

## **Abschlussbericht zum Verbundvorhaben**

# **Rückgewinnung der Wertstoffe aus zukünftigen Li-Ion-basierten Automobil-Batterien**

## **- Lithium-Ionen-Batterie (LIB2015) -**

im Rahmen des FuE-Programms

Innovationsallianz "Lithium Ionen Batterie LIB2015"

Projektkennzeichen: 03X4610B

**Kooperationspartner:**

**ACCUREC Recycling GmbH, Mülheim**

**IME Metallurgische Prozesstechnik und  
Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl  
RWTH Aachen**

**Projektlaufzeit: 01.02.2009 – 30.07.2012**

**gefördert durch das:**



---

**FuE-Programm zur Förderung von Forschung und Entwicklung  
im Bereich der Elektromobilität und der  
Innovationsallianz LiB 2015**



Gemeinsamer Abschlußbericht der Verbundpartner  
nach NKBF 98 Nr. 8.1

Berichtszeitraum  
01.02.2009 – 30.07.2012

Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den einzelnen, jeweils zu-  
ständigen Verbundpartnern des Vorhabens

Projektleiter des Vorhabens  
Prof. Dr.Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich  
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen  
Intzestr. 3 52056 Aachen

---

## Inhalt

### I. Kurzdarstellung

1. Einleitung und Aufgabenstellung
  - 1.1 Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen
  - 1.2 Aufgabenstellung
  - 1.3 Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf der Arbeitsschritte
  - 1.4 Wissenschaftlich/technischer Stand
  - 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

### II. Eingehende Darstellung

2. Darstellung der Projektergebnisse
  - 2.1 Bereitstellung der Versuchsmaterialien
  - 2.2 Vorbehandlung von Batteriemodulen
    - 2.2.1 Sicherheitsvorkehrungen und Gefahren
    - 2.2.2 Aufbau und Konstruktion der Module
    - 2.2.3 Vorbereitung der Module
    - 2.2.4 Zerlegung der Module
    - 2.2.5 Entladung der Li-Ion Zellen
      - 2.2.5.1 Überlegungen zum Entladungsmedium
      - 2.2.5.2 Reaktionen beim Entladungsvorgang
      - 2.2.5.3 Bestimmung der Entladungsparameter
  - 2.3 Elektrolytentfernung und Passivierung
    - 2.3.1 Entladung von Li-Ion Zellen
    - 2.3.2 Vakuum-Thermische Behandlung: Elektrolytverdampfung und Pyrolyse
  - 2.4 Mechanische Aufbereitung
  - 2.5 Materialcharakterisierung
  - 2.6 Thermochemische Modellierung und Schlackenentwicklung
    - 2.6.1 Schlacken in der Metallurgie
    - 2.6.2 Thermochemische Berechnungen
    - 2.6.3 Experimentelle Arbeiten
    - 2.6.4 Auswertung und Ergebnisse

---

## 2.7 Pyrometallurgische Behandlung der Elektrodenmaterial-Fraktion

### 2.7.1 Schmelzversuche im Labormaßstab

### 2.7.2 Schmelzversuche im Demonstrationsmaßstab

## 2.8 Wirtschaftlichkeit

### 2.8.1 Bestimmung der Szenarien

### 2.8.2 Bestimmung der Kosten und Erlöse

### 2.8.3 Rentabilität, Amortisationszeit und Sensitivitätsanalyse

### 2.8.4 Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsanalyse

## 3. Kostenstruktur des Projektes

## 4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

## 5. Veröffentlichungen

## 6. Anhang

### 6.1 Datentabelle zur Berechnung der Kühlwassermenge

### 6.2 Berechnungstabellen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

## 7. Verzeichnisse

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

### 7.2 Abkürzungsverzeichnis

### 7.3 Literaturverzeichnis

## **III. Erfolgskontrollbericht**

## **IV. Berichtsblätter (deutsch / englisch)**

## I. Kurzdarstellung

### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Während sich der Einsatz von Li-Ion-Batterien über die Verbreitung moderner technischer Kommunikationsgeräte unserer mobilen Gesellschaft explosionsartig entwickelt hat, stehen Batterien auf Lithiumbasis für den Einsatz in Fahrzeugen (HEV, EV, PHEV,...) am Anfang ihrer Entwicklungskurve. Mit der fortschreitenden Vermarktung und dem wachsenden Anspruch zur Reduzierung des automobilen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes haben sich Li-Ion-Batterien aber innerhalb weniger Jahre als dominierendes wieder-aufladbares Batteriesystem im Automobilbau durchgesetzt. Mit zeitlicher Verzögerung wird ihr Anteil im Abfallstrom sprunghaft steigen, ohne dass in Europa ausreichende Verwertungsalternativen zur Verfügung stehen. Li-Ion-Batterien enthalten hochwertige Materialien wie z.B. organische Elektrolyte, Leitsalze, Lithium, Aluminium, Kupfer und – im Sektor der haushaltsüblichen Batterien - noch hohe Gehalte an Kobalt. Insbesondere Kobalt zählt zu den strategischen Metallen, deren jährliche Primärgewinnung beschränkt ist. Aus Gründen der Rohstoffversorgung und vor allem des Preisdruckes im Automobilsektor werden daher alternative Systeme, u.a. auf Basis von Li-Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>, LiFePO<sub>4</sub> und LiTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> forciert. Jedoch stellt gerade der Einsatz dieser neuen Elektrodenmaterialien in Li-Ion-basierten Automobil-Batterien das Recycling dieser Batterien vor neue Herausforderungen zum einen was die Wirtschaftlichkeit eines Recyclingverfahrens betrifft und zum anderen in Hinblick auf die Prozesstechnik und Recyclingeffizienzen.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines reststoffminimierten, prozess-stufenarmen Recyclingverfahrens, das die produktspezifisch enthaltenen Wertmetalle Li, Co, Ni, Cu und Al zurückgewinnt und die Verwendungsmöglichkeiten des Elektrolyten prüft.

Automobile Li-Ion-basierte Batteriesysteme ermöglichen bautypenbedingt erstmalig durch ihre hohen Stückgewichte und eindeutiger herkunfts- und inhaltsbezogener Kennzeichnung die Gewinnung einheitlicher Einsatzstoffe im Recyclingprozess. Infolge dessen können Edukte gleicher Zusammensetzung zusammengestellt und batchweise behandelt werden. Durch diesen Umstand kommt der Gewinnung der beinhalteten anorganischen Materialien eine neue Bedeutung zu.

Das Recyclingverfahren ist im Anschluss an die experimentelle Validierung auf ihre Scale-Up-Fähigkeit und ihrer Wirtschaftlichkeit untersucht worden. Auch die Nachhaltigkeitsbetrachtung im Sinne Umwelt- und Energiebilanz ist erfolgt.

#### 1.1 Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen

Die frühzeitige Identifizierung, Erfassung und verfahrenstechnische Sicherung strategischer Sekundärrohstoffe ist ein Querschnittsziel industrieller wie gesellschaftli-

cher Interessen geworden. Da Deutschland, und z.T. seine europäischen Nachbarländer arm an Primärrohstoffen sind, rückt die Entwicklung effizienter Recyclingtechnologien immer stärker in den Mittelpunkt nationaler wie europäischer Förderungsschwerpunkte. Die gesellschaftliche wie industrielle Relevanz leitet sich demnach aus der Sicherung der Rohstoffversorgung für heimische Industrieprozesse ab, damit in Folge das Preisniveau und die Wettbewerbsfähigkeit ihrer Produkte ebenso wie die damit verbundenen Arbeitsplätze langfristig gesichert werden. Dies wird augenfällig vor dem Hintergrund das bereits 3 der wesentlichen Elektrodenmaterialien von Elektrofahrzeugbatterien in die Liste der Rohstoffe aufgenommen wurden, deren Versorgungssicherheit als kritisch angesehen wird <sup>1</sup>. Sie gehören explizit in die Kategorie der Materialien so genannter „Emerging Technologies“, also hier insbesondere der Elektromobilität, und weisen mittelfristig einen Indikator von 2 bis 4-facher Unterversorgung im Vergleich zu den verfügbaren Produktionskapazitäten auf. Auch Lithium wird ein Supply Risk Indicator von 0,8 zugeordnet.

Darüber hinaus stellt die Entsorgungsmöglichkeit und Entsorgungssicherheit von gefährlichen Abfällen, wie verbrauchten Batterien, ein zentrales Element unseres Wirtschafts- und Gesellschaftsverständnisses dar, dass sich in den umfassenden Ordnungswerken des Umwelt- sowie Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetzes wieder spiegelt.

Gegenüber diesen Notwendigkeiten bestehen derzeit weltweit keine ausreichenden Aufbereitungskapazitäten für Batteriemodule aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Verfahrensvorschläge befinden sich in der Konzeptions-, bzw. Forschungs- und Entwicklungsphase. Selbst für Li-Ion-basierte Gerätebatterien (Laptops, Handys, etc.), die bereits vor 10 Jahren ihren massiven Einzug in den Konsumentenmarkt gefunden haben, bestehen in Europa nur Pilotanlagen im halbindustriellen Maßstab, deren Wirtschaftlichkeit nicht hinreichend, sowie Kostenakzeptanz in der Automobilindustrie gar nicht gegeben ist. Prozesstechniken, die ab dem Jahr 2014 eine geforderte 50%ige Recyclingeffizienz gemäß COMMISSION REGULATION (EU) No 493/2012 <sup>2</sup> nachweisen müssen, sind weltweit nicht verfügbar, und nach Wissensstand bisher nicht in Planung. Derzeit praktizierte Sub-Optimale Entsorgungsmethoden (Verdünnen in Erzaufbereitungsanlagen) werden durch das Benchmarking der EU-Batteriedirektive verstärkt ins öffentliche Bewusstsein gerückt und zukünftig faktisch ausgeschlossen.

## **1.2 Aufgabenstellung (Teilprojekt Projektpartner Accurec)**

Der vorliegende Teilbereich des Forschungsvorhabens, durchgeführt durch für den Projektpartner ACCUREC beinhaltete folgende wesentliche Arbeitsziele:

---

<sup>1</sup> Critical raw materials for the EU / Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials / EU Commission / Version of 30 July 2010

<sup>2</sup> <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:151:0009:0021:en:PDF>

- Kontrollierter, sicherheitsorientierter Rückbau von Li-Ion-basierten Automobil-Batterie-Packs zur Bereitstellung sortenreiner Batteriezellen und Separation von Elektronik-, Plastik und Metallkomponenten
- Sicherheitsorientierte Entladung der Einzelzellen
- Temperaturgesteuerte Vakuumbehandlung der Batteriezellen
  - Deaktivierung des verbliebenen Lithiummetalls
  - Verdampfung und Tiefkühlkondensation des Elektrolyten
  - Vakuumpyrolyse der organischen Bestandteile (Binder / Separator)
- Herstellung von schmelzfähigen Pellets aus dem Elektrodenkonzentrat sowie verkaufsfähiger Verfahrensnebenprodukte (Al, Cu, etc.)
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Recyclingverfahrens

Entsprechend der Ausführung der nachfolgenden Kapitel konnten die Arbeitsziele inhaltlich erreicht werden.

### 1.3 Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf der Arbeitsschritte

Die tabellarische Übersicht über den Zusammenhang und den Ablauf der einzelnen Arbeitspakete finden sie in der nachfolgenden Tabelle 1.

Tabelle 1: zeitlicher Verlauf des Projektes

Laufzeit in Monaten		02	04	06	08	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	
<b>AP1:</b> Anlagenanpas- sung	AC-CUREC																						
	IME																						
<b>AP2:</b> Vorbehandlung	AC-CUREC																						
	IME																						
<b>AP3:</b> Elektrolytentfer- nung und Passivierung	AC-CUREC																						
	IME																						
<b>AP4:</b> Mechanische Auf- bereitung	AC-CUREC																						
	IME																						



Legierung, die flüssig gewonnen werden kann, sowie ein staubförmiges Lithiumkonzentrat, welches den Ofen über den Abgasweg verlässt. Alle Versuche hierzu fanden am IME statt, und werden von diesem explizit berichtet. Die technisch-wissenschaftliche Seite zur Prüfung der Marktfähigkeit der Produkte wurde im Wesentlichen durch ACCUREC bewertet und floss in eine umfangreiche Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für zwei verschiedene Mengenszenarien ein. Die begleitende Energie- und Umweltbilanz führte das IME im Rahmen des Arbeitspakets 8.

#### 1.4 Wissenschaftlich / technischer Stand

Für die nachfolgend beschriebenen, international verfügbaren industriellen Verfahren (Umicore/BE, Xstrata/CDN) müssen die angelieferten Modultypen zunächst intern oder durch externe Dienstleister identifiziert, nach Subtypen sortiert, und ggf. von Störstoffen befreit werden. Es folgt eine grobe Vordemontage um das Modul einer Entladung zugänglich zu machen. Nach dem langwierigen, ohmschen Entladeprozess wird das Modul bis auf Zellebene demontiert und im ersten Teilschritt pyrolysiert. Während in der Umicore-Anlage diese Pyrolyse im oberen Segment des Schachtofens stattfindet, durchlaufen die Zellen bei Xstrata einen separaten Drehrohr-Calciner. Die anschließende pyrometallurgische Behandlung bindet die Schwermetalle Kobalt, Kupfer und Nickel in einer Schmelze, während alle weiteren enthaltenen Metallkomponenten vollumfänglich verschlackt und anschließend deponiert werden. Die Schwermetalllegierung wird granuliert und in einem konventionellen hydrometallurgischen Prozess vollständig gelöst und elektrochemisch abgeschieden. Da beide Prozesse hauptsächlich „Nicht Li-Ion-Batterien“ verarbeiten, also eine Vielzahl von weiteren Abfällen (Umicore: E-Schrotte, Katalysatoren, Produktionsabfälle etc.) oder metallhaltige Primärerze (Xstrata), kann der Prozess nicht auf die Minimierung von Verlusten aus Li-Ion Batterien optimiert werden. Hinsichtlich der ökonomischen und ökologischen Bewertung der Verfahren muss aufgeführt werden, dass:

- ca. 60 Gew.% des E-Moduls die kostenintensive Pyrometallurgie durchlaufen muss
- ca. 30 Gew.% des E-Moduls zusätzlich nasschemische aufbereitet werden muss, und entsprechend hohe Kosten verursacht
- hohe Sensibilität für Störstoffe bzw. Variation der Stoffstromzusammensetzung besteht
- mit < 30% Rückgewinnungsquote die gesetzlichen Erfordernisse einer 50%igen Rückgewinnungsquote nicht erreicht werden können
- ein hoher Einsatz von Energie- und Betriebsmittelbedarf besteht
- mit > 2 Wochen hohe Metall-Durchlaufzeiten bestehen (Hydrometallurgie/ Kapitalbindung)

---

Die beschriebenen Verfahrensmerkmale verdeutlichen, das zwar selektiv Schwermetalle mit hoher Reinheit generiert werden können, diese aber mit hohen Kosten, Metallverlusten, Reststoffmengen und entsprechend geringer Nachhaltigkeit erkaufte werden.

Neben den o.g. industriell relevanten Prozessen deuten verschiedene theoretische Verfahrenskonzepte oder im Aufbau befindlichen Demo-Anlagen alternative Behandlungswege an. Hinsichtlich des 2011 abgeschlossenen **LithoRec** Projektes<sup>3</sup> wird ein Verfahren vorgeschlagen, das die aufeinanderfolgenden Prozessschritte Grundentladung/Demontage/Tiefentladung/inertem Aufschluss/Trocknung und Sortierung vorsieht. Im Projektverlauf wurden aber lediglich Versuche im Labormaßstab durchgeführt, ohne praktische Lösungen z.B. den Verbleib des leichtflüchtigen Elektrolyten im Prozessverlauf aufzuzeigen. Zeitgleich endete das ebenfalls vom BMU geförderte **LibRi** – Projekt, welches im ersten, thermischen Behandlungsschritt dem oben beschriebenen Umicore-Prozess entspricht. Der zweite Teil beschreibt ein hydrometallurgisches Gewinnungskonzept von Li-Carbonat aus den Schmelzschlacken und ist schematisch in Abbildung 3 wieder gegeben<sup>3</sup>. Da dieses Konzept nur im Labormaßstab vollzogen wurde, trifft der Abschlussbericht keine Aussagen über eine industrielle Umsetzungsfähigkeit oder Wirtschaftlichkeit. Es ist jedoch anzunehmen, dass die angedachte, komplexe Hydrometallurgie einen überwiegenden Kostenblock zu den Gesamtkosten beitragen wird. In der kalkulatorischen Bilanzierung stehen dem aber gerade bei den aktuellen Zell-Zusammensetzungen (NMC; NCA; LFP etc.) keine entsprechenden Metallertlöse gegenüber, so dass – netto - erhebliche Entsorgungskosten für die Automobilindustrie/Kunden zu erwarten sind. Erwähnenswert erscheint noch in der Liste internationaler Li-Ion Recycling Aktivitäten das mit 9,5 Mio. \$ geförderte Recyclingkonzept der Firma **Toxco/USA**. Dem Fließschema in Abbildung 2 folgend stützt sich das Verfahren auf die wesentlichen Behandlungsmerkmale Entladen, Tiefkühle, Schreddern, Grobtrennung. Soweit mit der geringen verfügbaren Informationsdichte das Verfahren überhaupt eingeschätzt.

---

<sup>3</sup> Abschlussbericht LibRi: Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge, BMU Oktober 2011

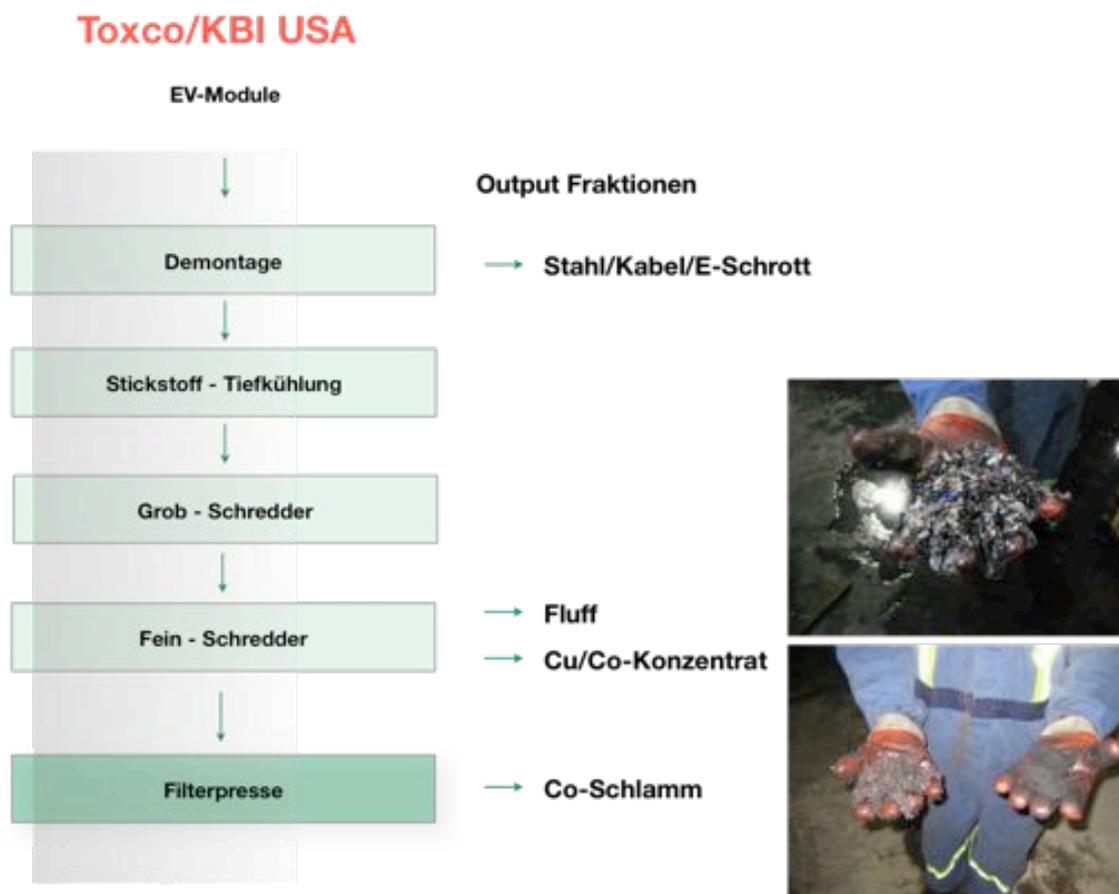


Abbildung 1: Verfahrensschema Recyclingkonzept Toxco/USA <sup>4</sup>

werden kann, ist jedoch in jedem Fall kritisch zu vermerken, dass es keine Emissionsrelevanten Lösungen für die 20 Gew.% organischen Elektrolyt anbietet. Die Trennschärfe der drei Zielfractionen „Fluff“, „Kupfer-Kobalt“ und „Kobalt Filterkuchen“ erscheint nur grobschlichtig. Eine vorgesehene Deponierung der „Fluff“ Fraction (Kunststoff, Elektrolytanhaftungen, Schwermetalle) ist nach DE - Deponieverordnung nicht möglich. Der Implementierungsstatus des Projektes wurde in 1/2012 mit „Errichtung der Immobile“ angegeben.

Aus den vergleichenden Projektbeschreibungen lässt sich erkennen, dass entweder minderwertige Mischprodukte mit z.T. negativem wirtschaftlichem Wert entstehen, oder Verfahren hinsichtlich geringen Rückgewinnungsgrads der Metalle versus hoher Prozesskosten konkurrieren.

<sup>4</sup> Audit report Tesla Motors: Toxco / CA ([www.teslamotors.com](http://www.teslamotors.com))

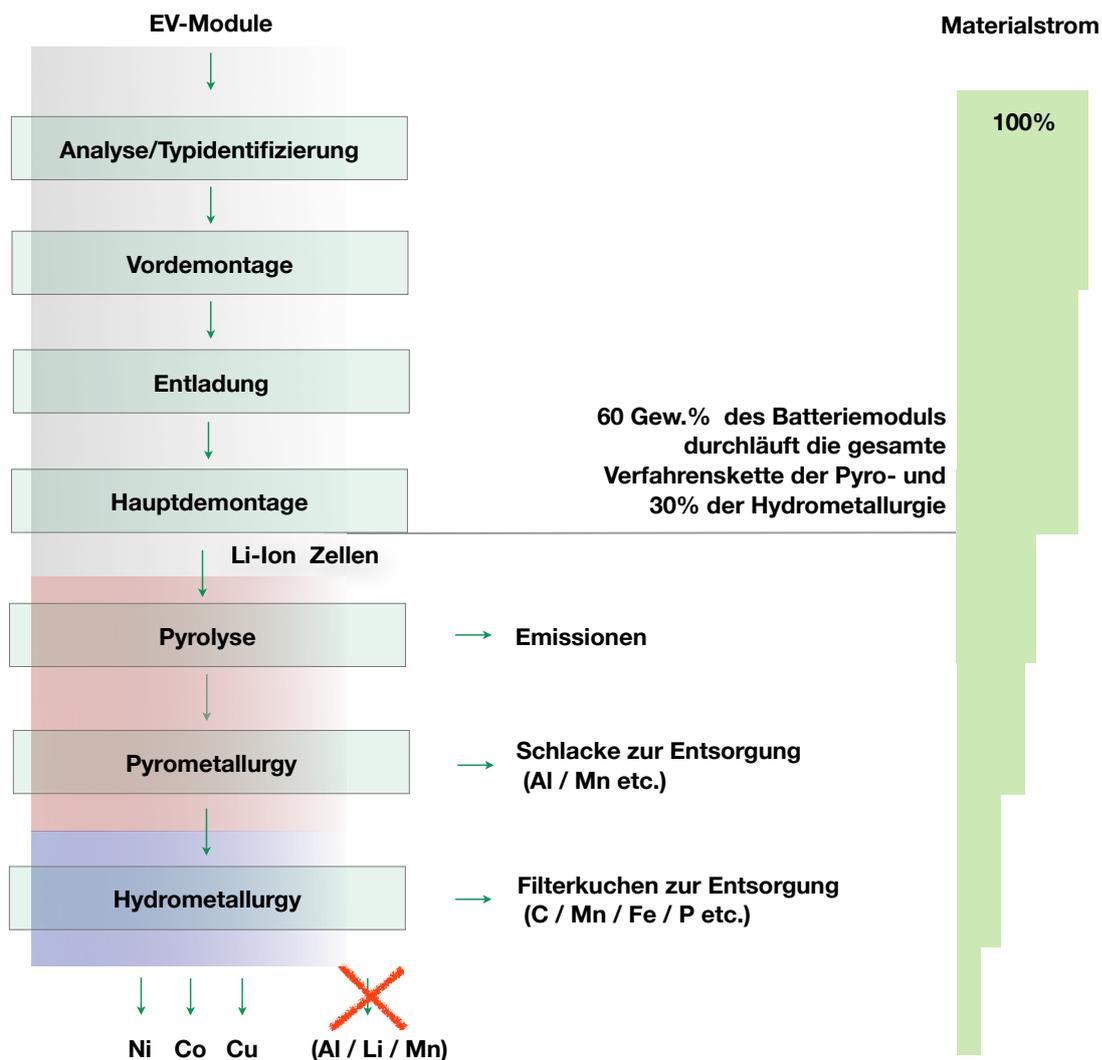


Abbildung 2: Verfahrensschema internationaler Wettbewerbsprozesse (Umicore/Xstrata)

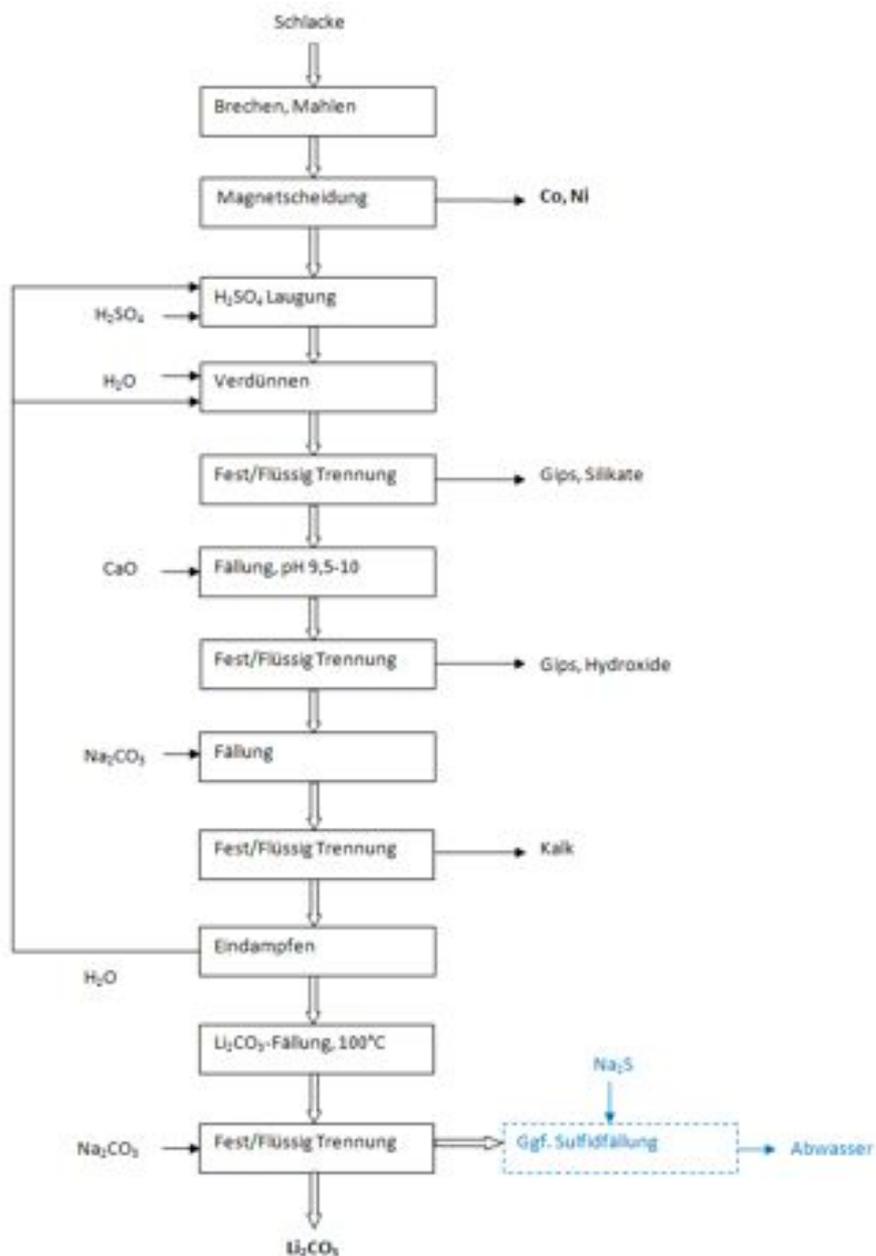


Abbildung 3: Vorschlag zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses (LiBri-Projekt)

---

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektarbeit wurde in den wesentlichen Zügen durch Accurec und den Projektpartner IME:

### **IME, Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen**

durchgeführt. Die Arbeitsverteilung ergibt sich aus den Zuständigkeiten, wiedergegeben in Tabelle 1. Weitere Zusammenarbeit im Sinne von unterstützenden Fremdarbeiten wurden in einzelne Teilprojektabschnitten mit bearbeitet von:

Redux GmbH, Dietzenbach: Mechanische Aufbereitung / Vorzerkleinerung

Meltec GmbH, Darmstadt: Ingenieurdienstleistungen

UVR-FIA GmbH, Freiberg: mechanische Aufbereitung / Klassierung / Analyse

AMCO GmbH, Duisburg: Materialanalyse

---

## II. Eingehende Darstellung

### 2. Darstellung der Projektergebnisse

#### 2.1 Bereitstellung der Versuchsergebnisse

Zu Beginn des Projektes konnten nur bedingt Versuchsmengen durch Batteriehersteller bzw. Systemkomponentenhersteller zur Verfügung gestellt werden. Dazu trugen überwiegend zwei Gründe bei: a) die Testmodule wurden überwiegend aus Gründen der Geheimhaltung und des Know-how Schutzes zurück gehalten, da es sich um Serienmodule der ersten Generation handelte und die Entwicklungsdiskrepanz zwischen verschiedenen Anbietern außerordentlich groß war; und b) erhebliche Mengen nicht QM-konformer Module zur peniblen Detailbestimmung der technischen Ursache einbehalten wurden.

Demgegenüber waren die Möglichkeiten ab 2010 durch den massiven Entwicklungsschub der Elektromobilität erheblich verbessert. Sowohl Menge (bis zu 20.000 kg/Jahr) als auch Varianz der Bauformen und Batterietypen stieg signifikant. So wurden im einzelnen Versuchsmaterialien der Firmen Opel (Ampera), BMW (Prototypen), Sanyo (Testmodule) und Continental (Sublieferant Daimler) akquiriert und behandelt. Exemplarisch findet die Ergebnisbeschreibung im Projektbericht am Serienmodul eines mittlerweile auf dem europäischen Markt angebotenen Fahrzeuges statt.

#### 2.2 Vorbehandlung von Batteriemodulen

Batteriemodule aus Elektrofahrzeugen sind komplexe Systembausteine, die neben Batteriezellen weitere Systemelemente wie Elektronik, Kühlsysteme, Verbinder/Kabel etc. sowie Innenverpackung bzw. Stahlgehäuse enthalten. Ihre ergonomische Separation sollte insbesondere unter dem Aspekt des sicheren Umgangs mit High-Power-Zellen in einer manuellen Demontagelinie dargestellt werden.

Das hier exemplarisch geschilderte E-Fahrzeugmodul enthält neben den Zellen zudem die gekoppelte Steuerungselektronik und wird von einem Metallgehäuse umschlossen. Diese Konstruktion macht es erforderlich, die Batteriemodule unter Berücksichtigung von Wert- und Reststoffanteilen manuell in verschiedenste Fraktionen zu zerlegen, um eine möglichste automatisierte Behandlung der Fraktionen in den nachfolgenden Prozessschritten mit einem möglichst geringen Aufwand sicherzustellen. Die Tiefe der Zerlegung richtet sich somit nach den technischen Möglichkeiten der nachfolgenden Zerkleinerungs- und Trennverfahren. Dem Nachteil des hohen Arbeitsaufwands und den damit verbundenen Kosten steht bei einer manuellen Zerlegung der Vorteil einer guten Trennqualität gegenüber. Insbesondere kann bei der manuellen Zerlegung verhindert werden, dass sich Schadstoffe auf alle Fraktionen verteilen und ihren Erlös schmälern. Bei der Demontage von Li-Ion Modulen sind aufgrund des gegebenen Gefahrenpotentials die Demontageanleitung und das Si-

cherheitsdatenblatt des Herstellers zu beachten, die Mitarbeiter zu schulen und die Arbeitsschritte in Arbeitsanweisungen festzulegen.

### **2.2.1 Sicherheitsvorkehrungen und Gefahren**

Bei der Zerlegung der Lithium-Ionen-Module sind verschiedene Gefahrenquellen zu beachten und durch Sicherheitsvorkehrungen Gesundheitsrisiken auszuschließen. Zur Identifizierung von Gefahrenquellen ist zunächst das Sicherheitsdatenblatt des Herstellers der Batterie zu beachten. Dieses enthält eingehende Informationen über die Zusammensetzung und Inhaltsstoffe, besondere Gefahren und Vorgaben zum Transport, Löschmaßnahmen, Erste-Hilfe-Maßnahmen, die Toxizität der Inhaltsstoffe und Gefahren für die Umwelt. Die Informationen zur Zusammensetzung sind jedoch nur in Intervallen angegeben, so dass zur Ermittlung exakter Inhaltsstoffe eine Analyse zwingend erforderlich ist.

Folgende Gefahrenquellen sind bei der Demontage insbesondere zu beachten:

- hohe elektrische Gleichspannung der Module im geladenen Zustand
- Selbstentzündung der Zellen aufgrund eines äußeren oder inneren Kurzschlusses
- Kontakt mit gesundheitsschädlichen Batteriekomponenten
- Verletzungen durch fehlerhafte Benutzung von Werkzeugen oder durch scharfkantige Bauteile der Module bei der Zerlegung von Hand

Die Gefahren eines Stromunfalls oder einer Selbstentzündung der Zellen durch äußeren Kurzschluss während der Zerlegung können durch eine Entladung der Zellen ausgeschlossen werden. Die Spannung des Moduls oder ggfs. der Zellen sollte zunächst bestimmt werden, und später mittels ohmschen Entladung auf einem Wert unterhalb von 1 V pro Zelle reduziert werden. Die Gesamtkapazität liegt dann unter 0,1%, eine Funkenzündung bei Polkontakt ist ebenfalls unterbunden. Zudem sollte grundsätzlich elektrisch isoliertes Werkzeug genutzt werden.

Die ausgebauten Zellen werden nach der Zerlegung in Vermiculit eingebettet und bis zur Weiterverarbeitung in wasserdichten Gefahrgutgebinden gelagert. Die Vermiculit sollen einerseits Leckage-Flüssigkeiten aufnehmen können und andererseits eine Kettenreaktion durch thermisches Übergreifen entzündeter Zellen verhindern bzw. verlangsamen.

### **2.2.2 Aufbau und Konstruktion der Module**

Abbildung 4 gibt eines von drei unterschiedlich großen Teilmodulen der exemplarisch untersuchten Fahrzeugbatterie wieder. An den Stirnseiten des teildemontierten Moduls sind die Anschlüsse an das Kühlsystem des Elektrofahrzeugs zu erkennen. Auf der Oberseite befinden sich die Anschlussstecker der externen Steuerungselektronik. Die Kunststoffabdeckung, die die Pole der Einzelzellen schützt, wurde hier bereits entfernt.

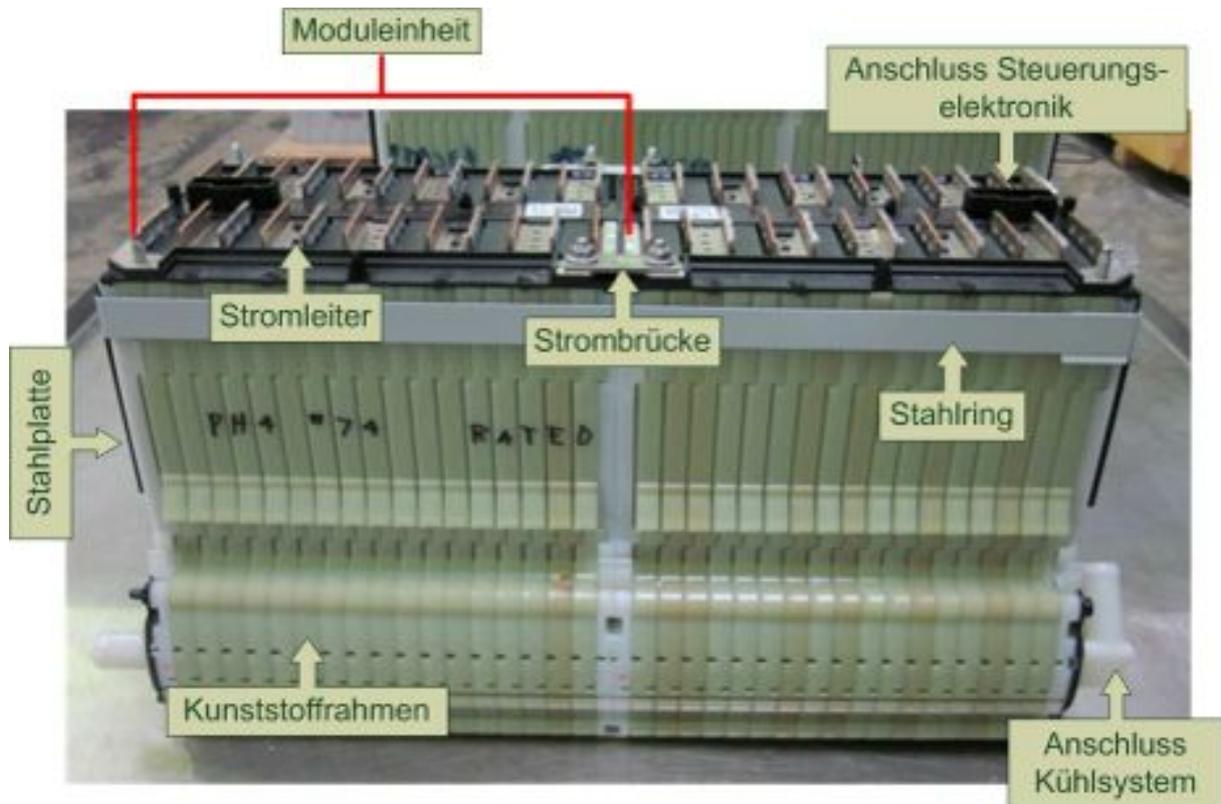


Abbildung 4: Batteriemodul vor der Demontage

Im vorliegenden Lithium-Ionen-Batteriemodul wurden Zellen in Pouch-bauweise eingesetzt, die in Zellenlagen als Stack angeordnet sind. Jeweils zwei Zellen, der äußeren Abmessungen 230x160x8 mm, sind getrennt durch eine Schaumstoffzwischenlage in einem Kunststoffrahmen eingebettet und werden von diesem zusammengehalten. Der Aufbau dieser Stacks besteht je nach Baugröße aus 8 oder 18 dieser Kunststoffrahmen, die durch ein Alu-basiertes Wärmeleitblech voneinander getrennt sind. In den Seitenrändern der Kunststoffrahmen und Wärmeleitbleche befindet sich jeweils eine Bohrung, sodass durch die beschriebene Anordnung ein Zirkulationskanal für Kühlflüssigkeit entsteht. Das Kühlmedium wird von diesem Hauptkanal aus durch eine mäanderförmige Prägung in den Aluminiumblechen geführt und nimmt zwangs-konvektiv die Wärme beim Entlade-/ bzw. Ladevorgang der Pouchzellen auf.

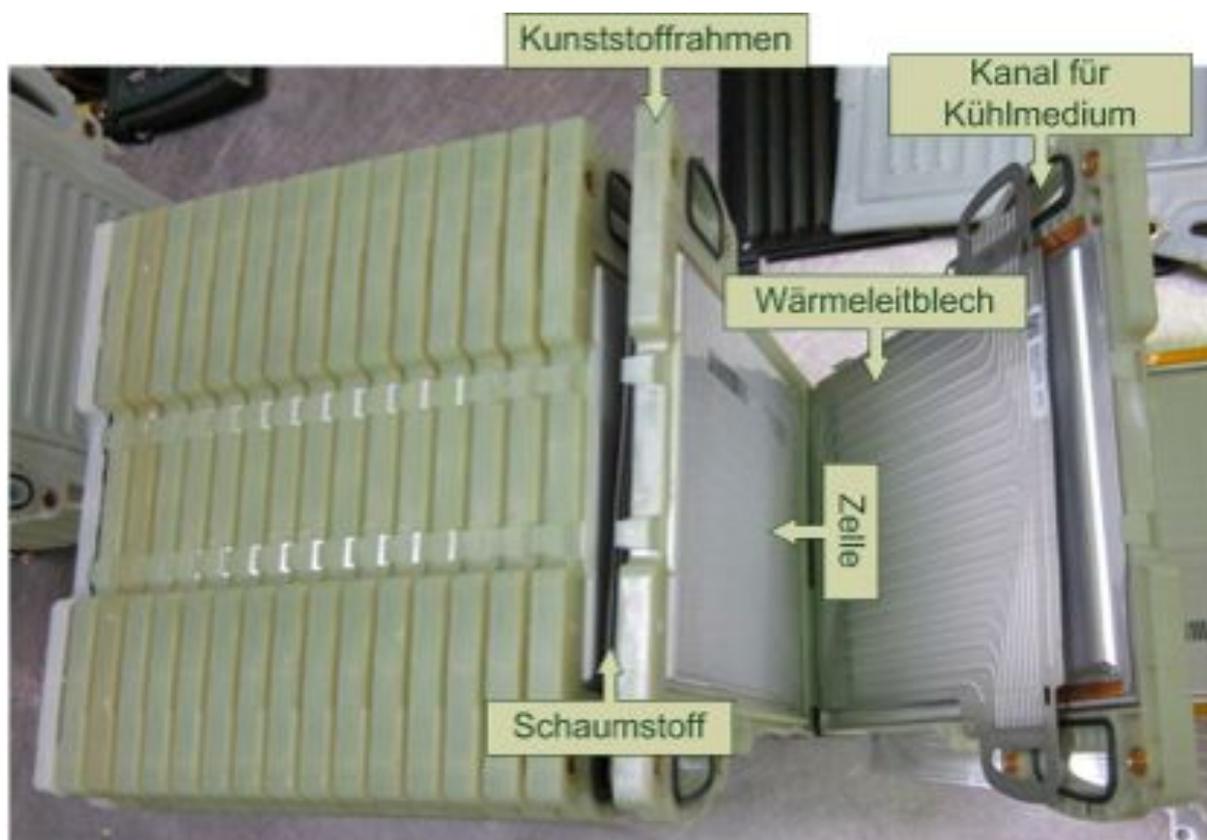


Abbildung 5: Aufbau eines Batteriemoduls

Am unteren Rand der Module fixieren auf jeder Seite jeweils zwei Gewindestangen die Kunststoffrahmen während am oberen Rand ein Stahlbandring die Module einbindet. Die in Reihe geschalteten Einzelelemente sind am Tab (Stromleiter) miteinander verschweißt, und verbundene Module mit Stahlstrombrücken verschraubt. Alle Module gemeinsam setzen sich zu einer Systematterie zusammen, die aus Platzgründen an verschiedenen Stellen desselben Elektrofahrzeugs verbaut sind.

Tabelle 2: Mechanische Basisdaten der Module

Eigenschaften	Modul 1	Modul 2	Modul 3
Länge [mm]	480	595	825
Breite oben [mm]	175	175	175
Breite unten [mm]	240	240	240
Höhe [mm]	260	260	260
Gewicht [kg]	39	48	67
Anzahl Moduleinheiten (8 Kunststoffrahmen)	0	1	1
Anzahl Moduleinheiten (18 Kunststoffrahmen)	2	2	3

### 2.2.3 Vorbereitung der Module

Die Module wurden vom Hersteller in speziell konfektionierten Holzkisten, Wandstärke 50mm, verpackt und mittels Europalette transportiert. Innerhalb der Kisten waren die Module durch Holzprofile und Kunststoffpuffer gegen Verrutschen gesichert. Nach Aussage der Hersteller sollen für den Serienversand der Module wiederverwendbar Koffer aus schwer entflammbarem Kunststoff verwendet werden. Sie unterliegen der Bauartprüfung zum Versand von Li-Ion Batterien entsprechend Anforderungen der Gefahrgutklasse 9, und UN-Klassifizierung 3480.

Nach Entpacken konnte die Spannung des Gesamtmoduls an den offen liegenden Außenpolen gemessen werden. Ebenso war die Spannung der Einzelzellen bestimmbar, da der Anschlussstecker für die Steuerungselektronik sich auf der Oberseite befand. Die Steuerungsleitung ist zur Übertragung der Daten Temperatur, Spannung und Strom im eingebauten Zustand mit dem externen BMS (Batterie-Management-System) verbunden.

Eine weitere Demontage des Moduls war aus Sicherheitsgründen nur bei geringem Ladezustand des Moduls möglich, um die Gefahr eines Stromunfalls bei der Demontage auszuschließen. Fast alle Einzelzellen der behandelten Module wiesen aber praktisch eine Spannung von 3,7 V auf, lediglich in einem Fall waren zwei einzelne Zellen defekt, d.h. Spannungsfrei, eine ohmsche Widerstandsentsladung nicht in Frage kam. In diesem Fall wurde eine vollständige Entladung des Moduls in einem Salzwasserbad mit definierter elektrischer Leitfähigkeit in Erwägung gezogen. Die theoretisch hohen Klemmspannungen führen aber zu entsprechenden Wasserstoffentwicklungen. Aus diesem Grund wurde überwiegend die Entladung der Einzelzellen ohmsch mit 12 V Halogenlampen oder alternativ über mehrere Zellreihen hinweg mit 220V- Glühbirnen (Abbildung 6 und 7) durchgeführt.



