	1B1	
		Removable head	1B2	
	D. Plywood		1D	
	G. Fibre		1G	
	H. Plastics	Non-removable head	1H1	
		Removable head	1H2	
	N. Metal, other than steel or aluminum	Non-removable head	1N1	
		Removable head	1N2	
3. Jerricans	A. Steel	Non-removable head	3A1	
		Removable head	3A2	
	B. Aluminum	Non-removable head	3B1	
		Removable head	3B2	
	H. Plastics	Non-removable head	3H1	
		Removable head	3H2	
	4. Boxes	A. Steel		4A
		B. Aluminum		4B
C. Natural wood		Ordinary	4C1	
		With sift-proof walls	4C2	
D. Plywood			4D	
F. Reconstituted wood			4F	
G. Fibreboard			4G	
H. Plastics		Expanded	4H1	
	solid	4H2		
5. Bags	H. Woven plastics	Without inner liner or coating	5H1	
		Sift-proofing	5H2	
		Water resistant	5H3	
	H. Plastics film		5H4	
	L. Textile	Without inner liner or coating	5L1	
		Sift-proofing	5L2	
		Water resistant	5L3	
M. Paper	Multiwall	5M1		
	Multiwall, water resistant	5M2		

c. A code in two parts;

(i) a letter designating the packing group(s) for which the design type has been successfully tested:

X for packaging groups I, II, III;
 Y for packaging groups II, III;
 Z for packaging groups III only;

(ii) The relative density, rounded off to the first decimal, for which the design type has been tested for packagings without inner packaging intended to contain liquids; this may be omitted when the relative density does not exceed 1.2. For packagings intended to contain solids or inner packagings, the maximum gross mass in kilograms.

[Example: Y1.8 or Y150]

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
 UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

16



d. The letter 'S' denoting that the packaging is intended for the carriage of solids or inner packagings or, for packaging intended for liquids, the hydraulic test pressure which the packaging was shown to withstand in kPa rounded down to the nearest 10 kPa.

e. Year of manufacture

Two digits for the year of manufacture of the packaging [ex. 06]

f. The state of authorizing the allocation of the mark

g. The name of the manufacture or other identification of the packaging specified by the competent authority

UMICORE BATTERY RECYCLING

For questions please contact

Safety Advisor Hazardous Substances Transport Bruno Rosier – bruno.rosier@umicore.com and
UBR Commercial & Sourcing Manager Ghislain Van Damme – ghislain.vandamme@umicore.com - [DISCLAIMER](#)

17



12.3 Literatur- und Quellenverzeichnis

[1] United Nations, „Recommendations on the transport of dangerous goods“, Manual of Tests and Criteria, 5th revised Edition; ohne Datumsangabe; über Internetrecherche

[2] R. Groß, A.. Jossen, „Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien“, BaSyTec GmbH, ohne Datumsangabe; über Internetrecherche

[3] Regatron AG, „Gleichstrom-Rückspeise-System – TopCon-ReGen, Informationen aus Datenblätter und Anlagendokumentation; <http://www.regatron.de/>

[4] Wietelmann, Bauer ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Lithium and Lithium Compounds, Wiley-VCH Verlag, 2005

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel <div style="text-align: center;"> <p>Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge</p> <p>– Lithium-Ionen Batterierecycling Initiative – LiBRi – (Teilvorhaben; Partner Umicore)</p> </div>		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Treffer, Frank	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.09.2011	
	6. Veröffentlichungsdatum -	
	7. Form der Publikation -	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Umicore AG & Co KG Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 16EM0009	
	11. Seitenzahl 131	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Alexanderstraße 3 10178 Berlin	13. Literaturangaben 4	
	14. Tabellen 11	
	15. Abbildungen 55	
16. Zusätzliche Angaben -		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -		
18. Kurzfassung <p>Umicore AG & Co KG konzeptionierte, entwickelte und installierte eine Pilotanlage zur Vorbehandlung von EOL - Li-Ionen Elektrofahrzeugbatterien in enger Abstimmung mit dem bestehenden Umicore Batterie Recyclingverfahren:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Die LiBRi Pilotanlage umfasst alle Prozessschritte von der Anlieferung von EOL-Batteriesystemen und ihre Komponenten, über Eingangsprüfung / Erfassung und Lösungen zum ökologischen Entladen von HV-Systemen bis hin zur mechanischen Vorbehandlung und Bildung von definierten Materialfraktionen für das effiziente Recycling gemäß Batteriegesetz. • Über die Methodik einer potenziellen Gefährdungsbeurteilung wurden Sicherheitsaspekte im Vorfeld analysiert und entsprechende Schutzmaßnahmen entwickelt, die dann in das Anlagenkonzept integriert wurden. • Aufgrund der sehr unterschiedlichen Batteriekonstruktionen hinsichtlich Aufbau und verwendete Materialien wurden hoch flexible Lösungen für die Vorbehandlung entwickelt. Diese Erfahrung im Umgang mit den unterschiedlichsten Systemen wurde für die Erarbeitung von Designvorschlägen für die Entwicklung von recyclingfreundlichen Batterieeinheiten genutzt. 		
19. Schlagwörter Pilotanlage, Vorbehandlung, Batteriesysteme, (H)EV Li-Ionen Elektrofahrzeugbatterien, Transportsicherheit von Li-Ionen Batterien		
20. Verlag -	21. Preis -	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report	
3. title Development of a feasible recycling concept for high performance batteries of future electric vehicles – Lithium-Ionen Battery Recycling Initiative – LiBRi – (Part Umicore)		
4. author(s) (family name, first name(s)) Treffer, Frank	5. end of project 09/30/2011	6. publication date -
	7. form of publication report	
	8. performing organization(s) (name, address) Umicore AG & Co KG Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Alexanderstraße 3 10178 Berlin		9. originator's report no.
		10. reference no. 16EM0009
		11. no. of pages 131
13. no. of references 4		14. no. of tables 11
		15. no. of figures 55
		16. supplementary notes -
17. presented at (title, place, date) -		
18. abstract Umicore AG & Co KG has planned, developed and installed a pilot process for pre-conditioning of EoL – Battery Systems and their components in line with the existing Umicore battery recycling process: <ul style="list-style-type: none"> • The pilot installation includes all process steps beginning with the material incoming procedure / registration and solutions to discharge HV battery systems in an eco friendly way as preparation for the mechanical pre conditioning of the battery systems and creating well defined material fractions as first part of an entire high efficient recycling process according the European battery law. • Supported by different methodologies like potential risk analysis, an entire overview of detailed safety aspects has been identified which builds the fundamental database to develop an entire safety concept for the pilot plant installation. • Due to the fact of many different battery system designs in the direction of dimensions and also involved compounds and materials, a pre-conditioning procedure has been created and realized with a high grade of flexibility. These experiences delivered essential data and information to formulate overall eco – design guidelines for the next generation of battery system for (H)EV's. 		
19. keywords Pilot installation, Pre-conditioning, (H)EV battery systems, transport safety of EOL Li-Ion Batteries		
20. publisher	21. price	