Abbildung 6: Ohm'sche Widerstandsentsladung der Batteriemodule



Abbildung 7: Batteriemodule nach Entladung

#### 2.2.4 Zerlegung der Module

Die Zerlegung der Module erfolgte am ergonomisch eingerichteten Demontageband. Die Aufgabe/Weitertransport erfolgte bei Hebegewichten  $> 30$  kg mit einem Kran. Nach dem Vorbereiten und erstmaligen Reduzieren der Modulspannung ist grundsätzlich flüssigkeitsgekühlten Modulen die Demontage soweit voranzutreiben das die Kühlmedien abgeführt und das Module vollständig trocken gelegt ist. Verbindungskabel sind zu lösen, und mit den Subkontrollern abzubauen. Gegebenenfalls sind freiliegende, stromführende Kontakte aus Sicherheitsgründen vorübergehend mit Tape zu isolieren. Sind die Einzelzellen nicht durch lösbare kraftschlüssige Elemente verbunden, so müssen die Zell-Tabs z.B. bei verschweißten Varianten mit einem Schneidwerkzeug getrennt werden (Abbildung 8). Es muss dabei spezifisch auf Pouch-Zellsysteme geachtet werden, da bei diesen bei Fehlhandlungen sehr schnell die Zellwand durchtrennt wird und Kettenreaktionen auslösen werden können. Vollständig vergossene, mit aushärtenden organischen Klebstoffen fest verbundene Zell-Module-Systeme lassen sich nicht weiter demontieren, und müssen in dieser Form als Ganzes vakuum-thermische behandelt werden.

Insgesamt ist die Varianz der Bauformen, sowie die Verwendung von Hersteller-eigenen Verbundsystemen (z.B.: Spezial-Schraubköpfe oder Klammern, die durch keine Standardwerkzeuge zu hantieren sind) derart groß, das sich kaum Rationalisierungserfolge einstellen ließen. Auch ist eine Automatisierung des Demontageprozesses ohne selbstauferlegte Standardisierung der Automobilindustrie daher eher unwahrscheinlich.



Abbildung 8: Trennung von Batteriezellen und Stromleitern

Aus den demontierten Elementen wurden im Wesentlichen 7 Kategorien eingestellt, in die Teilelemente aus der Demontage verschiedenster Module eingeordnet wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zuordnung der Konstruktionselemente zu Recyclingfraktionen

Fraktion	Zugeordnete Konstruktionselemente
Aluminiumlegierung	Wärmeleitbleche
Stahl	Gewindestangen, Seitenbleche, Stahlring, Gehäuseteile, Strombrücken
Kunststoff	Kunststoffrahmen, Anschlüsse Kühlmedium, Schaumstoffzwischenlagen, Modulabdeckung
Elektronische Bauteile	BMS
Kupfer, sekundär	Verbindungskabel
Kunststoffmischfraktion	Zellenabdeckung, Stromleiter
Zellen	Batteriezellen bestehend aus Separator, aktivem Material, Elektrolyt, Aluminium- / Kupferfolien

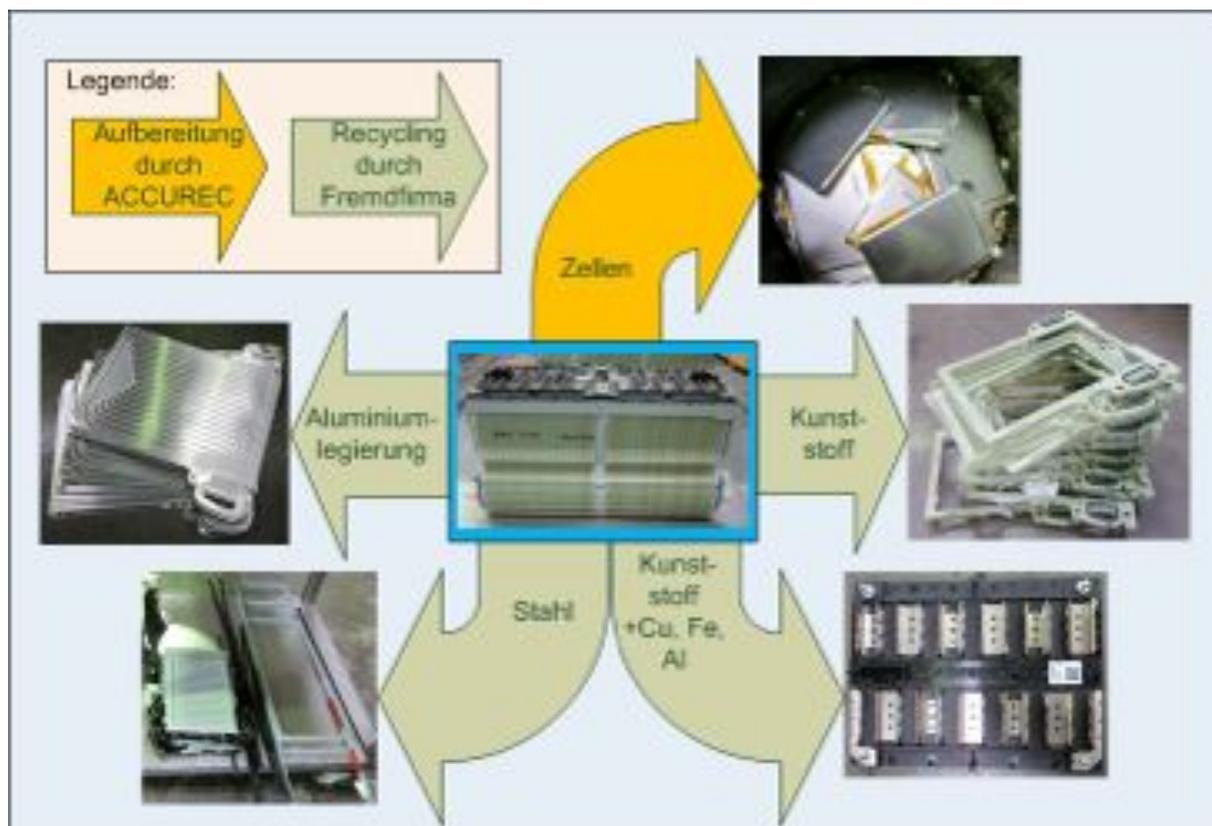


Abbildung 9: Zuordnung der Konstruktionselemente zu Recyclingfraktionen

Für eine erfahrungsbasierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden Arbeitszeiten erfasst und sind in den folgenden Tabellen dezidiert wiedergegeben.

Tabelle 4: Dauer der Arbeitsschritte bei der Demontage

Nr.	Arbeitsschritt	Werkzeug/ Hilfsmittel	Zeit [Min]
1	Transportverpackung entfernen	Brecheisen, Hammer	10
2	Spannung prüfen	Spannungsmessgerät	1
3	Widerstände anschließen und Module lagern	Widerstand mit Anschlusskabeln	2

Die in Tabelle 5 protokollierten Werte beziehen sich aus Gründen der Vergleichbarkeit auf eine Moduleinheit. Für das kürzeste der untersuchten Module, bestehend aus zwei Submoduleinheiten, müssten diese dementsprechend mit dem Faktor 2 multipliziert werden und zur Summe der in Tabelle 5 erfassten Werte addiert werden, um die benötigte Gesamtzeit zu errechnen. Die für die Zerlegung des kürzesten Moduls benötigte Zeit belief sich somit auf circa 50 Minuten.

Tabelle 5: Dauer der Arbeitsschritte bei der Demontage einer Moduleinheit

Nr.	Arbeitsschritt	Werkzeug/ Hilfsmittel	Zeit [Min]
4	Gewindestangen entfernen	Ratsche	4
5	Strombrücken abschrauben	Ratsche	1
6	Kunststoffrahmen entfernen	-	4
7	Zellen von Kunststoff trennen	Teppichmesser	8

Eine Bilanzierung der demontierten Fraktionen gibt Tabelle 6 wieder, wobei aufgrund der Bauweise des exemplarischen Moduls keine Kabelfraktion (Stahlbinder) entstand. Das bereits auf Serienproduktion konstruierte Batteriemodul weist ein hohes Verhältnis von Speicherzellen zu Konstruktionsbauteilen auf (3:1).

Tabelle 6: Gewichte der Demontagefraktionen

Bezeichnung der demontierten Bestandteile	Gewicht [kg]	Anteil
Kunststoffe	21	13,5%
Verbundwerkstück (Cu/Fe/Al/Kunst)	4,1	2,6%
Wärmeleitbleche (Al)	6,2	4,0%
Konstruktionselemente aus Stahl	11	7,1%
Zellen	113	72,8%
$\Sigma$	155,3	100%

### 2.3 Elektrolytentfernung und Passivierung

Hybridgenutzte Zellen sind Hochleistungsakkumulatoren, die mit natürlicher Ladungsreserve versehen, zusätzlich mittels elektronischen Power-Managements über eine systemimmanente Entladungsbegrenzung verfügen. Die demontierten Li-Zellen können damit grundsätzlich noch über ausreichend Restladung verfügen, und eine Selbstentzündung mit anschließendem Brand des organischen Elektrolyten sowie Sekundärbrand mit Emissionsrisiken zu verursachen. Um dies zu verhindern, wurden die vereinzelt Zellen in unmittelbarer Nähe der Demontagelinie in eine ionenleitende, thermostabile Flüssigkeit gegeben, die eine vollständige Entladung und den anschließenden sicheren Umgang mit der Zelle ermöglichten.

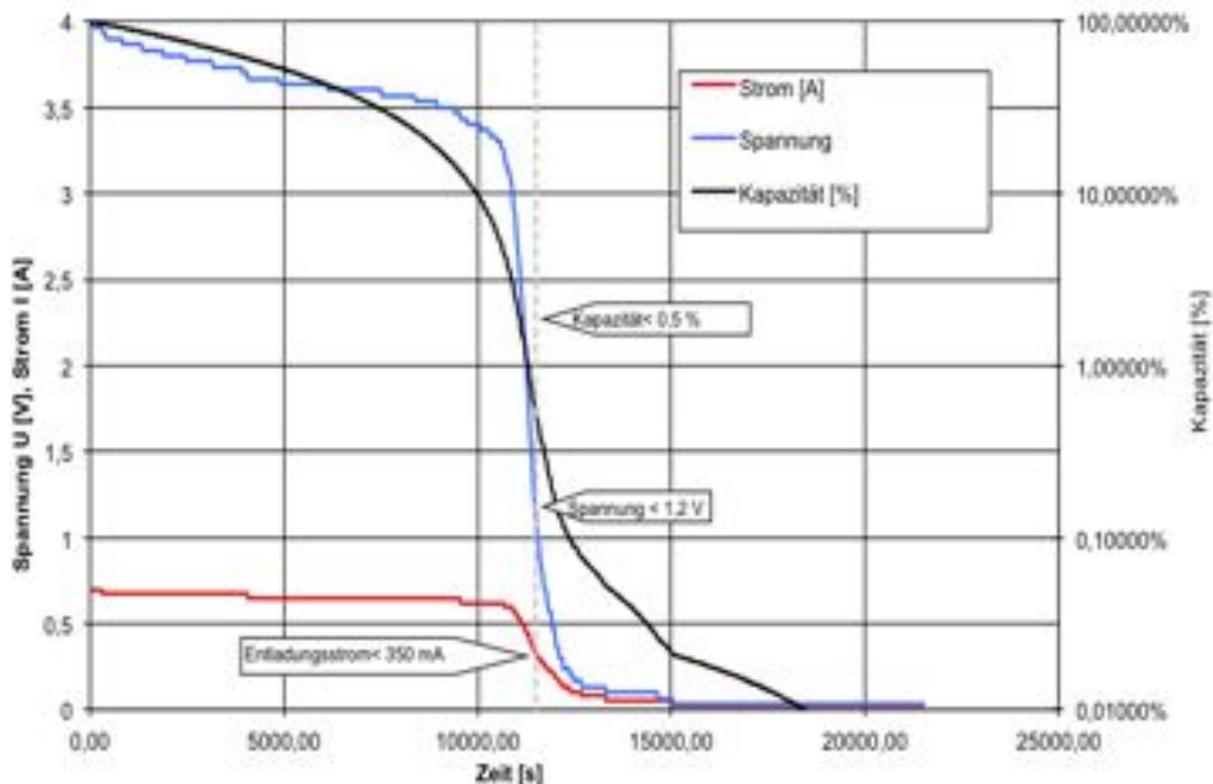


Abbildung 10: Entladungskurve Li-Ion Zelle 45 Wh

Die Abbildung 10 zeigt beispielhaft die Entladung einer Li-Ion Zelle über einen Ohm'schen Widerstand, bei der die Spannung sowie der Entladungsstrom gemessen werden. Hieraus ergeben sich in der Auswertung die Zuordnungen zwischen der jeweiligen Restspannung der Zelle, dem zugehörigen Entladungsstrom und der verbleibenden Kapazität.

Als Kriterium dafür, wann eine Zelle entladen ist, wurde ein Kurzschlussstrom von 350 mA ausgewählt, da ein solcher Strom zu keiner merklichen Erwärmung der Zelle mehr führen kann und bei anhaltendem Kurzschluss innerhalb einer Minute auf einen Wert von Null abfällt. Entsprechend der Entladungskurve ist die zugehörige Zellspannung dann < 1,2 Volt und die Restkapazität der Zelle liegt dann bei weniger als 0,5 %. Dieses Kriterium sollte durch das gewählte Entladungsverfahren sicher für alle Zellen erreicht werden.

### 2.3.1 Entladung von Li-Ion Zellen

Zur Gewährleistung einer sicheren Lagerung und eines innerbetrieblichen sicheren Transports derartigen Li-Ion Zellen, sowie einem sicherem Umgang in den nachgeschalteten Aufbereitungsanlagen müssen diese Gefährdungspotentiale mittels bester verfügbarer Technik auf ein unkritisches Maß reduziert werden. Zu diesen Techniken gehört die Bulk-Entladung von Einzelzellen in einer elektrisch leitfähigen Flüssigkeit.

#### 2.3.1.1 Überlegungen zum Entladungsmedium

Zur Entladung von Zellen bieten sich gleichfalls feste wie flüssige Medien zur Entladung an. Im Falle fester Medien (z.B. Cu-Gries) wird die elektrische Energie alleine in Wärme umgesetzt, allerdings kann es hier zu unkontrollierten (direkten) Kurzschlüssen und in Folge dessen zur Überhitzung und Brand kommen. Da in den Zellen selber selbstentzündliche Komponenten, insbesondere organische Elektrolytkomponenten vorliegen, ist von einem solchen Vorgehen abzuraten.

Flüssige Medien bieten einen vollflächigen Kontakt zur Zelle und zu den stromführenden Teilen der Batterien. Die Spannungen reichen bei den hohen Widerständen flüssiger Medien nicht aus, um höhere Ströme bewirken zu können. Zudem ist der Wärmeübergangskoeffizient Fest-Flüssig gegenüber Fest-Gas oder Fest-Fest deutlich besser, um die gesamte Zelle zu kühlen. Hierbei ist die Wärmeverteilung in der Schüttung umso homogener, je höher die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit ist. Darüber hinaus wird bei größerer spezifischer Wärmekapazität die Erwärmung der Flüssigkeit geringer ausfallen. Die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit beeinflusst maßgeblich die Geschwindigkeit, mit der die elektrische Entladung einer Batterie erfolgt und wie tief eine Zelle in einem Zeitintervall entladen werden kann.

Organische Medien bieten sich aufgrund der entzündlichen Komponenten nicht an, hoch metallhaltige und leitfähige anorganische Medien (z.B. Cu-SO<sub>4</sub>) aufgrund der auftretenden Entsorgungs- und Umweltthematik auch nicht. Säurehaltige Medien sollten wegen wahrscheinlicher Zellgehäusekorrosion und damit verbundener Freisetzung von Elektrolyt sowie der Arbeits- und Umweltrechtlichen Risiken ebenfalls nicht verwendet werden. Insofern empfiehlt sich einfaches kaltes Wasser, welches gezielt, aber gering z.B. mit Hydroxiden wie KOH oder NaOH zur besseren Leitfähigkeit versetzt wurde. Neutralsalze wie NaCl oder KCl kommen ebenfalls in Betracht, eine Beteiligung der Na- und K-Ionen aus den gelösten Salzen findet aufgrund des extrem unedlen Charakters nicht statt. Den Einfluss von Hydroxid oder Salzen zeigen folgende Abbildung und Tabelle.

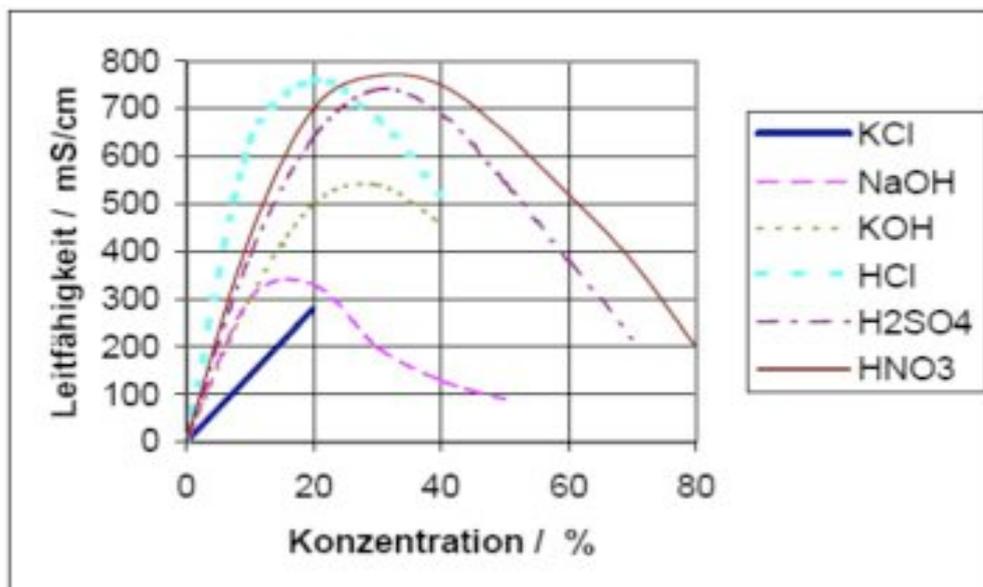


Abbildung 11: Leitfähigkeit verschiedener Säuren und Laugen

Tabelle 7: Leitfähigkeitsdaten Entladung / Beispieldaten

Wasserart	Leitfähigkeit ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Destilliertes Wasser	nahezu 0*
Regenwasser	5 - 30
Grundwasser (Süßwasser)	30 - 2000
Meerwasser	45.000 - 55.000

Die folgende Abbildung 12 zeigt repräsentative Ergebnisse einer Entladung an fünf Beispielszellen in einer wässrigen KOH-Lösung. Es bestätigt zum einen die Machbarkeit des Konzeptes, zum anderen die Ähnlichkeit von Entladungskurven verschiedener Zellen und damit ihrer Übertragbarkeit des Prozesses. Der Hauptenergieabbau erfolgt in den ersten 2-3 Tagen, jedoch sind weitere 40 Tage erforderlich um die Schwelle von  $< 1,2$  V Restspannung zu erreichen. Wie oben erwähnt, ist bei Unterschreitung dieser Restspannung die maximal speicherbare Energie um 99,5 % abgebaut und die Zelle verfügt nur noch über eine Restkapazität von  $< 0,5$  %.

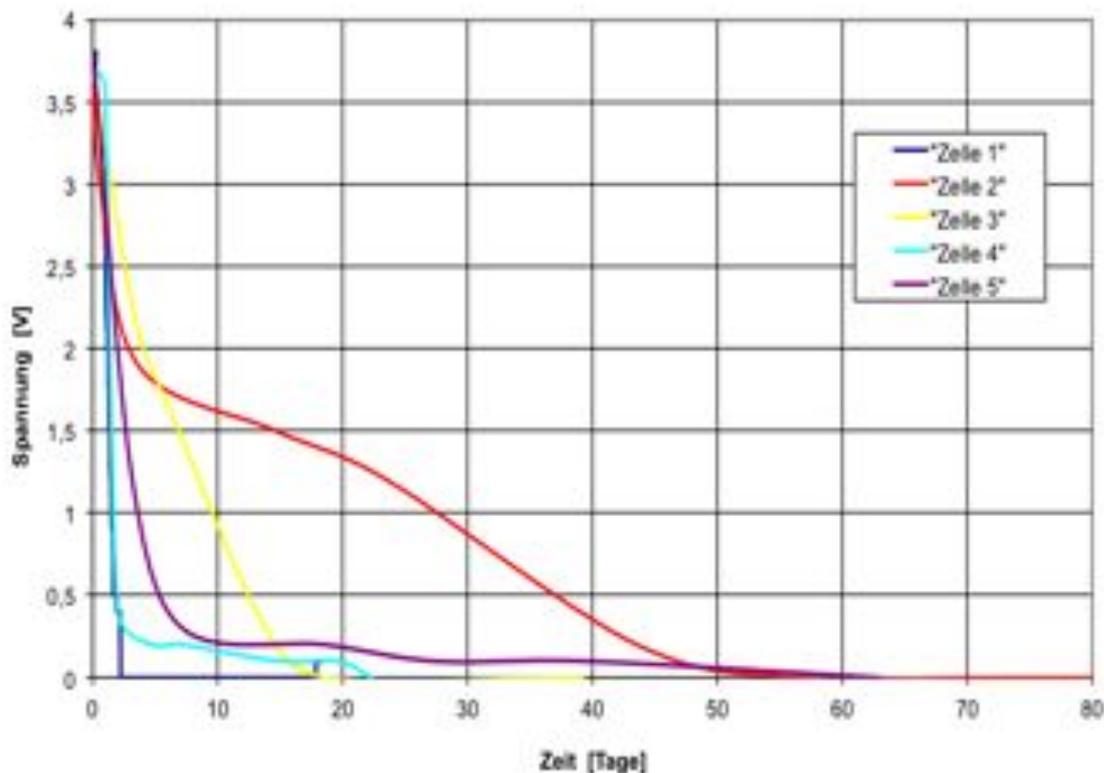


Abbildung 12: Entladungskurve Li-Ion Batterien 3,7V/8,5 Wh in H<sub>2</sub>O mit 15% KOH

Strom- und Spannungslevel sind damit so gering, dass

- a) keine Funkenbildung mehr möglich ist
- b) die spontane Entladung der Restkapazität zu keiner messbaren Erwärmung der Zelle führt
- c) kein kurzschlussbedingtes Öffnen des Zellventils durch inneren Überdruck erfolgt
- d) ein kurzschlussbedingtes Abgeben des Elektrolyten ausgeschlossen werden kann

Der selbst grobe Umgang mit einer Li-Ion Zelle ist nach dieser Entladungsbehandlung damit als sicher anzunehmen, d.h. die gefürchteten Selbstentzündungen bzw. intensiven Brandverläufe können nach derzeitigem Kenntnisstand damit sicher verhindert werden. Bei Lagerung der Zellen bis zu über 100 Tagen in gleicher Flüssigkeit wird die Spannung und damit die Restladekapazität weiter abgebaut. Folgende Grafik ( Abbildung 13 ) belegt dies durch statistische Auswertung an 100 Einzelzellen nach 140 Tagen Einlagerungsdauer.

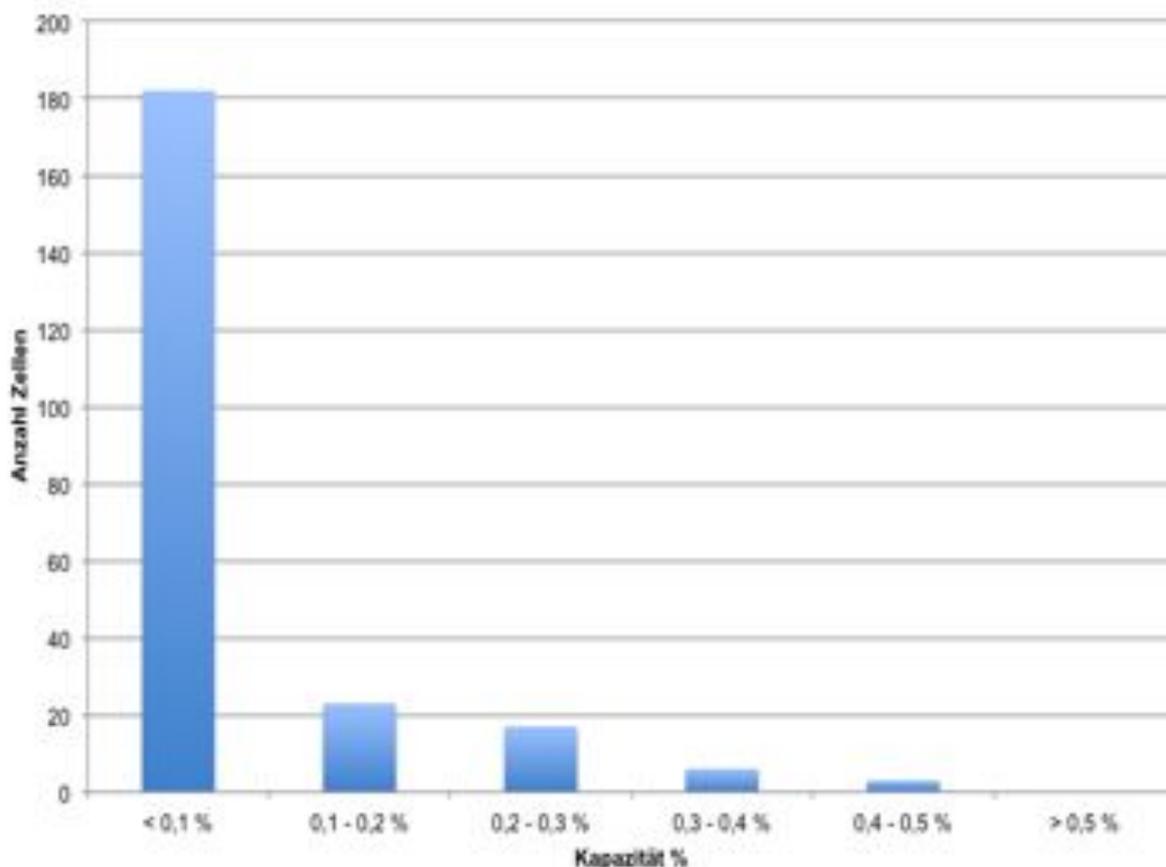


Abbildung 13: Auswertung und Verteilung der Restkapazitäten

### 2.3.1.2 Reaktionen beim Entladungsvorgang

Li-Ion-Einzelzellen- bzw. Zellen aus Packs liefern je nach Restladezustand noch Spannungen zwischen 1 und 3,7 V bei bauartabhängigen Entladungsströmen. Umgibt man derartige galvanische Zellen mit einer leitfähigen Flüssigkeit oder Feststoffschüttung, so fließen die Restströme ab und entladen das elektrochemische System. Die abfließenden Ströme werden thermodynamisch bedingt kalorisch umgesetzt und führen in jedem Fall zu einer Erwärmung des äußeren Mediums. Je nach Randbedingung wird diese Wärme mehr oder weniger schnell an die Umgebung abgegeben.

Im Falle eines flüssigen Mediums (z.B. nicht entsalztes Wasser) liegt aufgrund gelöster Ionen ein Elektrolyt vor, der den Stromfluss sicherstellt. Im Falle eines festen Mediums (z.B. Al oder Cu Granulat) erfolgt der Stromfluss elektronisch über das Metallgitter, wobei dieser aufgrund der losen Partikel oft durch Übergangswiderstände gestört wenn nicht sogar verhindert wird.

Ein Gleichstrom-Fluss in einem Elektrolyten generiert stets an den beteiligten Elektroden (hier Batteriepolen) elektrochemische Reaktionen. Anodisch erfolgt eine Oxi-

ation zum Beispiel durch in Lösung gehen von Metallen der Zellgehäuse (Fe, Ni, Cu) oder durch Verbindungsbildung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Im ersteren Falle ist die Wasserzersetzung zu Sauerstoff gemäß



sehr unwahrscheinlich, solange Metall verfügbar ist und die Lösung bewegt/durchspült wird. Ansonsten kommt es zu Diffusionsgrenzschichten, die gelösten Metalle können nicht schnell genug abtransportiert werden und die Sauerstoffentladung übernimmt den geforderten Stromfluss. Im Falle der Al-Oxidation dürfte es stets zur begleitenden Sauerstoffentwicklung kommen, was auch ggf. für Kohleelektroden gilt.

Kathodisch kommt es außer im Falle höherer Konzentrationen an Metallen mit vergleichsweise edlen Charakter (Cu, Ni, Fe) aufgrund des elektropositiverem Potentials (Berechnung erfolgt über die sog. Nernst-Gleichung und ist allgemeines Grundwissen der Ingenieurwissenschaften) stets zur Wasserstoffbildung gemäß



Ansonsten erfolgt eine Metallabscheidung entsprechend



Eine gewisse Wasserstoffbildung dürfte bei Verwendung von Industrie-Wasser zur Entladung von Li-Ion-Batterien nicht zu vermeiden sein. Gleichung (4) stellt die Bruttoreaktion dieser Wasserzersetzung als Summe der Gleichungen (1) und (2)



Das Ausmaß der Wasserstoffbildung ist abhängig von den lokalen Gegebenheiten, so insbesondere von der Stromdichte, der vorherrschenden Metall- wie H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration und natürlich der Temperatur. Die Wasserstoffbildung lässt sich nicht vollständig reduzieren, jedoch auf ein Mindestmaß reduzieren, wenn man geringe Stromdichten (Ströme) und hohe Wasserstoffüberspannungen sicherstellt. Letztere sind abhängig vom Metall, an dem der Wasserstoff freigesetzt werden soll, im vorliegenden Fall der Batterieentladung handelt es sich in der Regel um Aluminium, Stahl oder Nickelschichten. An allen ist diese Überspannung verhältnismäßig hoch, verschwindet aber bei sehr geringen Stromdichten. Insofern empfiehlt es sich, die fließenden Ströme durch einen möglichst hohen Flüssigkeitswiderstand zu minimieren und einen längeren Entladungszeitraum in Kauf zu nehmen.

Stets werden durch eine elektrochemische Wasserzersetzung mit jedem Mol (=22,4 l) Sauerstoff zwei Mole (44,8 l) Wasserstoff gebildet. Dieses Gemisch mit 66% liegt deutlich über der Zündgrenze von etwa 4%, so dass es im Falle größerer Mengen

und gleichzeitig unkontrollierter Kurzschlüsse wie über einen zufälligen Kontakt von Polen verschiedener noch geladener Zellen zum Zünden des sog. Knallgases kommen könnte. Wenn aber wie oben erwähnt die entstehende Menge minimiert wird, so kann diese Reaktion nur einzelne kleine Blasen erfassen, die Umgebung sorgt für eine rasche Abkühlung und wird das sich bildende Wasser aufnehmen. Größere Blasen sind daher zu vermeiden

Aus dem zuvor dargelegten Potential zur Bildung explosionsfähiger Gasgemische ergeben sich zwei Vermeidungsstrategien:

a) Maßnahme zur Reduzierung der Menge gebildeten Wasserstoffs ca. auf 1l/h durch gezielte Steuerung der Entladungsströme mittels Leitfähigkeit der Lösungsgläser. Diese Menge erscheint dem Gutachter gering genug, um eine Gefahr auszuschließen. Die sich dann bildenden sehr kleinen Blasen werden sich aufgrund der sehr hohen Diffusionsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub> unmittelbar mit der Luftumgebung auf unterkritische Konzentrationen verdünnen.

b) Maßnahme zur Absenkung des Wasserstoffgehaltes unter die Zündgrenze. Da letztere abhängig von der Anwesenheit metallischer Katalysatoren, der lokalen Temperatur wie auch der chemischen Umgebung ist, kann hier kein genauer Prozentwert angegeben werden. Generell denkbar ist eine kontinuierliche Durchspülung des Reaktors, am besten mit Spülorganen am Boden des Behälters, mit Luft oder Stickstoff. Diese Verfahrensweise ist sicherlich mit unkontrolliertem Verspritzen der alkalischen Lösung verbunden und sollte vor Umsetzung sorgfältig geplant werden.

In beiden Fällen ist stets ein freies abströmen des gebildeten Reaktionsgases oberhalb des Flüssigkeitspegels sicherzustellen. Dies kann durch Außenlagerung oder eine Zwangsbelüftung erreicht werden.

### **2.3.1.3 Bestimmung der Entladungsparameter**

Je nach Volumen-Verhältnis Flüssigkeit/Batterie im Reaktor kann es lokal zu Siedeeffekten kommen welche die Ohm'sche Entladungswärme im Falle mangelnder Wärmeabfuhr hervorruft. Auch wenn diese Strömung hilfreich zur Entfernung gebildeten Wasserstoffes ist, empfiehlt es sich, aus Arbeitssicherheitsgründen einen sichereren Temperaturabstand (z.B. 40°C) vom Siedepunkt einzuhalten.

Die kalorische Umsetzung der Zellenrestkapazität erfolgt in der Zelle. Diese Energie wird über das Zellengehäuse abgegeben. Bei geringem Wärmeübergangskoeffizient (Zelle – Luft) ist der Wärmefluss so gering, das sich die Energiefreisetzung in einer Temperaturerhöhung der Zelle auswirkt und ggfs. eine oben beschriebene kritische Temperaturschwelle überschreitet. Ein hoher Wärmeübergangskoeffizient wie z.B. bei Wasserkontakt kann eine Überschreitung der Siedetemperatur am Zellengehäuse und so eine kritische Erwärmung der Zelle sicher verhindern. Um dies während des

Entladungsvorganges zu gewährleisten, muss ausreichend Kühl-/bzw. Entladungsmedium bereitgestellt werden. Dazu dienen die nachfolgenden Überlegungen

### **- Abschätzung der notwendigen Menge an Kühlmedium zur Vermeidung einer Wasserverdampfung**

Der Bedarf an flüssigem Kühlmedium erfolgt durch energetische Abschätzung und unter der Annahme, dass Wasser verwendet wird (Vernachlässigung der geringen Salzgehalte, siehe Tabelle 7). Eine mögliche Detail-Berechnung ist im Anhang dargestellt, an dieser Stelle werden lediglich die Kerndaten zusammengefasst:

Im angenommenen Fall werden 90 kg demontierter und Kontakt blanker Li-Ion Zellen in einem am Boden dichten jedoch oben offenen 220l Stahlfass mit 150l salzhaltigen Wassers geflutet. Bei einer angenommenen Dichte von  $3,6 \text{ g/cm}^3$  nehmen die Zellen 25 l Raum ein und lassen mit 45 l ausreichend freies Volumen für unerwünschte Sprudelvorgänge. Das mittlere Gewicht einer Zelle kann mit 30 g angenommen werden, so dass sich pro Entladungsvorgang gut 3000 Zellen in einem Fass befinden.

Geht man im worst case von der maximalen Kapazität der Neuzelle von 2 Wh/Zelle (typische Li-Ion Zellen erreichen 250 Wh/l, angenommenes Volumen einer Einzelzelle 8 ml) aus, können höchstens 6 kWh (entspricht etwa  $22 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ ) in Wärme bzw. Gasentwicklung durch elektrochemische Reaktionen umgesetzt werden.

Unter Verwendung der einschlägigen Wärmegleichung

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (5)$$

$\Delta Q$  ist die Wärmeenergie (in Kilojoule), die der Materie zugeführt oder entzogen wird,  $m$  ist die Masse der Substanz (in kg),  $c$  ist die spezifische Wärmekapazität (im Falle Wasser  $4,187 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und  $\Delta T$  ist die Temperaturänderung (in K) zeigt sich, dass selbst ohne Berücksichtigung der elektrochemischen Reaktionen diese Wärme gerade ausreicht, um den gesamten Wasserinhalt ausgehend von  $20^\circ\text{C}$  und zunächst unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten durch das Fass an die Umgebung um  $55^\circ\text{C}$  zu erwärmen bzw. auf  $75^\circ\text{C}$  zu bringen.

Der Wärmeverlust über die Wand des Fasses lässt sich für die vorgegebene Wassermenge errechnen gemäß

$$P = dQ/dt = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad (6)$$

$P$  ist die Wärmeenergie (in Kilojoule), die an einer Grenzfläche übertragen wird,  $A$  ist die Grenzfläche (in  $\text{m}^2$ ),  $\alpha$  ist der spezifische Wärmeübergangskoeffizient (im Falle Stahl zu ruhender Luft: ca.  $8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und  $\Delta T$  ist die Temperaturdifferenz (in K)

Diese Berechnung wird aber erst erforderlich, wenn man in die Nähe der Wassersiedetemperatur kommt. Eine Unbekannte bleibt dann aber immer noch die Zeit, in der die gesamte Wärme an das Kühlmedium abgegeben wird. Unter der Annahme

einer einstündigen Aufwärmzeit auf lediglich 60°C und anschließend 9h Verweilzeit bei dieser Temperatur (vgl. Hauptentladungszeit gemäß Abbildung 2) errechnet sich ein Wärmeverlust eines Fasses mit  $\varnothing 55\text{cm}$ , H90cm zu etwa 4,5 kWh, so dass sogar bis zu 75% der Ohm'schen Wärme durch die Entladung nicht in die Wassererwärmung gehen. In jedem Fall ist somit eine Wasserverdampfung sicher auszuschließen.

#### **- Einstellung des Lösungswiderstandes zur Niedrighaltung der Entladungsströme und damit Minimierung der Wasserstoffbildung**

Wie in Kap. 2.3.1.2 dargelegt, kann es im Falle eines angelegten Gleichstromes an Metallelektroden zur Wasserstoffbildung kommen. Es handelt sich um eine elektrolytische Reaktion, zu deren Aktivierung es in der Regel eine Mindestspannung (Zersetzungspotential) bedarf. Unter idealen Konzentrations-Bedingungen (sog. Standard) und einer Überspannung für die erstmalige Gasabscheidung von mindestens 0,5V (im Falle hoher Stromdichten spürbar höher) an den Kontakten sind folgende Potentiale durch die Li-Ionen Batterien aufzubringen:

- System Fe-Auflösung/H<sub>2</sub>-Abscheidung:  $-0,4+0,5 = 0,1\text{V}$
- System Cu-Auflösung/H<sub>2</sub>-Abscheidung:  $+0,3+0,5 = 0,8\text{V}$
- System O<sub>2</sub>-Abscheidung/ H<sub>2</sub>-Abscheidung:  $+1,2+0,5+0,5 = 2,2\text{V}$

In welchem Maße Zellen mit einer Restladespannung von  $> 2,2 \text{ V}$  vorhanden sein können, hängt von den unvorhersehbaren Ladungszuständen der angelieferten Zellen ab. Jedoch nur bei Überschreitung einer 2,2 V Spannung könnte sich in-situ Knallgas bilden. Sind diese Potentiale nicht verfügbar, so erniedrigen sich die Stromdichte und damit die Gasentwicklung dramatisch. Geht man dennoch von einer mittleren verfügbaren Zellspannung von 2,5 V und der oben dargestellten maximalen Restenergie von etwa 6 kWh, so können – unter Annahme konstanter Spannungen über den Ladungsabbau - höchstens 2.400 Ah in Ohm'sche Wärme und/oder aufgelöstes Metall (ggf. Sauerstoff) und Wasserstoff umgesetzt werden.

Hier wird deutlich, wie durch Einstellung der Leitfähigkeit des Entladungsmediums der Prozess gesteuert werden kann. Hohe Leitfähigkeit führt zu hohen Stromdichten und gleichzeitig geringen Spannungsverlusten, was die Knallgaswahrscheinlichkeit und Gasmenge erhöht. Umgekehrt lassen sich beide Werte durch hohe Lösungswiderstände bis nahe Null reduzieren, jedoch auf Kosten der Prozessdauer. Wählt man beispielsweise eine 10 %-ige KOH Lösung mit einer spezifischen Widerstand von etwa  $0,3 \text{ } \Omega\text{cm}$  (vgl. Abb. 11), so ergibt sich für eine angenommene  $1 \text{ cm}^2$  Kontaktfläche und einem mittleren Abstand zu einer Nachbarzelle von 1 cm ein Widerstand von etwa 3 Ohm zwischen den zu entladenden Zellen. Gemäß Abb. 12 ist zu erwarten, dass in den ersten 12 h über 50 % der enthaltenen Kapazität, also 1 Wh umgesetzt werden, woraus sich per Ohm'schen Gesetz und dem errechneten Widerstand ein mittlerer Spannungsabfall im Entladungsmedium von etwa 0,7 V ergibt. Un-

ter oben dargestellten Gesichtspunkten kann es so nur bei Zellen mit Restladespannungen oberhalb von 2,9 V zur Knallgasentwicklung kommen. Solange aber übliches Metall an den Kontakten verfügbar ist, wird sich aber kaum Sauerstoff bilden, erst wenn der Strom über Kohle- oder Edelmetallkontakte fließt, ist dies spürbar.

Frische Zellen mit Ladespannungen von 3,7 V dürften unter obigen Verhältnissen Ströme in den ersten 12 Stunden von etwa 50 mA generieren. Von den insgesamt 3000 Zellen (siehe Kap. 5,1) werden aber weniger als 10% diese Bedingungen haben. Den so abgegebenen 180Ah entsprechen 7 g Wasserstoff bzw. etwa 150 g in Lösung gegangenes Metall. Dieser Wasserstoffmenge entsprechen wiederum 3-4 mol oder etwa 75 Liter, die in den vorausgesetzten 12 h (also etwa 6 l/h bzw. 2 ml/s) aus dem Fass entweichen werden. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs am Luftkontakt kann es in Oberflächen nahem Raum nicht zur Überschreitung der 4 % Explosions-Grenze zu kommen.

### **- Empfohlener Arbeitsablauf zur sicheren Entladung von Li-Ion-Batterien**

Aufgrund der vorstehenden Ausführungen leitet sich folgende Vorgehensweise zur sicheren Entladung von Li-Ionen Zellen ab:

- a) Füllen eines dichten 200l Stahlfasses mit 150 l KOH-haltigem Wasser
- b) Zeitdiskrete Kontrolle und Anpassung/Erhöhung der Leitfähigkeit ausgehend von einem Wert in der Größenordnung von 3 (0,025) mS/cm, Entsprechend kann mit dieser Grenze die Wasserstoffbildung auf akzeptable Mengen reduziert werden.
- c) Befüllung des Fasses mit 90-100 kg. Entsprechend kann mit dieser Gewichtsgrenze, die einem Kapazitätsequivalent von 22.000 kJ entspricht eine Überhitzung/Wasserverdampfung des Entladungsmediums ausreichend unterdrückt werden.
- d) eine Kennzeichnung der Fässer mit Hinweis auf ggf. erhöhte Temperaturen
- e) eine Lagerung der Fässer im Freien ist nicht zwingend erforderlich, aber empfehlenswert
- f) die Spannung von drei Zellen aus jedem Fass (verschiedene Höhenpositionen) ist zeitdiskret (wöchentlich) zu kontrollieren und zu dokumentieren.

### **2.3.2 Vakuum-Thermische Behandlung: Elektrolytverdampfung und Pyrolyse**

Für Lithium-Zellen können aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums nur Gemische aus nichtwässrigen Elektrolyten verwendet werden. Üblicherweise kommen organische Lösungsmittel (z.B. Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Acetonitril,  $\gamma$ -Butyrolacton) zur Anwendung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden gutlösliche Leitsalze, wie  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  oder  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  verwendet.

Die vakuumthermische Behandlung hat zum Ziel, die flüssigen Elektrolyte von den festen Bestandteilen der Zellen abzutrennen. Weiter soll der Zellverbund zwischen den Elektrodenfolien und der aktiven Masse (durch Binder und Separatoren) aufgelöst und einer einfachen mechanischen Trennung zugänglich gemacht werden. Die Behandlung der entladenen Batteriezellen erfolgt durch eine temperaturgesteuerte Erwärmung der Zellen unter Vakuum in einem Behandlungsöfen. Durch die Behandlung unter Vakuum bei Drücken von 5 – 30 mbar ist sichergestellt, dass kein Sauerstoff mit den Elektrolyten oder mit Lithium reagieren kann.

Die Teilprozessschritte und Behandlungsziele sind im Einzelnen:

A: Teilschritt 1                    Erwärmung bis < 250 °C

- Erwärmung der Zellen und damit der enthaltenen Elektrolyte auf deren Siedetemperatur
- Erweichung der eingebauten Kunststoff Sicherheitsdichtung
- Kontrollierte Verdampfung und Kondensation der Elektrolyte

B: Teilschritt 2                    Erwärmung bis < 500 °C

- weitere Erwärmung der Zellen bis zur vollständigen Pyrolyse der organischen Zell-Komponenten (Separatoren, Binder und Dichtungen)
- Kondensation der Pyrolyseprodukte

C: Kontrollierter Lufteinlass zur Oxidation des metallischen Lithiums

D: Abkühlung der Zellen

Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die industriell verwendeten organischen Lösungsmittel, die in den Li-Ion Zellen verwendet werden, wobei Abbildung 14 deren Dampfdrücke konkretisiert.

Tabelle 8:            Eigenschaften organischer Lösungsmittel

Elektrolyt	Code	Summenformel	T <sub>schmelz</sub> / °C	T <sub>siede</sub> / °C	P <sub>Dampf/20°C</sub> / mbar
Diethylether	DE	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	-116	35	586
Tetrahydrofuran	THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	-108	65	173
Acetonitril	AN	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	-48	82	97
Ethylenglykoldimethylether	DME	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	-58	84	78
Dimethylcarbonat	DMC	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 4,7	90	23
Ethyl-Methyl-Carbonat	EMC	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-14,5	107	13
Diethylcarbonat	DEC	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	-43	126	11
Dimethylsulfoxid	DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	-48	242	2,5
Ethylencarbonat	EC, DIOX	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	36	238	0,21
γ-Butyrolacton	γ-GBL	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-43	204	0,4
Propylencarbonat	PC	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-54	242	0,02

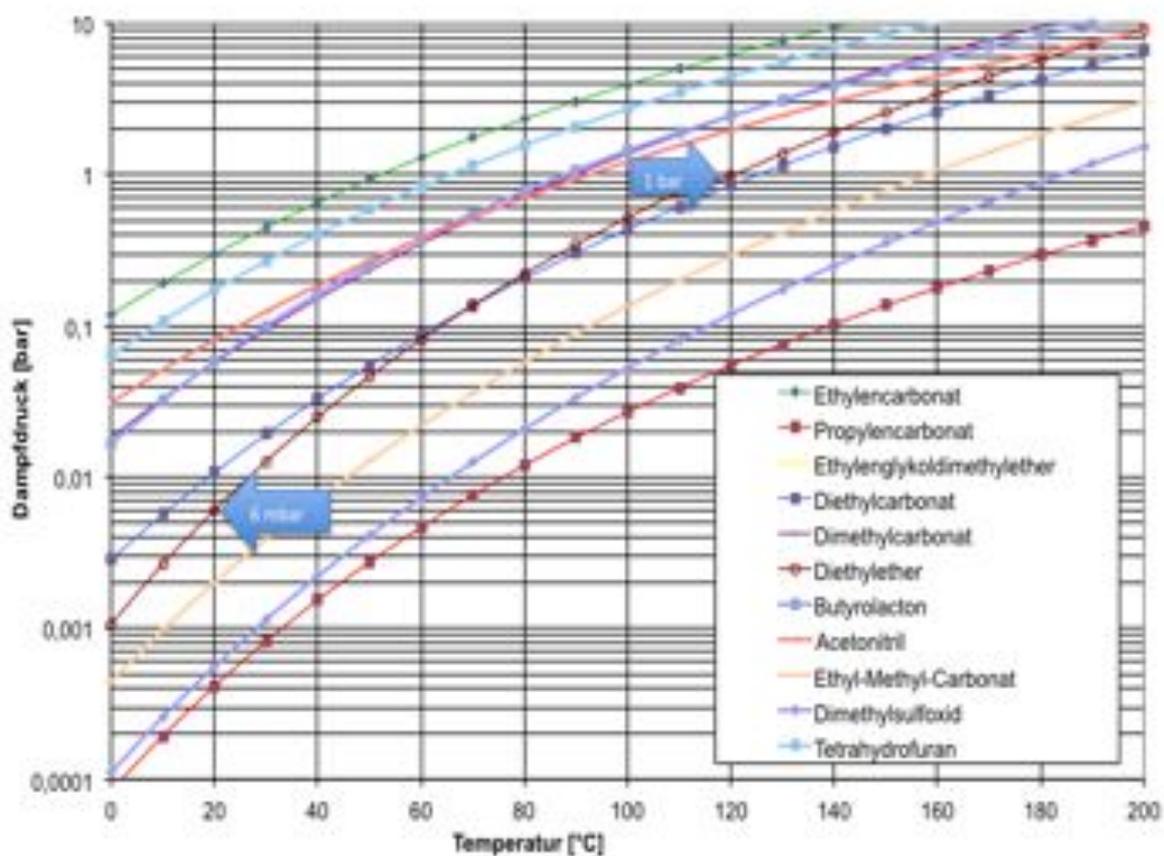


Abbildung 14: Dampfdruck organischer Elektrolyte

Aus den Stoffwerten und den zugehörigen Siedepunkten folgt, dass alle organischen Elektrolyte relativ hohe Dampfdrücke besitzen. Hieraus ergibt sich der enorme Vorteil für die Vakuumbehandlung zur Entfernung der Elektrolyte. Am Beispiel des Propylencarbonates in Abbildung 14 sind die Dampfdrücke bei Atmosphärendruck 1 bar und unter einem Vakuum von 6 mbar mit Pfeilen markiert. Während bei einer Behandlung unter atmosphärischen Druck etwa 120 °C zur Verdampfung erforderlich sind, erfolgt die Verdampfung unter einem Vakuum von 6 mbar bereits bei Raumtemperatur. Die tatsächlichen Dampfdrücke der Lösungsmittel werden zwar durch die Zugabe der Leitsalze etwas niedriger als in Abbildung 14 sein, da die molaren Konzentrationen jedoch bei  $< 2$  Mol Salz/Lösungsmittel liegen, kann dieser Einfluss als vernachlässigbar angesehen sein.

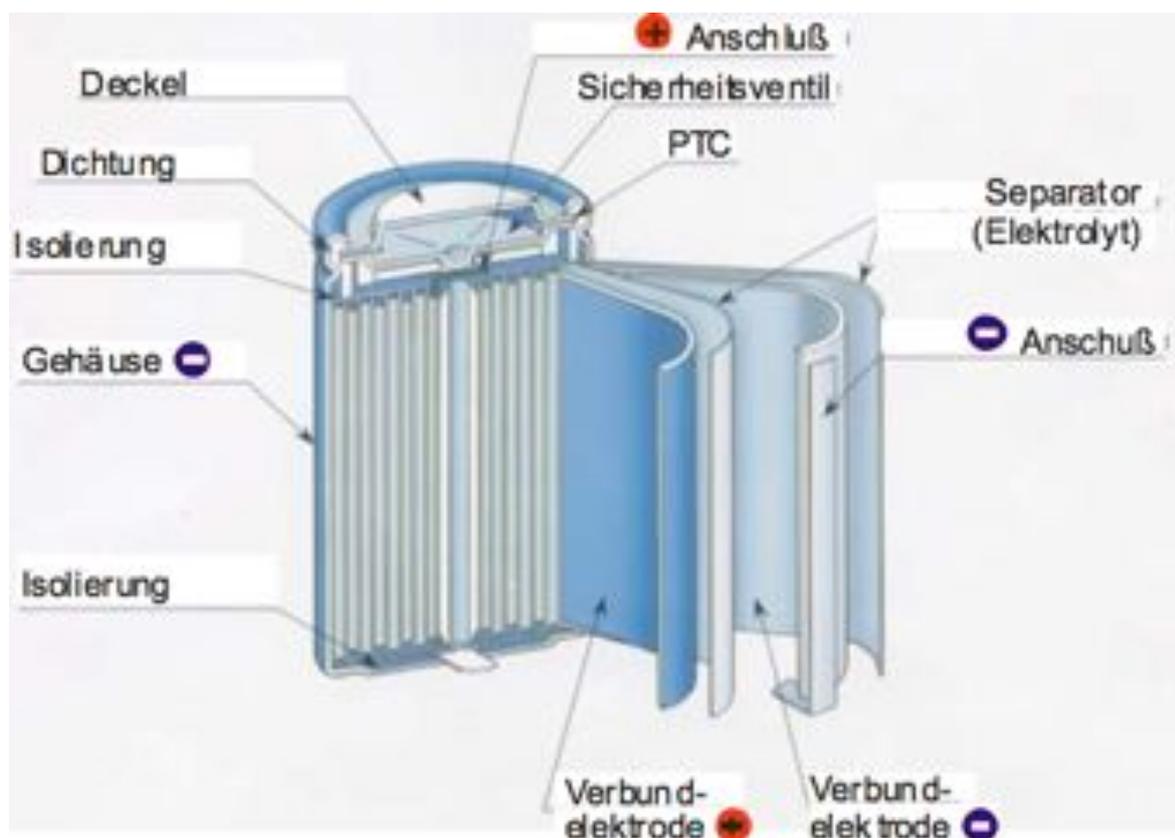


Abbildung 15: Aufbau einer zylindrischen Lithium-Ion Zelle

In einer Li-Ion Zelle sind verschiedene Sicherheitsmechanismen integriert. Neben einem äußeren PTC-Widerstand, der den Strom unterbricht wenn die Temperatur ansteigt, kann auch der Strom durch eine CID (circuit interrupt device) genannte Schmelzsicherung begrenzt werden. In der Regel sorgen ein Sicherheitsventil oder Sollbruchstellen für das kontrollierte Ablassen von Gas, wenn der Zelleninnendruck ansteigt und 3-10 bar (je nach Bautyp) überschreitet.

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen ein Schema mit integrierter Sicherheitseinrichtungen.

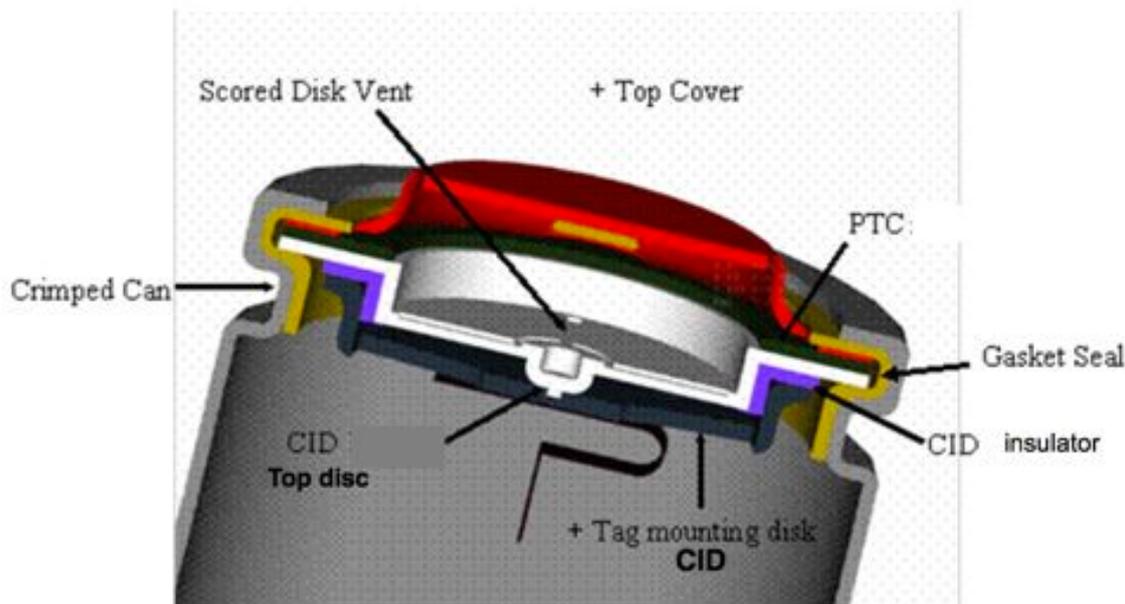


Abbildung 16: Schema Sicherheitseinrichtungen Li-Ion Zelle <sup>5</sup>

Der tatsächliche Innendruck einer Zelle, bei dem der verdampfte gasförmige Elektrolyt bei seiner Erwärmung im Vakuumofen aus der Zelle entweicht, wird immer unter dem Wert von 10 bar liegen. Durch die Erweichung der Dichtung zwischen Deckel und Gehäuse bei Behandlungstemperaturen von 150-200 °C werden bereits genügend Undichtigkeiten für den Auslass der Gase bei niedrigeren Drücken entstehen. In den späteren Versuchen zeigte sich, dass bei mechanisch intakten Zellen im Teilschritt A eine Behandlungstemperatur auf max. 250 °C ausreicht um eine Verdampfung des gasförmigen Elektrolyten zu erzielen.

Nachdem der Elektrolyt aus den Zellen entfernt ist, kann die Temperatur weiter bis auf 500 °C erhöht werden, um Kunststoff-Separatoren und Binder vollständig zu pyrolysieren. Pyrolyse unter Vakuum bedeutet in diesem Sinne eine Vercrackung von Kunststoffen und organischen Bindern auf ein reines Kohlenstoffgerüst unter Bildung verschiedenster gasförmiger Kohlenwasserstoffe und unter Ausschluss von Sauerstoff. Hierbei werden von leichten Kohlenwasserstoffen bis zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen alle möglichen Verbindungen als Crackprodukte auftreten. Während die leichten Kohlenwasserstoffe (KW) sich bis auf einen kleinen Anteil von Aromaten überwiegend als Öl kondensieren lassen, können sich die schweren KW auch als teerartige Substanzen auf den kalten Kondensationsflächen ablagern.

Ein gemeinsamer Kondensator in dem alle zu kondensierenden Stoffe abgeschieden werden – also die Elektrolyte und die Crackprodukte – wäre theoretisch in Form ei-

<sup>5</sup> [http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100037250\\_2\\_010040765.pdf](http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100037250_2_010040765.pdf)

nes tiefgekühlten Rohrbündelwärmetauschers denkbar. Die Kondensate würden jedoch so miteinander vermischt, dass eine Verwertung der Elektrolyte ausgeschlossen ist. Nachteilig wäre auch eine Verklebung der Kondensationsflächen durch die Teerprodukte, wodurch die Kondensationsleistung rasch reduziert würde und ein Dauerbetrieb behindert wird.

Daher wurde eine Lösung verfolgt, die es erlaubt die Kondensate der Elektrolyte und Crackprodukte der Pyrolyse weitestgehend getrennt voneinander zu kondensieren. Das Ergebnis ist ein mehrteiliger Kondensator, als Prinzipsskizze in der nachfolgenden Abbildung 17 dargestellt. Der Elektrolytkondensator ist in vier Kammern unterteilt, die durch Wehre voneinander getrennt sind.

Die erste Kammer ist trocken und scheidet anfallende Stäube, die aus metallischen Stäuben der aktiven Masse und Graphit bestehen können, gravimetrisch ab. Die nachgeschalteten Kammern 2 (Hauptwaschkammer) und 3 (Nachwaschkammer) sind mit temperiertem Wasser gefüllt, in die Gasleitbleche integriert sind. Die Leitbleche sind als Tauchbleche so eingebaut, dass sie die Prozessgase zwingen durch das Wasser im Tauchbecken unter den Blechen hindurch zu strömen. In diesen beiden Kammern werden die Prozessgase gespült und abgekühlt. Bedingt durch die sich einstellende Zweiphasenströmung aus Wasser und Prozessgas ergibt sich ein enorm größer Wärme- und Stoffübergang. Hierdurch werden die Crackprodukte sicher kondensiert und ausgewaschen, während die Elektrolyte bei Waschttemperaturen von 60 – 80 °C überwiegend in der Gasphase verbleiben.

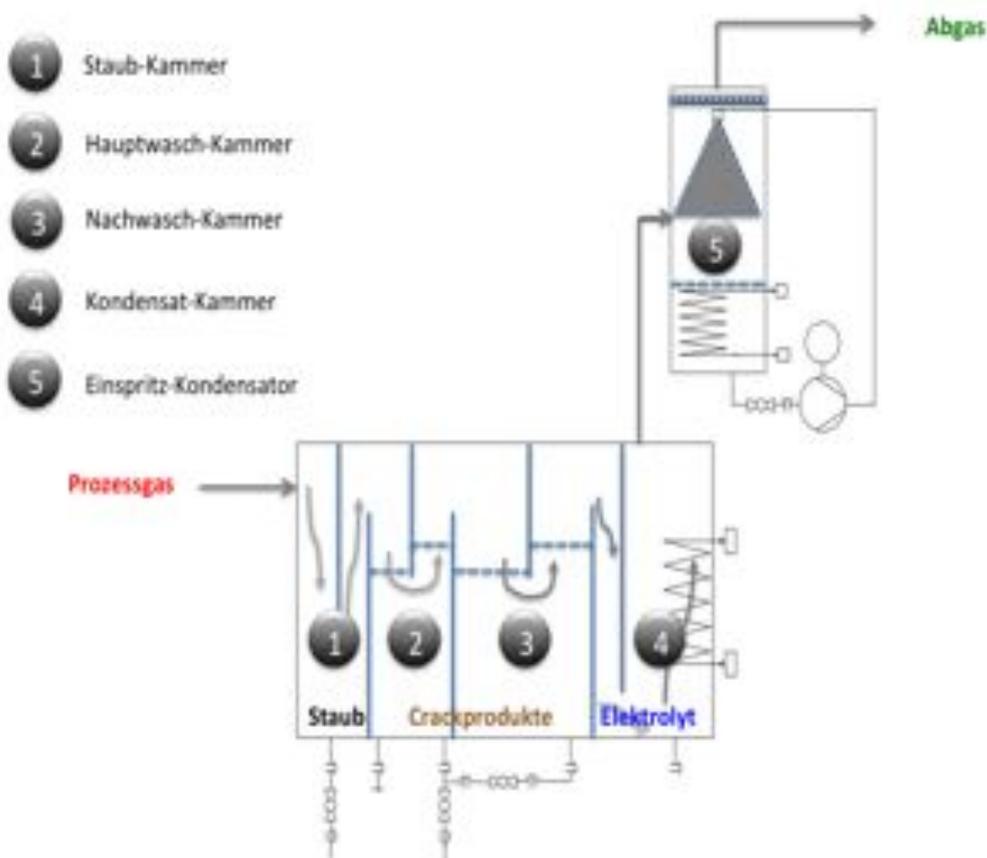


Abbildung 17: Aufbau des Elektrolytkondensators

Nach der Nachwaschkammer gelangen die gasförmigen Elektrolyte in die Kammer 4, die eigentliche Kondensatkammer für die Elektrolyte. In dieser Kammer ist ein Rohrbündelwärmeaustauscher integriert, in dem die Prozessgase auf ca. 0 °C unterkühlt werden und der enthaltene Elektrolyt auskondensiert wird.

Dem Elektrolytkondensator ist ein letzter Wasser-Einspritzkondensator nachgeschaltet. In diesem werden nicht kondensierte restliche Gase mit feinsten Wassertropfen beaufschlagt und der Restelektrolyt aus Emissionenschutzrechtlichen Gründen im Einspritzwasser gelöst.

Nach dem Durchströmen des Einspritzkondensators gelangt das Abgas zur Vakuumpumpe. Als Vakuumpumpe wurde eine Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe mit Gasstrahl-Kombination gewählt die zudem über einen Flüssigkeitsabscheider und einen Betriebsflüssigkeitskühler verfügt.

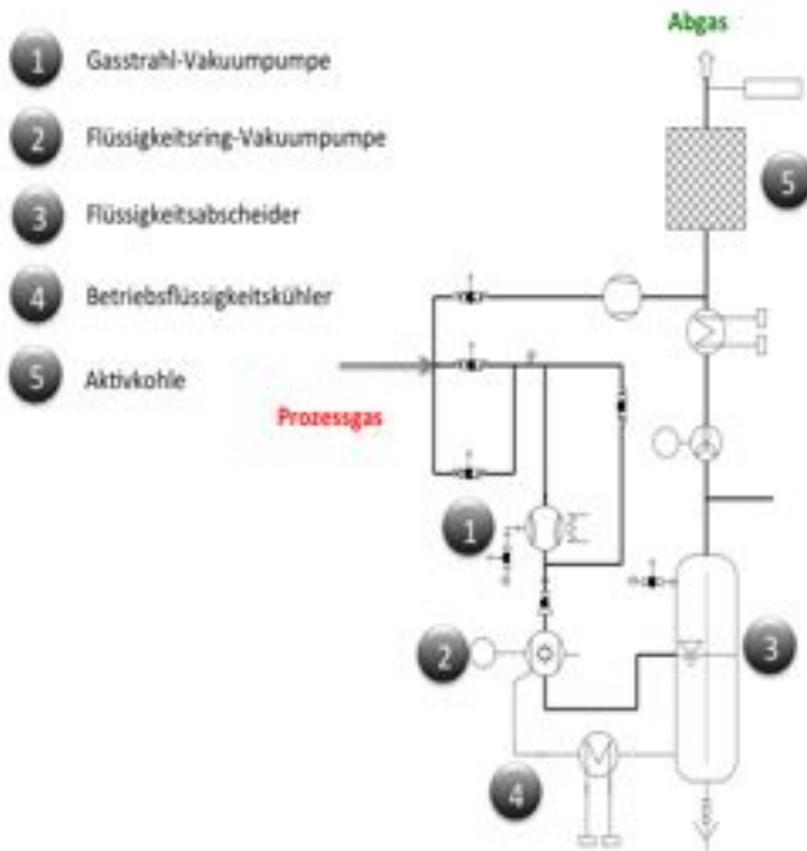


Abbildung 18: Verfahrensschema des Vakuumpumpstandes

Diese Pumpenkombination ermöglicht bei Betriebswassertemperaturen von 2 - 3 °C ein Vakuum von < 5 mbar und ist außerordentlich störungsunempfindlich gegen Staub und mögliche Kohlenwasserstoff haltige Kondensationsprodukte.

Der standardisierte Ablauf der vakuumthermischen Behandlung ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Nach der Vordemontage und Entladung der Zellen bzw. Module werden diese in einen zylindrischen Behandlungsbehälter aus hochwarmfesten Edelstahl gefüllt. Der Behälter wird mit einem Kran vertikal von oben in den Ofen eingefahren und der Ofen mit der Vakuumtür verschlossen.

Nach einem Sicherheitscheck aller Betriebseinrichtungen wird der Ofen evakuiert und einem Lecktest unterzogen. In diesem Test wird der Ofen vom Vakuumpumpstand durch Ventile getrennt und der Druckanstieg des Ofens für die Dauer von 30 Minuten gemessen. Der Test gilt als bestanden, wenn der Druck in diesem Zeitraum um weniger als 1 mbar ansteigt.

Danach wird die Mittelfrequenz Stromversorgung eingeschaltet und der Behandlungsbehälter mit den Zellen auf 400 – 500 °C erwärmt. Nach einer Halte- und Durchwärmzeit von 2 - 4 h wird die Heizung abgeschaltet und der Ofen unter Schutzgas abgekühlt. Während der Ofen kühlt wird einmalig Luft auf 500 mbar geflutet um Reste metallischen Lithiums zu oxidieren. Nach der Abkühlung der Charge auf

< 100 °C kann der Vakuumofen geöffnet werden und der Chargenbehälter wird entnommen.

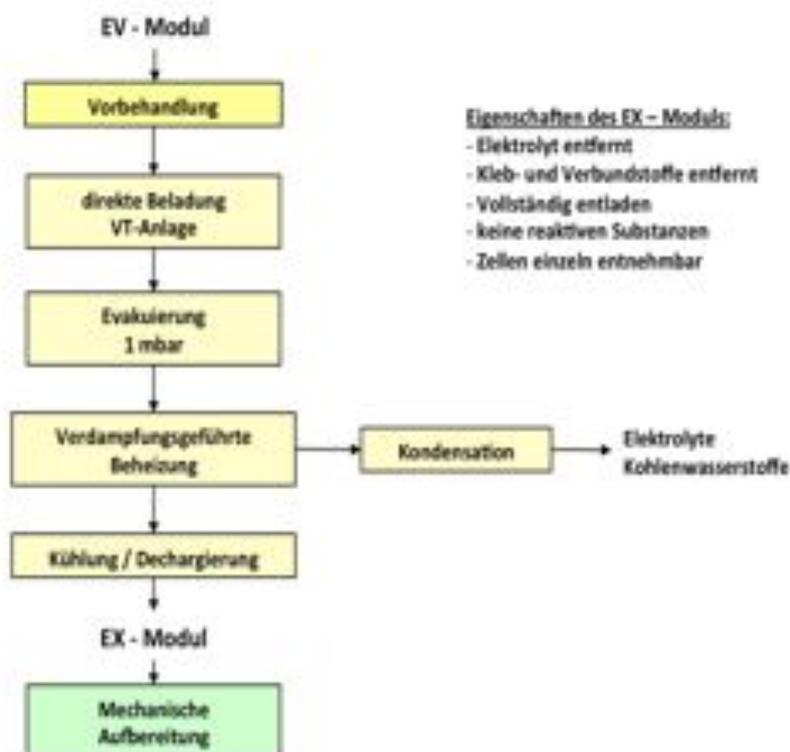


Abbildung 19: Ablaufschema der Vakuumthermischen Behandlung

Zu den üblichen Bedienungsarbeiten nach erfolgter Behandlung gehört die Entnahme des Elektrolytkondensates durch Ablassen in einen Sammelbehälter und die Kontrolle der Kondensate in den Waschkammern. Diese werden bei Bedarf durch Absaugen von der Oberfläche der Waschflüssigkeit mittels Pumpe entnommen. Der Staub aus der Trockenkammer wird mit einem Vakuumstaubsauger aufgenommen und zur abgetrennten aktiven Masse aus der mechanischen Aufbereitung gegeben.

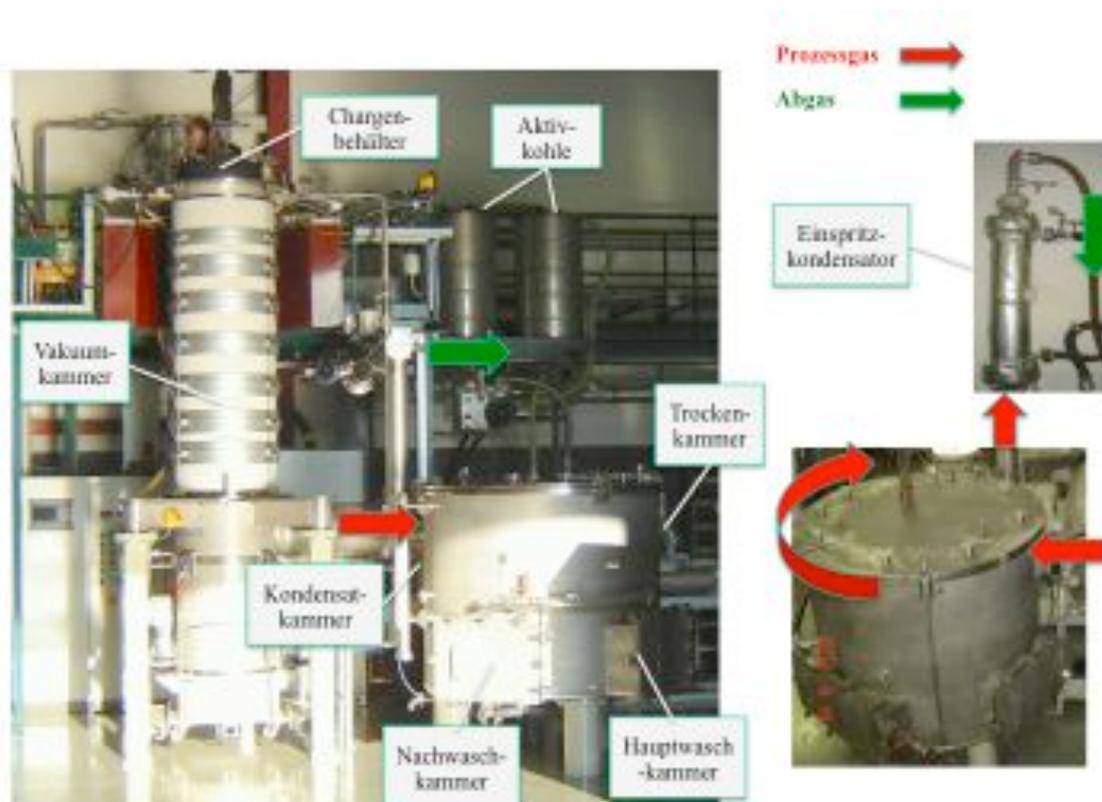


Abbildung 20: Ansicht Vakuum-Pyrolyseofen mit Kondensat-Kammern

In Abbildung 20 ist der Vakuumofen nach dem Umbau zu sehen. In der linken Hälfte der Vakuumofen mit der Induktionsspule, in der rechten Hälfte das Kondensations-system mit Pumpen und Abgasreinigung.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge, die innerhalb einer Li-Ion Zelle bei der vakuum-thermischen Behandlung ablaufen, werden an dieser Stelle noch verschiedene Vorversuche erläutert. Diese Vorversuche wurden mit Einzelzellen unterschiedlicher Ladungszustände durchgeführt und legten den Schluss nahe, größere Mengen an Li-Ion Zellen und Modulen ausschließlich nach erfolgter Vorentladung durchzuführen.

In der folgenden Abbildung 21 ist als Referenzkurve für die instationäre Aufheizung einer Batterie die blaue Aufheizkurve einer bereits pyrolysierten und trockenen Zelle dargestellt. Für die Erwärmung dieser Zelle muss nur die Energie entsprechend den stofflichen spezifischen Wärmen der Inhaltstoffe Stahl, Cu, Al und aktive Masse aufgewendet werden.

Die Zelle wurde in einen auf 570 °C vorgeheizten Vakuumofen eingeschleust und erreicht nach ca. 5 Minuten eine Solltemperatur von 500 °C, die gelbe Linie zeigt die Aufheizkurve.

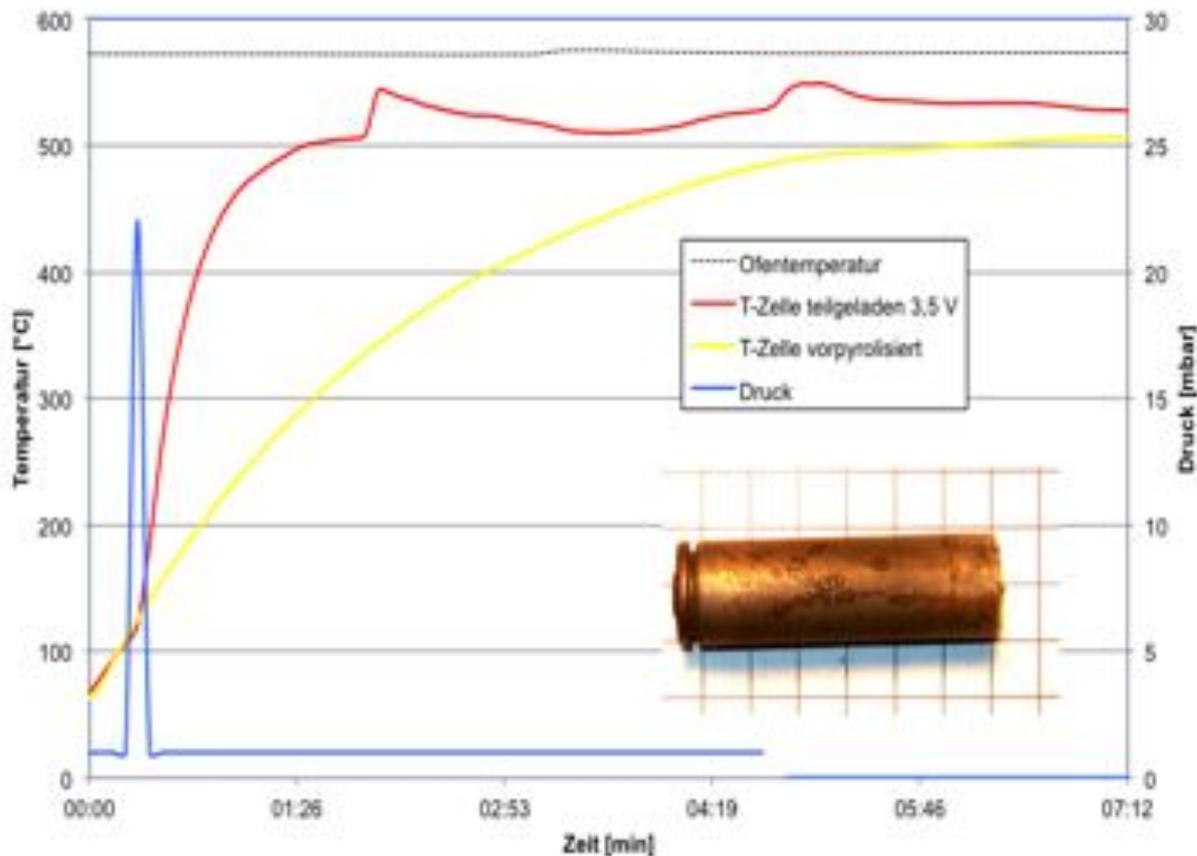


Abbildung 21: Temperaturverläufe bei einer Vakuum-Thermischen Behandlung

Mit dem roten Graph ist die Heizkurve einer noch teilgeladenen baugleichen LCO Zelle zu sehen. Die Restspannung von 3.5 Volt entspricht einer noch verbleibenden Kapazität von ca. 10 %. Die Zelltemperatur wurde jeweils am Außenmantel der Batterie mit einem aufgebrachtem Thermoelement gemessen.

Man hätte erwarten können, dass die Aufheizung länger als bei der bereits vorpyrolysierten Zelle dauert, da ja zusätzlich zur Erwärmung der Zelle auch die Verdampfungsenergie für den Elektrolyten und die Kunststoffpyrolyse aufgewendet werden müssen. Man erkennt aber, dass sich die teilgeladene Zelle ab einer Temperatur von ca. 125 °C deutlich schneller erwärmt und bereits nach 1,5 Minuten eine Temperatur von 500 °C erreicht.

Die blaue Kurve zeigt den gemessenen Druckverlauf. Der Anlagendruck steigt bei einer Zelltemperatur von 100 °C sprunghaft von 1 auf 22 mbar an und sinkt sofort wieder ab. Dieser Druckpeak ist ein Indiz für den unter Überdruck stehenden verdampften Elektrolyten der in diesem Moment aus der Zelle austritt und in den Behandlungsbehälter strömt.

Der spontane Temperaturanstieg ist durch den eintretenden inneren Kurzschluss der Zelle über die Erweichung der Separatoren erklärbar. Durch den Kurzschluss heizt sich die Zelle über die freiwerdende chemische Umsetzungsenergie zwischen Anode und Kathode wesentlich schneller auf.

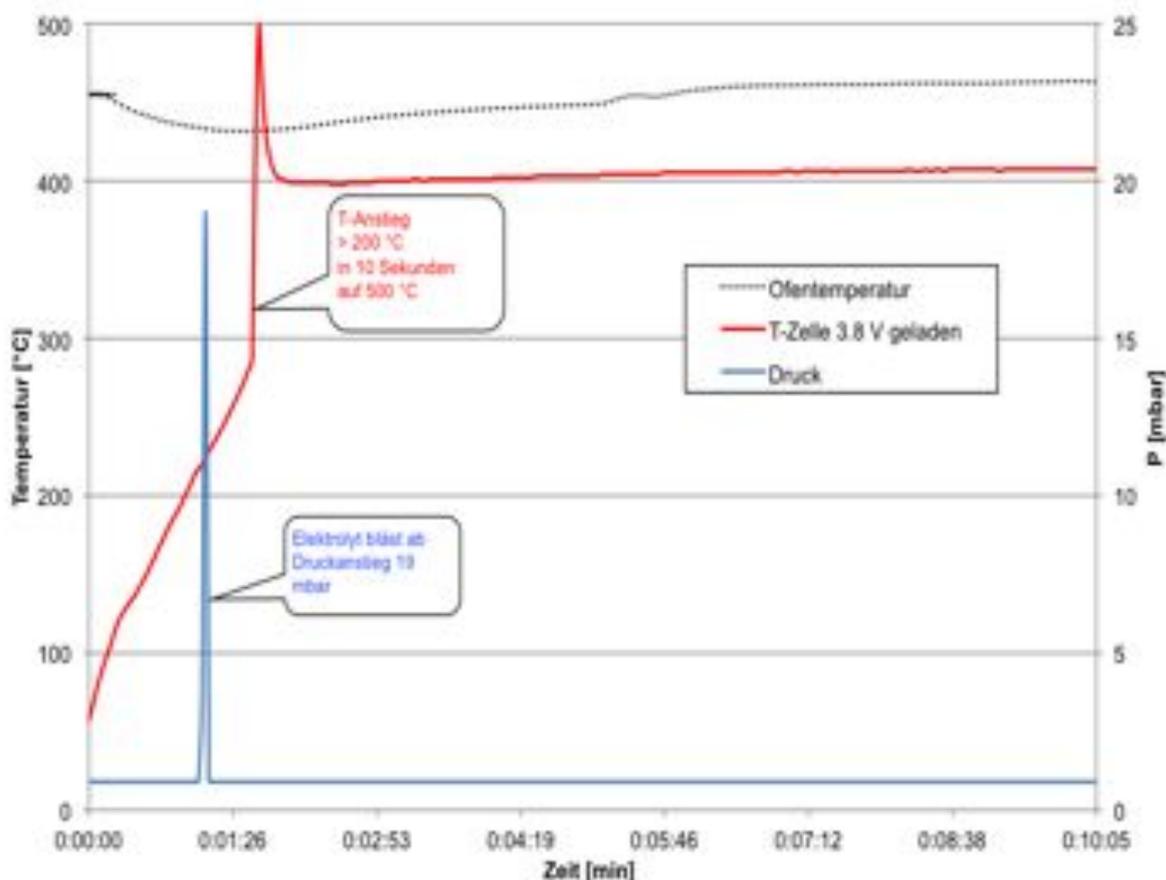


Abbildung 22: Aufheizverhalten geladener Zellen

Bei der Versuchsbehandlung vollgeladener Li-Ion Zellen bei niedrigerer Ofentemperatur von 470 C wie in der Abbildung 22 dargestellt, erfolgt die Erwärmung durch internen Kurzschluss sogar noch schneller auf Temperaturen, die über der Ofentemperatur liegen. Bei den Versuchen mit geladenen Einzelzellen wurden Temperaturanstiege von über 200 °C innerhalb von 10 Sekunden gemessen.

Zum Verifizierung der Erklärung dieses Verhaltens durch einen inneren Kurzschluss, wurden Zellen an den Kontakten mit Leitungen versehen und diese mit einer Stromdurchführung aus dem Vakuumofen zu einem Voltmeter geführt.

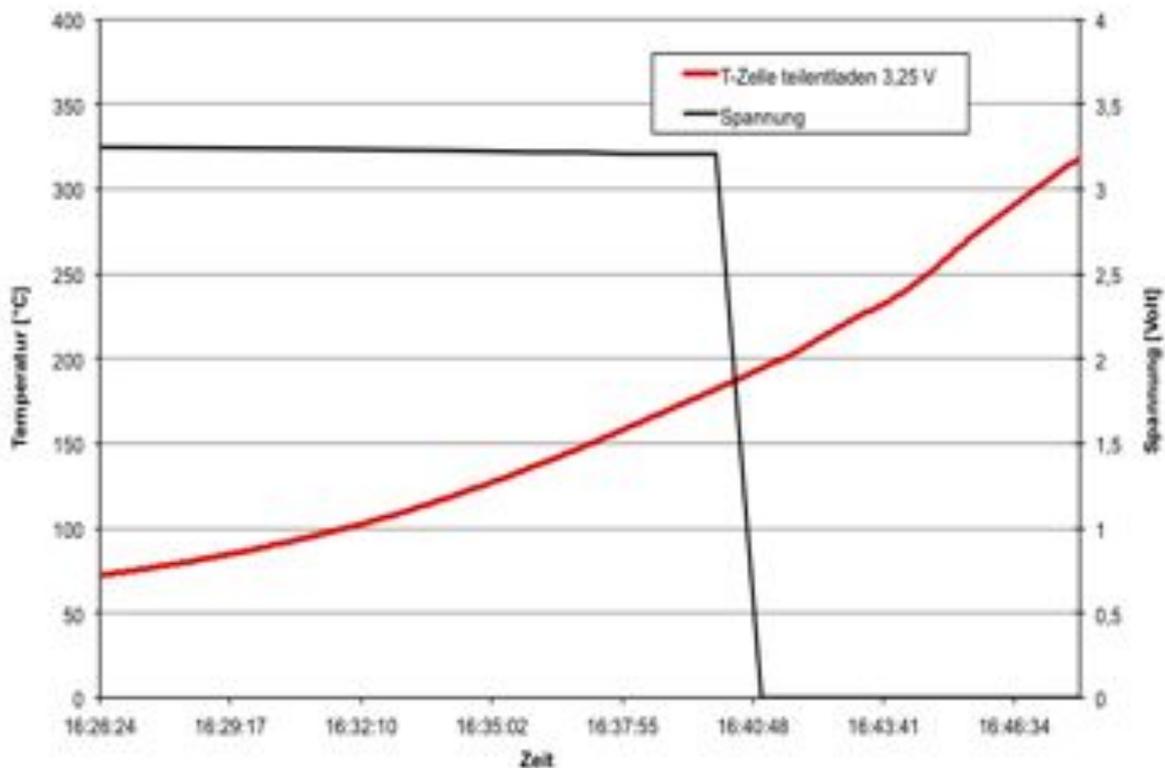


Abbildung 23: Spannungsabfall beim Aufheizen

In der Abbildung 23 ist die Spannungskurve in schwarz beim Aufheizen einer Zelle (rote Kurve) dargestellt. Die teilentladene Zelle hat eine Anfangsspannung von 3,25 V. Ab einer Temperatur von 175 °C fällt die Spannung innerhalb 1 Minute auf null ab, die Zelle schließt sich durch die Separatoren hindurch kurz.

Die Menge behandelter Zellen wurde langsam erhöht, um Aussagen über das Verhalten von miteinander verschalteten Zellpaketen zu erhalten, so wie sie in Modulen auftreten. In der Abbildung 24 sind 10 Zellen in Reihe geschaltet, die gemessene Anfangsspannung liegt bei 40 V. Auch hier wurden die Kontakte nach außen zu einem Voltmeter geführt.

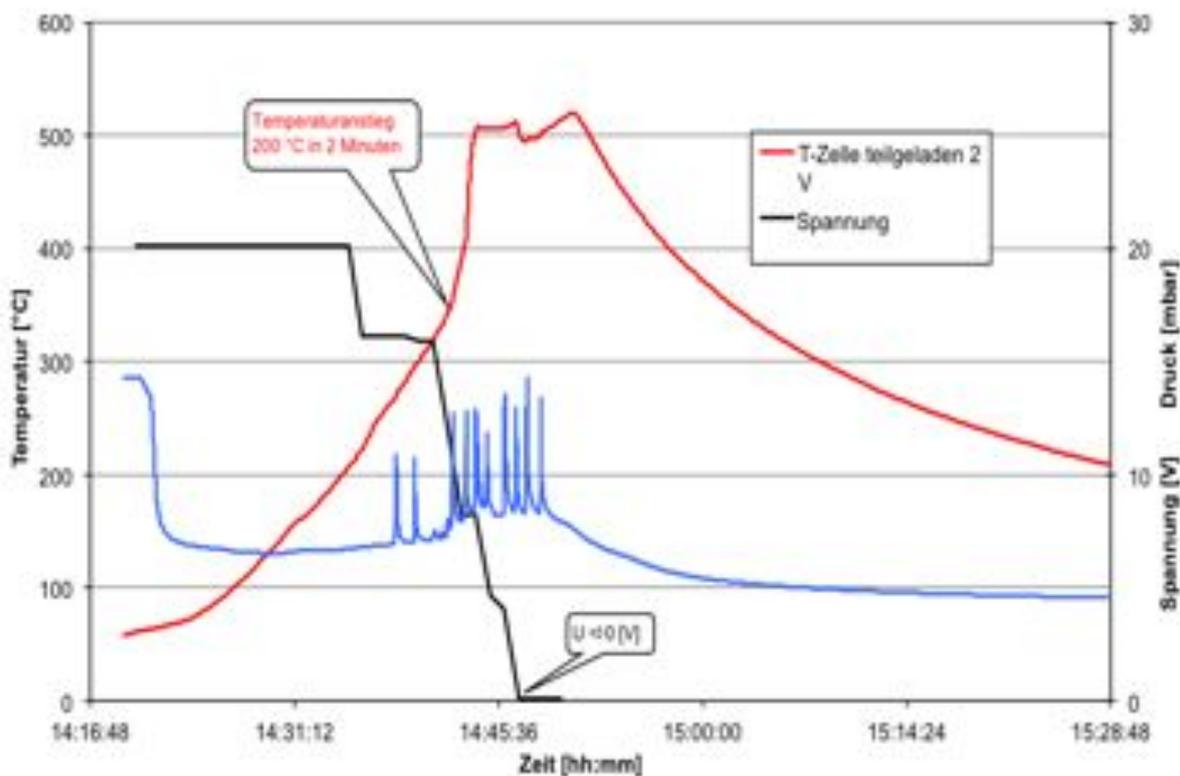


Abbildung 24: Aufheizverhalten verketteter teilgeladener Zellen

Die Zellen wurden in den kalten Ofen chargiert, dieser wurde evakuiert und aufgeheizt. Bei einer Manteltemperatur von ca. 200 °C fällt die Zellspannung von 20 V (schwarze Kurve) erstmals ab, der innere Kurzschluss über den erweichenden Separator findet statt. Gleich darauf werden Druckauschläge von 0,1 auf 20 mbar gemessen. Diese Druckauschläge sind die Folge des Austritts von verdampftem, gasförmigem Elektrolyten aus der Zelle. Der Gasaustritt erfolgt bei diesem Bautyp immer über das Sicherheitsventil oder die Dichtung zwischen Gehäuse und Kappe; die Stahl-, bzw. Alugehäuse wiesen nach der Behandlung keine Verformungen auf. Jede Einzelzelle verursacht einen solchen Peak, man zählt 10 Peaks schnell hintereinander. Durch die sehr schnelle Abscheidung und Verflüssigung der gasförmigen Elektrolyte im Kondensator, der als Einspritz-/Tauchkondensator wie eine überdimensionierte wie eine überdimensionierte Pumpe wirkt, werden die Druckpeaks jedoch sofort wieder abgebaut und bewirken keine anhaltende Druckerhöhung.

Diese Vorversuche unterstreichen die Notwendigkeit der Entladung vor der vakuumthermischen Behandlung. Ohne die Entladung würde es zu einer unkontrollierten autothermen Aufheizung der Zellen bzw. Module mit einer nicht mehr kontrollierbaren Überhitzung und hohem Gasanfall führen.

In Abbildung 25 sind Temperaturverlauf (rot) und Druckverlauf (blau) bei der vakuumthermischen Behandlung einer entladenen Einzelzelle dargestellt. Die Zelle hat ein Einzelgewicht von 375 g, an der Außenseite des Mantels wurde mit einer Schelle ein Thermoelement fest platziert. Nach Erreichen einer Temperatur von ca. 160 °C wird ein Druckpeak von 19 mbar gemessen, dies ist wiederum Folge des austretenden verdampften Elektrolyten aus der Zelle. Danach sinkt der Druck wieder ab und die Zelle erwärmt sich auf ca. 420 °C. Nach einer Haltedauer von 1 h wird die Heizung abgeschaltet und die Zelle kühlt sich ab. Bei einer Zelltemperatur von 250 °C wird der Ofen mit Luft auf 500 mbar geflutet, es wird ein neuerlicher Anstieg der Zelltemperatur von 250 auf 280 °C gemessen. Dieser Temperaturanstieg ist auf die Oxidation metallischen Lithiums in der Zelle zurück zu führen.

Der dargestellte Druck- und Temperaturverlauf ist typisch und reproduzierbar für alle untersuchten Li-Ion Zellen der unterschiedlichsten Größen und Hersteller. Durch die vorangegangene Entladung wird die Temperatur der Zellen sicher unter die eingestellte Ofentemperatur begrenzt.

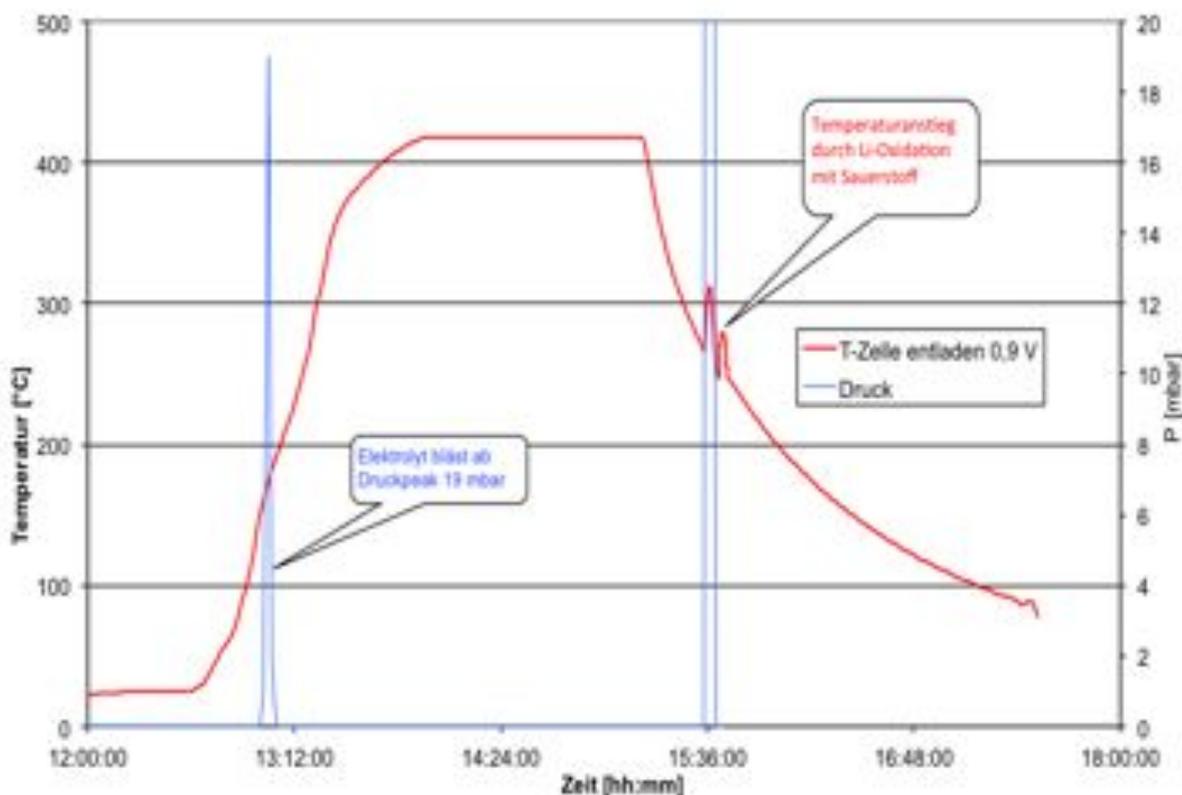


Abbildung 25: Temperatur- und Druckverlauf bei der Behandlung entladener Einzelzellen

Für die ersten Versuche mit ganzen Modulen wurde der Deckel an Einzelmodulen abgetrennt und je fünf Thermoelemente über dem Querschnitt an den nun zugänglichen Zellen angebracht. Die Module wurden zunächst nur einzeln im Chargenbehäl-

ter mit Metallschrott chargiert um mit einer geringen Masse an Zellen zu starten. In der nachfolgenden Abbildung ist der Verlauf der Temperatur an den unterschiedlichen Positionen aufgetragen.

Man erkennt, dass sich die außen liegenden rot gekennzeichneten Zellen schneller als die innen liegenden blau gekennzeichneten erwärmen. Allen Zellen gemein ist, dass sie sich während der Behandlung knapp bis an die Ofentemperatur von 420 °C hinaus erwärmen. Der Anlagendruck bleibt bei diesen Betriebsbedingungen stets in einem sicheren Druckbereich von < 40 mbar. Nach der vakuumthermischen Behandlung wurden die Module mit Trennschneider weiter aufgeschnitten und inspiziert. Kleber, Gummidichtungen und Verbundharze sind vollständig pyrolysiert, verbleibender Kohlenstoff und Zellen lassen sich mühelos voneinander trennen.

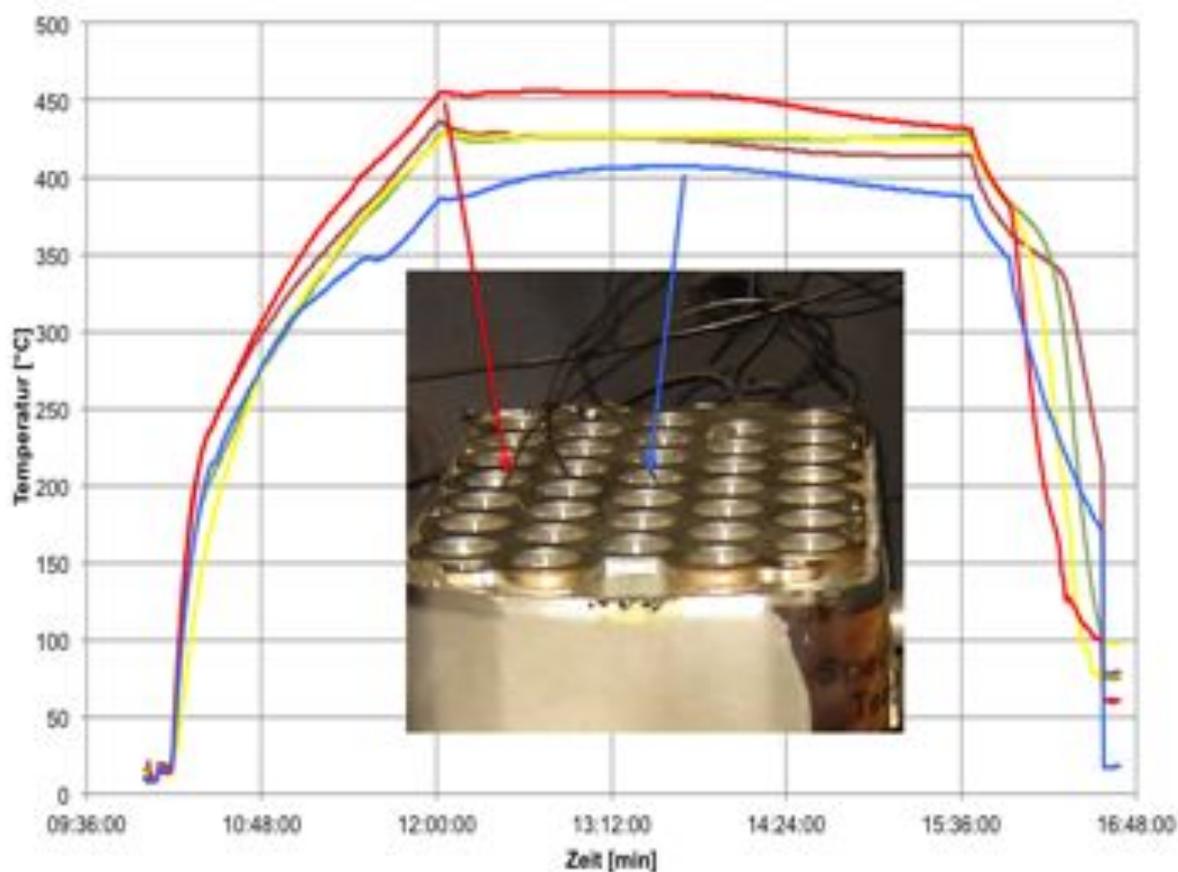


Abbildung 26: Aufheizverhalten entladener Module

Bei entladenen Modulen erweist es sich als vollkommen ausreichend mit Ofentemperaturen von ca. 400 - 450 °C zu operieren, um eine anschließende mechanische Aufbereitung durchführen zu können.

Nach diesen Versuchen mit Einzelmodulen wurde die Zahl behandelter Module sukzessive gesteigert, bis am Ende komplette Behandlungsbehälter komplett mit 300 kg behandelt werden konnten.



Abbildung 27: Chargenbehälter mit Modulen nach der Behandlung

## 2.4 Mechanische Aufbereitung

An die vakuumthermische Behandlung schließt sich die mechanische Aufbereitung an, in der die Modulgehäuse aufgeschossen werden mit dem Ziel folgende Einzel-fractionen zu erhalten:

- Stahl-, und Edelstahl und Aluminiumgehäuse der Module
- Aluminium- und Kupferfolien
- Aktive Masse

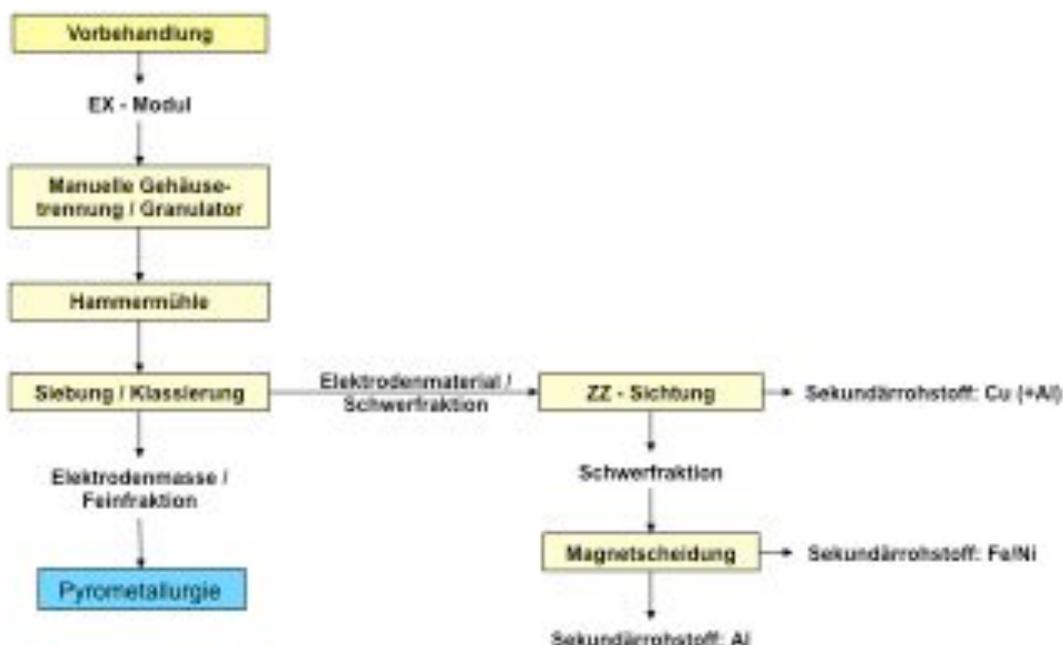


Abbildung 28: Schema der mechanischen Aufbereitung

Die in Abbildung 27 gezeigten Module stellen sicher die anspruchsvollste Zerkleinerungsaufgabe dar, da deren Edelstahlgehäuse Wanddicken von 3 – 4 mm aufweisen. Für eine Hammermühle oder einen Granulator sind diese Wandstärken nicht zu bewältigen, daher mussten die Gehäuse dieser Module manuell mit Trennschneidern geöffnet werden. Für andere Modultypen, die aus dünnen Stahlblechgehäusen oder Aluminiumgehäusen aufgebaut sind wurde die Vorzerkleinerung in einem Querstromzerspaner durchgeführt.



Abbildung 29: Vorzerkleinerte Fraktion nach dem Querstromzerspaner

Anschließend wurde die auf < 60 mm vorzerkleinerten Stahlfraktion mittels Magnetabscheidung abgetrennt und die verbleibende Fraktion in einer Hammer- bzw. Nasenmühle weiter aufgeschlossen. Hierbei werden die Elektrodenfolien aus Al und Cu i.d.R. verkugelt, ohne nennenswerte Einschlüsse an aktiver Masse aufzuweisen (siehe 2.5). Die Ausgangsfraktion wurde über ein Mehrdecksieb mit 4 und 1 mm Lochweite gegeben und Cu sowie Al Folien von der aktiven Masse getrennt.



Abbildung 30: aktive Masse nach Siebung

Die aktive Masse wurde mit Melasse pelletiert und an den Projektpartner IME zur metallurgischen Weiterbehandlung übergeben.

Die Fraktion > 1 mm konnte in einem Zick-Zack Sichter sehr gut in eine Schwergutfraktion bestehend aus Aluminium, Stahl und Edelstahl sowie in eine Leichtfraktion aus Cu- und Al-Folien abgetrennt werden.



Abbildung 31: Cu- und Al-Folien

Die Schwergutfraktion konnte danach mittels Magnetabscheider in die magnetische Stahl und Edelstahl Fraktion sowie die unmagnetische Fraktion der Al-Teile und unmagnetischer Edelstahlteile voneinander abgetrennt. Edelstahl und Aluminium konnten wiederum in einem Laborversuch mit einem Wirbelstromabscheider voneinander getrennt werden.



Abbildung 32: magnetische Fraktion

## 2.5 Materialcharakterisierung

Die Zerkleinerungsbedingungen (Art und Intensität der Beanspruchung, Durchsatz, Siebeinsatz) des Aufschlusses der vorzerkleinerten Batteriemodule müssen so gewählt sein, dass möglichst die gesamte aktive Masse der Batterien freigelegt wird. Als Zerkleinerungsaggregat hat sich bereits für kleine Zellen ohne dickwandige Modulgehäuse eine Hammermühle mit einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 46,1 m/s bewährt. Diese wurde mit einem Siebrost einer Spaltweite < 20 mm angepasst, um zu verhindern das kleinere Batteriebestandteile ungehindert den Rost passieren könnten, was zu einem unzureichenden Aufschluss führen würde. Zur Anpassung der Zerkleinerung an das vorliegende Material standen Siebroste unterschiedlichster Bauform und Spaltbreite zur Verfügung die bezüglich der Spaltweiten individuell zusammengestellt wurden.

### Stoffströme

Die Gewinnung des Elektrodenmaterials stammt zu 60,1 % aus der Klassierung des Zerkleinerungsproduktes und zu 39,9 % aus der Entstaubung der relevanten Stellen der Zerkleinerung. Der Verlust resultiert aus dem Versuchsbetrieb und kann bei einer Realisierung einer entsprechenden Anlage auf ein Minimum reduziert werden.

Materialkomponente	Masse (%)
Batterien, pyrolisiert	100
Elektrodenmaterial < 0,25 mm	46,8
Grobgut > 0,25 mm	47,3
Verlust	5,9

Tabelle 9: typische Bilanz mech. Batterieaufbereitung

Das nach der Sichtung im Zick-Zack-Sichter anfallende Leichtgut stellt ein Gemisch aus Aluminium- und Kupferfolien dar. Weiterhin ist in geringen Anteilen noch Elektrodenmaterial auf der Oberfläche der Folien mit Mangan-, Kobalt-, Lithiumverbindungen und Graphit vorhanden. Neben den bisher bei der Projektbearbeitung durchgeführten Zerkleinerungsuntersuchungen zur Erzeugung eines Produktes kleiner 1 mm wurde zusätzlich eine modifizierte Schlagnasenmühle zur Zerkleinerung der Folien erprobt. Die Maschine besteht aus einem Rotor mit vier verschleißfesten Schlagelementen 38 x 18 mm und aus einem Stator mit vier gleichartigen Schlagelementen, die allerdings über die doppelte Breite verfügen, wobei der Abstand zwischen den Schlagelementen des Rotors und des Stators ca. 2 mm beträgt. Die Umfangsge-

schwindigkeit betrug bei den durchgeführten Versuchen 41,5 m/s, wobei die Beanspruchungsarten Schlag, Prall und Scherung wirksam werden. Die Ergebnisse der Zerkleinerungsversuche sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Versuch	Siebkorb (mm)	< 0,25 mm (%)	0,25 – 1 mm (%)	> 1mm (%)
5.1	6	11,7	33,0	55,3
5.2	3 x 4	12,6	36,8	50,6
5.3	Ca. 1	13,6	76,3	10,1
5.4	0,6	23,9	76,1	0

Tabelle10: Korngrößenverteilungen der Zerkleinerungsprodukte (Schlagnasenmühle)

Als Ergebnis steht die Feststellung, dass sich ausschließlich der Siebeinsatz mit der Lochung 0,6 mm eignet, um die gewünschte maximale Korngröße einzuhalten. Ein Problem stellt in diesem Zusammenhang die Erzeugung von verkugelter Aluminium dar, welches sich mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmend auf dem Siebeinsatz anreichert und die Zerkleinerung stören könnte. Weiterhin setzen sich vereinzelt Faserbüschel in die Öffnungen des Siebkorb, wobei aber keine Störungen der Zerkleinerung beobachtet wurden. Die Wahl einer Hammermühle bietet damit den bestmöglichen Kompromiss.

### Wertprodukte Elektrodenfolie

Anhand einer Musterproduktion von zerkleinerten Folien unter Verwendung des Siebkorb der Lochung 0,6 mm wurde das Zerkleinerungsprodukt detailliert in Fraktionen klassiert, um eine mögliche Anreicherung der Wertkomponenten zu untersuchen. Nachfolgend, in Tabelle 11 dargestellt, werden die mit Röntgendiffraktometrie detektierten Komponenten miteinander verglichen.

Fraktion (mm)	Anteil (%)	Cu (%)	Al (%)	C (%)	Cu ges (%)	Al ges (%)	C ges (%)
< 0,04	6,3	64	15	21	4,9	5,6	85,4
0,04–0,063	0,8	75	19	6	0,7	0,9	3,1
0,063-0,09	0,6	73	22	5	0,6	0,8	1,9
0,09-0,125	3,6	76	20	4	3,4	4,3	9,3
0,125-0,16	0,4	82	16	1	0,4	0,4	0,3
0,16-0,2	5,2	76	24	0	4,8	7,4	0
0,2-0,25	7,0	70	30	0	4,8	7,4	0
0,25-1	76,1	85	15	0	73,2	68,1	0

Tabelle 11: Anreicherung von Wertkomponenten im Zerkleinerungsprodukt (0,6mm)

Die Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie zeigen in allen betrachteten Fraktionen einen hohen Anteil an Kupfer (3. Spalte). Dieser liegt teilweise elementar vor, tritt aber markant als Kupferoxid verschiedener Phasen auf, die sich schlecht quantifizieren lassen. Die höchste Anreicherung ergibt sich bei der Fraktion 0,25 – 1 mm mit 85 %. Das Aluminium konnte etwa gleichmäßig verteilt über alle Fraktionen detektiert werden (4. Spalte). Graphit tritt ausschließlich in den Fraktionen unter 0,16 mm auf (Spalte 5 Tabelle 11), was auf an den Folien anhaftendes Elektrodenmaterial zurückzuführen ist, welches durch die Zerkleinerung in der Schlagnasenmühle freigesetzt wird und sich in den feinsten Fraktionen anreichert (Spalte 8 Tabelle 11).

Die Spalten 6 und 7 der Tabelle 11 zeigen, dass sich die markanten Anteile an Kupfer und Aluminium in der Fraktion 0,25 – 1 mm anreichert, die auch den markantesten Anteil der Korngrößenverteilung darstellt. Als Ergebnis steht, dass es durch Klassierung nicht möglich ist, Kupfer und Aluminium aus Elektrodenfolien vollständig voneinander zu trennen, da es nicht gelingt, eine Wertkomponente bei gleichzeitiger Abreicherung der anderen Wertkomponente anzureichern.

### Wertprodukte Aktive Masse

Die Werthaltigkeit der Aktiven Elektrodenmasse wird dominierend durch die Art des entstehenden Schmelzproduktes bestimmt. Materialverlust, Produktzusammensetzung und Wertstellung erfolgen nach Behandlung des Projektteiles Schmelzmetallurgie des Projektpartner IME.

## 2.6 Thermochemische Modellierung und Schlackenentwicklung

Die weitere Behandlung des Elektrodenmaterials erfolgt pyrometallurgisch. Dabei soll durch die richtige Wahl des Schlackensystems, der Li Inhalt möglichst selektiv in den Flugstaub und nachgeordnet in der Schlacke aufkonzentriert werden. Dazu wurde

zunächst ein allgemeiner Überblick über bereits bestehende metallurgische Schlackensysteme recherchiert und im Anschluss einzelne ausgewählte Schlackensysteme durch thermochemische Modellierung und durch Experimente auf deren Eignung untersucht.

### 2.6.1 Schlacken in der Metallurgie

Sowohl bei der Stahlherstellung als auch bei der Erzeugung von Nicht-Eisenmetallen spielen Schlacken eine essentielle Rolle, da sie viele verschiedene Aufgaben erfüllen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um die Abtrennung der Gangart der Erze, dem Schutz des Metallbads vor Atmosphäre, die Aufnahme von Verunreinigungen und der Wärmeisolation der Schmelze. Als Schlacken bezeichnet man Gemenge aus Oxiden, zumeist Silikate, die aber auch Gehalte an Sulfiden oder Sulfaten, Phosphaten, Halogeniden und Boraten enthalten können. [49], [50]

#### Modellvorstellung und Kenngrößen von Schlacken

Zu Schlacken gibt es zwei verschiedene Modellvorstellungen: Die Molekulartheorie und die Ionentheorie. [49], [50], [51]

Die Molekulartheorie beruht auf der stöchiometrischen Formeldenkweise der Chemie. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine Schlacke aus verschiedenen ladungsfreien Molekülen besteht (Zum Beispiel  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CaF}_2$ ), die untereinander Verbindungen (Zum Beispiel Fayalitschlacke:  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  oder  $\text{CaSiO}_3$ ) eingehen und auch entsprechende Dissoziationsgleichgewichte bilden. Anfang der fünfziger Jahre wurde nachgewiesen, dass flüssige Schlacken Strom ionisch leiten. Das und die Tatsache, dass die Ergebnisse aus Untersuchungen zur Viskosität, elektrischer Leitfähigkeit und zur Elektrolyse von Schlacken im Widerspruch zur Molekulartheorie stehen, hat dazu geführt, dass die Ionentheorie entwickelt wurde, die eine hinreichende Erklärung liefert. [49]

Die Ionentheorie vertritt die These, dass flüssige Schlacken vollständig in ihre Ionen dissoziieren. Dabei bilden sich zum einen leicht bewegliche Kationen, wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und zum anderen nichtmetallische Anionen, wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$ . Weiterhin können in flüssigen Schlacken zusammengesetzte Anionenkomplexe wie zum Beispiel  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$  entstehen. Zwar liefert die Ionentheorie im Gegensatz zur Molekulartheorie eine bessere Beschreibung der Struktur flüssiger Schlacken, jedoch ist die Beschreibung von chemisch-thermodynamischen Problemen meist komplizierter. [50]

Bei der Ionentheorie werden die einzelnen Schlackenbestandteile in saure ( $\text{SiO}_2$ ), basische ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ) und amphotere ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) Komponenten unterteilt. Während die sauren Komponenten oft als Netzwerkbildner bezeichnet werden und die Eigenschaften haben Sauerstoffionen aufzunehmen, neigen basische Komponenten dazu Sauerstoffionen abzugeben. Sie werden auch als Netzwerk-wandler bezeichnet. Die amphoteren Komponenten dagegen wirken je nach Zusammensetzung der Schlacke sowohl basisch als auch sauer. [51]

Die Anionenkomplexe bilden mit Sauerstoffbrücken dreidimensionale Netzwerke aus, welche durch Zugabe von basischen Metalloxiden (vgl. Abbildung 33) oder durch Temperaturerhöhung (vgl. Abbildung 34) von einem vollkommen geordneten Zustand zu einem geringer geordneten Zustand übergehen. Dabei werden die Netzwerke allerdings nicht vollkommen aufgebrochen, wie auch Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen. [51]

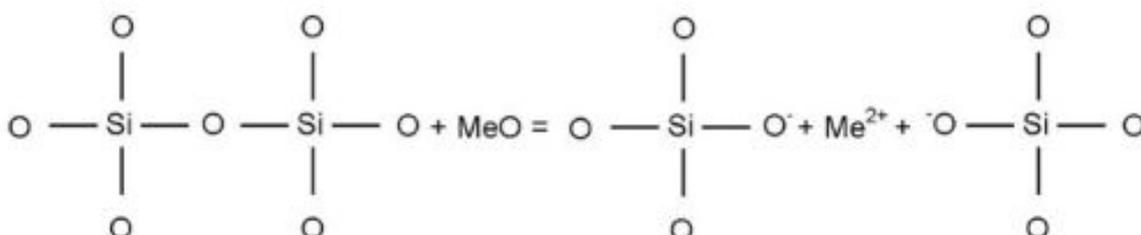


Abbildung 33: SiO<sub>2</sub>-Netzwerkauflösung durch Einbau fremder Metalloxide

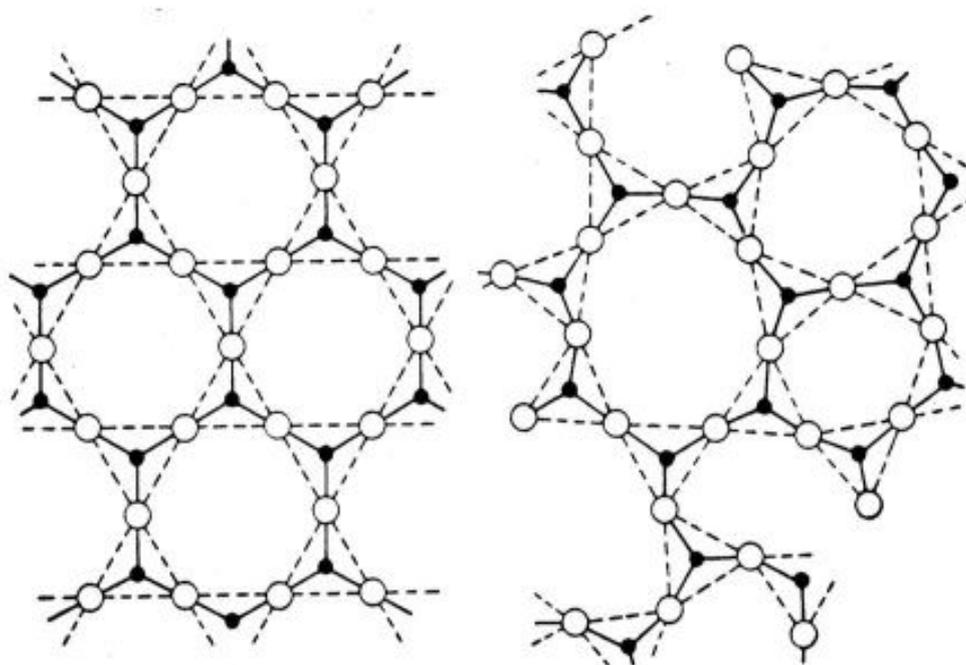


Abbildung 34: Struktur von Silikaten in festem und erweichtem Zustand [51]

Um die vielen verschiedenen metallurgischen Schlacken zu charakterisieren und miteinander vergleichen zu können, werden bestimmte Kennzahlen herangezogen, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden sollen.

### Die Basizität

Die Basizität- oder auch Schlacken Kennzahl B beschreibt das Verhältnis von sauren zu basischen Schlackenbestandteilen. Da die amphoteren Komponenten je nach Zusammensetzung sowohl sauren, als auch basischen Charakter haben können, ist es schwer eine allgemein gültige Formel für die Basizität aufzustellen. Daher sind mit

der Zeit eine große Anzahl an rein empirisch Berechnungsformeln entstanden, bei denen die einzelnen Schlackenkomponenten mit unterschiedlicher Gewichtung eingehen. Zu größerer Bedeutung für die praktische Anwendung sind jedoch nur die folgenden drei Formeln gelangt. [50], [51]

$$B = \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad (1)$$

$$B = \frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad (2)$$

$$B = \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3)$$

Ist die Basizität größer als Eins spricht man von einer basischen, anderenfalls von einer sauren Schlacke. Als allgemeine Faustregel gilt, dass Schlacken, die eine Basizität von unter ungefähr 1,15 und über 1,25 besitzen stabil sind, während die Schlacken, die dieses Kriterium nicht erfüllen, sich meistens langsam zersetzen. Diese Schlacken werden daher als Zerfallsschlacken bezeichnet. Die Basizitätskennzahl kann auch zur Abschätzung der Verträglichkeit von Schlacke und Feuerfestmaterial dienen: Je unterschiedlicher die Basizitäten, desto größer ist die zu erwartende Reaktion. [51]

### Die Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Somit spielt die Viskosität eine ganz entscheidende Rolle beim Stoffaustausch und dem Fließverhalten zwischen Schlacke und Metallbad. Am gebräuchlichsten ist die dynamische Viskosität  $\eta$ , welche in Pa·s angegeben wird. In älteren Veröffentlichungen findet man auch noch die damals übliche Einheit Poise. Den Zusammenhang zwischen Poise und Pa·s stellt Gleichung 4 dar. [50]

$$1 \text{ Poise} = 1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (4)$$

Die Viskosität einer Schlacke hängt nicht nur von ihrer Zusammensetzung, sondern insbesondere auch von ihrer Temperatur ab. Die Beziehung zwischen Temperatur und Viskosität folgt üblicherweise dem Zusammenhang [50]

$$\eta = c \cdot e^{\frac{b}{T}} \quad (5)$$

mit:  $\eta$  – dynamische Viskosität; c, b – Konstanten; T – Temperatur

Neben der dynamischen Viskosität, wird vereinzelt auch eine auf die Dichte normierte Viskosität, die sogenannte kinematische Viskosität, angegeben.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

mit:  $v$  – kinematische Viskosität;  $\rho$  – Dichte

Wie schon erwähnt hat die Viskosität großen Einfluss auf den Stoffaustausch, wie zum Beispiel das Absetzverhalten von Metalltropfen in der Schlackenphase. Um ein schnelles Absetzen zu gewährleisten, sollte die Schlacke eine niedrige Viskosität aufweisen, da sich die Viskosität einer Schlacke genau antiproportional zur Absetzgeschwindigkeit eines Metalltropfens in der Schlacke verhält. Dieser Absetzvorgang kann als Modell einer fallenden Kugel mit Hilfe der Stokes'schen Gleichung beschrieben werden: [51]

$$\bar{v} = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_{\text{Metall}} - \rho_{\text{Schlacke}})}{\eta} \quad (7)$$

mit:  $\bar{v}$  – Absetzgeschwindigkeit im Gleichgewicht;  $g$  – Erdbeschleunigung;  $r$  – Radius Metalltropfen;  $\rho_{\text{Metall}}$  – Dichte des Metalltropfen;  $\rho_{\text{Schlacke}}$  – Dichte der Schlacke;  $\eta$  – dynamische Viskosität der Schlacke

Basische Metalloxide erweichen die Silikatstruktur und erniedrigen so die Viskosität einer Schlacke. Saure und oft auch amphotere Schlackenkomponenten dagegen haben einen viskositätssteigernden Einfluss.

### Die elektrische Leitfähigkeit

Aufgrund der Tatsache, dass die, zu entwickelnde, Schlacke später im Elektrolichtbogenofen eingesetzt werden soll, um das pelletierte Elektrodenmaterial möglichst frei von Wertmetallverlusten einzuschmelzen, wird an dieser Stelle kurz auf die elektrische Leitfähigkeit  $\chi$  von Schlacken eingegangen.

Die elektrische Leitfähigkeit von Schlacken beruht sowohl auf Ionenleitung, als auch auf Elektronenleitung. Die Ionenleitung basiert darauf, dass Ionen elektrisch geladen sind. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Ionenleitung zu, da dann ebenfalls die Ionenbeweglichkeit zunimmt. Die Elektronenleitfähigkeit dagegen beruht auf der Beweglichkeit von Valenzelektronen und nimmt somit bei steigender Temperatur ab, weil durch höhere Temperaturen stärkere Gitterschwingungen verursacht werden, die die Beweglichkeit der Elektronen stark einschränken. Ähnlich wie bei der Viskosität, ist auch die elektrische Leitfähigkeit von Schlacken stark von ihrer Zusammensetzung abhängig. In den meisten Fällen wird die Leitfähigkeit durch die Zugabe von basischen Schlackenkomponenten erhöht, während saure Komponenten die Leitfähigkeit erniedrigen. [50], [51]

### Bestimmung von Löslichkeiten in Schmelzen

Lösungen sind homogene Gemische aus mehreren Elementen bzw. Verbindungen. Das Lösungsmittel oder auch Solvens ist die Komponente, die in der Lösung den größten Mengenanteil hat. Die restlichen Komponenten der Lösung werden als ge-

löste Stoffe bezeichnet. Manche Substanzen bilden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis miteinander Lösungen, meistens ist die Menge eines Stoffes, der sich im Lösungsmittel lösen lässt jedoch begrenzt. Die Löslichkeit eines Stoffes ist die maximale Stoffmenge, die in einem Lösungsmittel, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, gelöst werden kann. Wird zu einem beliebigen Lösungsmittel eine größere Stoffmenge gegeben als in diesem Lösungsmittel gelöst werden kann, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem ungelösten Anteil des Stoffes ein. Somit bildet sich zusätzlich zur Lösung eine zweite Phase aus, die sowohl fest und flüssig als auch gasförmig sein kann. Im Gleichgewichtszustand geht dann ständig ungelöster Stoff in Lösung während zur gleichen Zeit derselbe Anteil an bereits gelöstem Stoff aus der Lösung ausfällt. Somit bleibt die Konzentration des gelösten Stoffes im Lösungsmittel immer gleich hoch und entspricht der Löslichkeit des jeweiligen Stoffes. Eine Lösung dieser Art wird auch als gesättigte Lösung bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit soll auch die Löslichkeit von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) in verschiedenen Schlackensystemen untersucht werden. Daher werden im Folgenden einige Möglichkeiten zur Bestimmung von Löslichkeiten in Schmelzen aufgezählt und erläutert. [52]

Um die Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{O}$  in Li-Schmelzen zu bestimmen, wurde 1978 mit Hilfe der in Abbildung 35 gezeigten Versuchsanlage eine Versuchsreihe in einem Temperaturbereich von  $195^\circ\text{C}$  bis  $734^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Versuchsanlage besteht aus zwei ineinander liegenden zylindrischen Gefäßen, die mit dem Boden einer Glove-Box verbunden sind, in der eine Inertgas (Helium)-Atmosphäre vorherrscht. Das innere Gefäß besteht aus „Armco“-Eisen, einem technisch reinen Eisen mit einem Fe-Gehalt von 99,8 – 99,9 %, und dient als inerter Behälter für die Li- $\text{Li}_2\text{O}$ -Schmelze. Das äußere Gefäß ist aus Edelstahl gefertigt und ebenfalls mit Helium geflutet um das Eisen vor Oxidation zu schützen. Die beiden Gefäße sind mittels eines Flansches mit der Glove-Box verschraubt. Durch den Flansch werden ein elektrischer Rührer, ein Thermoelement, das sich in einem Schutzrohr befindet, und ein Ni-Beprobungsröhrchen, an dessen Eintrittsöffnung sich zwei Filter befinden, in die Schmelze geführt. [53]

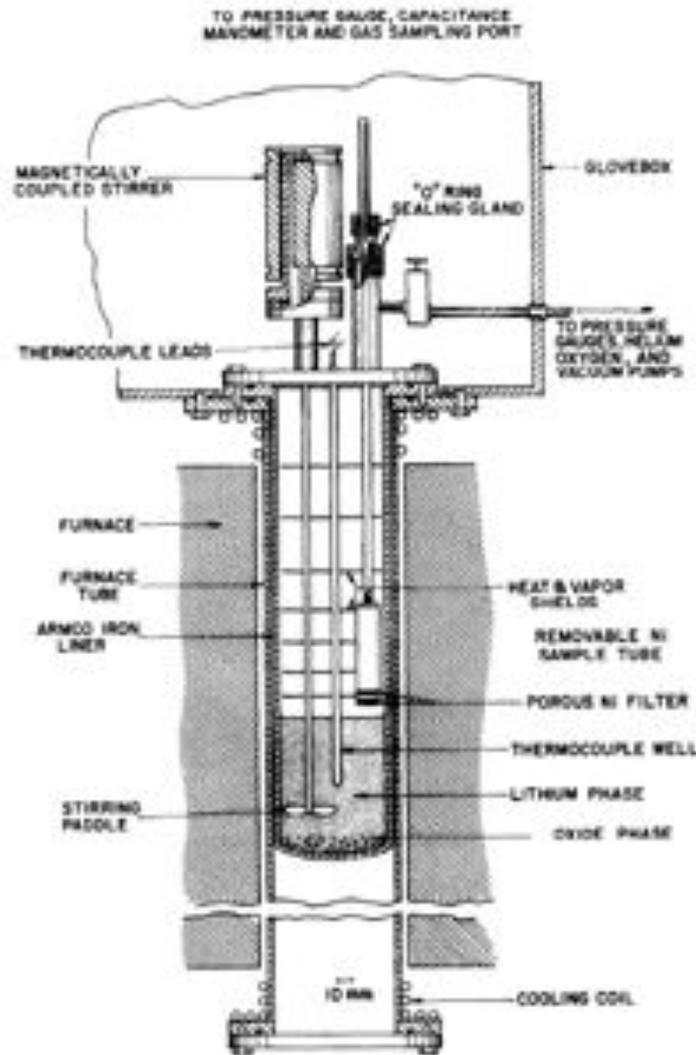


Abbildung 35: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{O}$  in flüssigem Lithium [53]

Zur Probenahme wird zunächst bei zufällig ausgesuchten Temperaturen mindestens zwei Stunden gerührt, anschließend das Beprobungsröhrchen bis kurz oberhalb der Schmelze herabgelassen, so dass sich ein Temperaturngleichgewicht einstellen kann. Anschließend wird das Gefäß und somit auch das Beprobungsröhrchen auf 0,1 kPa evakuiert und das Röhrchen in die Schmelze eingetaucht. Dann wird der Druck im Gefäß auf 100 kPa erhöht, so dass sich das Beprobungsröhrchen mit Schmelze füllt. Das gefüllte Röhrchen wird über die Glove-Box aus dem System entfernt und außen anhaftende Schmelze und der erste Filter entfernt. Anschließend wird das Beprobungsröhrchen, in dem sich die Probe befindet, mit Hilfe einer NAA (Neutronen Aktivierungs Analyse) auf den Sauerstoffgehalt untersucht. Zusätzlich wurde der Sauerstoffgehalt auch in zehn leeren Beprobungsröhrchen bestimmt. Aus der Differenz dieser Sauerstoffgehalte kann somit der Sauerstoffanteil in der Schmelze errechnet werden. Danach wird über eine Titration der Lithiumgehalt bestimmt. Da die Schmelze nur aus Lithium und darin gelöstem Lithiumoxid zusammengesetzt ist kann der ermittelte Sauerstoffgehalt nur auf Lithiumoxid zurückzuführen sein. Somit kann dann

die Konzentration des gelösten Lithiumoxids bestimmt werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte für eine Gleichung der Form

$$\ln L(\text{mol} - \%Li_2O) = A - \frac{B}{T} \quad (8)$$

mit: L – Löslichkeit; A, B – Konstanten; T – Temperatur

die Konstanten A und B bestimmt werden. [53]

Ein ähnliches Verfahren wurde auch zur Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer, Bismut und Tellur in Natrium-Schmelzen in einem Temperaturbereich von 500° C bis 1000° C verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem Nickel-Tiegel (F), der sich in einem zylindrischen widerstandsbeheizten Ofen (D) befindet, der nur nach oben geöffnet ist. Der Zwischenraum zwischen Tiegel und Ofenwand ist mit einem Block aus Baustahl (I) ausgekleidet. Über dem Ofen befindet sich eine Glove-Box, die mit Argon geflutet werden kann. Die Temperatur wird über zwei verschiedene Thermolemente gemessen. Diese befinden sich beide in dem Thermolement-Schutzrohr (G) aus Edelstahl, welches von der Glove-Box aus in die Schmelze führt. Während des Versuches kann die Schmelze mittels eines Rührers aus Nickel (E) gerührt werden. Die Welle des Rührers wird über ein Rohr (A) aus der Glove-Box herausgeführt und von einem stufenlos regulierbarem Elektromotor angetrieben. In der Glove-Box befindet sich außerdem ein kleiner drehbarer Tisch (J), auf dem zehn Beprobungsröhrchen Platz finden. [54], [55]

Zu Beginn des Versuchs werden 200 g hochreines Natrium und 7,5 g hochreines Kupfer bzw. Bismut oder Tellur in den Tiegel gegeben und die Glove-Box vakuumdicht verschlossen. Anschließend wird die Anlage mehrfach evakuiert und dann mit Argon gespült um eine Kontamination der Schmelze mit Sauerstoff auszuschließen. Danach wird die Schmelze über die höchste Beprobungstemperatur (bei Cu: 640° C; bei Bi bzw. Te: 572° C) hinaus erhitzt und für 24 Stunden unter ständigem Rühren gehalten. Danach wird die Temperatur bis zum gewünschten Punkt hin abgesenkt und wieder für 12 Stunden gehalten. Die letzte Stunde der Haltezeit wird der Rührer ausgeschaltet, so dass sich ausgeschiedene Phasen am Boden absetzen können. Anschließend wird mit Hilfe eines Beprobungsröhrchens eine Probe aus der Schmelze genommen und auf dem Drehtisch platziert. Dann wird die Schmelze weiter abgekühlt und der beschriebene Vorgang mehrmals wiederholt. Nach Beendigung der Versuchsreihe werden die Probenröhrchen aus der Glove-Box entfernt und zunächst gewogen. Anschließend wird die erstarrte Metallprobe in reinem Alkohol aufgelöst und anschließend nasschemisch untersucht. Der Gehalt der gelösten Stoffe wird kalorimetrisch mittels des Natrium-Diethyldithiocarbamat-Verfahrens bestimmt. Auch mit dieser Methode können die Konstanten A und B aus Gleichung 8 bestimmt werden. [54], [55]

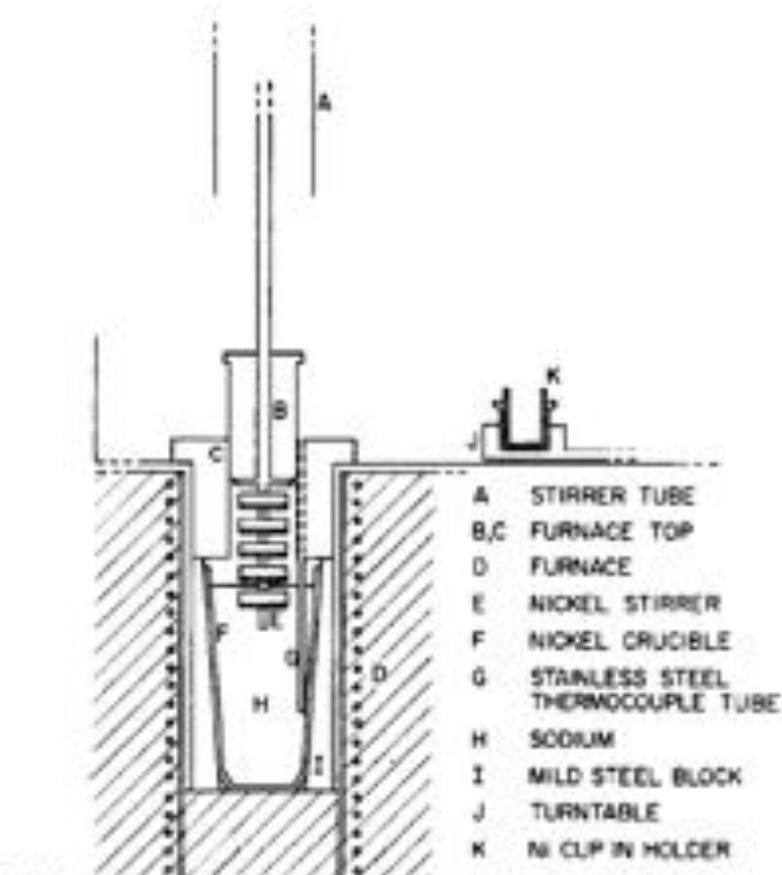


Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Cu-, Bi- und Te-Löslichkeit in flüssigem Natrium [54]

### Anforderungen an das Schlackensystem

Ein für den geplanten Recyclingprozess geeignetes Schlackensystem sollte eine möglichst geringe Löslichkeit für  $\text{Li}_2\text{O}$  aufweisen, so dass es im idealen Fall im Flugstaub angereichert wird, ohne dass dabei Nickel, Kobalt oder Mangan an die Schlackenphase verloren geht. Da die Schlacke so selten wie möglich abgestochen werden soll, sollten ihre Komponenten im angestrebten Temperaturbereich von etwa  $1450^\circ\text{C}$  bis  $1550^\circ\text{C}$  thermisch stabil sein und somit nicht dissoziieren oder verdampfen. Weiterhin darf die Schlacke keine hohe Viskosität besitzen, da ansonsten die Gefahr besteht, dass während des Recyclings im Lichtbogenofen erschmolzene Metalltropfen die Schlacke nicht durchdringen können und so verloren gehen. Eine vollständige Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke im Schmelzaggregat ist wünschenswert und erleichtert das weitere Bearbeiten der erzeugten Schmelzphasen. Weiterhin ist somit eine einfache Trennung zwischen Metall und Schlacke nach den Gleichgewichtsversuchen möglich was das Auswiegen und somit die Massenbilanz erheblich vereinfacht.

---

Somit muss das zu entwickelnde Schlackensystem während des gesamten Schmelzprozesses folgende Anforderungen erfüllen:

- Schmelzflüssig bei Temperaturen von 1450° C,
- hohe thermische Stabilität der Schlackenkomponenten, d. h. geringe Neigung zur Dissoziation und Verdampfung,
- möglichst niedrige Viskosität,
- ein ausreichender Dichteunterschied zur Metallschmelze,
- geringe Löslichkeit für Lithiumoxid, so dass sich dieses im Flugstaub aufkonzentriert,
- geringe Löslichkeit für Nickel, Kobalt und Mangan,
- hohe Aufnahmekapazität für Si, Al, Cu, Fe und andere Verunreinigungen

## 2.6.2 Thermochemische Berechnungen

### Auswahl der Legierungen

Eine Abschätzung der Gehalte von den Hauptbestandteilen des Elektrodenmaterials aufbereiteter Li-Ion-Automobil-Batterien sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Hauptbestandteile des aufbereiteten Elektrodenmaterials

Gehalte in Massen-%				
Ni	Co	Mn	Li	C
10 – 20	10 – 20	5 – 10	2 – 4	30 – 40

Alle restlichen Metalle, wie zum Beispiel Kupfer, Aluminium und Eisen wurden bereits in vorherigen Prozessschritten vom Elektrodenmaterial abgetrennt und separat recycelt. Das im Elektrodenmaterial enthaltene Lithium soll im Flugstaub angereichert werden und im weiteren Verlauf des Recyclings in Form von Lithiumkarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) zurückgewonnen werden. In der Metallphase dagegen können Nickel, Kobalt und Mangan gesammelt werden. Dementsprechend müssen die, für die Gleichgewichtsberechnungen ausgewählten Legierungen aus dem ternären System Co-Ni-Mn stammen. In Abbildung ist dieses System bei einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  dargestellt. Dabei fällt vor allem das große schmelzflüssige Gebiet auf, das sich von der Mn-Ecke fast über alle Zusammensetzungen bis zu einem Zwei-Phasen-Gebiet erstreckt. Mit steigenden Temperaturen verschiebt sich dieses Gebiet weiter nach rechts.

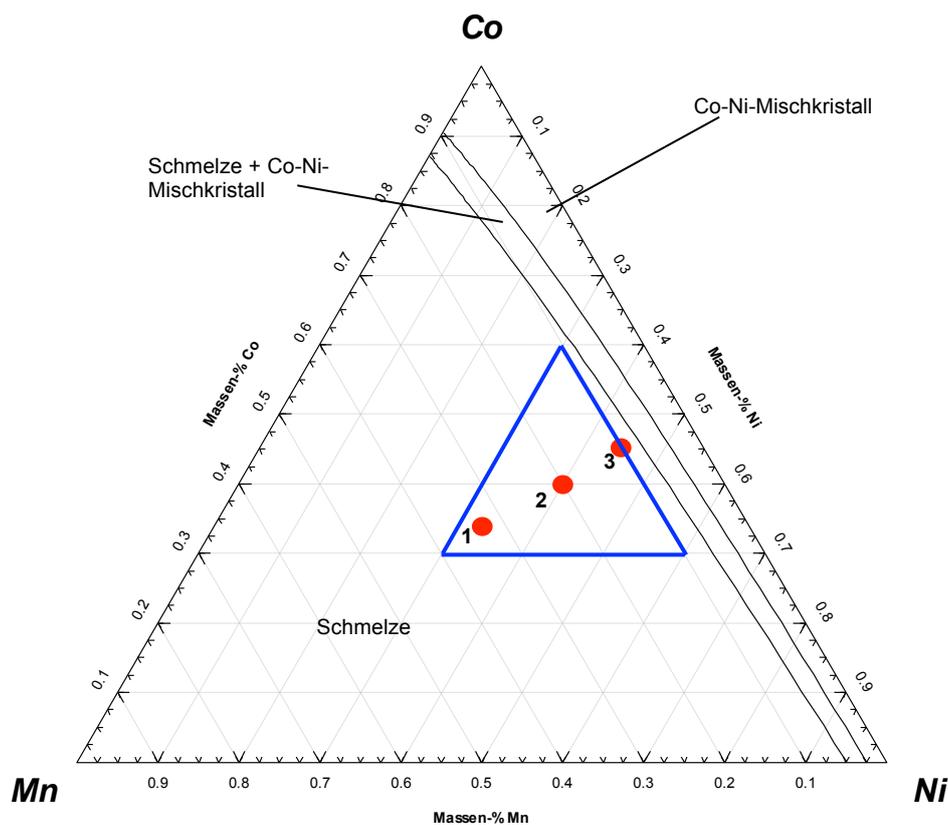


Abbildung 37: Co-Ni-Mn-Phasendiagramm bei 1400° C, berechnet mit FactSage 5.5

Die in Tabelle 12 aufgeführten Zusammensetzungen ergeben sich aus den zukünftig zu erwartenden Rücklaufmengen an Li-Ion-Batterieschrott und deren unterschiedlichen Wertmetallgehalten sowie aus den Analyseergebnissen des von der Firma ACCUREC zur Verfügung gestellten aufbereiteten Elektrodenmaterials. Daher werden 3 Legierungen ausgewählt (vgl.: Abbildung 37 und Tabelle 13), die aus den jeweiligen Grenzwerten der Metallinhalte des aufbereiteten Elektrodenmaterials errechnet worden sind. Alle ausgewählten Legierungen liegen bei 1400° C bereits schmelzflüssig vor und sind somit verfahrenstechnisch gut handhabbar.

Tabelle 13: Legierungsauswahl für die Gleichgewichtsberechnungen

Bezeichnung	Zusammensetzung in Massen-%		
	Co	Ni	Mn
Legierung 1	45	45	10
Legierung 2	40	40	20
Legierung 3	33,33	33,33	33,33

## Auswahl der Schlacken

Aufgrund früherer Untersuchungen sind 3 Schlackensysteme bekannt, die sich zum Recycling von Li-Ion-Automobil-Batterien, wie es am IME geplant ist, grundsätzlich eignen. Dabei handelt es sich um das binäre System CaO-CaF<sub>2</sub> und die ternären Systeme CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO. [35], [56]

Geeignete Schlackenzusammensetzungen aus diesen drei Schlackensystemen müssen vor allem folgende Kriterien erfüllen:

- Geringe Aufnahmekapazität für Li, da es bevorzugt im Flugstaub angereichert werden soll
- Geringe Aufnahmekapazität für die Metalle Co, Mn und Ni
- Anlagentechnisch handhabbare Schmelztemperaturen ( $T_{\text{Melt}} < 1500^\circ \text{C}$ )
- Hoher Dichteunterschied zur Legierung, um eine gute Phasentrennung zu gewährleisten
- hohe thermische Stabilität der Schlackenkomponenten, d. h. geringe Neigung zur Dissoziation und Verdampfung
- Niedrige Viskosität, um ein gutes Absetzverhalten zwischen Metalltropfen und Schlacke sicherzustellen
- hohe Aufnahmekapazität für Si, Al, Cu, Fe und andere Verunreinigungen

In Abbildung 38 ist das Phasendiagramm des Systems CaO-CaF<sub>2</sub> dargestellt. Das System ist bereits vielfach untersucht worden, wie auch in der Legende zu erkennen ist. Dabei zeigen die verschieden gestrichelten Linien die von den jeweiligen Verfassern gefundenen Phasengrenzen auf, die teilweise stark voneinander abweichen. Daher ist das Diagramm in Bezug auf die angegebenen Schmelzpunkte zumindest als kritisch zu betrachten. Zumal T. Müller als die optimale Prozesstemperatur, für eine Schlackenzusammensetzung von 35 Massen-% CaO und 65 Massen-% CaF<sub>2</sub>, 1600° C angibt. [56] In Abbildung 38 ist erkennbar, dass Zhmaidin und Chatterjii für diese Zusammensetzung eine Schmelztemperatur von ungefähr 1900° C angeben. Auch die drei unterschiedlichen Liquiduslinien weisen gravierende Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfassern auf. Weiterhin ist auch die Eutektikumszusammensetzung nicht eindeutig geklärt. [57]

Aus diesem Grund soll das System in einem weiten Bereich mit Gehalten von 10 bis 35 Massen-% CaO untersucht werden. Dementsprechend werden sechs Zusammensetzungen gewählt, wobei der CaO-Gehalt jeweils um fünf Massen-% erhöht wird. Dabei besteht die Gefahr, die berechneten Schlacken später, aus anlagentechnischen Gründen am IME, nicht erschmelzen zu können. Der Schmelzpunkt wird jedoch erst bei Zugabe von etwa 20 Massen-% CaO kritisch, so dass zumindest die Hälfte der ausgewählten Schlackenzusammensetzungen am IME problemlos handhabbar sind. Da mit steigenden CaO-Gehalten die Schmelztemperatur der Schlacke steigt, wird die von T. Müller bereits untersuchte Zusammensetzung den höchsten Schmelzpunkt aufweisen. Da sie sich aber, bei seinen Versuchen, als bei 1600° C optimal handhabbar herausgestellt hat, besteht die Möglichkeit, dass alle Schlacken-

zusammensetzungen in einem industriellen Recyclingverfahren zumindest aus Sicht der erreichbaren Schmelztemperatur eingesetzt werden können.

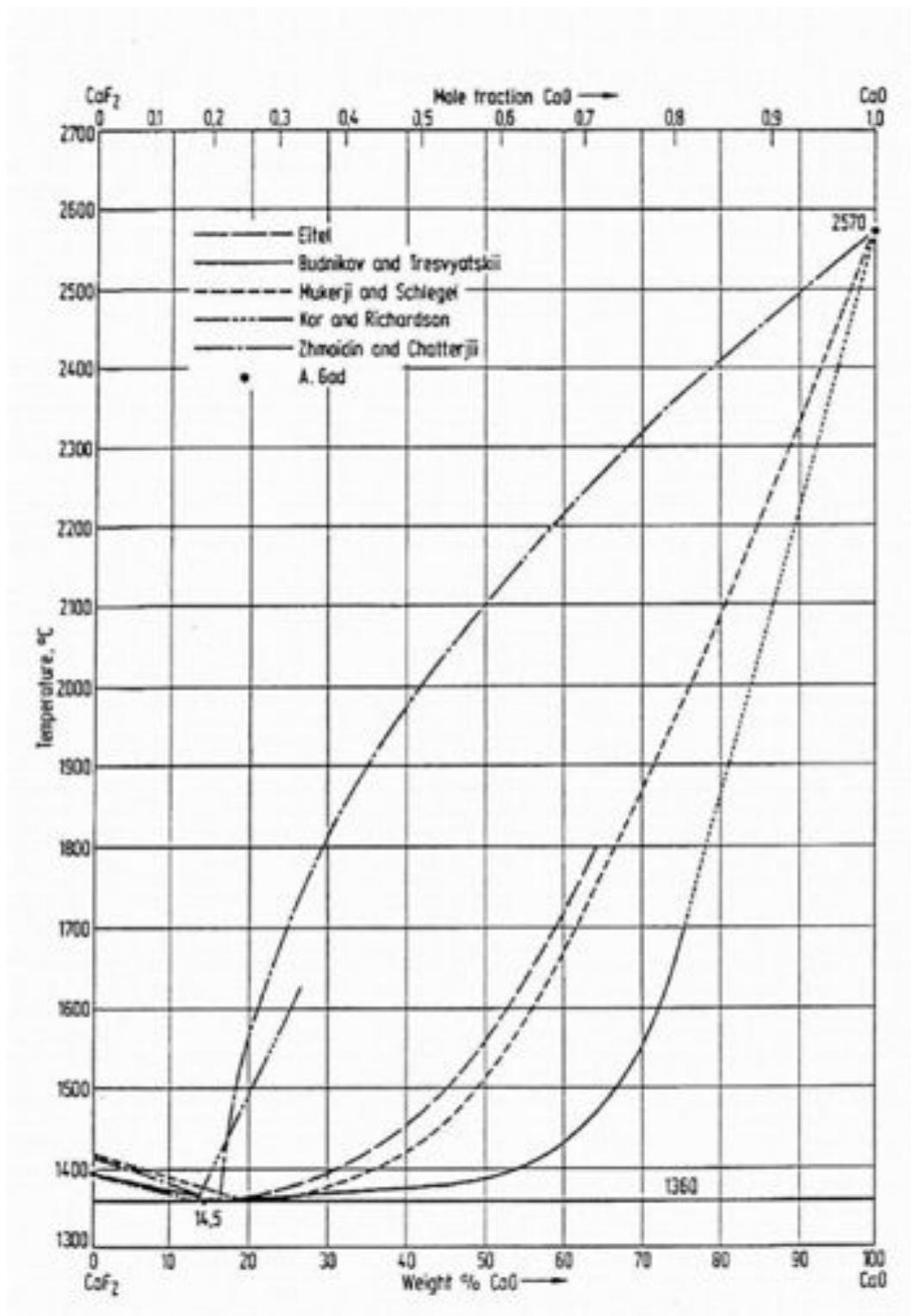


Abbildung 38: CaO-CaF<sub>2</sub> Phasendiagramm [57]

In Abbildung 39 ist das Phasendiagramm des Schlackensystems CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO dargestellt. Auch dieses System wurde bereits durch T. Müller zum Recycling von Batterieschrott untersucht. Zwar handelte es sich dabei um Nickel-Metallhydrid-

(NiMH)-Batterieschrotte, allerdings sollten auch dabei die Metalle Ni und Co als Legierung gewonnen werden. Das von Müller recycelte Material enthielt außerdem geringe Mengen an Mangan, die Müller auch fast komplett zurück gewinnen konnte. [56] Aufgrund seiner guten Eigenschaften für das NiMH-Batterie-Recycling, soll dieses Schlackensystem auch in Hinsicht auf Li-Ion-Automobil-batterie-Recycling untersucht werden.

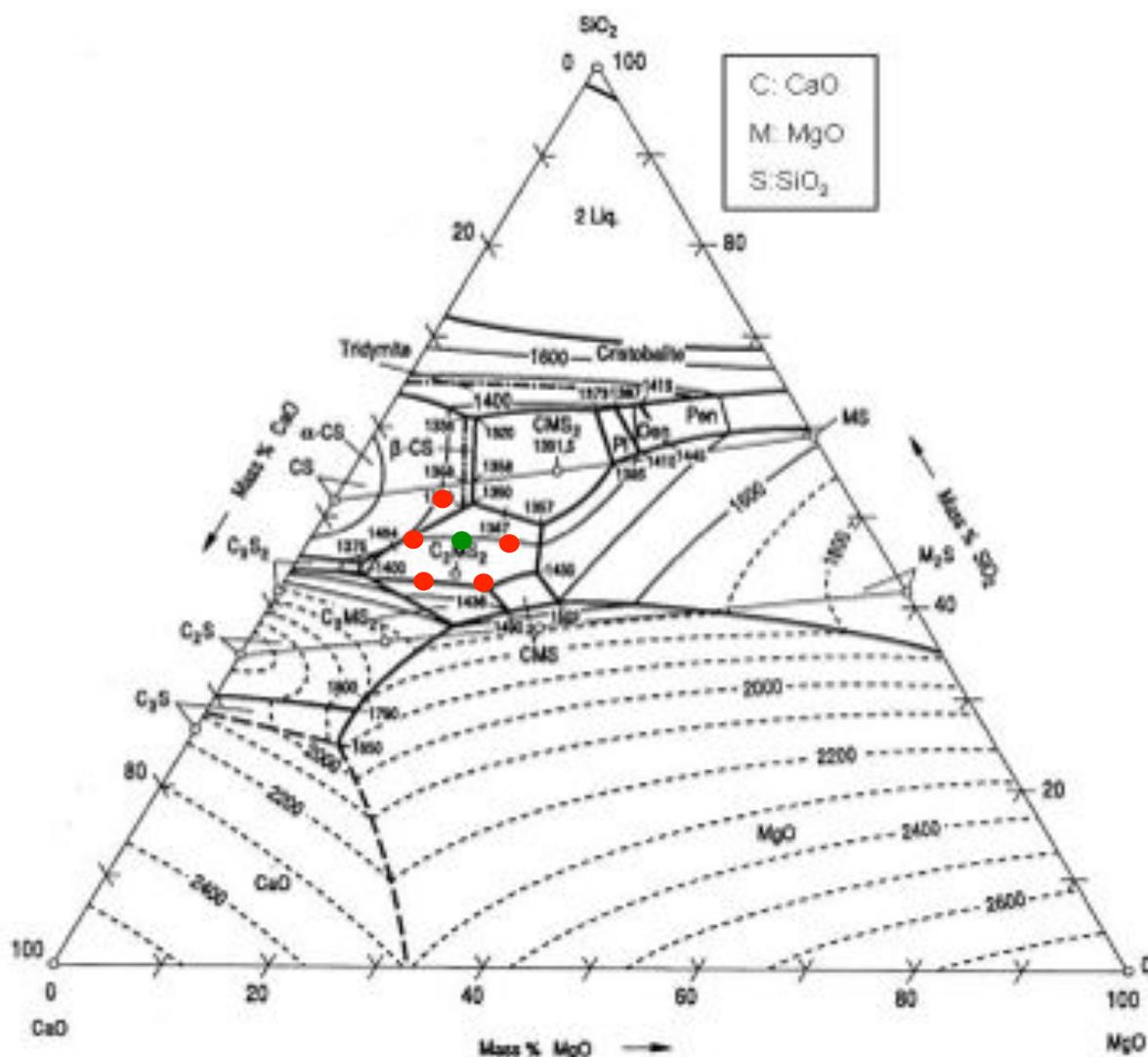


Abbildung 39: Schlackenauswahl im System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO [57]

Das System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO bietet ein großzügiges Arbeitsgebiet mit Schlacken-zusammensetzung, die einen Schmelzpunkt von unter 1500° C besitzen. Durch die Zugabe von MgO sinkt der saure SiO<sub>2</sub>-Anteil und die Schlacke wird zunehmend basischer, was sich positiv auf die Manganausbeute auswirkt. [58], [59], [60], [61], [62] Allerdings erhöht sich mit steigender MgO-Zugabe auch der Schmelzpunkt der Schlacke. Daher wird als obere Grenze für den MgO-Gehalt 20 Massen-% festgelegt.

Die sechs ausgewählten Schlacken-zusammensetzungen aus dem System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO sind in Abbildung 39 durch verschiedenfarbige Punkte dargestellt. Der

grünfarbene Punkt entspricht dabei der durch T. Müller untersuchten Zusammensetzung, während die roten Punkte die restlichen fünf zu untersuchenden Schlackenzusammensetzungen kennzeichnen.

Abbildung 40 zeigt das Phasendiagramm des Schlackensystems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das zu den wichtigsten Schlackensystemen in der Eisenmetallurgie gehört. Nickel und Kobalt zeichnen sich dadurch aus, ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften von Eisen, wie zum Beispiel Dichte und Schmelzpunkt, zu besitzen. [63], [64] Daher erscheint es sinnvoll das Schlackensystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf seine Fähigkeit, die Metalle Nickel, Kobalt und Mangan als Legierung zurückzugewinnen, zu untersuchen.

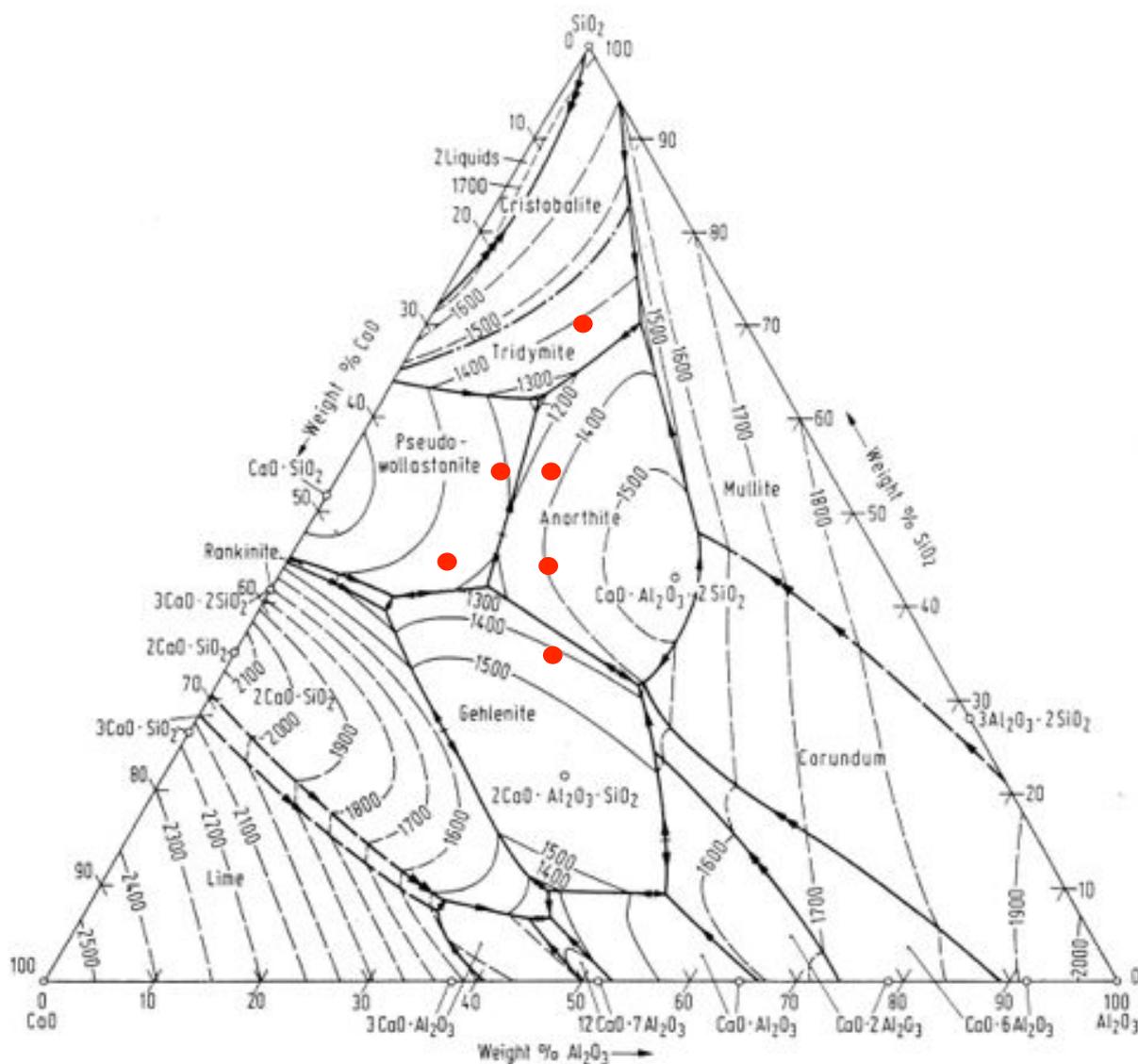


Abbildung 40: Schlackenauswahl im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [57]

Die vier wichtigsten Lithiumerze und ihre chemischen Verbindungen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Tabelle zeigt, dass Lithium entweder in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$  oder  $\text{LiF}$  in den jeweiligen Mineralien enthalten ist. Problematisch jedoch ist die Tatsache, dass Lithium dazu neigt sich mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu vergesellschaften und Spinelle zu bil-

den. Somit besteht während des geplanten Recyclings mit dem Schlackensystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  die Gefahr, dass sich das Lithium nicht nur im Flugstaub anreichert, sondern sich zusätzlich auch in der Schlacke verzettelt. Neben dem Verlust des Lithiums an die Schlacke, können sich durch Anwesenheit einer vierten Schlackenkomponente ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) wichtige Eigenschaften der Schlacke, wie zum Beispiel Schmelzpunkt, Viskosität oder Dichte, verändern, was durchaus als kritisch zu betrachten ist, da somit auch die Wiedergewinnung der anderen Metalle gefährdet ist bzw. verschlechtert werden kann.

Tabelle 14: Wichtige Lithiumerze [64]

Mineral	Formel	Li <sub>2</sub> O- bzw. LiF-Gehalt
		in Mass.-%
Petalit	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2$	3,5 – 4,5
Spodumen	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$	6 – 8
Lepidolith	$\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$	3,5 – 4,5
Amblygonit	$2 \text{LiF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	7 – 9

Die sechs für die Gleichgewichtsberechnungen ausgewählten Schlackenzusammensetzungen sind in Abbildung 40 durch rote Punkte dargestellt. Um das System möglichst großflächig zu untersuchen, wurden Schlackenzusammensetzungen mit  $\text{SiO}_2$ -Zusätzen zwischen 35 und 70 Massen-% gewählt. Da bei hohen  $\text{CaO}$ -Anteilen der Schlackenschmelzpunkt stark zunimmt und schnell über die maximal zulässigen  $1500^\circ \text{C}$  steigt sind alle ausgewählten Schlacken des Systems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sauer, was sich negativ auf die Manganrückgewinnung auswirken wird. Mit sinkenden  $\text{SiO}_2$ -Gehalten werden die Schlacken allerdings zunehmend basischer.

Tabelle 15: Zusammensetzung der für die Gleichgewichtsberechnung verwendeten Schlackesysteme

Bezeichnung	Zusammensetzung in Massen-%					Basizität
	CaO	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Schlacke A.1	35	65	---	---	---	---
Schlacke A.2	30	70	---	---	---	---
Schlacke A.3	25	75	---	---	---	---
Schlacke A.4	20	80	---	---	---	---
Schlacke A.5	15	85	---	---	---	---
Schlacke A.6	10	90	---	---	---	---
Schlacke B.1	40	---	45	15	---	1,22
Schlacke B.2	45	---	40	15	---	1,50
Schlacke B.3	45	---	45	10	---	1,22
Schlacke B.4	40	---	50	10	---	1,00
Schlacke B.5	40	---	40	20	---	1,50

Schlacke B.6	35	---	45	20	---	1,22
Schlacke C.1	15		70		15	0,18
Schlacke C.2	25		55		20	0,33
Schlacke C.3	30		55		15	0,43
Schlacke C.4	30		45		25	0,43
Schlacke C.5	40		45		15	0,67
Schlacke C.6	35		35		30	0,54

## Gleichgewichtsberechnungen

### Zielsetzung und Methodik

Um bereits vor den Gleichgewichtsversuchen eine Aussage über das Verhalten der Wertmetalle im Elektrodenmaterial treffen zu können, werden mit der thermochemischen Software FactSage 5.5 Gleichgewichtsberechnungen vorgenommen. Dabei sollen die Verteilungskoeffizienten von Kobalt, Mangan und Nickel für die verschiedenen Schlackensysteme und –zusammensetzungen bei 1450° C und 1550° C berechnet werden. Um sowohl den inneren als auch den äußeren Teil der Schüttung simulieren zu können, werden die Berechnungen zum einen unter einer stark reduzierenden CO-haltigen Atmosphäre und zum anderen unter Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt.

FactSage wurde erstmals 2001 vorgestellt und ist das Ergebnis aus einer Vereinigung der Programme FACT-Win/F\*A\*C\*T und ChemSage/SOLGASMIX, die zu dem Zeitpunkt bereits etwa 25 Jahre existierten. Durch Zusammenarbeit vom CRT (Center for Research in Computational Thermochemistry) der Universität Montreal und der GTT-Technologies (Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH) mit Sitz in Aachen konnte FactSage entwickelt werden und wird mittlerweile sowohl an über 100 Universitäten als auch bei zahlreichen industriellen Betrieben eingesetzt.

Die Software ist modular aufgebaut und bietet verschiedene Berechnungsmodule, sowie Module zum Betrachten, Bearbeiten und Verwalten von Berechnungsergebnissen und der in Form von umfangreichen Stoff- und Lösungsdatenbanken integrierten thermochemischen Datenbanken. Dementsprechend ist FactSage in die vier Hauptmodule INFO, DATABASES, CALCULATE und MANIPULATE unterteilt. Um die Gleichgewichtsberechnungen durchzuführen, wird die Equilib-Funktion aus dem Hauptmodul CALCULATE verwendet. Dazu werden in einem ersten Schritt die an der Gleichgewichtsreaktion beteiligten Stoffe und die dazugehörigen Stoffmengen eingegeben. In einem weiteren Schritt müssen anschließend aus geeigneten Stoff- und Lösungsdatenbanken die möglichen Reaktionsprodukte ausgewählt werden. Um die Berechnungen starten zu können müssen zuletzt Umgebungsvariablen wie Temperatur und Systemdruck festgelegt werden. Die für die einzelnen Berechnungen

ausgewählten möglichen Reaktionsprodukte sind im Anhang in Form von Screenshots einsehbar.

Für die Berechnungen wurden folgende Datenbanken verwendet:

- Compound Databases für Elemente und Verbindungen:
  - FACT53 (FS53BASE.CDB)
  - FToxid (FTOXID53BASE.CDB)
  - SGSL (SGSLBASE.CDB)
- Solution Databases für Lösungen bzw. Mischphasen:
  - FToxid (FTOXID53SOLN.SDA)
  - SGSL (SGLSOLN.SDA)

Damit die Gleichgewichtsberechnungen und die Gleichgewichtsversuche später miteinander verglichen werden können, werden die Berechnungen an die Versuche angepasst. Dazu werden in den Berechnungen drei Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen getestet, die für spätere Versuche synthetisch erzeugt werden können. Die Legierungszusammensetzungen ergeben sich aus den geschätzten Werten der zukünftigen Elektrodenmaterialzusammensetzung. Die für die Gleichgewichtsberechnungen verwendeten verschiedenen Schlacken- und Legierungszusammensetzungen sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und Tabelle 16 ersichtlich.

Tabelle 16: Zusammensetzung der für die Gleichgewichtsberechnungen verwendeten Legierungen

Bezeichnung	Zusammensetzung in Massen-%		
	Co	Ni	Mn
Legierung 1	45	45	10
Legierung 2	40	40	20
Legierung 3	33,33	33,33	33,33

Das Ziel der Gleichgewichtsberechnungen ist Vorhersagen über das Verhalten der Metalle während der Gleichgewichtsversuche zu treffen. Dabei sollen die Massen von Kobalt, Nickel und Mangan sowohl in der Metall- als auch in der Schlackenphase errechnet werden. In einem weiteren Schritt werden mit Hilfe dieser beiden Zielgrößen die jeweiligen Verteilungskoeffizienten der Metalle mit Hilfe von der folgenden Gleichung 9 bestimmt.

$$L_{Me} = \frac{C_{Me,S}}{C_{Me,M}} \quad (9)$$

mit: L – Verteilungskoeffizient;  $C_{Me,S}$  – Konzentration Metall in Schlackenphase;  $C_{Me,M}$  – Konzentration Metall in Metallphase

Eine Berechnung dieser Größen für Lithium ist ebenfalls sehr sinnvoll, scheitert aber an der nur geringen und fragwürdigen Datenmenge, die für Lithium und seine Oxide und Salze, vorhanden ist. Auf das Verhalten von diesem, aufgrund seiner Produktionsmenge, recht seltenen Metall kann somit erst nach Auswertung der Gleichgewichts- und Kinetikversuchen geschlossen werden. [35]

Für die einzelnen Berechnungen wurden jeweils eine Masse von 200 g Legierung und 50 g Schlacke angenommen. Diese Massen entsprechen ungefähr den Massen der Komponenten die in den Tiegel für die Gleichgewichtsversuche Platz finden. Da aber über die genaue Größe der Tiegel zum Zeitpunkt der Gleichgewichtsberechnungen noch keine abschließende Entscheidung getroffen ist, kann es durchaus zu geringen Abweichungen in den Massen, jedoch nicht im Massenverhältnis zwischen Legierung und Schlacke kommen.

Neben den Metall- und Schlackenphasen werden für die Gleichgewichtsberechnungen noch eine Gasphase von 1 mol CO hinzugefügt. Die Gasmenge entspricht dabei ungefähr dem Gasvolumen des für die Gleichgewichtsversuche eingesetzten Ofens. Um auch hier eine Vergleichbarkeit zwischen den Gleichgewichtsberechnungen und -versuchen sicherzustellen wird das System für die Berechnungen als geschlossen betrachtet. Diese Annahme wird aus zwei verschiedenen Gründen getroffen. Zum einen weil der Ofen während der Gleichgewichtsversuche konstant mit CO-Gas gespült wird, um die reduzierenden Bedingungen, die später aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils im Elektrodenmaterial vorherrschen werden, nachzustellen. Und zum anderen da sich auch beim industriellen Recycling im Elektrolichtbogenofen innerhalb der Schüttung ein konstanter CO-Partialdruck einstellen wird.

Des Weiteren wurde CO-Gas verwendet, da ein Hauptbestandteil des Elektrodenmaterials Kohlenstoff ist und somit davon ausgegangen wird, dass sich bei späteren Einschmelzen der Pellets im Elektrolichtbogenofen unter Anwesenheit von Luft CO bilden wird, das wiederum die Schüttung durchströmt und ein nicht unerhebliches Reduktionspotential besitzt. Weiterhin werden die Berechnungen bei 1450° C und 1550° C durchgeführt, da das spätere Recycling im Elektrolichtbogenofen in diesem Temperaturbereich stattfinden wird.

Um jedoch auch Vorhersagen über den äußeren Teil der Schüttung treffen zu können werden zusätzlich noch Berechnungen vorgenommen, bei denen als Gasphase anstelle des CO-Gases 1 mol O<sub>2</sub> hinzugefügt wird. Dies hat den Hintergrund, dass der äußere Teil der Schüttung im Elektrolichtbogenofen nicht nur von CO sondern auch von Luft durchströmt werden wird. Da dieses Verhalten jedoch eine untergeordnete Rolle spielt und um die Datenmenge nicht unnötig anwachsen zu lassen, werden diese Berechnung nur für Legierung 2 und bei 1450° C durchgeführt. Abgesehen von der Atmosphäre werden alle anderen Berechnungsparameter beibehalten.

## Auswertung und Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen

Die zu berechnenden Zielgrößen, die prozentuale Verteilung der Metalle auf Schlacken- und Metallphase und die jeweiligen Verteilungskoeffizienten, sind in Abbildung 41 bis Abbildung 43 dargestellt. Aufgrund der Tabellengröße, die sich aus den verschiedenen Berechnungsparametern (Legierungszusammensetzung und Temperaturauswahl) ergibt, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Auflistung der Zahlenwerte verzichtet.

### Berechnungen unter CO-Atmosphäre:

#### System CaO-CaF<sub>2</sub>:

Abbildung 41 bis Abbildung 43 zeigen die mit FactSage errechneten verschlackten Metallinhalte bei einer Temperatur von 1450° C. Dazu wurden die Co-, Mn- und Ni-Gehalte in der Schlacke gegen die jeweilige Schlackenzusammensetzung aufgetragen. In allen drei Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass mit steigenden CaF<sub>2</sub>-Gehalten (von A.1 nach A.6) die Verschlackung der Metalle stark zunimmt.

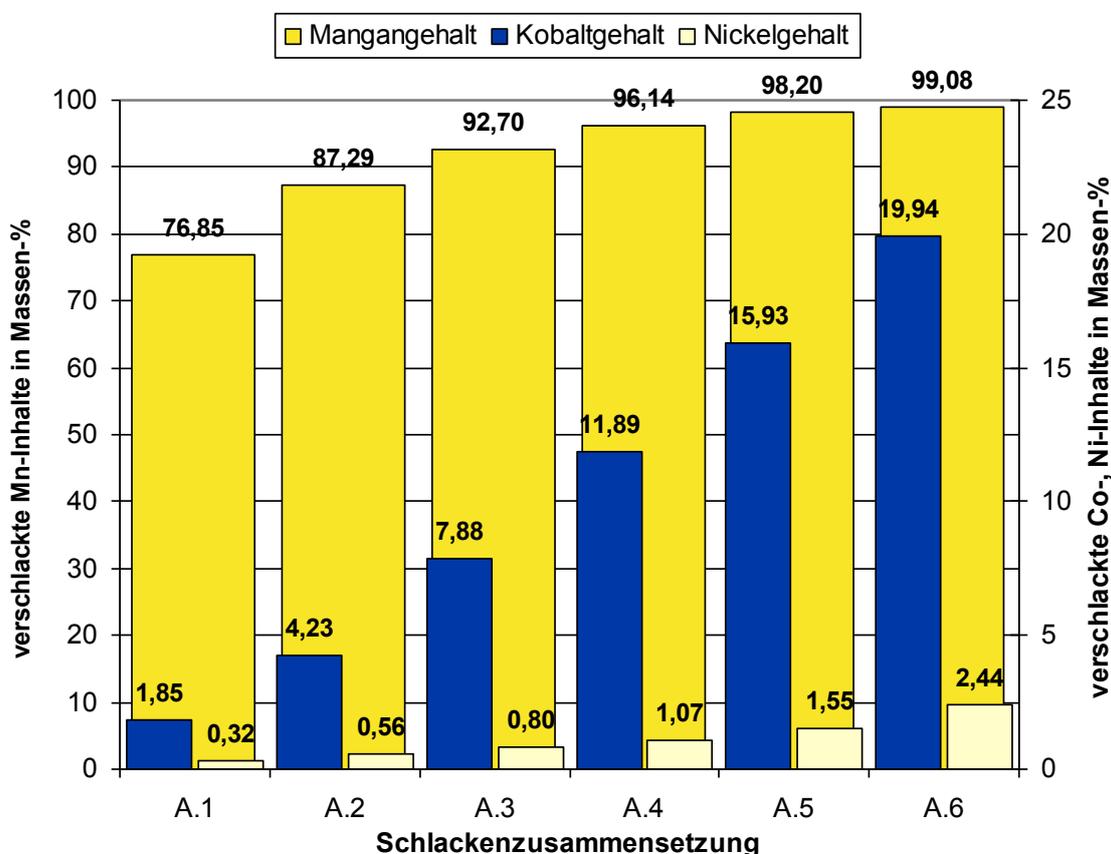


Abbildung 41: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 1 bei 1450° C

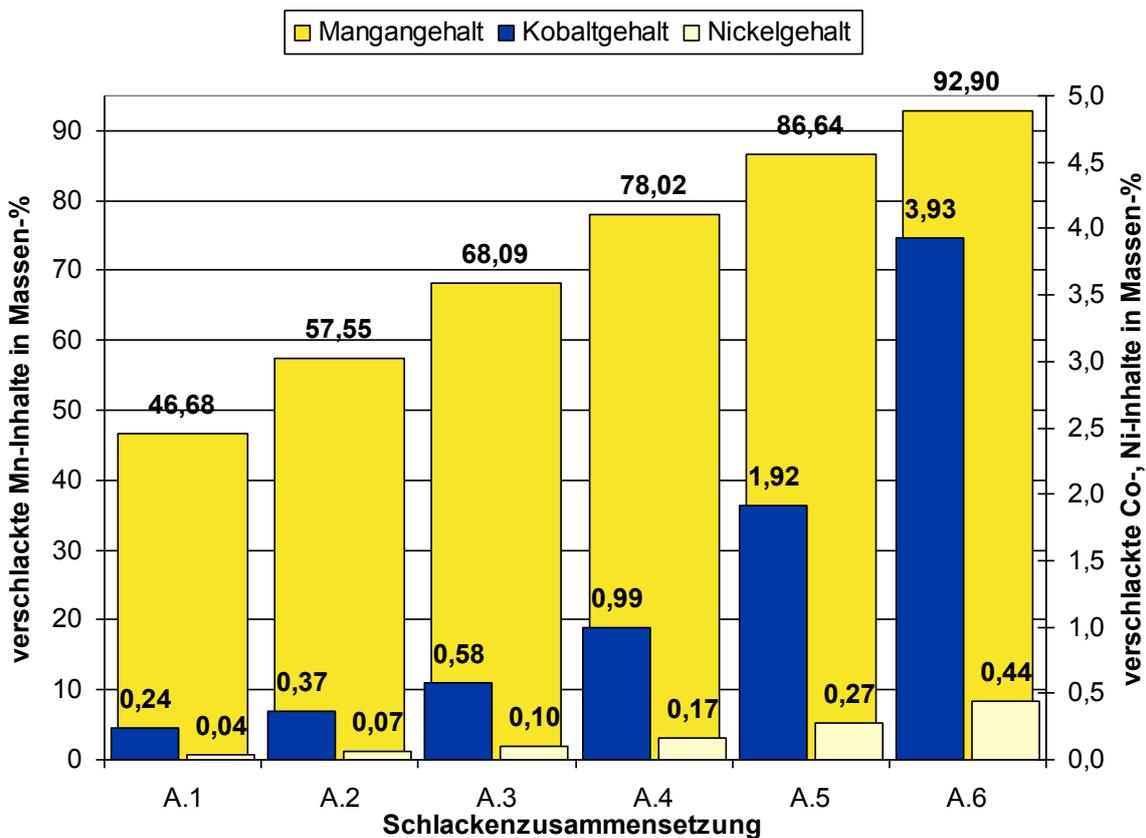


Abbildung 42: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C

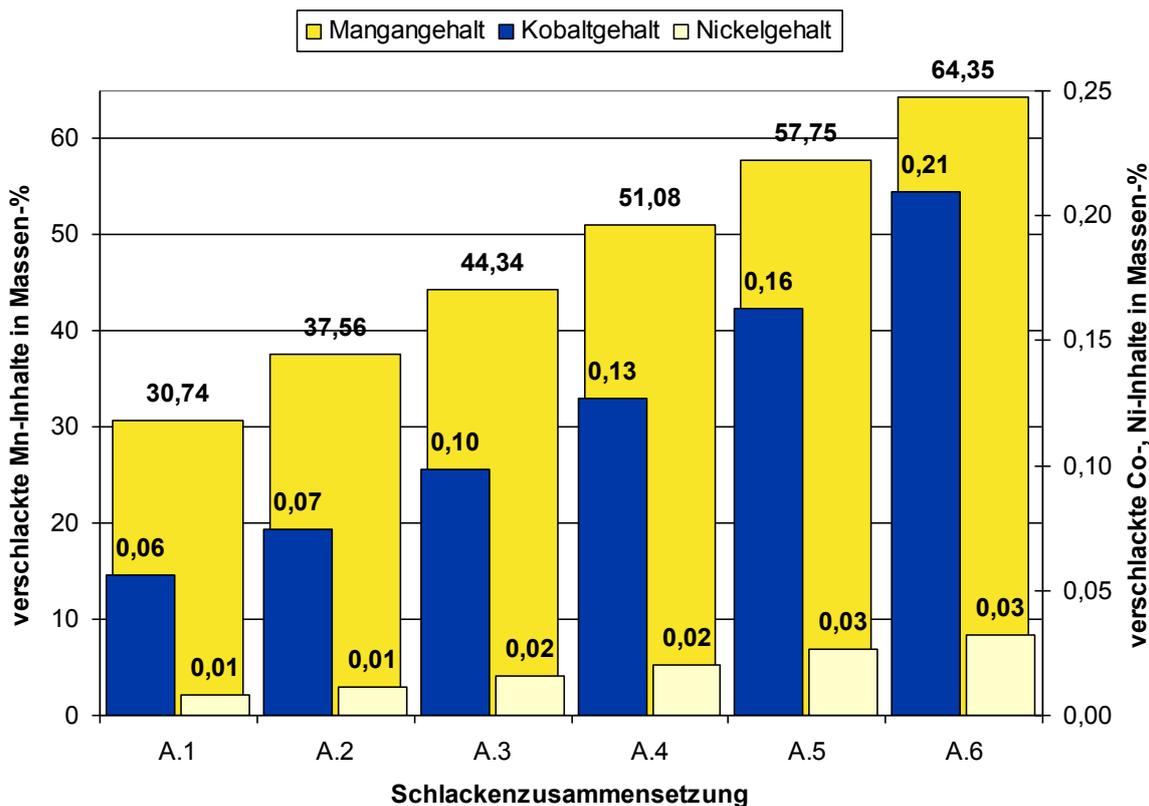


Abbildung 43: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 3 bei 1450° C

Insgesamt liegt die Verschlackung von Mangan in der stark reduzierenden CO-Atmosphäre überraschend hoch. Der für die Verschlackung notwendige Sauerstoff kann nur aus der Schlackenkomponente CaO oder dem CO-Gas stammen. Da aber die in den Berechnungen eingesetzten Mengen an CaO komplett im oxidierenden Zustand verbleiben und kein metallisches Calcium entsteht, muss das Mangan zwangsläufig das CO reduziert haben. Dies scheint zunächst wenig glaubwürdig, aber bei Betrachtung des ebenfalls mit FactSage berechneten Ellingham-Diagramms in Abbildung 44 ist zu erkennen, dass sich im Temperaturbereich von 1450° C bis 1550° C die Mangan- und Kohlenstofflinien schneiden. Zur Verdeutlichung ist dieser Bereich in Abbildung 44 noch einmal vergrößert dargestellt. Der rote Kasten markiert den für die Berechnungen verwendeten Temperaturbereich. Zwar liegt die Kohlenstofflinie bei 1550° C unter der von Mangan und dürfte somit nicht reduziert werden, allerdings muss beachtet werden, dass das erstellte Ellingham-Diagramm nur für reine Phasen gilt. Dies ist bei den erstellten Berechnungen aber nicht der Fall und somit verschiebt sich die Manganlinie weiter nach unten. Diese These wird zum einen dadurch unterstützt, dass die Manganverschlackung bei hohen Temperaturen geringer ist, weil sich die Mangan- und Kohlenstofflinien wieder weiter voneinander entfernen. Zum anderen geht laut den erhaltenen Berechnungsergebnissen Kohlenstoff aus der Gasphase ins Metall über.

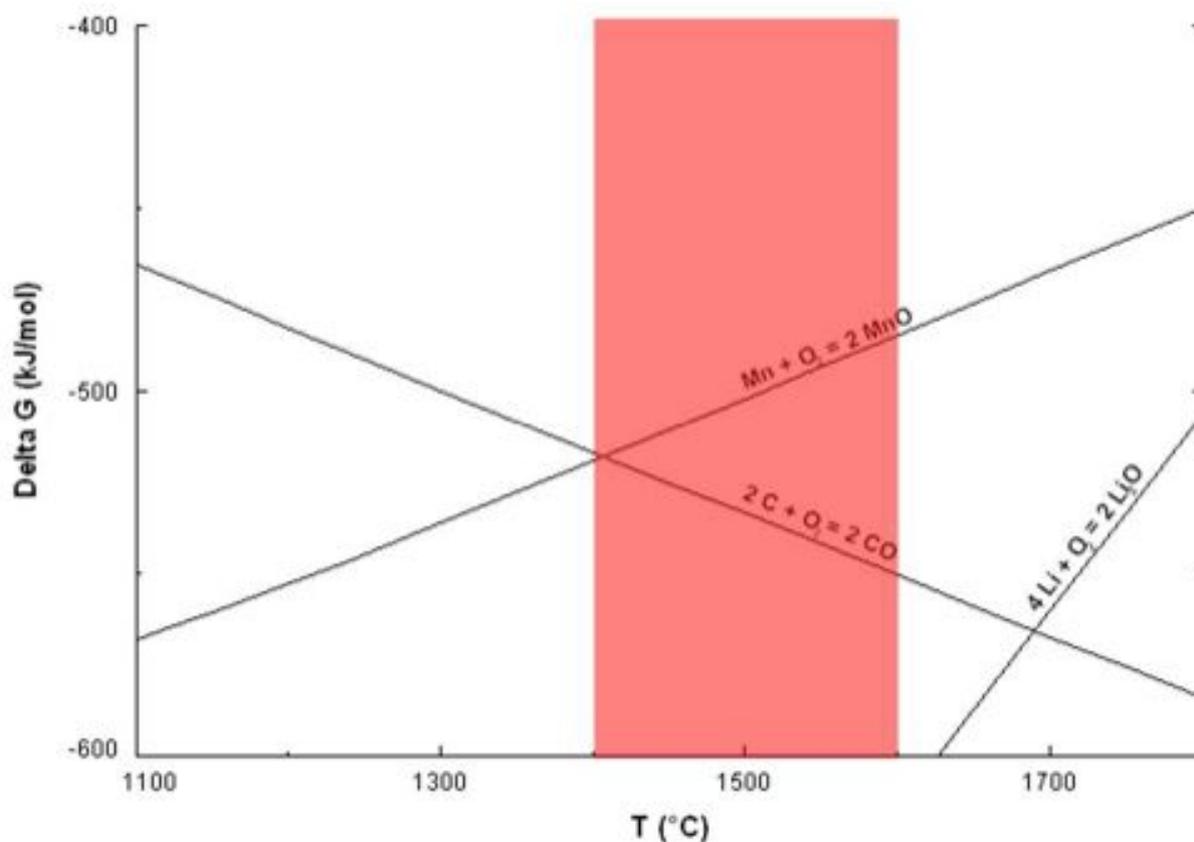


Abbildung 44: Ellingham-Diagramm für ausgesuchte Metall-O<sub>2</sub>-Reaktionen berechnet mit FactSage 5.5

Die Verschlackung von Nickel steigt wie zu erwarten war mit höheren Temperaturen leicht an, wie auch Abbildung 45 zeigt.

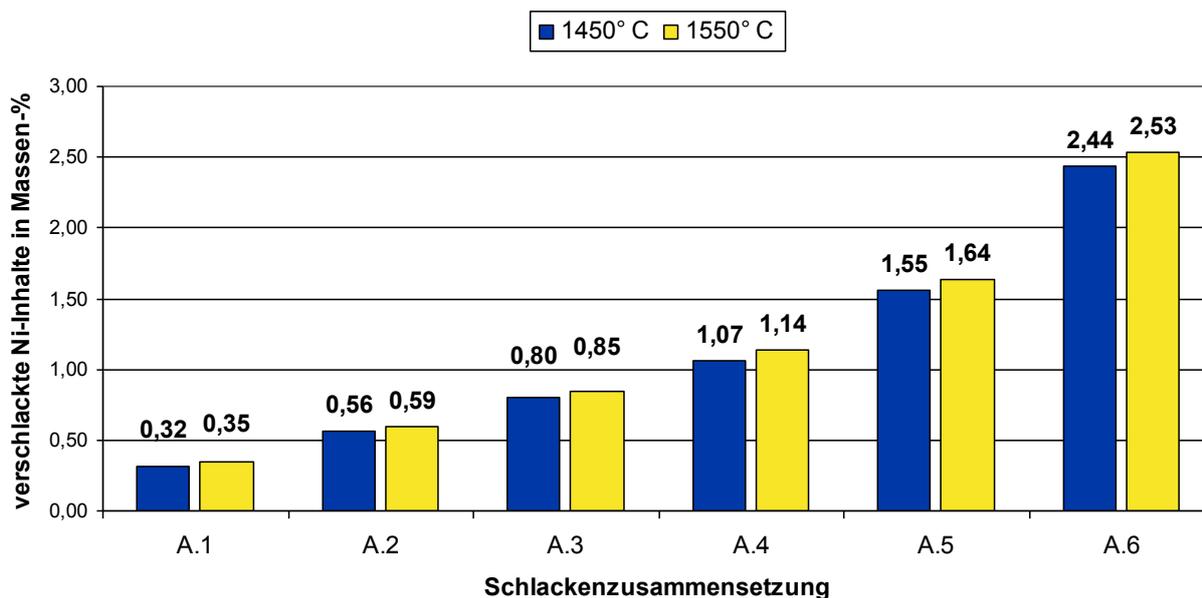


Abbildung 45: Errechnete Nickelverluste für Legierung 1 bei 1450° C und 1550° C

Neben der Temperatur und dem  $\text{CaF}_2$ -Gehalt in der Schlacke hat vor allem die Konzentration der Metalle in den jeweiligen Legierungen einen großen Einfluss auf ihre Verschlackung. Dies liegt daran, dass sich durch die Konzentrationsänderung auch eine Änderung in der Aktivität der Metalle und somit auch in ihrer Sauerstoffaffinität ergibt. Während die Manganverschlackung mit steigender Konzentration an Mangan in der Legierung abnimmt, verhält es sich bei Kobalt und Nickel genau anders herum. Während die Verteilungskoeffizienten für Kobalt und Nickel sich im Bereich zwischen 0,002 und 0,25 bewegen liegt der Verteilungskoeffizient bei Mangan um bis zu drei Zehnerpotenzen höher (vgl. Abbildung 46). Besonders Nickel wird laut den erhaltenen Berechnungsergebnissen dementsprechend kaum verschlacken. Die starke Abhängigkeit der Manganverschlackung von der Mangankonzentration in der Legierung ist in Abbildung 46 zu erkennen, in der die Verteilungskoeffizienten von Mangan in Abhängigkeit von der jeweiligen Schlackenzusammensetzung für alle drei Legierungen bei 1450° C aufgetragen sind. Da sich die Verteilungskoeffizienten in ihren Größenordnungen stark voneinander unterscheiden, ist  $L_{\text{Mn}}$  von Legierung 1 auf der rechten Y-Achse skaliert, während Legierung 2 und 3 auf der linken Seite aufgetragen sind.

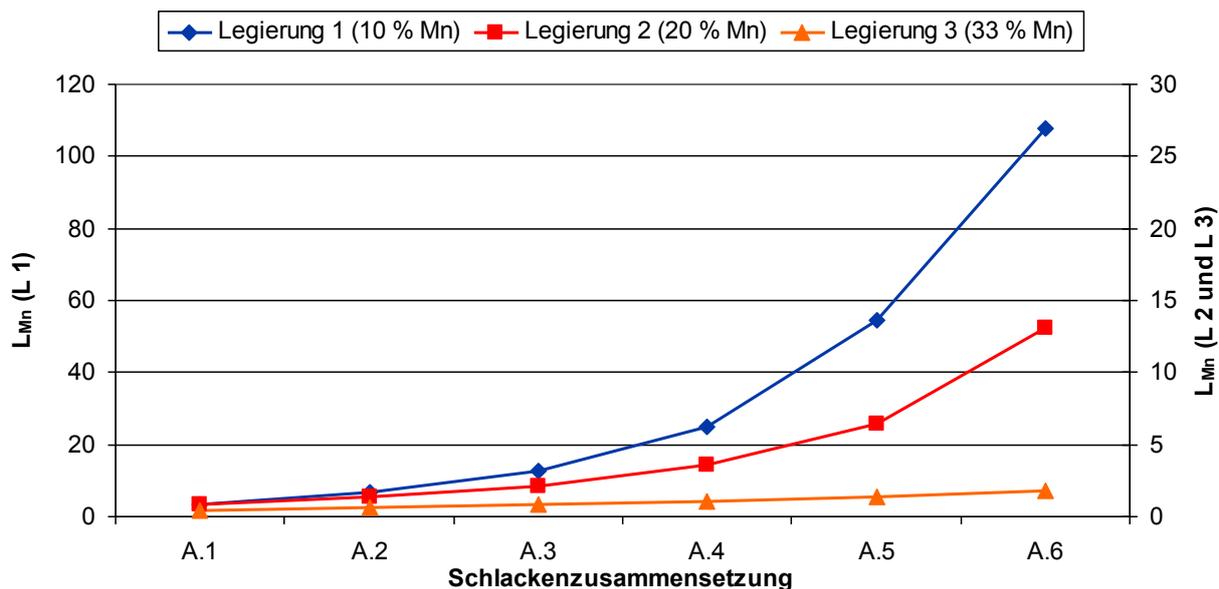


Abbildung 46: Verteilungskoeffizient  $L_{Mn}$  in Abhängigkeit der Schlackenzusammensetzung für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C

Somit ist dieses Schlackensystem im Hinblick auf die Rückgewinnbarkeit von Mangan als nicht sinnvoll einzustufen. Durch die hohen Manganverluste besteht zum einen die Gefahr, dass das Recyclingverfahren nicht profitabel genug ist um sich durch die Erlöse der verkauften recycelten Metalle selbst zu finanzieren. Zum anderen müssen auch die vom Gesetzgeber vorgegebenen Recyclingraten von mindestens 50 Massen-% erfüllt werden. Auch dieses Ziel ist durch die hohen Manganverluste bei CaO-CaF<sub>2</sub>-Schlacken gefährdet.

Zur Rückgewinnung von Nickel und Kobalt ist das CaO-CaF<sub>2</sub>-System grundsätzlich geeignet, da bei keiner Schlackenzusammensetzung, abgesehen von den Berechnungen für Legierung 1, mehr als 3,93 % des Kobalts und 0,47 % des Nickels verschlackt werden.

## System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO

Die Berechnungsergebnisse im System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO suggerieren, dass Kobalt und Nickel unabhängig von den für die Berechnung ausgewählten Temperaturen und Legierungen nicht verschlacken werden. Daher wird eine andere Darstellung der Ergebnisse gewählt als beim CaO-CaF<sub>2</sub>-System. Abbildung zeigt die für Legierung 1 errechnete Metallausbeute bei 1450° C.

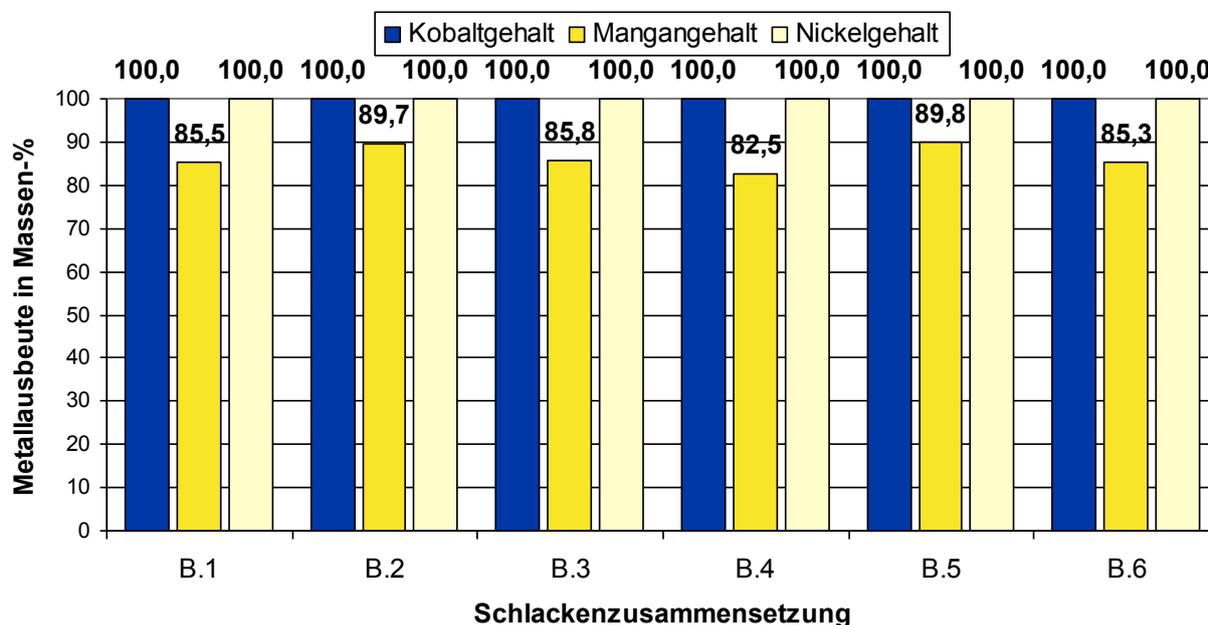


Abbildung 47: Errechnete Metallausbeute für Legierung 1 bei 1450° C

Abbildung 47 belegt, dass Mangan das einzige Metall in der Legierung ist, welches überhaupt unter den Berechnungsbedingungen oxidiert und somit verschlackt wird. In der folgenden Tabelle 17 werden die Nickel- und Kobalt-Metallausbeuten nicht mehr mit aufgeführt, da sie bei allen für die Berechnung verwendeten Legierungen und Temperaturen zu mehr als 99,9 % in der Metallphase verbleiben.

Tabelle 17: Errechnete Manganausbeuten im System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO bei 1450° C und 1550° C

Schlackenzusammensetzung	Manganausbeute in Massen-%					
	B.1	B.2	B.3	B.4	B.5	B.6
Legierung 1 (1450° C)	85,5	89,7	85,8	82,5	89,8	85,3
Legierung 2 (1450° C)	87,0	90,8	87,1	84,2	90,8	86,9
Legierung 3 (1450° C)	87,1	90,4	87,1	84,4	90,2	87,0
Legierung 1 (1550° C)	88,9	92,5	89,2	85,8	92,5	88,7
Legierung 2 (1550° C)	90,1	93,2	90,2	87,3	93,1	89,9
Legierung 3 (1550° C)	90,0	92,7	90,1	87,6	92,6	89,9

Insgesamt kann das  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -System in Bezug auf die Metallausbringung als durchaus vielversprechend eingestuft werden. Dies liegt vor allem daran, dass die zwei wertvollsten Metalle, die sich in relevanten Anteilen im Elektrodenmaterial befinden, zu mehr als 99,9 % zurückgewonnen werden können. Die berechneten Manganausbeuten liegen zwar nicht ganz so hoch, sind aber mit den meisten Werten zwischen 85 und 93 % kein Ausschlusskriterium für dieses Schlackensystem. Es fällt auf, dass auch bei den Berechnungen für dieses Schlackensystem bei höheren Temperaturen die Verschlackung von Mangan abnimmt. Die Erklärung ist die gleiche wie auch im System  $\text{CaO-CaF}_2$ . Das vorhandene  $\text{CO}$ -Gas wird von Mangan zu Kohlenstoff reduziert, der sich in der Legierung anreichert. Zusätzlich wird bei diesem Schlackensystem auch ein geringer Teil des  $\text{SiO}_2$  zu Silizium reduziert, das anschließend ebenfalls von der Metallphase aufgenommen wird. Die Abhängigkeit der Manganausbeute von der jeweiligen Basizität der Schlacke ist in Abbildung exemplarisch für eine Versuchstemperatur von  $1450^\circ\text{C}$  zu sehen. Die Basizität wurde nach Gleichung 2 (siehe Seite 5858) berechnet. Im Diagramm ist gut zu erkennen, dass der Verteilungskoeffizient mit steigender Basizität nahezu linear abnimmt. Das heißt, dass bei höheren Basizitätswerten die Manganausbeute steigt. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass ein Teil der aufgetragenen Verteilungskoeffizienten Mittelwerte sind. Dies liegt daran, dass drei der ausgewählten Schlackenzusammensetzungen einen Basizitätswert von 1,22 und zwei weitere einen Basizitätswert von 1,50 besitzen. Somit wurde aus diesen Werten das arithmetische Mittel gebildet um sie auftragen zu können. Daher sind in Abbildung 48 nur drei statt sechs Basizitätswerte gegen den Verteilungskoeffizienten von Mangan aufgetragen. Interessanterweise ist die Manganausbringung im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  nicht annähernd so stark von der in der Legierung enthaltenen Mangankonzentration abhängig, wie dies beim System  $\text{CaO-CaF}_2$  der Fall ist.

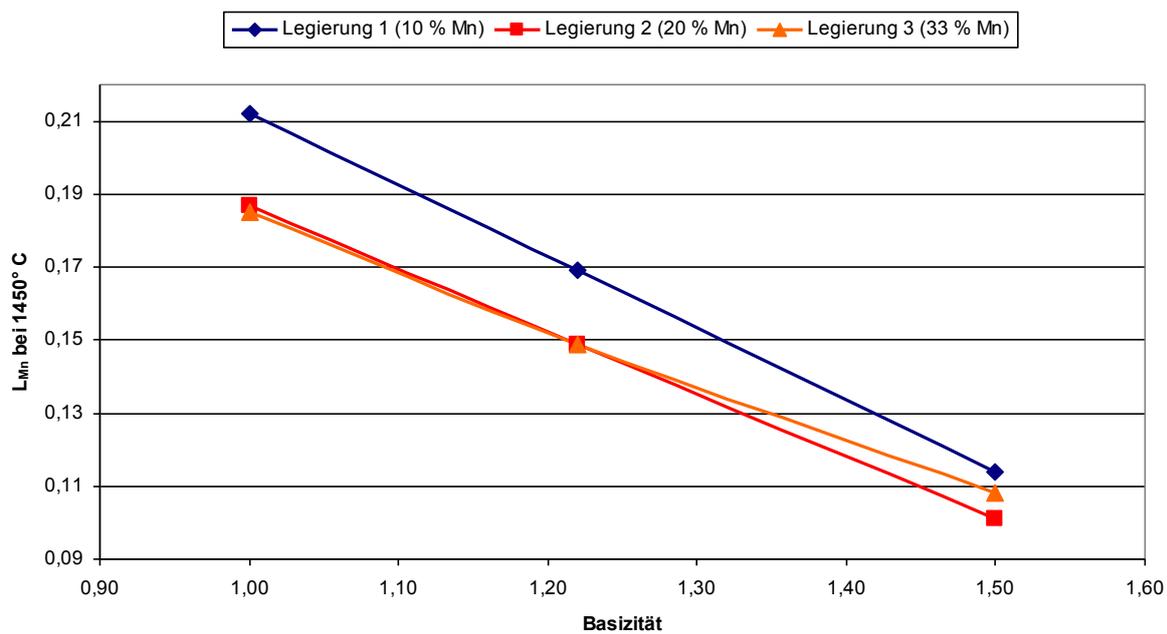


Abbildung 48:  $L_{Mn}$  in Abhängigkeit der Basizität für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C (gemittelte Werte: B = 1,22 – B.1, B.3 und B.6; B = 1,50 – B.2 und B.5)

### System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen zwischen den einzelnen Legierungen und den verschiedenen Schlacken des Systems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  liefern ähnliche Werte wie die der Berechnungen aus dem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -System. Die Gemeinsamkeiten werden bei Vergleich von Abbildung 47 mit Abbildung 49 besonders deutlich.

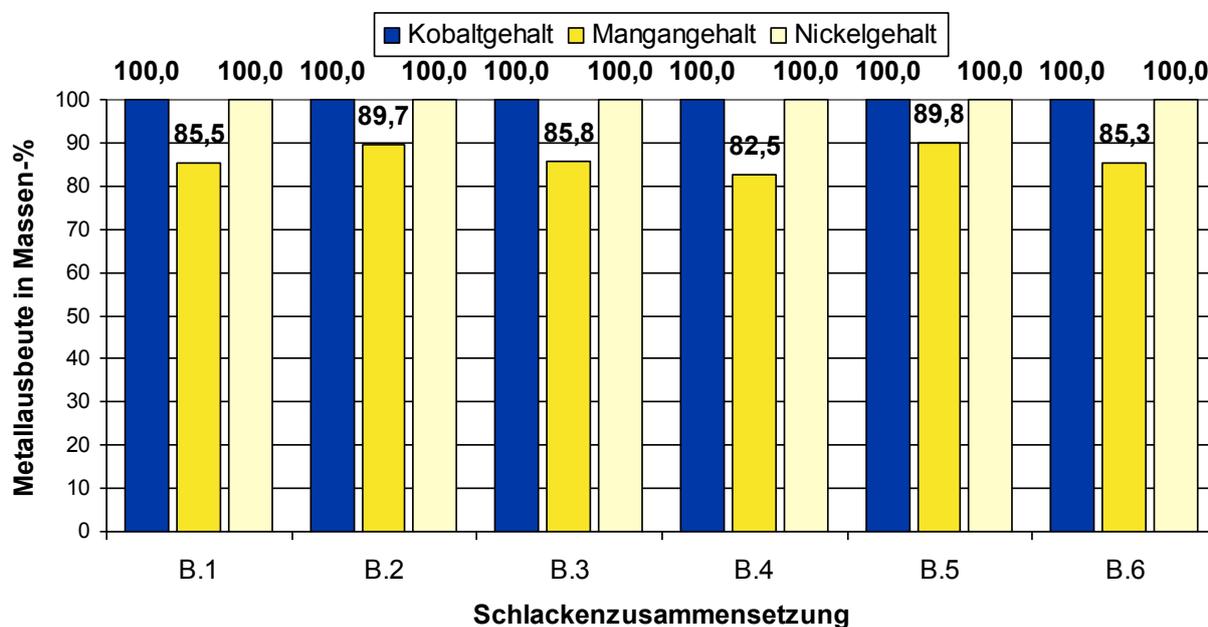


Abbildung 49: Errechnete Metallausbeute für Legierung 1 bei 1450° C

Zum einen findet unter der ausgewählten CO-Atmosphäre eine ähnliche geringe Oxidation der Metalle Nickel und Kobalt statt und zum anderen wird ein Teil des CO-Gases durch Mangan reduziert, was dazu führt das circa 20 % bis 35 % des Mangangehaltes verschlacken. Weiterhin ergeben die Berechnungen, dass ein geringer Teil des Kohlenstoffs, der aus der Gasphase stammt, und des Siliziums, das als  $\text{SiO}_2$  in der Schlacke enthalten ist, reduziert werden und in die Metallphase übergehen.

Während die Nickel- und Kobaltausbeuten unabhängig davon sind, ob das reduzierende Einschmelzen der Legierungen unter Einsatz der  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ - oder der  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke stattfindet, ist dies für die Manganausbeuten nicht der Fall. Zwar ist auch hier zu beobachten, dass die Manganverluste mit steigender Basizität kleiner werden (vgl. Abbildung 50), aber nicht die Ausbeuten wie mit Hilfe der  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -Schlacke erreicht werden. Dies ist aber nicht überraschend da diese Schlacken im basischen Bereich liegen, das heißt der Anteil an basischen Schlackenkomponenten überwiegt den Anteil der sauren Komponenten. Bei den  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken verhält es sich genau anders herum, sprich dabei handelt es sich um saure Schlacken, die insgesamt eine sehr viel niedrigere Basizität als die Schlacken aus dem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -System besitzen.

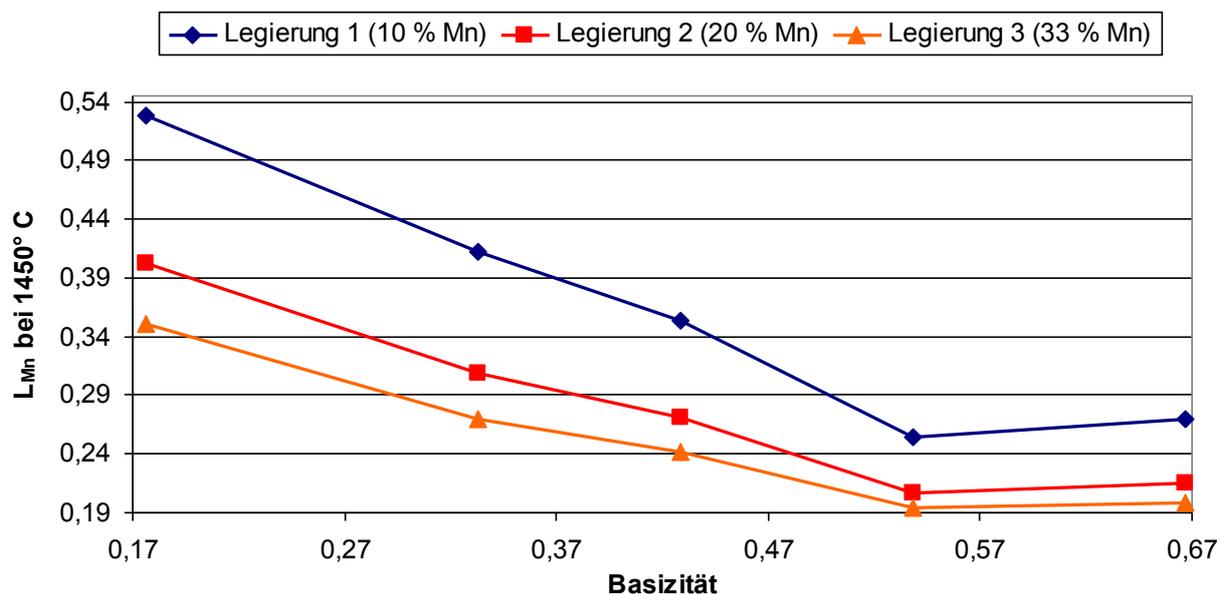


Abbildung 50: Verteilungskoeffizient  $L_{Mn}$  in Abhängigkeit der Basizität für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C (gemittelte Werte: B = 0,429 – C.3 und C.4)

Da auch bei den ausgewählten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken jeweils zwei verschiedene Zusammensetzungen den gleichen Basizitätswert besitzen, wird auch hier wie oben verfahren und aus diesen zwei Werten das arithmetische Mittel gebildet und anschließend das Diagramm erstellt. Die Basizität der jeweiligen Schlackenzusammensetzung wurde mit Hilfe von Gleichung 3 (siehe Seite 58) ermittelt.

In Tabelle 18 sind die Manganausbeuten für alle drei unterschiedlichen Legierungen und die jeweilige Schlackenzusammensetzung bei 1450° C und 1550° C verzeichnet. Auch hier wurde bewusst darauf verzichtet die Nickel- und Kobaltausbeuten in die Tabelle mit einzubinden, weil die berechneten Werte alle zwischen 99,99 % und 100 % liegen.

Tabelle 18: Errechnete Manganausbeuten im System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1450° C und 1550° C

Schlackenzusammensetzung	Manganausbeute in Massen-%					
	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6
Legierung 1 (1450° C)	65,6	71,1	73,2	75,2	79,0	80,1
Legierung 2 (1450° C)	71,6	76,7	78,2	79,9	82,6	83,3
Legierung 3 (1450° C)	74,3	79,0	80,1	81,6	83,8	84,1
Legierung 1 (1550° C)	67,1	73,6	75,9	78,6	82,6	84,0
Legierung 2 (1550° C)	73,2	79,1	80,7	82,8	85,7	86,6
Legierung 3 (1550° C)	76,4	81,6	82,8	84,5	86,8	87,2

Auch bei diesem Schlackensystem zeigt sich, dass höhere Temperaturen das Manganausbringen verbessern, wie Tabelle 18 beweist. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen verbessert sich die Ausbeute bei einer Temperaturerhöhung von 100° C um circa 2 %. Ebenso steigt auch die Ausbeute mit einer Erhöhung der Mangankonzentration in der Legierung. Die Schlacken aus dem System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind für einen pyrometallurgischen Recyclingprozess durchaus geeignet. Dies liegt vor allem daran, dass die wertvollsten Metalle aus dem Elektrodenmaterial fast vollständig wiedergewonnen werden können.

### **Berechnungen unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre:**

Die Gleichgewichtsberechnungen unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden nur für Legierung 2 bei 1450° C durchgeführt. Dies liegt zum einen daran, dass das Verhalten unter Sauerstoffatmosphäre eine untergeordnete Rolle spielt und zum anderen soll verhindert werden, dass die Datenmenge unnötig anwächst.

Bei Betrachtung von Abbildung 51 bis Abbildung 53 wird deutlich, dass die für die Berechnungen gewählte Gasphase, die ausschließlich Sauerstoff enthält, sich äußerst negativ auf die Metallausbeute auswirkt. Dies gilt vor allem für Mangan, das bei allen Berechnungen unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre fast vollständig verschlackt. Aber auch das für die Profitabilität des Recyclingverfahrens wichtige Kobalt oxidiert sehr stark. Bei allen Berechnungsergebnissen liegt der verschlackte Kobaltanteil bei > 70 %.

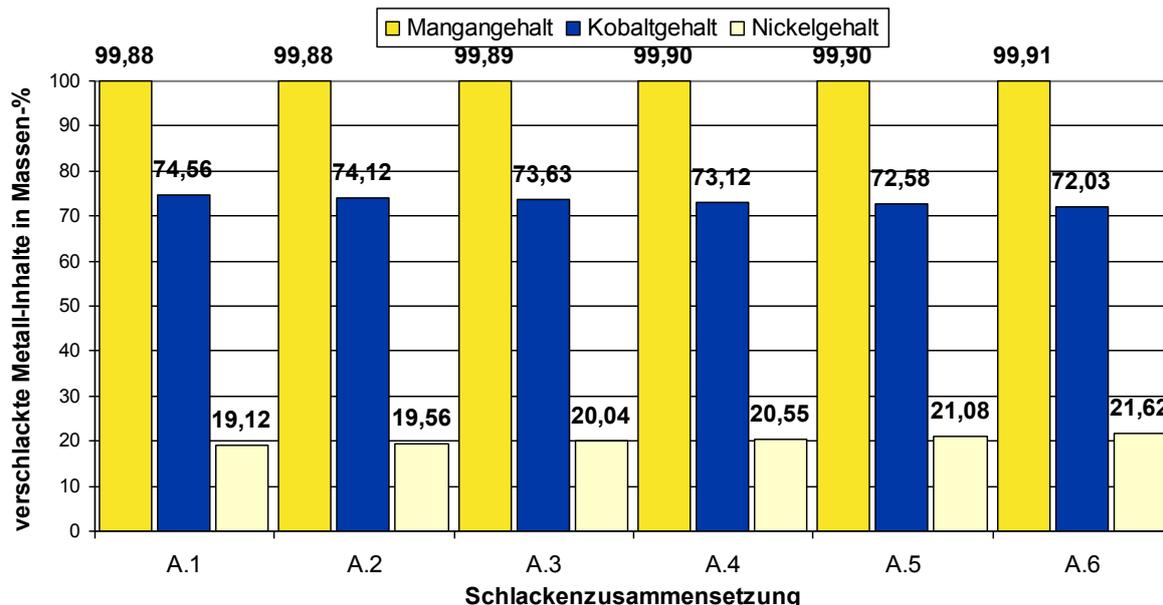


Abbildung 51: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C

Die gewählten Schlackensysteme und –zusammensetzungen haben keinen großen Einfluss auf das Verhalten der Metalle unter diesen stark oxidierenden Bedingungen. Dies wird bei Vergleich der Abbildung 51 bis Abbildung 53 deutlich. So unterscheidet sich die Verschlackung von Nickel im System CaO-CaF<sub>2</sub> um höchstens 2,5 Prozentpunkte. Diese Verhaltensähnlichkeit ist auch bei Kobalt zu beobachten,

während die errechneten Werte für Mangan, mit einem Höchstunterschied von 0,03 Prozentpunkten, noch näher zusammen liegen.

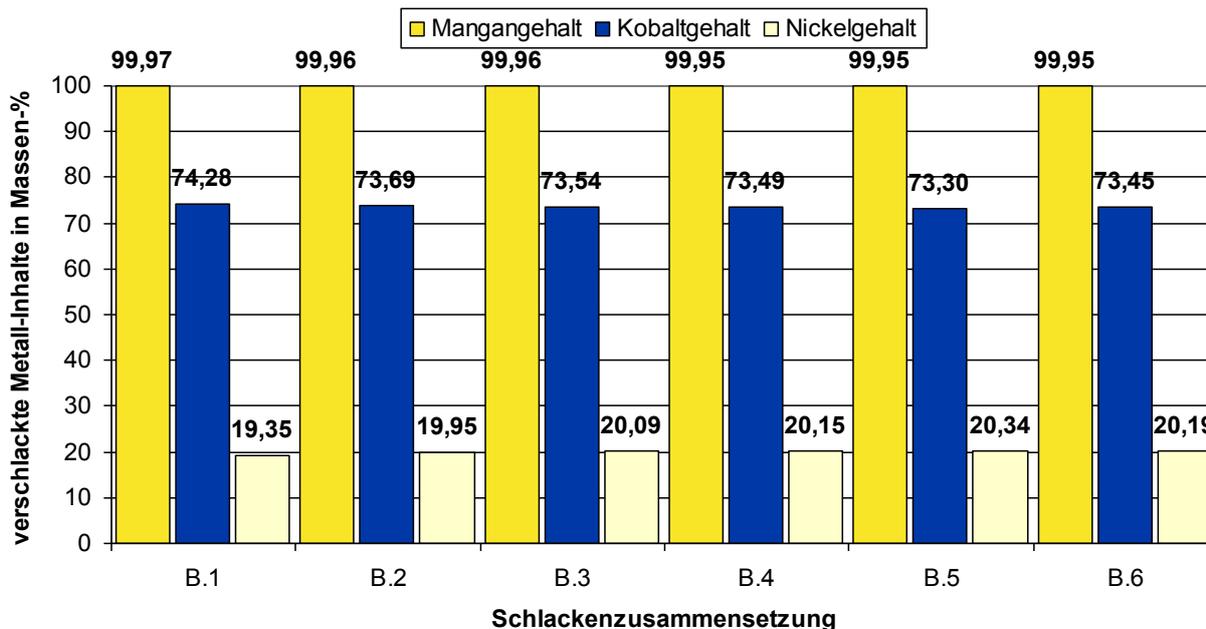


Abbildung 52: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C

Bei einem Vergleich aller Schlackensysteme untereinander sind ausschließlich geringfügige Abweichungen der errechneten Werte erkennbar. Obwohl bei allen drei untersuchten Systemen die erzielbaren Metallausbeuten gering ausfallen, wird aufgrund dieser Berechnungen keine Schlacke aus den empirischen Untersuchungen ausgeschlossen. Dieser Entscheidung liegen zwei Ursachen zu Grunde. Zum einen wird sich bei dem geplanten Recyclingverfahren nur am äußeren Rand der Pelletschüttung ein hoher O<sub>2</sub>-Partialdruck, der von Luft-Sauerstoff herrührt, einstellen, während im Rest der Schüttung eine reduktive CO-Atmosphäre vorherrschen wird. Zum anderen bietet der stark im Überschuss vorliegende Kohlenstoff die Möglichkeit auch durch Luftsauerstoff rückoxidiertes Metall erneut zu reduzieren.

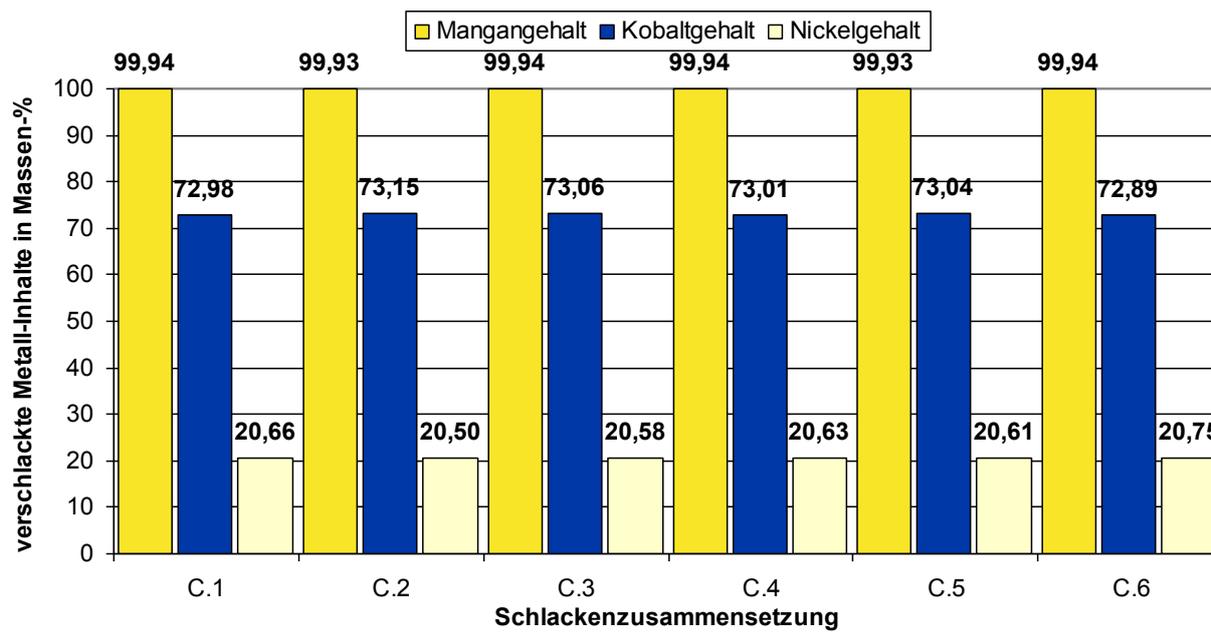


Abbildung 53: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C

### 2.6.3 Experimentelle Arbeiten

Im Vorfeld zu den Löslichkeits- und den Metall-Schlacke-Gleichgewichts-Versuchen müssen einige vorbereitende Arbeiten durchgeführt werden. Diese dienen zum einen dazu zu ermitteln, ob alle in Kapitel 2.6.2 ausgewählten Schlackenzusammensetzungen während der Löslichkeitsversuche problemlos aufschmelzen. Zum anderen wird für die Gleichgewichtsversuche eine Kobalt-Nickel-Mangan-Legierung erschmolzen, die der Zusammensetzung von „Legierung 2“ aus Tabelle 16 entspricht.

#### Beschreibung der Versuchsanlagen

Sowohl die Vorversuche zum Aufschmelzverhalten der einzelnen Schlacken als auch die Bestimmung ihres Löslichkeitsvermögens für Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) werden in einem widerstandsbeheizten Wärmebehandlungsofen durchgeführt. Bei diesem Ofen handelt es sich um einen mit  $\text{MoSi}_2$  (Molybdändisilizid)-Stäben beheizten Wärmebehandlungsofen des Typs 161-25/20/35-KS der Firma SOLO-Industrieofenbau (vgl. Abbildung 54). Da die verwendeten  $\text{MoSi}_2$ -Stäbe nicht, wie zum Beispiel Metall- oder SiC (Siliziumkarbid)-Stäbe einer ständigen Oxidation unterliegen, sondern durch eine arteigene glasartige Schutzschicht keinerlei Alterung ausgesetzt sind, müssen sie nur vor mechanischer Beanspruchung geschützt werden. Im Ofen sind neun dieser  $\text{MoSi}_2$ -Stäbe verbaut, mit deren Hilfe der Ofen laut Herstellervorgaben auf bis zu  $1550^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden kann.



Abbildung 54: Wärmebehandlungsofen der Firma SOLO-Industrieofenbau

Der Ofen verfügt über eine elektrische Anschlussleistung von 14 kW und wird mit einer Spannung von  $3 \times 380\text{ V}$  bei einer Frequenz von 50 Hz betrieben. Der Ofeninnenraum hat eine Grundfläche von circa  $30 \times 50\text{ cm}^2$  und eine Höhe von 25 cm. Er

besitzt somit ein Innenraumvolumen von etwa 38 l. Die Ofentür wird über einen Motor durch Knopfdruck oder mittels eines Fußschalters geöffnet. Die Außenabmessungen des Ofens betragen 110 cm x 190 cm x 130 cm (Breite x Höhe x Tiefe). Zur Ofensteuerung ist ein Regler vom Typ 800 der Firma TECON verbaut. Der TECON-Regler erfüllt gleichzeitig die Funktionen eines Temperaturreglers, eines Sollwertprogramm-Reglers, eines Timers und einer Wochenschaltuhr, mittels der der Ofen zu vorgegebenen Zeiten ein- und ausgeschaltet werden kann. Über den TECON-Regler ist das Programmieren unterschiedlicher Programme mit bis zu 99 Programmabschnitten pro Tag und Woche möglich, die zu festgelegten Zeiten nacheinander ablaufen. Die Temperaturerfassung erfolgt über drei Pt-PtRh10-Thermoelemente, die im Ofeninnenraum angebracht sind und von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohren geschützt werden. Zusätzlich zum TECON-Regler ist noch ein Sicherheitsregler verbaut, der den Ofen im Falle einer Überhitzung abschaltet.

Im Zuge der vorbereitenden Arbeiten wird versucht den Ofen auf die maximale Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  aufzuheizen. Diese konnten jedoch auch nach einer Aufheizdauer von acht Stunden nicht erreicht werden. Grund hierfür sind wahrscheinlich sicherungstechnische Umbaumaßnahmen, die in der Vergangenheit am Ofen durchgeführt wurden. Die Tatsache, dass der Sicherheitsregler oder eine eingebaute Stromstärkenbegrenzung den Ofen ab einer Temperatur zwischen  $1470^\circ\text{C}$  und  $1480^\circ\text{C}$  ständig ein- und ausschaltet, ist ein Hinweis dafür. Die maximal konstant erreichbare Versuchstemperatur beträgt somit  $1460^\circ\text{C}$ .

Die Schmelzversuche zur Herstellung der synthetischen Schlacken werden in einem Vakuum-Induktionsofen der Firma Balzers durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Kaltwandofen mit folgenden Daten:

- Schmelzvolumen: max. 2 Liter
- Leistung: 4 kHz; 250 V; 40 kW
- Erreichbarer Enddruck:  $1 \cdot 10^{-2}$  bar
- Atmosphäre: Vakuum, Schutzgas oder offene Atmosphäre

Abbildung zeigt den Ofen im geöffneten Zustand. Von links nach rechts sind der Schaltschrank, das Ofengefäß und die Pumpe zu erkennen.



Abbildung 55: Vakuum-Induktionsofen der Firma Balzers

Die Kobalt-Nickel-Mangan-Legierung wird in einem Vakuum-Induktionsofen der Firma Pfeiffer Vacuum (vgl. Abbildung 55) hergestellt. Bei diesem Ofen handelt es sich ebenfalls um einen Kaltwandofen. Er arbeitet mit einer Frequenz von bis zu 11 kHz und einer maximal erreichbaren Einschmelzleistung von 60 kW. Das erzeugbare Vakuum liegt bei  $1 \times 10^{-4}$  mbar. Der Pfeiffer Ofen kann vor oder während des Schmelzvorgangs mit Schutzgas geflutet werden. Somit kann eine Abdampfung oder Oxidation der Metalle, insbesondere von Mangan, weitgehend vermieden werden. Weiterhin bietet der Ofen den Vorteil, dass er über eine Abgussvorrichtung verfügt, mit deren Hilfe die Möglichkeit besteht, die erschmolzenen Metalle auch unter Schutzgas bzw. Vakuum abzugießen. Darum ist im Ofengefäß ein motorgetriebener Kokillendrehteller für das Abgießen in bis zu drei Stabkokillen verbaut. Zudem kann eine Nachchargierung und eine Temperaturmessung über ein Schleusensystem durchgeführt werden, ohne dass der Ofen dafür geöffnet werden muss.



Abbildung 56: Vakuum-Induktionsofen der Firma Pfeiffer Vacuum

Die Metall-Schlacke-Gleichgewichtsversuche sollen in einem Vakuum-Induktionsofen der Firma Heraeus durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den zwei weiter oben vorgestellten Öfen ist der Heraeus-Ofen deutlich kleiner (vgl. Abbildung 57). Es handelt sich ebenfalls um einen Kaltwandofen, der eine maximale Nennleistung von 5,5 kW besitzt. Das Volumen der Ofenkammer, die während des Versuchs evakuiert und mit verschiedenen Schutzgasen geflutet werden kann, beträgt circa 124 l. Der Ofen besitzt bei einem Druck von 1 mbar eine Leckrate von  $2,19 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei einem Arbeitsdruck von ca. 800 mbar steigt die Leckrate auf einen Wert von  $4,48 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  an. Die Werte liegen in einem Bereich, bei dem Vakuumkammern zuverlässig arbeiten. Das Vakuum wird mittels einer Vorpumpe und einer Wälzkolbenpumpe erzeugt. Für den Fall das die mit diesem Pumpensystem erreichbaren Vakuumwerte nicht ausreichen, besteht die Möglichkeit eine Diffusionspumpe zuzuschalten.

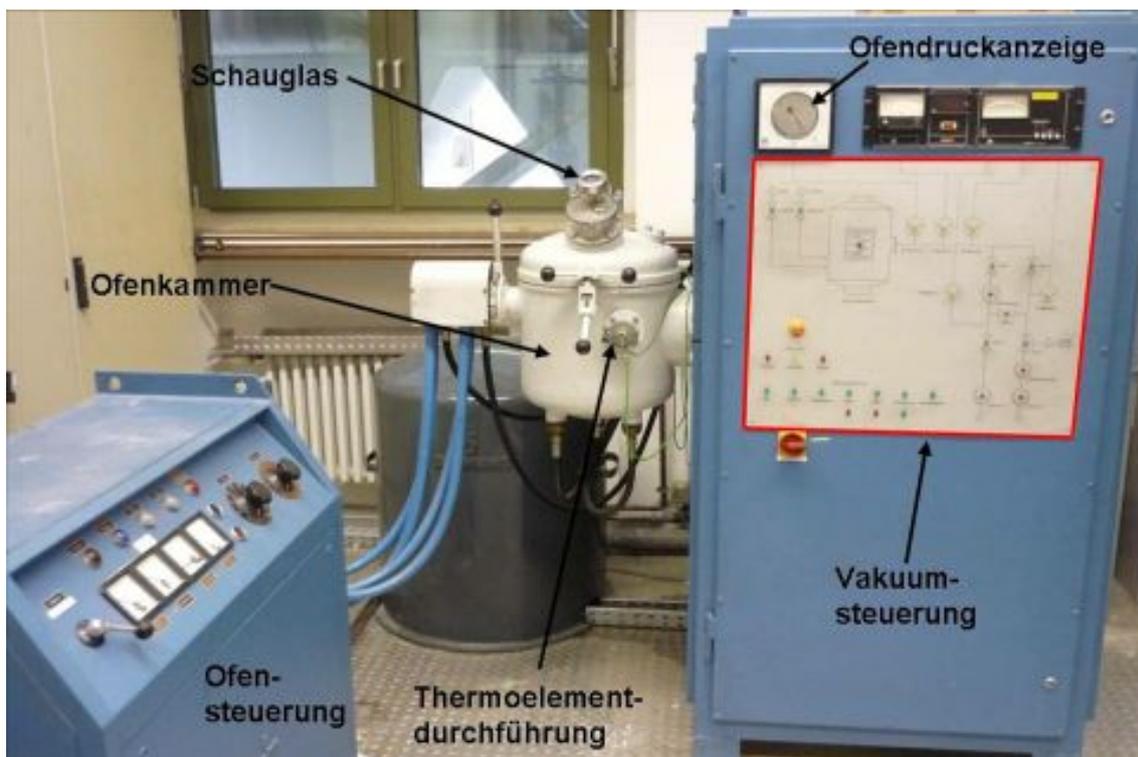


Abbildung 57: Vakuüm-Induktionsofen der Firma Heraeus

### Vorversuche

Bei den Vorversuchen wird zum einen das Aufschmelz- und Abgussverhalten der in Kapitel 2.6.2 ausgewählten Schlacken überprüft. Zum anderen werden gleichzeitig auch die ausgewählten Tiegelmaterien auf ihre chemische Beständigkeit gegenüber den Schlacken untersucht.

Für die Schmelzversuche im SOLO-Ofen stehen zwei verschiedene Tiegelmaterien zur Auswahl. Dabei handelt es sich um konische dichtgesinterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit einem Schmelzvolumen von etwa 150 ml der Firma Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH und um unglasierte Tongrafitiegel der Firma Atlantic-Schmelztiegel GmbH, die ein vergleichbar großes Schmelzvolumen von circa 165 ml besitzen.

Um die Tiegel auf ihre chemische Beständigkeit zu testen werden zunächst alle Schlackenzusammensetzungen vorgemischt und jeweils 80 g in die dicht gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gegeben. Anschließend werden die Tiegel in eine mit Quarzsand gefüllte Schamottsteinkiste gestellt. Die Kiste und der Quarzsand sind als Schutz für die Ofenzustellung gedacht, falls die Tiegel die angestrebten vier Stunden Haltezeit bei  $1460^\circ\text{C}$  nicht unbeschadet überstehen sollten. In diesem Fall läuft die Schlacke aus und wird vom Quarzsand abgebunden. Das gleiche Verfahren wird für die Tongrafitiegel verwendet.

Während die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel von den  $\text{CaO-CaF}_2$  sehr stark angegriffen werden und bereits nach etwa 2 Stunden so stark korrodiert sind, dass sie undicht werden (vgl. Abbildung 58) überstehen die Tongrafitiegel die angestrebten vier Stunden Haltezeit bei den Schlacken A.1 bis A.4. Es ist aber festzustellen, dass die Tiegel nach 4

Stunden im Ofen sehr weich geworden sind und äußerst vorsichtig mit der Tiegelszange aus dem Ofen entfernt werden müssen. Bei zu viel Druck der Zange auf die Tiegelaußenseite verformen sich die Tiegel leicht und es besteht die Gefahr, dass sich Risse im Tiegel bilden. Die Schlacken A.5 und A.6 greifen selbst die Tongrafitiegel so stark an, dass sie sich auflösen. Da für diese beiden Zusammensetzungen kein geeignetes Tiegelmateriale verfügbar und somit kein wirtschaftliches Verfahren realistisch ist, werden sie in den Betrachtungen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Bezüglich des Schmelzverhaltens der Schlacken lässt sich sagen, dass alle getesteten Schlackenzusammensetzungen des Systems  $\text{CaO-CaF}_2$  problemlos aufschmelzen und auch leicht abgießbar sind. Beim Abguss in Wasser entsteht eine weißliche Schlacke, die auch etwas ungelösten Kohlenstoff enthält.



Abbildung 58: Von  $\text{CaO-CaF}_2$ -Schlacke angegriffene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel

Ähnlich verhält es sich bei den Schlacken aus dem System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ . Zwar überstehen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eine Haltezeit von vier Stunden bei  $1460^\circ\text{C}$ , sind aber von der Schlacke soweit angegriffen, dass von außen eine Riss- bzw. Beulenbildung zu erkennen ist. Die Tongrafitiegel dagegen überstehen vier Stunden Haltezeit problemlos, haben allerdings den Nachteil, dass die Schlacken ein Teil des Kohlenstoffs lösen. Die sechs untersuchten Zusammensetzungen sind bei  $1460^\circ\text{C}$  vollkommen aufgeschmolzen und leicht abgießbar. Beim Erstarren werden die Schlacken sehr glasig. Die Tongrafitiegel und die angegriffenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel sind in Abbildung 59 dargestellt.



Abbildung 59: Tongrafit- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel nach dem Aufschmelzen der Schlacken

Das Aufschmelzen der Schlacken des Systems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach dem bereits erklärten Verfahren stellt sich als schwierig heraus, da die Schlacken selbst nach vier

Stunden Haltezeit bei 1460° C nicht schmelzflüssig werden. Stattdessen versintern die Schlacken stark und zerfallen nach einer Abkühlzeit von etwa 12 – 24 Stunden (vgl. Abbildung 60). Um dieses Verhalten zu vermeiden werden die Schlacken wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben in einem Induktionsofen vorgeschmolzen und homogenisiert. Anschließend werden die Schlacken aufgemahlen und dann erneut auf ihr Verhalten in der oben beschriebenen Art und Weise untersucht. Nach dem Vorschmelzen ergeben sich keine Probleme des Aufschmelzverhaltens mehr. Die Schlacken sind gut gießbar und bilden ein glasiges Gefüge aus. Dabei zeigt sich, dass die dicht gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel für dieses Schlackensystem gut geeignet sind, da sie zwar ein wenig angegriffen werden, die vier Stunden Haltezeit aber sicher überstehen.



Abbildung 60: Vor (a, b) und nach (c) der Homogenisierung erschmolzene  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle in 2.6.2 ausgewählten Schlacken bei 1460° C schmelzflüssig vorliegen und gut abgießbar sind. Während die  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -Schlacken nach dem Abguss eine amorphe Struktur besitzen, bilden die Schlacken aus dem  $\text{CaO-CaF}_2$ -System ein kristallines Gefüge aus. Beispielhaft ist jeweils eine erschmolzene Zusammensetzung aller drei Schlackensysteme in Abbildung 60 dargestellt. Als Tiegelmateriale werden für die Schlacken aus dem System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  die dicht gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ausgewählt, während für die  $\text{CaO-CaF}_2$  und  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -Schlacken die Tongrafittegel verwendet werden müssen. Die Haltezeit muss von den angestrebten vier auf drei Stunden verkürzt werden, da die Tongrafittegel bei den  $\text{CaO-CaF}_2$ -Schlacken nach vier Stunden zu weich geworden sind, um immer einen sicheren Abguss zu garantieren.



Abbildung 61:  $\text{CaO-CaF}_2$  (a),  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  (b) und  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke (c)

### Homogenisierungsschmelzen der $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Schlacken

Die Schlacken aus dem System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  schmelzen bei den Voruntersuchungen zu den Löslichkeitsversuchen nicht richtig auf, sondern neigen dazu zu versintern oder Zerfallsschlacken zu bilden. Daher werden die Schlacken C.1 bis C.6 im Vakuum-Induktionsofen der Firma Balzers vorgeschmolzen und homogenisiert. Dazu werden aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und Quarzsand die sechs verschiedenen Mischungen zu je 1,5 kg abgewogen und vorgemischt. Anschließend wird die Rohmischung in einen glasierten Tongrafitiegel der Firma Atlantic-Schmelztiegel GmbH gegeben und leicht verdichtet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 62 dargestellt. Mit einem Ni-CrNi-Thermoelement in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr wird zunächst die Versuchstemperatur überwacht. Bei etwa  $1420^\circ\text{C}$  ist ein erstes Aufschmelzen der Schlackenkomponenten zu erkennen und das Thermoelement wird entfernt, da sonst das Schutzrohr mit aufschmelzen würde. Anschließend wird die aufgeschmolzene Schlacke 20 Minuten im schmelzflüssigen Zustand gehalten und mit einem Grafitstab gerührt, so dass sichergestellt ist eine homogene Schlacke zu erzeugen. Anschließend wird die Schlacke in eine Eisenmassel gegossen. Bei der Abkühlung der Schlacke entstehen hohe thermische Eigenspannungen, so dass die Schlacke von allein in kleine Stücke zerbricht. Alle Schlacken haben eine dunkle bis schwarze Farbe und erscheinen sehr glasig. Ihre Bruchstücke weisen äußerst scharfe Kanten auf.



Abbildung 62: Versuchsaufbau zur Schlackenherstellung

Da die Schlacke der Zusammensetzung C.1 sich als zu viskos für einen Abguss herausstellt und auch im SOLO-Ofen bei  $1450^{\circ}\text{C}$  nicht erschmolzen werden kann wird sie in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Die restlichen fünf erzeugten Schlacken werden in einer Scheibenschwingmühle zu einem Pulver aufgemahlen. Dies ist notwendig um repräsentative Proben zu Analysezwecken nehmen zu können und bietet außerdem den Vorteil, dass die Schlacken so leichter für die kommenden Versuche abgewogen werden können. Abbildung 63 zeigt jeweils ein Foto der stückigen und der aufgemahlene Schlacke.



Abbildung 63: Erzeugte stückige und aufgemahlene Schlacke

Bei den genommenen Proben wird mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) die Zusammensetzung bestimmt. Die angestrebten und die gewünschten Zusammensetzungen der Schlacken aus dem System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind in Tabelle 19 aufgeführt. Bei dem Erschmelzen von Schlacke C.5 ist es jedoch zu einer großen Abweichung zwischen der angestrebten und der erzeugten Zusammensetzung gekommen. Diese Schlacke ähnelt von der Zusammensetzung sehr stark Schlacke C.2. Wie sich diese Abweichungen ergeben haben, kann nicht genau geklärt werden, da sich der Schmelzvorgang nicht von dem der anderen Schlacken unterschieden hat. Ein Fehler bei der Einwaage der Schlackenkomponenten scheint die verständlichste Erklärung zu bieten.

Tabelle 19: Analyseergebnisse und Zielzusammensetzung der erzeugten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken

Schlackenbezeichnung	Gehalte in Massen-%					
	angestrebte Zusammensetzung			erzeugte Zusammensetzung		
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C.2	25,0	55,0	20,0	27,0	50,3	19,9
C.3	30,0	55,0	15,0	28,1	53,6	15,1
C.4	30,0	45,0	25,0	28,4	45,4	24,2
C.5	40,0	45,0	15,0	29,1	51,4	17,6
C.6	35,0	35,0	30,0	33,1	36,3	28,5

Da die anderen Schlacken aus den Systemen  $\text{CaO-CaF}_2$  und  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  im SOLO-Ofen ohne nennenswerte Probleme aufschmelzen, wird auf deren Vorschmelzen verzichtet.

### Herstellung der synthetischen Legierung

Um die Gleichgewichtsberechnungen und die Metall-Schlacke-Gleichgewichtsversuche miteinander vergleichen zu können wird eine Metalllegierung mit der Zusammensetzung Legierung 2 (40 % Co, 40 % Ni, 20 % Mn) für die Versuche erschmolzen (vgl. Tabelle 13 Kapitel 2.6.2).

Um ein Abdampfen und eine Oxidation der flüssigen Legierung zu verhindern wird der Schmelzvorgang unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Stickstoff ist für Manganschmelzen als Inertgas nicht geeignet, da Mangan während des Rotglühens bis zu 9,18 Massen-% Stickstoff aufnimmt [65] und im schmelzflüssigen Zustand bis zu 6 Massen-% Stickstoff löst [66]. Daher wird für den Versuch vor der Aufheizphase im Ofen eine Argonatmosphäre eingestellt.

Die Legierungsherstellung erfolgt in einem konischen porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel der Firma Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH, der eine Höhe von 155 mm und einen Durchmesser von 130 mm hat. Somit liegt das maximale Schmelzvolumen bei etwa 1000 ml. Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 64.

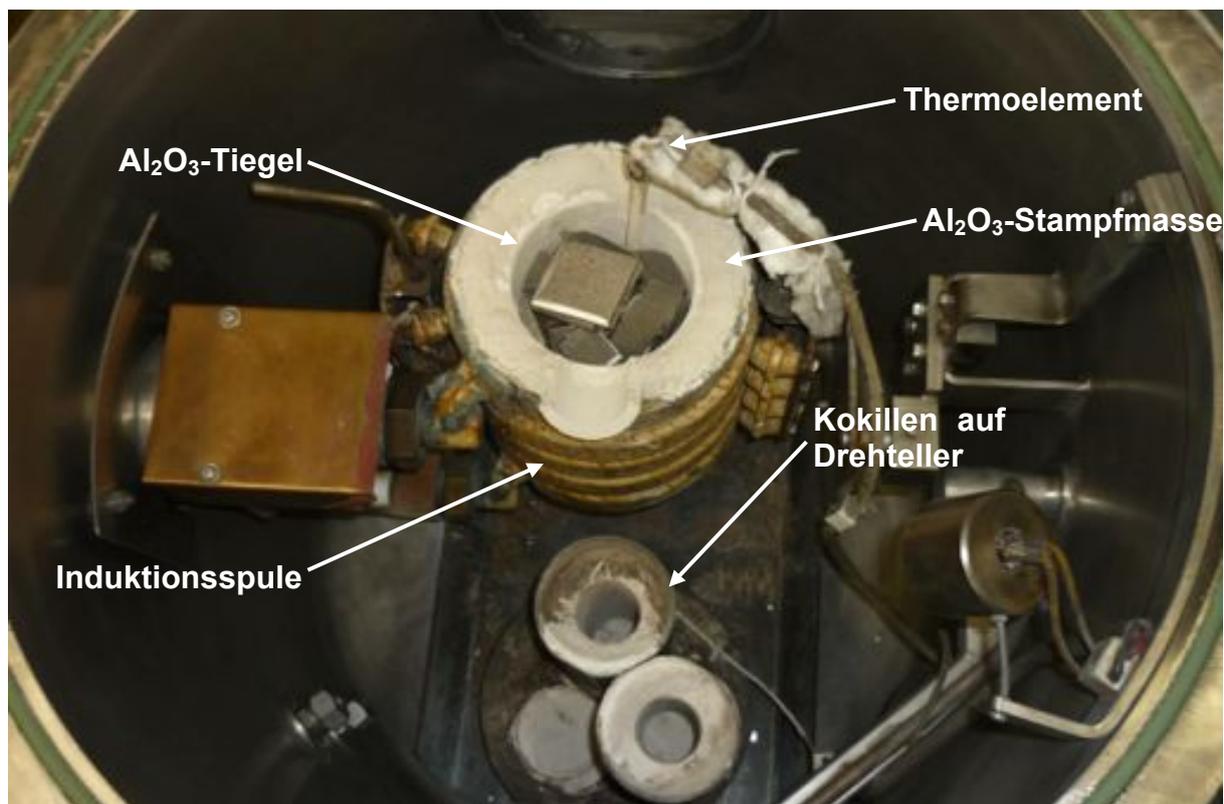


Abbildung 64: Versuchsaufbau bei der Legierungsherstellung

Da der Tiegel weder von der Höhe noch vom Durchmesser genau in die Spule passt wird um den Tiegel herum trockene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stampfmasse gegeben und verdichtet. Am oberen Tiegelrand wird mit Wasser gemischte Stampfmasse verschmiert und getrocknet damit der Tiegel auch während des Abguss sicher in der Spule verbleibt. Auf der noch feuchten Stampfmasse wurde zusätzlich eine Gießschnauze aufgeklebt. Der Abguss erfolgt in zwei mit Bornitrid geschichtete Stahlkokillen, die sich auf einem motorbetriebenen Drehteller befinden. Während des Versuchs wird die Temperatur mit Hilfe eines Pt-PtRh10-Thermoelements überwacht. Insgesamt werden in zwei Versuchen 9 kg der Legierung erschmolzen. Als Ausgangsmaterialien dazu dienen elektrolytisch gewonnenes Kobalt, Nickel und Mangan. Ein geringer Anteil des Kobalt und Nickels wird zunächst auf den Boden des Tiegels gegeben. Anschließend wird eine oben und unten geöffnete Pappröhre mit einem Durchmesser von etwa 45 mm in die Mitte des Tiegels gestellt. Von oben werden die Manganstücke in die Röhre eingefüllt. Um die Pappröhre wird anschließend der größte Teil des Kobalts und Nickels aufgeschichtet. Nachdem die Röhre nach oben heraus aus dem Tiegel entfernt wird, wird das restliche Kobalt und Nickel noch über das Mangan gelegt. Somit wird zum einen verhindert das Mangan ungehindert Abdampfen kann und zum anderen kann das Mangan, das einen geringeren Schmelzpunkt als Kobalt und Nickel hat und somit früher aufschmilzt, das unten im Tiegel befindliche Nickel und Kobalt lösen und so die Legierungsbildung erleichtern.

Zu Beginn des Versuchs wird der Ofen verschlossen und auf einen Druck  $<1$  mbar evakuiert. Anschließend wird der Ofen mit Argon gespült und der Vorgang wiederholt. Danach wird erneut evakuiert und der Ofen bis zu einem Druck von 800 mbar

mit Argon geflutet. Danach beginnt der Aufheizvorgang. Bei variabler Leistung wird das Metall auf 1530° C erhitzt und bei dieser Temperatur für fünf Minuten gehalten. Durch die typische Rührung des Metallbads, die durch induzierte Lorentzkräfte verursacht wird, ist eine hohe Durchmischung der Schmelze gegeben und eine längere Haltezeit somit unnötig. Beim Abguss der ersten beiden Stäbe ist eine starke Lunkerbildung zu beobachten. Ihre Ursache bleibt jedoch ungeklärt, da beim zweiten Abguss genauso wie beim ersten Mal verfahren wird und eine Lunkerbildung dabei nicht zu beobachten ist. Von den erstarrten Stäben wird etwa ein halber Millimeter der mit Schlichte verunreinigten Außenhaut abgedreht. Abbildung 65 zeigt jeweils zwei Stäbe nach dem Erstarren und nach dem Abdrehen der Außenhaut.



Abbildung 65: Legierungsstäbe vor und nach dem Abdrehen

Um die Zusammensetzung der Legierungsstäbe zu überprüfen und eine vertikale Seigerung auszuschließen werden von den erzeugten Stäben drei Proben genommen. Dazu werden jeweils direkt unter dem Kopflunker, in der Mitte des Stabes und etwa 1 cm oberhalb der Stabunterseite Bohrspäne genommen, die anschließend nasschemisch auf ihre Zusammensetzung analysiert werden. Allein beim vierten Stab wird aufgrund seiner geringen Größe nur eine Probe aus dem mittleren Bereich des Stabes genommen. Alle Stäbe werden danach für die Gleichgewichtsversuche in circa 1 cm dicke Scheiben gesägt. Da genügend Legierung für die Versuche vorhanden ist werden die Endstücke aussortiert. In Abbildung 66 sind die Legierungsscheiben, die wie bereits oben erläutert teilweise stark verlunkert sind, dargestellt.



Abbildung 66: Aus den Legierungsstäben gesägte Metallscheiben

Aufgrund der Analysenergebnisse kann eine vertikale Seigerung ausgeschlossen werden. Weiterhin sind die Legierungsstäbe in ihrer Zusammensetzung alle relativ gleich. In Tabelle 10 sind die Analysenergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 10: Analysenergebnisse der erzeugten Legierungsstäbe

Probenbezeichnung	Gehalte in Massen-%		
	Kobalt	Nickel	Mangan
Stab 1 Unten	39,6	39,6	20,8
Stab 1 Mitte	39,7	39,5	20,8
Stab 1 Oben	40,1	39,1	20,8
Stab 2 Unten	39,6	39,7	20,6
Stab 2 Mitte	39,5	40,2	20,3
Stab 2 Oben	39,8	39,2	21,0
Stab 3 Unten	39,5	39,6	20,9
Stab 3 Mitte	39,6	40,0	20,4
Stab 3 Oben	39,7	39,7	20,7
Stab 4 Mitte	39,7	39,9	20,4

## Untersuchung der Löslichkeit der Schlackensysteme für $\text{Li}_2\text{O}$

### Zielsetzung und Methodik

Die Methoden zur Löslichkeitsbestimmung, die in Kapitel 2.6.2 beschrieben worden sind, sind sehr zeitintensiv und kostenaufwändig. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{O}$  in verschiedenen Schlackensystemen auf eine andere Art bestimmt. Dazu wird eine Mischung der jeweiligen Schlacke und eines festgelegten Anteils an  $\text{Li}_2\text{O}$  auf  $1460^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für eine Dauer von drei Stunden auf Temperatur gehalten. Sowohl das Lithiumoxid, das einen Schmelzpunkt von  $1427^\circ\text{C}$  [67] besitzt, als auch die jeweils untersuchten Schlacken liegen in diesem Temperaturbereich flüssig vor. Das Lithiumoxid löst sich in der Schlacke bis sich im Gleichgewicht eine gesättigte Lösung ausgebildet hat. Das Lösungsvermögen der Schlackensysteme ist temperaturabhängig. Ist der fest zugegebene Anteil an  $\text{Li}_2\text{O}$  größer als die Schlacke lösen kann bildet sich eine zweite flüssige Phase aus. Durch schnelles Abschrecken der Schlacke in Wasser kann sich das nach Ablauf der Haltezeit in der jeweiligen Schlacke gelöste Lithiumoxid nicht mehr entmischen. Bei einer langsamen Abkühlung der Proben sinkt die Löslichkeit der Schlacke für  $\text{Li}_2\text{O}$  ab und es kann keine Aussage über das Lösungsvermögen bei  $1460^\circ\text{C}$  getroffen werden.

Anschließend werden die in Wasser erstarrten Proben in einem Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  für 30 Minuten getrocknet. Nach einer Mahlung der Proben auf einen Korndurchmesser kleiner  $20\ \mu\text{m}$  werden die Proben mittels einer Röntgenbeugungsanalyse (XRD-Analyse) auf die in der Probe vertretenen Phasen untersucht. Während gelöstes  $\text{Li}_2\text{O}$  in der amorphen Kristallstruktur der Schlacke nicht detektierbar sein wird, kann nicht in Lösung gegangenes  $\text{Li}_2\text{O}$  an den charakteristischen Peaks der jeweiligen Braggreflexe im 2-Theta-Diagramm abgelesen werden. Wird also  $\text{Li}_2\text{O}$  mittels der XRD-Analyse detektiert hat die Schlacke eine geringere Löslichkeit für  $\text{Li}_2\text{O}$  als der jeweils zugegebene Anteil. Um die Löslichkeit weiter einzugrenzen kann anschließend derselbe Versuch mit einer geringeren bzw. höheren Zugabe an Lithiumoxid wiederholt werden. [68]

Ziel dieser Arbeit ist es eine geeignete Schlacke zum Recycling von Elektrodenmaterial aus aufbereiteten Li-Ion-Automobil-Batterien im Elektrolichtbogenofen zu entwickeln. Da das in den Batterien enthaltene Lithium nicht in der Schlacke, sondern im Flugstaub wiedergewonnen werden soll, sollte die Schlacke eine möglichst geringe Löslichkeit für Lithiumoxid besitzen. Um dies zu überprüfen werden die Löslichkeitsversuche wie oben beschrieben durchgeführt. Die Zugabe des Lithiumoxids erfolgt als Lithiumkarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), das sich bei  $1310^\circ\text{C}$  zu Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) zersetzt [69]. Dies birgt die Gefahr, dass das entstehende  $\text{CO}_2$  die Schlacke aufschäumt und sie somit gegebenenfalls überläuft. Da aber die Zugabe von Lithiumoxid nach Möglichkeit nicht mehr als 10 % der Schlackenmenge betragen soll, kann diese Tatsache zunächst als unkritisch betrachtet werden.

Die in den Vorversuchen festgelegte Temperatur und Haltezeit des SOLO-Ofens beträgt  $1460^\circ\text{C}$ , die nach Erreichen für drei Stunden gehalten wird. Aus technischen

Gründen ist weder eine höhere Temperatur noch eine längere Haltezeit möglich wie die Vorversuche gezeigt haben. Dies ist jedoch auch nicht nötig, da die Versuchstemperatur hoch genug liegt damit die Schlacke und das Lithiumoxid aufschmelzen. Der Ofen benötigt bei höchster Aufheizrate etwa vier Stunden um die Zieltemperatur zu erreichen. Nach Erreichen der Temperatur wird diese für die restliche Versuchsdauer konstant gehalten. Nach Ablauf der Haltezeit kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gleichgewicht weitestgehend eingestellt hat.

Da der Gleichgewichtszustand „eingefroren“ werden soll, ist nach Versuchsende ein schnelles Abschrecken der Schlacken erforderlich, da sich beim langsamen Abkühlen die im Gleichgewicht stehende Lösung wieder entmischen kann. Dazu werden die erschmolzenen Schlacken in einen mit Wasser gefüllten Eimer gegossen. Die erstarrten festen Schlackestücke werden mit Hilfe eines Siebs aufgefangen (vgl. Abbildung 67).



Abbildung 67: Konstruktion zum Auffangen der abgegossenen Schlacke

Ziel dieser Versuche ist es die Schlacken zu finden, die bei der Versuchstemperatur die geringsten Lithiumoxidlöslichkeiten aufweisen. Die Lithiumoxidlöslichkeit sollte nach Möglichkeit unter 10 % liegen, da eine Verzettelung der geplanten Produkte vermieden werden soll und eine Rückgewinnung des Lithiumoxids aus der Schlacke nur mit großem Aufwand zu bewerkstelligen ist. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit sind für Schlacken die weniger als 10 % Lithiumoxid lösen ein Wiederholungsversuch geplant. Dass nur positive Ergebnisse überprüft werden können liegt zum einen an den hohen Kosten für Analyse und Aufbereitung der Schlacken und zum anderen daran, dass die Analysedauer sehr viel länger ist als zunächst erwartet.

### **Versuchsplanung, –durchführung und –beobachtungen**

Zunächst sind 15 Versuche vorgesehen, bei denen alle Schlacken mit einem Anteil von 10 Massen-% Lithiumoxid aufgeschmolzen werden. Davon ausgenommen sind

die Schlacken, die durch die Vorversuche bereits ausgeschlossen werden konnten (A.5, A.6 und C.1). Unter der Voraussetzung, dass einige Zusammensetzungen weniger als 10 % lösen, werden die Schlacken, die ein Lösungsvermögen von mindestens 10 % besitzen bei dieser Arbeit nicht mehr weiter betrachtet. Für die Schlacken mit einem geringeren Lösungsvermögen sind je ein Wiederholungsversuch sowie zwei weitere Versuche bei einer Lithiumoxidzugabe von nur 5 % geplant.

Für die Versuche werden die Tiegel eingesetzt, die sich bereits in den Vorversuchen bewährt haben. Dies sind für die CaO-CaF<sub>2</sub>- und CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Schlacken unglasierte Tongrafitteiegel der Firma Atlantic-Schmelztiegel GmbH und für die Schlacken, die aus dem CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System stammen dicht gesinterte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel der Firma Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH. Wie bereits bei den Vorversuchen zur Bestimmung des Aufschmelzverhaltens der ausgewählten Schlacken, wird auch bei den Versuchen zur Löslichkeitsbestimmung 80 g Schlacke pro Tiegel verwendet. Die Schlacken werden, abgesehen von den bereits vorgeschmolzenen und aufgemahlten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken, aus den Komponenten CaO, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO und mit dem jeweiligen Anteil an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zusammen gemischt. Die Tiegel selbst müssen nicht gewogen werden, da für die Versuche zur Löslichkeitsbestimmung keine Massenbilanz vorgesehen ist. Anschließend werden die gefüllten Tiegel wie auch in den Vorversuchen in eine mit Quarzsand gefüllte Schamottsteinkiste gestellt und im Ofen platziert. Danach wird der Ofen verschlossen und der Aufheizvorgang mit maximaler Ofenleistung gestartet. Mit der so eingestellten Leistung braucht der Ofen etwa zwei Stunden um eine Ofeninnenraumtemperatur von 1000° C zu erreichen. Für die restlichen 460° C werden noch mal etwa zwei Stunden benötigt. Somit ist nach circa vier Stunden die Versuchstemperatur erreicht und die Haltezeit beginnt. Nach der Hälfte der Haltezeit wird der Ofen kurz geöffnet um einen Blick auf die Tiegel werfen zu können. In keinem der Versuche konnte eine Bildung von Schaumslagge durch das entstehende CO<sub>2</sub> beobachtet werden. Allerdings kann nach der Versuchsreihe, die mit den Schlacken aus dem System CaO-CaF<sub>2</sub> durchgeführt worden sind ein Angriff auf die Feuerfestauskleidung des SOLO-Ofens festgestellt werden.

Nach Ablauf der Haltezeit wird der Ofen erneut geöffnet und mit Hilfe einer Tiegelflange werden die Tiegel heraus genommen und die Schlacke in kaltes Wasser gegossen. Die geleerten Tiegel werden in eine mit Sand gefüllte Metallschale gestellt. Abbildung 68 zeigt die in der Abschreckkonstruktion aufgefangene Schlacke und exemplarisch einen Abguss. Die Abschreckkonstruktion besteht aus einem Sieb, das am Rand mit drei Bohrungen versehen worden ist. Das Sieb selbst wird mit kleinen Hacken aus einem Stahldraht an den Eimerrand gehangen. Beim Abguss in das kalte Wasser erstarrt die Schlacke naturgemäß und sammelt sich auf dem Siebboden. Nach dem Abguss wird der Ofen so schnell wie möglich verschlossen und das Sieb aus dem Eimer entfernt. Das Sieb wird entleert und anschließend so gereinigt, dass keine abgegossene Schlacke mehr am Sieb klebt. Da die Schlacke nicht immer auf dem Weg zwischen Wasseroberfläche und Siebboden vollständig erstarrt, sondern teilweise erst auf dem Siebgitter, muss die Reinigung teilweise mit einer Drahtbürste erfolgen um die Schlackenreste aus dem Sieb zu entfernen.



Abbildung 68: Abguss der Schlacke nach Versuchsende (links) und Abschreckkonstruktion mit aufgefangener Schlacke (rechts)

Während die leeren Tongrafitiegel die schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur ohne Probleme überstehen, zerspringen die dicht gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgrund der thermischen Eigenspannungen fast immer. Einige gesprungene Tiegel zeigt Abbildung 69. Die abplatzenden Tiegelstücke stellen eine Gefahr dar, weil sie teilweise noch Flugstrecken von zwei bis drei Meter zurücklegen. Um Verletzungen auszuschließen werden diese Tiegel während des Abkühlens mit einer umgedrehten Metallkiste abgedeckt.



Abbildung 69: Durch beim Abkühlen entstehende Eigenspannungen zerstörte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel

Bei einem Vergleich zwischen den Löslichkeitsversuchen und den Vorversuchen zum Aufschmelzverhalten der Schlacken fällt auf, dass bei beiden Versuchsreihen beobachtet werden kann, dass die  $\text{CaO-CaF}_2$ -Schlacken in beiden Fällen, bei einer ersten optischen Betrachtung, eine mineralische Struktur aufzuweisen scheinen. Dies muss allerdings durch die geplante Röntgenbeugungsanalyse überprüft werden.

### Auswertung und Ergebnisse

Nach dem Entfernen der erstarrten Schlacken aus dem Sieb, werden sie in einem Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  für 30 Minuten getrocknet. Anschließend werden die Proben am IML (Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen)

auf eine Korngröße von 20 µm aufgemahlen und einer XRD-Analyse unterzogen. Anschließend werden die bei der Analyse gefundenen Braggreflexe in einem 2-Theta-Diagramm dargestellt. Anhand der charakteristischen Peaks für Lithiumverbindungen kann erkannt werden ob die Schlacken das zugegebene Lithium vollständig gelöst haben oder ob sich eine zweite Phase gebildet hat.

### System CaO-CaF<sub>2</sub>:

Wie schon in den Versuchsbeobachtungen vermutet, bilden die CaO-CaF<sub>2</sub>-Schlacken keine amorphe sondern eine kristalline Gitterstruktur aus wie auch Abbildung 70 zeigt. Aus dem 2-Theta-Diagramm wird außerdem deutlich, dass das zugegebene Lithiumkarbonat nicht nur zu Li<sub>2</sub>O zerfallen ist, sondern mit dem an das Calcium gebundenen Fluor auch Lithiumfluoride bildet. Dieses Verhalten kann allerdings nur bei Schlacke A.1 beobachtet werden. In den restlichen Proben dieses Systems sind keine Hinweise auf entstandenes Lithiumfluorid zu finden. Da die erhaltenen 2-Theta-Diagramme der Proben A.2 und A.3 dem der Probe A.1 sehr ähneln, wird an dieser Stelle darauf verzichtet diese darzustellen.

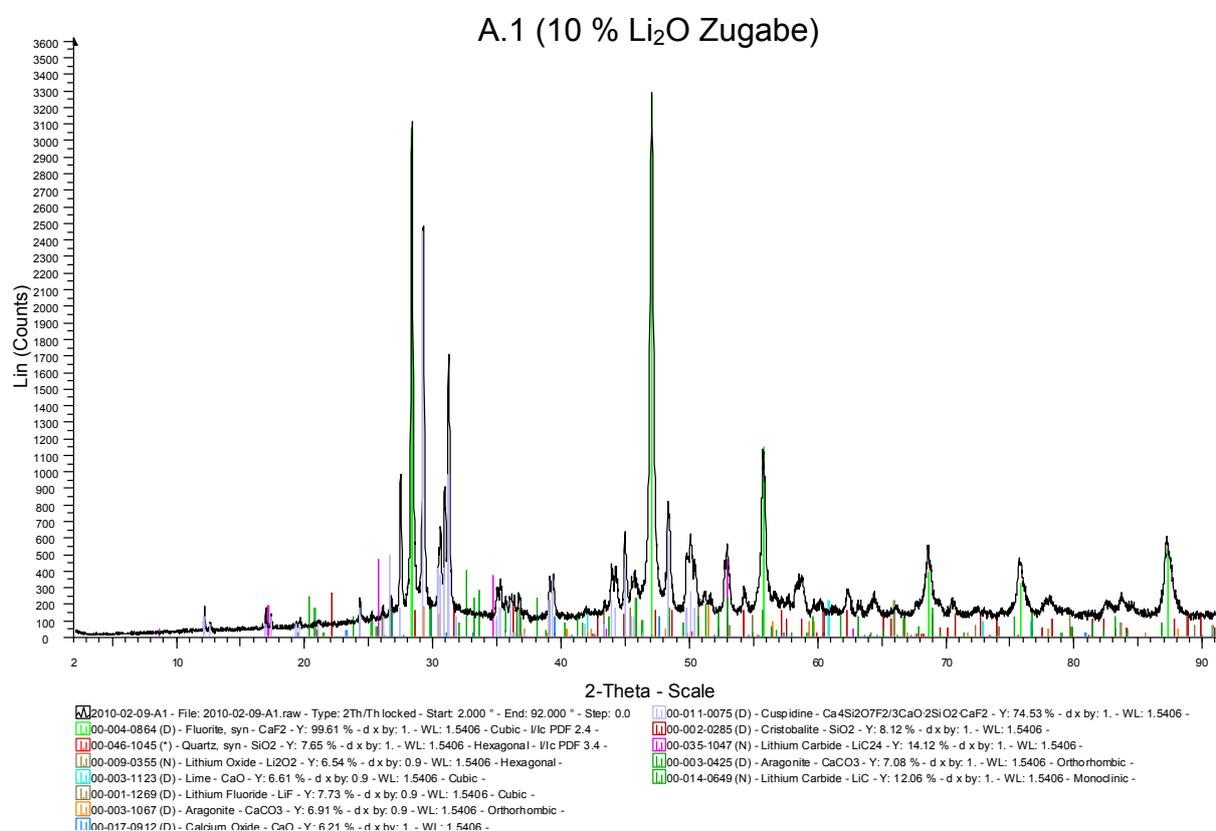


Abbildung 70: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke A.1 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %

Von den untersuchten Schlackenzusammensetzungen weist nur Schlacke A.4 ein größeres Löslichkeitsvermögen als 10 % für Li<sub>2</sub>O auf. Abbildung 71 zeigt das mit Hilfe der XRD-Analyse erstellte 2-Theta-Diagramm der Probe A.4. Da keinerlei Lithiumverbindungen nachgewiesen werden können, kann davon ausgegangen werden,

dass diese Schlackenzusammensetzung mehr als 10 %  $\text{Li}_2\text{O}$  lösen kann. Somit wird dieses System nicht mehr weiter in dieser Arbeit untersucht werden.

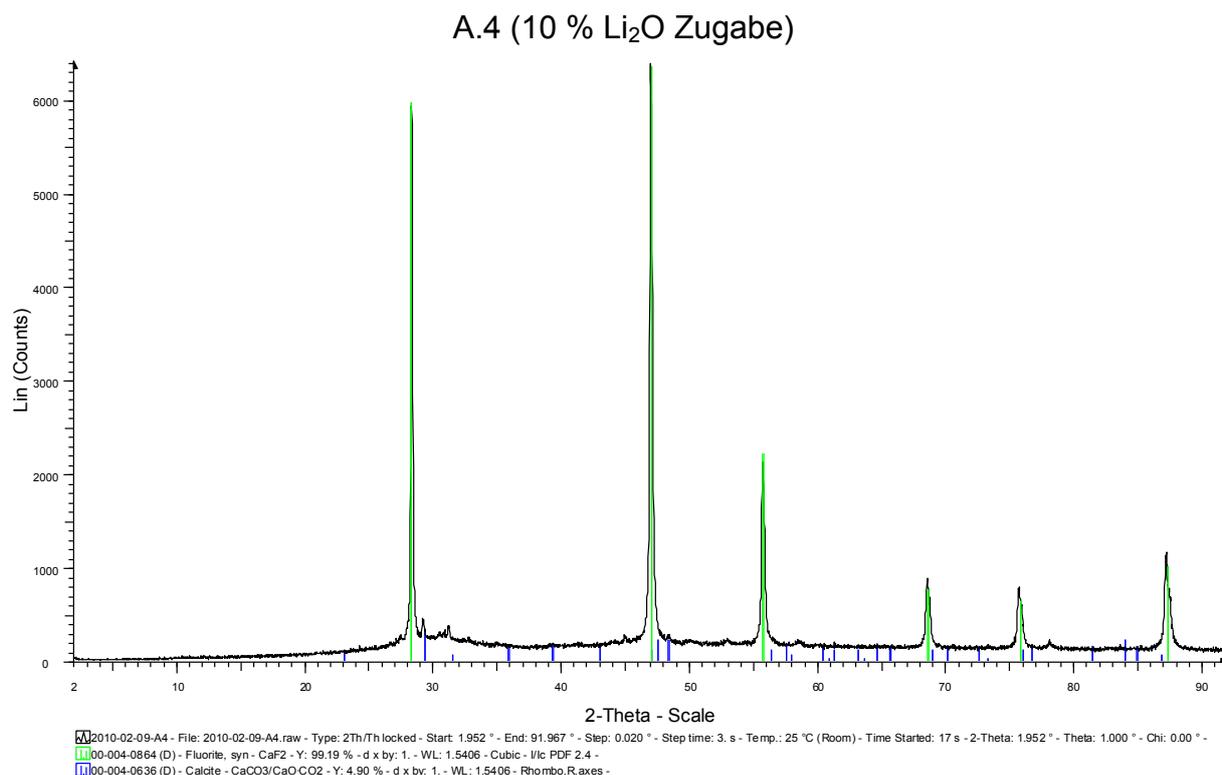


Abbildung 71: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke A.4 bei einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zugabe von 10 %

Da die Schlackenzusammensetzungen A.1 bis A.3 ein geringeres Lösungsvermögen als 10 % für Lithiumoxide aufweisen sind sie prinzipiell durchaus für eine selektive Lithiumgewinnung im Flugstaub geeignet. Da aber in den Versuchen ein Angriff der Schlacken nicht nur auf das Tiegelmateriale, sondern auch auf die Ofenauskleidung festzustellen ist werden alle Schlacken des System  $\text{CaO}-\text{CaF}_2$  nicht weiter untersucht. Neben dem Angriff auf die Ofenauskleidung muss nämlich außerdem davon ausgegangen werden, dass sie im industriellen Recyclingprozess auch eine Korrosion der Abgasleitungen bewirken werden. Die Wartung der Abgasleitung ist zeit- und somit auch kostenaufwändig, da an den Abgasstrang angeschlossene Anlagen während der Wartung nicht betrieben werden können. Weiterhin kann es durch undicht werdende Abgasleitungen zu diffusen Emissionen kommen, die insbesondere auf Grund der im Abgas enthaltenen Fluoride ein nicht unerhebliches Umweltrisiko darstellen.

### System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$

Im Gegensatz zu den Schlacken aus dem System  $\text{CaO}-\text{CaF}_2$  bilden die  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ -Schlacken ein amorphes Gefüge aus. Diese Gefügestruktur ist Diagrammen an dem charakteristischen sogenannten Glashügel zu erstreckt sich in den Diagrammen etwa zwischen  $8^\circ$  und  $35^\circ$  und

einen stark erhöhten Hintergrund aus. Das 2-Theta-Diagramm der Probe B.1 ist in

Abbildung 72 dargestellt.

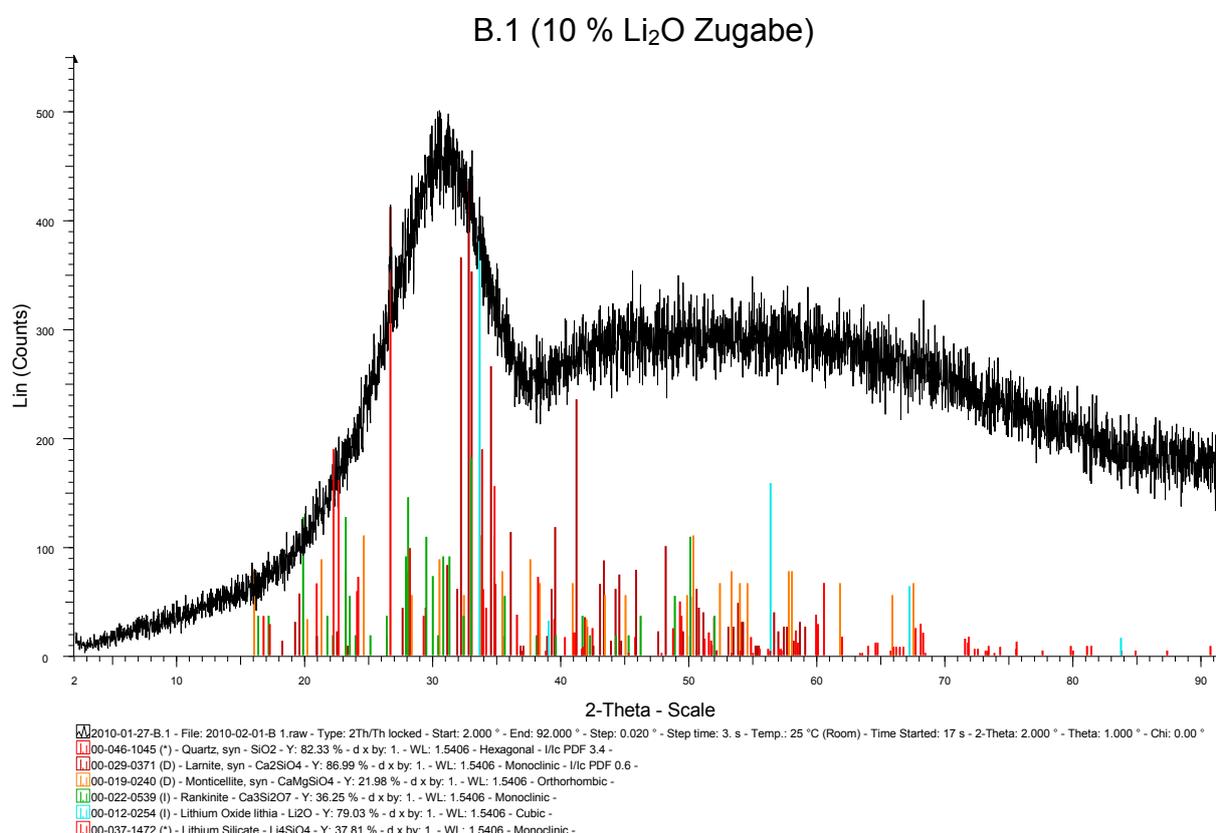


Abbildung 72: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.1 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %

Es wird deutlich, dass bei der Probe B.1 sowohl Lithiumoxid als auch Lithiumsilikat (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) detektiert worden ist. Auch bei Schlacke B.2 kann in der Probe ein Lithiumoxid-Silikat-Spinell nachgewiesen werden. Da diese Ergebnisse in den Wiederholungsversuchen allerdings nicht reproduziert werden können, wurden für diese zwei Schlackenzusammensetzungen noch weitere Versuche mit einer Lithiumoxidzugabe von 20 % durchgeführt. Bei den Versuchen mit einer Zugabe von 20 % Li<sub>2</sub>O werden sowohl bei B.1 als auch bei B.2 Lithiumoxid nachgewiesen. Das 2-Theta-Diagramm der Probe B.1 bei einer Lithiumoxidzugabe von 20 % ist in Abbildung 73 zu erkennen und zeigt, dass sowohl Lithiumoxid als auch andere Lithiumverbindungen detektiert werden konnten.

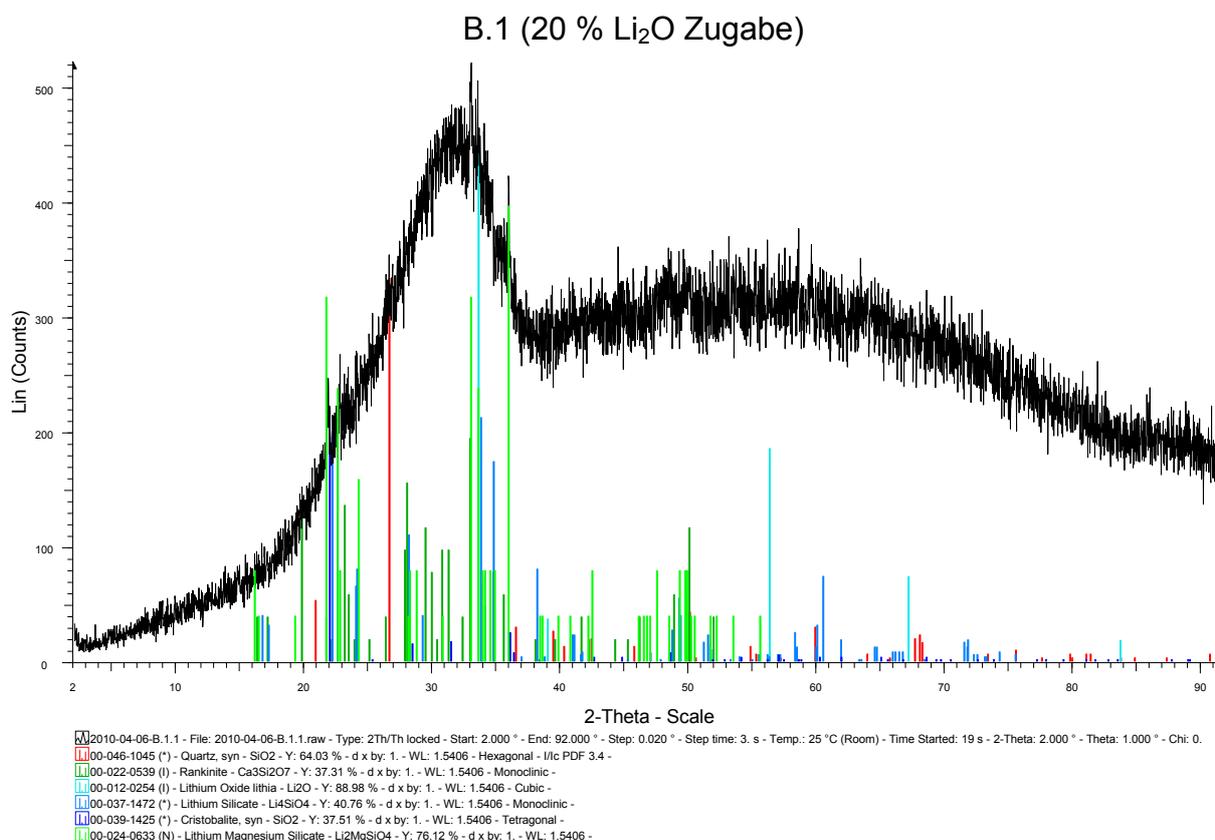


Abbildung 73: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.1 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 20 %

Die Versuchsergebnisse der Schlacken B.1 und B.2 sind in Tabelle zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Lithiumoxidlöslichkeit der beiden Schlackenzusammensetzungen bei etwa 10 % liegt, da bei den Versuchen mit einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 % zunächst ungelöstes Li<sub>2</sub>O detektiert wird, im Wiederholungsversuch diese Ergebnisse allerdings nicht reproduziert werden können. Bei einer Zugabe von 20 % jedoch, bildet sich bei beiden Versuchen der jeweiligen Schlacke eine Phase aus ungelöstem Li<sub>2</sub>O aus.

Tabelle 21: Versuchsergebnisse der Schlacken B.1 und B.2

Versuchsbezeichnung	Li <sub>2</sub> O-Zugabe in Massen-%	Li <sub>2</sub> O durch XRD nachgewiesen?
<b>B.1-10%</b>	<b>10</b>	<b>Ja</b>
<b>B.1-10%-Wiederholung</b>	<b>10</b>	<b>Nein</b>
<b>B.2-10%</b>	<b>10</b>	<b>Ja</b>
<b>B.2-10%-Wiederholung</b>	<b>10</b>	<b>Nein</b>
<b>B.1-20%</b>	<b>20</b>	<b>Ja</b>
<b>B.1-20%-Wiederholung</b>	<b>20</b>	<b>Ja</b>
<b>B.2-20%</b>	<b>20</b>	<b>Ja</b>
<b>B.2-20%-Wiederholung</b>	<b>20</b>	<b>Ja</b>

Bei den anderen Schlackenzusammensetzungen dieses Systems (B.3 bis B.6) kann bei einer Zugabe von 10 % Li<sub>2</sub>O kein ungelöstes Li<sub>2</sub>O nachgewiesen werden. Exemplarisch ist ein 2-Theta-Diagramm der Schlackenzusammensetzung B.3 in Ab-

bildung 74 dargestellt. Auf die Darstellung aller restlichen Diagramme wird an dieser Stelle verzichtet.

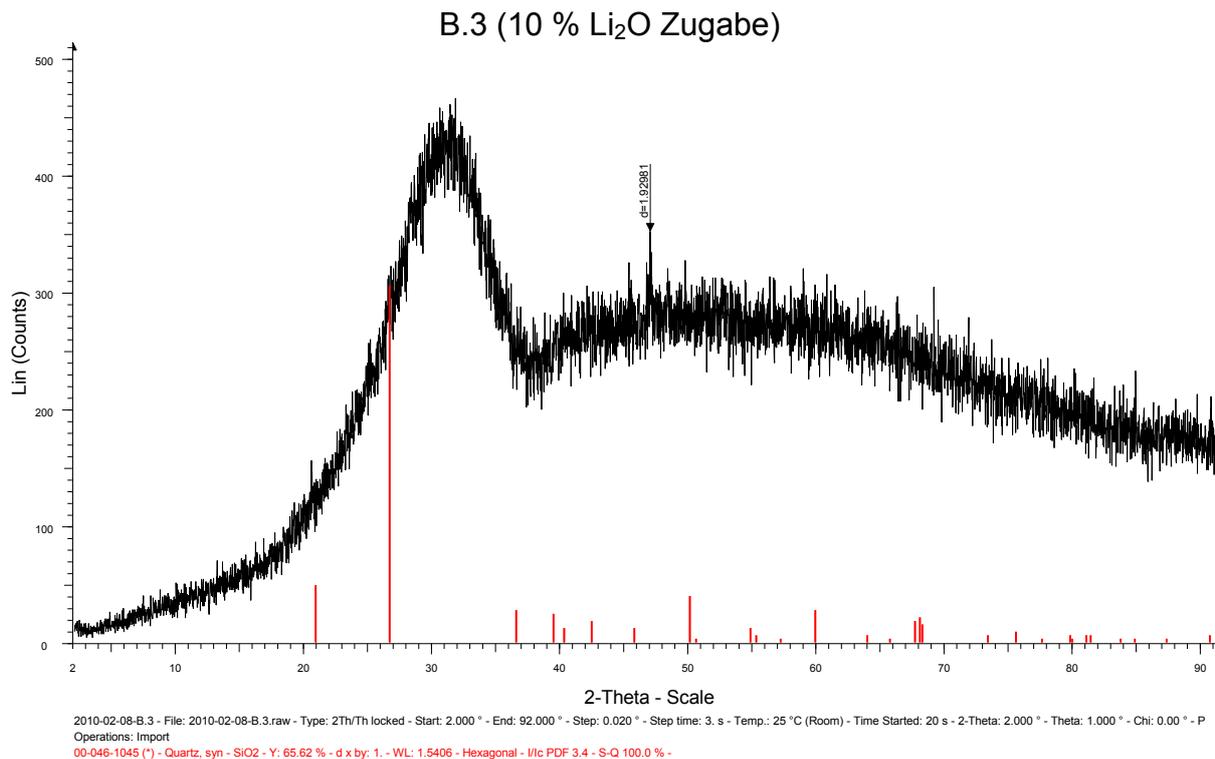


Abbildung 74: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.3 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %

Da die Schlackenzusammensetzungen B.3 bis B.6 ein größeres Löslichkeitsvermögen für Li<sub>2</sub>O als 10 % aufweisen, werden diese Schlacken nicht weiter betrachtet. Die Schlacken B.1 und B.2 allerdings besitzen eine Löslichkeitsgrenze von 10 % für Li<sub>2</sub>O und sind somit für das geplante Recyclingverfahren gut geeignet. Somit werden sie auch in den noch geplanten Metall-Schlacke-Gleichgewichtsversuchen näher untersucht werden.

### System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Das Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist eins der wichtigsten Schlackensysteme in der Eisenmetallurgie und ist darum auch grundsätzlich zur Rückgewinnung von Kobalt und Nickel geeignet, da diese ebenfalls zu den Metallen aus der Eisengruppe zählen. Die Löslichkeitsversuche bei diesem Schlackensystem haben jedoch gezeigt, dass alle ausgewählten Schlackenzusammensetzungen eine höhere Löslichkeit für Li<sub>2</sub>O besitzen als die angestrebten 10 %. Da sich die Zusammensetzung C.1 in den Vorversuchen als zu viskos für einen Abguss herausgestellt hat, wurde diese Schlacke nicht in die Löslichkeitsversuche mit einbezogen. Das aus der XRD-Analyse erhaltene 2-Theta-Diagramm der Schlackenzusammensetzung C.2 zeigt Abbildung 75. Da die 2-Theta-Diagramme der anderen analysierten Proben C.3 bis C.6 dem von C.2 äußerst ähnlich sind werden sie hier nicht abgebildet.

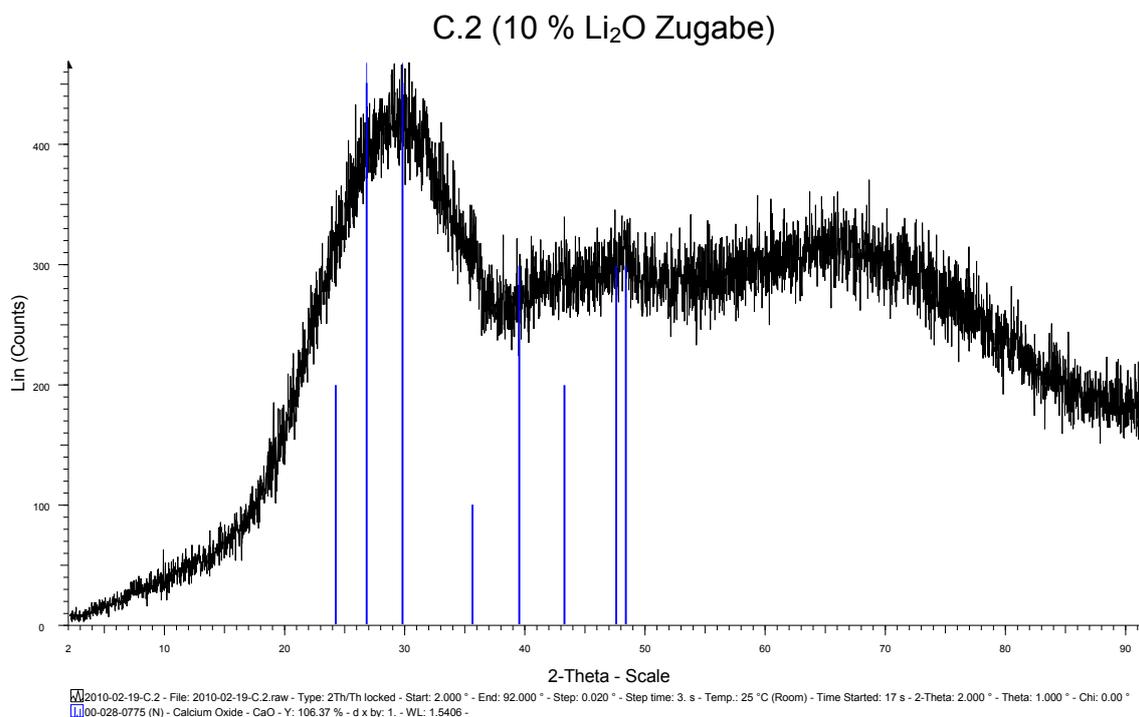


Abbildung 75: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke C.2 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %

Die untersuchten Schlackenzusammensetzungen des Systems CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden alle eine amorphe Kristallstruktur aus, wie auch in Abbildung durch den sogenannten Glashügel erkennbar ist. In keiner der Proben kann nicht gelöstes Li<sub>2</sub>O detektiert werden. Wie schon in 2.6.2 erläutert neigt Li<sub>2</sub>O dazu sich mit SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu vergesellschaften. So besitzt Petalit, eines der wichtigsten Mineralien, das zur Lithiumerzeugung abgebaut wird, die chemische Formel Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 8 SiO<sub>2</sub>. Daher ist davon auszugehen, dass der zugegebene Anteil an Li<sub>2</sub>O mit dem in der Schlacke enthaltenem SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinelle gebildet hat. Dieses Verhalten ist jedoch unerwünscht und für den geplanten Recyclingprozess kontraproduktiv, da sich Lithiumoxid nicht in der Schlacke anreichern soll, sondern im Flugstaub. Dieses Verhalten kann bei allen untersuchten Schlacken des Systems CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgestellt werden. Somit wird keine der vorher ausgewählten Zusammensetzungen dieses Schlackensystems in dieser Arbeit weiter untersucht.

## Untersuchung der Metall-Schlacke-Gleichgewichte

### Zielsetzung und Methodik

Das Ziel der experimentellen Arbeiten ist die Entwicklung einer geeigneten Schlacke zur Rückgewinnung der Wertmetalle aus Elektrodenmaterial aufbereiteter Li-Ion-Automobil-Batterien. Eine geeignete Schlacke muss somit eine möglichst geringe Aufnahmekapazität für Kobalt, Nickel und Mangan besitzen, da eine Anreicherung dieser Metalle in der Metallphase angestrebt wird. Um eine hierfür geeignete Schlackenzusammensetzung zu ermitteln, soll neben der bereits beschriebenen Bestimmung der Löslichkeit von Li<sub>2</sub>O auch eine Überprüfung der mit FactSage berechneten Gleichgewichtszustände stattfinden.

Mit Hilfe der Metall-Schlacke-Gleichgewichtsuntersuchungen kann die Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Schlacke und der Ziellegierung untersucht werden und somit eine geeignete Schlacke zum Recycling des Elektrodenmaterials ausgewählt werden. Die Versuche sollen in einem Vakuum-Induktionsofen der Firma Heraeus unter CO-Atmosphäre durchgeführt werden. Die starke induktive Rührung der Schmelze, die durch die induzierten Lorentzkräfte verursacht wird, stellt sicher, dass bereits nach kurzer Zeit das Gleichgewicht zwischen Metall- und Schlackenphase erreicht ist. Die CO-Atmosphäre wird ausgewählt, da sie sich auch im geplanten industriellen Recyclingprozess aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts im Elektrodenmaterial und der Anwesenheit von Luftsauerstoff einstellen wird.

Die geplante Versuchstemperatur beträgt  $1450^{\circ}\text{C}$  und wurde ebenfalls unter dem Gesichtspunkt ausgesucht, dass die Versuchsbedingungen möglichst dem für die Zukunft geplanten Recyclingprozess entsprechen. Nach Erreichen der Versuchstemperatur ist eine Haltezeit von 30 Minuten geplant. Die schnelle Abkühlung der sich im Gleichgewicht befindlichen Metall- und Schlackenphase gestaltet sich bei dem geplanten Versuchsaufbau jedoch schwierig. Dies hat mehrere Ursachen. Zunächst kann kein Abguss wie in den Versuchen zur Löslichkeitsbestimmung erfolgen, da sich so die Phasen wieder vermischen würden. Weiterhin kann der Ofen nicht einfach geöffnet werden, da zum einen so die Atmosphäre zu früh geändert werden würde und das Metall noch mit Sauerstoff reagieren könnte und zum anderen birgt das aus der Ofenatmosphäre stammende CO-Gas extreme Explosions- und Erstickungsgefahr. Auch eine Evakuierung der Atmosphäre und eine anschließende Flutung mit kaltem CO-Gas ist nicht möglich, da so die Gefahr besteht, dass sowohl Metall- als auch Schlackenkomponenten unter dem geringen Ofendruck abdampfen würden. Somit besteht nur die Möglichkeit nach Ablauf der Haltezeit die Spule abzuschalten und die Wasserkühlung der Ofenwand und der Spule laufen zu lassen. Nach Erreichen von etwa  $500^{\circ}\text{C}$  kann der Ofen evakuiert und mit Argon zur schnelleren Abkühlung geflutet werden.

Nach Versuchsende werden Schlacke und die entstandene Legierung ausgewogen und auf ihre Zusammensetzung analysiert. Somit kann eine Massenbilanz der Versuche erstellt und die Verteilung der zu recycelnden Metalle auf die einzelnen Phasen errechnet werden.

Während der Durchführung der Schmelzversuche kommt es allerdings zu Problemen, deren Ursachen im folgenden Kapitel näher erläutert werden. Da es nicht gelingt Metall und Schlacke vollständig aufzuschmelzen und die Tiegel bei der Abkühlung im Ofen immer wieder aufgrund von thermischen Spannungen reißen, müssen die Gleichgewichtsversuche in einem anderen Ofen und mit einem anderen Versuchsaufbau als ursprünglich geplant durchgeführt werden.

Aus diesem Grund wird für die Metall-Schlacke-Gleichgewichtsversuche der SOLO-Ofen verwendet. Der Ofen bietet den Vorteil, dass gleichzeitig sechs Tiegel in ihm Platz finden und somit in einem Versuch mehrere Schlacken untersucht werden können. Jedoch kann aufgrund der Tatsache, dass der Ofeninnenraum nicht dicht ist

keine CO-Atmosphäre eingestellt werden, da durch die diffusen Emissionen extreme Explosions- und Erstickungsgefahr besteht. Daher können die Gleichgewichtsversuche im SOLO-Ofen nur unter Luftatmosphäre stattfinden.

Während die geplante Versuchstemperatur von 1450° C auch im SOLO-Ofen problemlos erreicht werden kann, muss die ursprünglich geplante Haltezeit von 30 Minuten aufgrund der fehlenden Rührung während des Versuchs auf drei Stunden verlängert werden. Danach kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gleichgewicht zwischen Metall- und Schlackenphase weitestgehend eingestellt hat. Nach dem Erreichen der Haltezeit wird die Ofentür geöffnet, damit die Schmelze so schnell wie möglich abkühlt. Dies ist wichtig damit sich das im Gleichgewicht befindliche System nicht wieder entmischt, so wie es bei einer langsamen Abkühlung der Fall wäre. Auch können die Tiegel nicht aus dem Ofeninnenraum entfernt werden, da dabei die Gefahr besteht, dass sich die Metall- und die Schlackenphase miteinander vermischen.

Nach Abkühlung der Schmelze werden die Tiegel aus dem Ofen entfernt und es findet eine mechanische Trennung der verschiedenen Phasen statt. Anschließend werden die unterschiedlichen Phasen gewogen und auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dazu muss die Schlackenphase fein aufgemahlen werden, während die Metallblöcke an einer Seite plan gedreht und mittels RFA analysiert werden. Alle Proben werden auf ihren Co-, Ni-, Mn-, sowie C-Gehalt untersucht. Der Kohlenstoffgehalt ist hier interessant, da bei allen Versuchen eine Gewichtsabnahme der Tongrafitiegel festgestellt werden kann. Anschließend kann eine Massenbilanz erstellt werden und somit auch die Verteilungskoeffizienten  $L_{Me}$  der einzelnen Metalle berechnet werden. Danach werden die Verteilungskoeffizienten bewertet und Aussagen über die Verschlackungsneigung der Metalle bei den untersuchten Schlacken gemacht.

Das Ziel der Metall-Schlacke-Gleichgewichtsuntersuchungen ist es, aus den verschiedenen eingesetzten Schlacken diejenige mit der geringsten Kobalt-, Nickel und Manganverschlackungsneigung zu bestimmen

### **Versuchsplanung, –durchführung und –beobachtungen**

Insgesamt sind sechs Versuche zur Ermittlung des Gleichgewichtszustands zwischen Metall und Schlacke geplant. Die Versuchsanzahl ergibt sich aus den zwei in den Löslichkeitsbestimmungen ermittelten und als sinnvoll erachteten Schlacken-zusammensetzungen B.1 und B.2. Da für jede Schlacke zur Überprüfung der Repräsentativität der Versuchsergebnisse drei Versuche geplant sind ergibt sich somit die Versuchsanzahl.

Da sich die in den Versuchen zur Löslichkeitsbestimmung bewährten Tongrafitiegel der Firma Atlantic Schmelztiegel GmbH aufgrund ihrer Abmessungen nicht für die Versuche im Vakuum-Induktionsofen der Firma Heraeus eignen, wird auf andere Tiegel zurückgegriffen. Dabei handelt es sich um dicht gesinterte  $Al_2O_3$ -Tiegel der Firma Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH. Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 76.

Zunächst wird ein Gekrätzgröße-Tiegel in der Spule platziert. Zum Schutz der Induktionsspule vor Wärme und mechanischer Beanspruchungen wird der Zwischenraum zwischen Spule und Tiegel mit zwei Lagen Isoliermatte ausgekleidet. In den Gekrätzgröße-Tiegel, der ausschließlich dazu dient bei eventueller Beschädigung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels auslaufende Schmelze aufzufangen, wird der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gestellt, in dem das eigentliche Aufschmelzen stattfindet, und in MgO-Sand eingebettet. Die Temperaturüberwachung der Schmelze findet mittels eines Ni-CrNi-Thermoelementes, das in dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr platziert wird, statt.

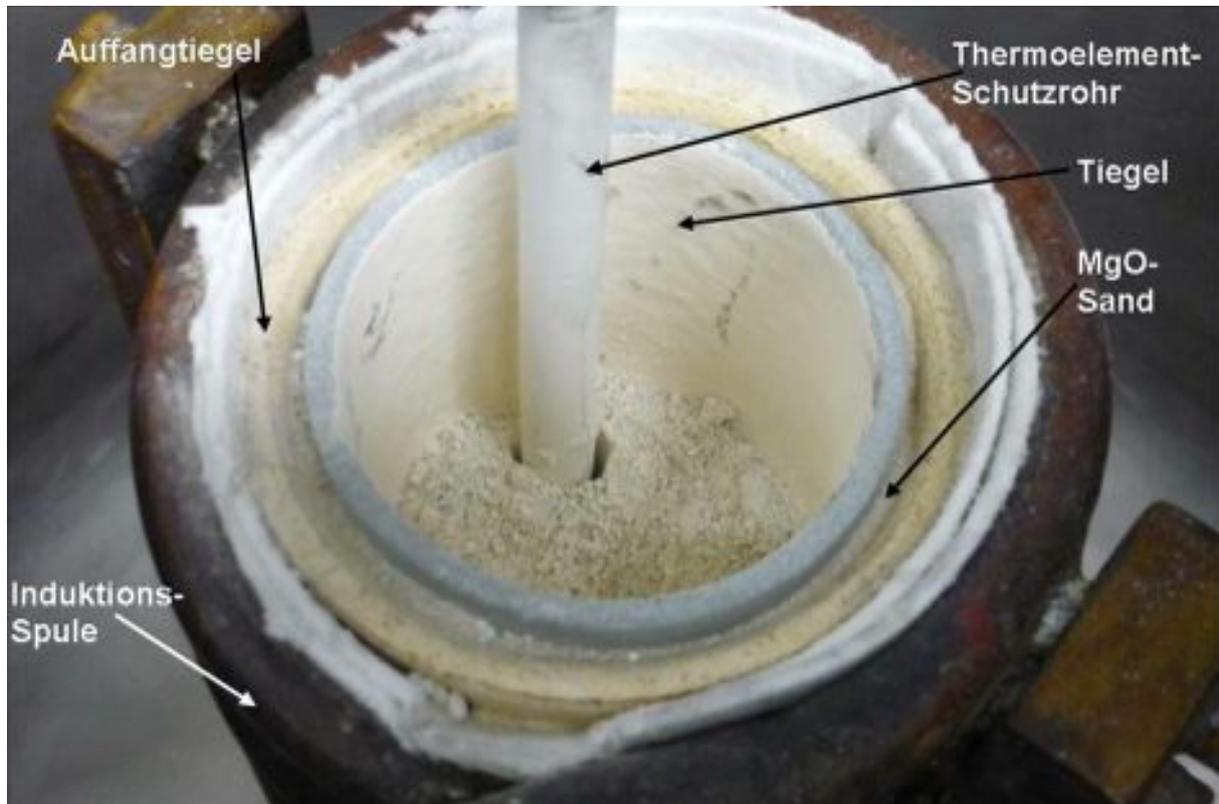


Abbildung 76: Versuchsaufbau bei den Gleichgewichtsversuchen im Vakuum-Induktionsofen

Vor Versuchsbeginn wird für eine spätere Massenbilanz zunächst das Leergewicht der Tiegel bestimmt. Anschließend werden die einzusetzenden Metallscheiben gewogen und in den Tiegel gegeben. Hiernach wird die einzusetzende Masse an Schlacke berechnet, um die gewünschte Schlackenzusammensetzung einzustellen. Die Berechnung erfolgt für jeden einzelnen Versuch, da die Metallscheiben unterschiedlich schwer sind und das Massenverhältnis von Schlacke zu Metall bei allen Versuchen gleich sein und 25 % der Metallmasse betragen soll. Anschließend wird die Schlacke aus den einzelnen Komponenten  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  zusammen gemischt und ebenfalls in den Tiegel gegeben. Dabei wird darauf geachtet, dass die Schlacke die Metallscheibe komplett bedeckt. Zuletzt wird der Tiegel wie in Abbildung 76 dargestellt in den Ofen eingebracht und die Ofenkammer verschlossen.

Der Versuchsablauf selber ist folgendermaßen geplant:

- Vakuum ziehen und eine anschließenden Flutung der Ofenkammer mit Argon.
- Erneutes Evakuieren der Ofenkammer und anschließender Flutung des Ofenraums mit CO-Gas bis ein Druck von 800 mbar in der Ofenkammer erreicht ist.
- An die Spule wird zunächst eine Leistung von 1,5 kW angelegt und die Leistung alle 15 Minuten um 0,5 kW erhöht bis die Versuchstemperatur erreicht ist.
- Die Schmelze wird 30 Minuten bei 1450° C gehalten.
- Danach wird die Ofenleistung ausgeschaltet und die Probe im Ofen bis auf 500° C abgekühlt. Danach wird die Ofenkammer wieder evakuiert und mit Argon geflutet.
- Nach einer weiteren Abkühlung bis auf 250° C wird der Ofen geöffnet und der Tiegel entfernt.

Während der Versuche zeigt sich, dass es bei dem geplanten Versuchsablauf nicht gelingt weder die Legierungsscheiben noch die jeweilige Schlacke komplett aufzuschmelzen (vgl. Abbildung 77). Dies scheint zum einen daran zu liegen, dass nur über das Metallstück mittels der Spule nicht genügend Wärme in den Tiegel eingebracht werden kann um alle Phasen komplett aufzuschmelzen. Zum anderen versintert die Schlacke beim Aufheizen des Metalls, so dass sie nicht mehr nachrutscht, sondern sich zwischen Metallschmelze und Schlacke eine isolierende Schicht aus CO-Gas entsteht wodurch der Wärmeübergang zwischen Schmelze und Schlacke erheblich erschwert wird. Außerdem steht so die versinterte Schlacke während des gesamten Versuchs nicht in Kontakt mit der Metallschmelze, wodurch sich natürlich auch keine Gleichgewichte einstellen kann. Durch die Versinterung der Schlacke kann auch das weitere noch nicht erschmolzene Metall nicht in die Schmelze nachrutschen. Die Verwendung von Tongrafittiegeln, die an das Induktivfeld der Spule angeschlossen und so auch mit aufgeheizt werden würden, scheitert an den Abmessungen der Tiegel.



Abbildung 77: Im Vakuum-Induktionsofen nicht komplett aufgeschmolzene Legierung und Schlacke

Da die oben beschriebene Problematik bei allen durchgeführten Schmelzversuchen auftritt muss ein anderer Ofen für die Gleichgewichtsversuche verwendet werden. Dabei fällt die Auswahl wegen seiner einfachen Bedienbarkeit und der Tatsache das sechs Tiegel gleichzeitig in ihm Platz finden auf den SOLO-Ofen, der bereits zur Untersuchung der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Löslichkeit verwendet wurde. Da bei dem Ofen nicht die Möglichkeit besteht eine reduzierende Atmosphäre einzustellen müssen die Versuche anders als zunächst geplant unter Luft-Atmosphäre stattfinden. Als Tiegel werden hier die unglasierten Tongrafittiegel der Firma Atlantic Schmelztiegel GmbH, die sich bereits in den Vorversuchen bewährt haben, verwendet.

Vor Versuchsbeginn werden für eine Massenbilanz zunächst die Leermassen der Tiegel und die Massen der Legierungsscheiben bestimmt. Anschließend wird die jeweilige Schlackenmasse berechnet und zusammen gemischt. Hiernach werden die Tiegel in einer mit Quarzsand gefüllten Schamottsteinkiste platziert, die anschließend in den Offeninnenraum gestellt wird. Die jeweils bestimmten Massen zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11: Einwaagen von Tiegel, Legierungsscheiben und Schlacke

Versuchsbezeichnung	$m_{\text{Tiegel, leer}}$	$m_{\text{Leg, ein}}$	$M_{\text{Schl, ein}}$	$m_{\text{Tiegel, gefüllt}}$
	in g			
B.1.1	349,1	116,0	29,1	494,2
B.1.2	342,5	119,8	30,0	492,3
B.1.3	342,5	115,7	28,9	487,1
B.2.1	350,3	117,2	29,3	496,8
B.2.2	342,1	115,8	28,9	486,8
B.2.3	342,1	117,7	29,4	489,2

Der Ofen wird verschlossen und mit maximaler Aufheizrate auf eine Temperatur von  $1450^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Wie auch bei den Löslichkeitsversuchen benötigt der Ofen etwa vier Stunden bis zum Erreichen der Versuchstemperatur. Danach beginnt die dreistündige Haltezeit nach deren Ende sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Um die Schmelze möglichst schnell abzukühlen wird der Ofen ausgeschaltet und die Ofentür geöffnet. Abbildung 78 zeigt die Tiegel unmittelbar nach Ende der Haltezeit bei geöffnetem Ofen.



Abbildung 78: Ofeninnenraum unmittelbar nach Ende der Haltezeit

Nach dem die Tiegel vollständig abgekühlt sind werden sie aus dem Ofen entfernt. Anschließend werden die Tiegel mit einem Hammer zerschlagen und Metall- und Schlackenphase mit einem kleinen Meißel voneinander getrennt. Die Trennung selbst geht bei allen Tiegeln problemlos vonstatten, zumal sich bei allen Versuchen eine gute Phasentrennung gezeigt hat (vgl. Abbildung 79). Nach dem Schlacke und Metall aus den Tiegeln entfernt worden sind, wird die Masse des restlichen Tiegelmaterials bestimmt. Dabei stellt sich heraus, dass alle Tiegel während des Versuchs etwa 30 g ihrer Masse verloren haben. Dies liegt vor allem an der dreistündigen Haltezeit bei  $1450^{\circ}\text{C}$ , da während dieser Zeit natürlich ein Teil des in den Tiegeln enthaltenen Kohlenstoffs abbrennt.

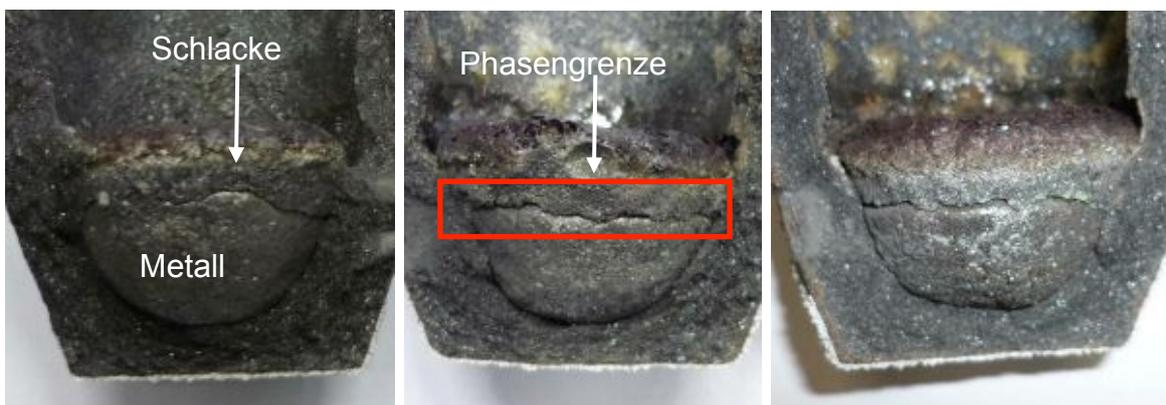


Abbildung 79: Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke bei den Gleichgewichtsversuchen

Ein weiterer geringerer Teil des Kohlenstoffs hat sich während des Versuchs vom Tiegel abgelöst und bildet eine dünne Schicht oberhalb der Schlackenphase aus. Aus diesem Grund haben die Schlacken von oben betrachtet, eine dunkle Farbe, während man im Querschnitt sehr gut eine helle glasige Schlacke erkennen kann (vgl. Abbildung 80). Ähnlich verhält es sich bei der erzeugten Metallphase, bei der von außen kein metallischer Glanz zu erkennen ist. Vielmehr besitzt das Metall aufgrund des enthaltenen Kohlenstoffs eine matte metallische Farbe. Dadurch, dass die verwendeten Tongrafitziegel nicht glasiert sind, ist eine starke Infiltration des Tiegelmateriale durch die Schlacke erkennbar.



Abbildung 80: Querschnitt durch die entstandenen Schlackenphasen

Für eine Massenbilanz werden anschließend die Massen der einzelnen Metall- und Schlackenphasen bestimmt. Hiernach werden die Metallblöcke für eine RFA an der Unterseite plan gedreht, während die Schlacken auf eine Korngröße von  $< 90 \mu\text{m}$  aufgemahlen werden. Die Mahlung erfolgt in einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch. Sowohl das Mahlgefäß als auch die Mahlkugeln bestehen aus Wolframkarbid. Um ein repräsentatives Analysenergebnis zu erhalten und auch um Entmischungen vorzubeugen wird bei allen Proben darauf geachtet, dass mindestens 99 % der Probenmasse auf  $< 90 \mu\text{m}$  aufgemahlen wird.

#### 2.6.4 Auswertung und Ergebnisse

Nachdem die Versuche beendet und die Tiegel bis auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden Metall- und Schlackenphase mechanisch aus dem Tiegel entfernt und getrennt gewogen. Anschließend wird auch das Tiegelmateriale zusätzlich gewogen um eventuelle Massenabweichungen zu quantifizieren. Dabei stellt sich heraus, dass alle Tiegel während des Versuchs zwischen 29,5 g und 35,6 g leichter geworden sind. Die Gewichtsabnahme ergibt sich aus der Tatsache, dass die verwendeten Tongrafitziegel nicht chemisch inert sind, sondern an den ablaufenden Reaktionen beteiligt sind. Der größte Teil der Gewichtsabnahme ist auf den Kohlenstoffabbrand mit Luftsauerstoff zurückzuführen. Ein geringerer Teil jedoch ergibt sich sowohl aus dem Kohlenstoffanteil, der sich in der Legierung gelöst hat, als auch dem Kohlenstoffanteil, der sich mit der Schlackenphase verbunden hat.

Tabelle 12 zeigt die Ein- und Auswaagen an Legierung und Schlacke sowie ihre prozentuelle Massendifferenzen nach dem Versuch. Es fällt auf, dass sich sowohl die Masse der Schlacke als auch die der Legierung während des Versuchs erhöht hat. Die Gewichtszunahme bei beiden Phasen lässt sich jedoch mit Hilfe der erstellten

Analysen erklären. Zum einen ist ein Teil des Metallinhalts der verwendeten Legierung verschlackt, wodurch sich die Masse der Schlacke vergrößert hat. Zum anderen ist aber ein Teil des aus dem Tiegelmateriale stammenden Kohlenstoffs und auch ein Teil des ursprünglich aus der Schlackenphase stammenden Siliziums in der Legierung gelöst worden. Dementsprechend muss sich während des Versuchs aufgrund des Kohlenstoffgehalts des Tiegelmateriale eine reduktive Atmosphäre über der Schlackenphase ausgebildet haben. Dies hat zu einer Reduktion des Siliziums geführt.

Tabelle 12: Ein- und Auswaagen der Legierungen und Schlacken sowie prozentuale Massendifferenzen

Versuch	$m_{\text{Leg, Ein}}$	$m_{\text{Leg, Aus}}$	$m_{\text{Schl, Ein}}$	$m_{\text{Schl, Aus}}$	$\Delta m_{\text{Leg}}$	$\Delta m_{\text{Schl}}$	$\Delta m_{\text{Ges}}$
	in g				in Massen-%		
B.1.1	116,0	119,9	29,1	37,5	3,4	28,9	8,5
B.1.2	119,8	124,3	30,0	40,3	3,8	34,3	9,9
B.1.3	115,7	120,4	28,9	38,8	4,1	34,3	10,1
B.2.1	117,2	121,3	29,3	37,0	3,5	26,3	8,1
B.2.2	115,8	121,2	28,9	38,9	4,7	34,6	10,6
B.2.3	117,7	123,5	29,4	39,4	4,9	34,0	10,7

Die nach Versuchsende genommenen Proben wurden auf ihre jeweiligen Zusammensetzungen analysiert. Dabei wurde für die Metallproben eine RFA und für die aufgemahlene Schlackenprobe eine ICP-Analyse durchgeführt. Die Analyseergebnisse von Metall- und Schlackenphasen sind in Tabelle 13 dargestellt. Es fällt auf, dass sich die Kobalt-, Nickel- und Mangangehalte in der Legierung nicht zu 100 % aufsummieren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass während des Versuchs noch zwei weitere Elemente, nämlich Kohlenstoff und Silizium, in die Metallphase übergegangen sind. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Co- und Ni-Gehalte in den erzeugten Schlacken, wie die Berechnungen mit FactSage bereits suggeriert haben, äußerst gering sind. Weiterhin ist ein deutlicher Unterschied in der Manganschlackung bei den verschiedenen Schlackenzusammensetzungen zu erkennen. Während die Zusammensetzung B.1 einen durchschnittlichen Mangangehalt von 7,18 % besitzen, liegt der Durchschnitt bei der Zusammensetzung B.2 bei 5,56 %. Die genaue Metallausbringung wird in der folgenden Massenbilanz der einzelnen Metalle berechnet.

Tabelle 13: Ermittelte Metallgehalte in den erzeugten Metall- und Schlackenphasen

Versuch	Metallgehalte in Legierung			Metallgehalte in Schlacke		
	$\text{Co}_{\text{Leg}}$	$\text{Ni}_{\text{Leg}}$	$\text{Mn}_{\text{Leg}}$	$\text{Co}_{\text{Schl}}$	$\text{Ni}_{\text{Schl}}$	$\text{Mn}_{\text{Schl}}$
	in Massen-%					
B.1.1	37,7	39,3	16,4	0,18	0,21	7,37
B.1.2	37,4	39,1	16,3	0,00	0,06	7,16
B.1.3	37,6	39,0	16,3	0,00	0,00	7,02

B.2.1	36,7	38,5	16,5	0,00	0,00	5,42
B.2.2	37,0	38,6	16,6	0,00	0,06	5,78
B.2.3	36,7	38,4	16,7	0,00	0,06	5,47

In Tabelle und Tabelle 14 sind die berechneten Massenbilanzen für Kobalt und Nickel aufgelistet. Es muss angemerkt werden, dass die Berechnungen der Spalte  $Leg_{Aus}$  bei den folgenden Tabelle bis Tabelle 15 über die Differenz aus  $Leg_{Ein}$  und  $Schl_{Aus}$  erfolgen. Dies liegt daran, dass aufgrund des Analysenfehlers eine Massenbilanz ansonsten nicht möglich ist. Die Massenbilanzen für Kobalt und Mangan zeigen deutlich, dass die mit FactSage getroffenen Vorhersagen über das System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO gut mit den empirischen Untersuchungen übereinstimmen (vgl. Abbildung). Aus den nachfolgenden Tabellen wird deutlich, dass Kobalt und Nickel außer bei Versuch B.1.1 vollständig in der Metallphase verblieben sind. Auch bei Versuch B.1.1 ist die Verschlackung mit 0,1 % bzw. 0,2 % so gering, dass sie durchaus als für den Prozess unkritisch angesehen werden kann.

Insgesamt sind die aus den Gleichgewichtsversuchen erhaltenen Metallausbeuten erstaunlich hoch dafür, dass sie unter Luftatmosphäre durchgeführt worden sind. Wahrscheinlich hat sich durch den im Tiegelmateriale enthaltenen Kohlenstoff eine reduktive Atmosphäre über der Schlackenphase ausgebildet, so dass der O<sub>2</sub>-Partialdruck im Ofenraum schon während des Aufheizvorgangs massiv abgesunken ist.

Tabelle 25: Massenbilanz für Kobalt

Versuch	$m_{Co}$ in g			Co-Verteilung in Massen-%			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> inSchlacke	
	$Leg_{Ein}$	$Leg_{Aus}$	$Schl_{Aus}$	$Leg_{Aus}$	$Schl_{Aus}$	$L_{Co}$	in g	in Massen-%
B.1.1	46,3	46,2	0,1	99,9	0,1	0,0014	0,09	0,24
B.1.2	47,8	47,8	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.1.3	46,2	46,2	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.2.1	46,8	46,8	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.2.2	46,2	46,2	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.2.3	47,0	47,0	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00

Tabelle 14: Massenbilanz für Nickel

Versuch	$M_{Ni}$ in g			Ni-Verteilung in Massen-%			NiO inSchlacke	
	$Leg_{Ein}$	$Leg_{Aus}$	$Schl_{Aus}$	$Leg_{Aus}$	$Schl_{Aus}$	$L_{Ni}$	in g	in Massen-%
B.1.1	47,1	47,0	0,1	99,8	0,2	0,0017	0,10	0,27
B.1.2	48,6	48,6	0,0	100,0	0,0	0,0005	0,03	0,07
B.1.3	47,0	47,0	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.2.1	47,6	47,6	0,0	100,0	0,0	0,0000	0,00	0,00
B.2.2	47,0	47,0	0,0	100,0	0,0	0,0005	0,03	0,07
B.2.3	47,8	47,8	0,0	100,0	0,0	0,0005	0,03	0,07

Die aufgestellte Massenbilanz für Mangan zeigt Tabelle 15. Auch die aus den Versuchen erhaltenen Metallausbeuten für Mangan gleichen den berechneten Metallausbeuten stark. Die oben bereits angemerkten Regelmäßigkeiten bezüglich der Manganausbringung zwischen den Versuchen der Reihe B.1 und B.2 werden durch die aufgestellte Massenbilanz erneut bestätigt. Da die beiden untersuchten Schlacken-zusammensetzungen die gleiche Basizität aufweisen kann über den Einfluss der Basizität auf die Manganverschlackung keine Aussage getroffen werden. Allerdings wurde mit der Schlackenzusammensetzung B.2 insgesamt die besseren Ergebnisse erzielt. Während die Kobalt- und Nickelausbringung bei beiden untersuchten Schlackenzusammensetzungen im Durchschnitt bei 100,0 % liegt, kann mit Hilfe der Schlacke B.2 durchschnittlich 90,6 % des Mangans ausgebracht werden. Somit ist die Manganausbringung bei Verwendung der Schlacke B.1 im Durchschnitt um 2,8 Prozentpunkte geringer als bei Verwendung der Zusammensetzung B.2.

Tabelle 15: Massenbilanz für Mangan

Versuch	M <sub>Mn</sub> in g			Mn-Verteilung in Massen-%			MnO inSchlacke	
	Leg <sub>Ein</sub>	Leg <sub>Aus</sub>	Schl <sub>Aus</sub>	Leg <sub>Aus</sub>	Schl <sub>Aus</sub>	L <sub>Mn</sub>	in g	in Massen-%
B.1.1	22,6	19,9	2,8	87,8	12,2	0,1392	3,57	9,52
B.1.2	23,4	20,5	2,9	87,6	12,4	0,1410	3,73	9,25
B.1.3	22,6	19,8	2,7	87,9	12,1	0,1372	3,52	9,06
B.2.1	22,9	20,8	2,0	91,2	8,8	0,0962	2,59	7,00
B.2.2	22,6	20,3	2,3	90,0	10,0	0,1107	2,91	7,47
B.2.3	23,0	20,8	2,2	90,6	9,4	0,1036	2,78	7,06

Ein Vergleich zwischen den empirisch erhaltenen und den mit FactSage berechneten Gleichgewichtszuständen zeigt Abbildung 81. Bei den Versuchsergebnissen wurde aus den drei erhaltenen Metallausbeuten das arithmetische Mittel gebildet und anschließend im Diagramm dargestellt. Zusätzlich wurde die Standardabweichung berechnet und ins Diagramm eingetragen. Da die erhaltenen Versuchsergebnisse nicht stark voneinander abweichen, sind die in Abbildung 81 eingezeichneten Standardabweichungen nur sehr schwer zu erkennen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 16 noch einmal die erhaltenen Metallausbeuten, die berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen zusammengefasst.

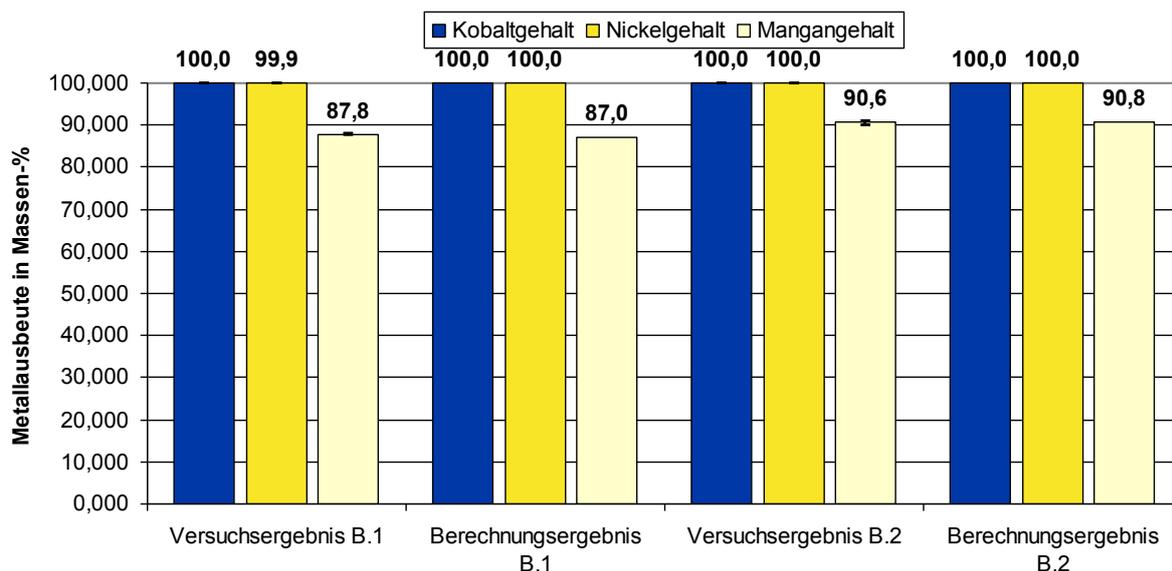


Abbildung 81: Vergleich der empirisch bestimmten mit den durch FactSage berechneten Metallausbeuten

Tabelle 16: Empirisch bestimmte Metallausbeuten, berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen

Bezeichnung	Metallausbeuten in Massen-%		
	Kobalt	Nickel	Mangan
Versuch B.1.1	99,857	99,831	87,779
Versuch B.1.2	100,000	99,954	87,644
Versuch B.1.3	100,000	100,000	87,935
Mittelwert	100,000	99,928	87,786
Standardabweichung	0,082	0,087	0,146
Versuch B.2.1	100,000	100,000	91,225
Versuch B.2.2	100,000	99,954	90,036
Versuch B.2.3	100,000	99,955	90,615
Mittelwert	100,000	99,970	90,625
Standardabweichung	0,000	0,026	0,595

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass beide Schlackenzusammensetzungen, die bei den Löslichkeitsversuchen die besten Ergebnisse erzielt haben auch bei den Gleichgewichtsversuchen sehr gute Ergebnisse liefern. So konnte bei beiden Schlackenzusammensetzungen eine Nickel- und Kobaltausbringung von > 99,9 % nachgewiesen werden. Zwar können bei der Manganausbringung nicht so hohe Werte nachgewiesen werden, dennoch liegen die Werte mit 87,8 % bei Schlackenzusammensetzung B.1 und 90,6 % bei B.2 in einem Bereich, der durchaus akzeptabel ist. Die Versuche wurden für jede Schlackenzusammensetzung dreimal durchgeführt. Durch die Wiederholungsversuche konnten bei beiden Zusammensetzungen die Versuchsergebnisse reproduziert werden. Die in Tabelle 16 aufgeführten niedrigen Werte der Standardabweichung belegen dies.

## 2.6.5 Literaturverzeichnis für Kapitel 2.6

- [1] Arai, J.; Yamaki, T.; u. a.: „Development of a high power lithium secondary batterie for hybrid electric vehicles“; Journal of Power Sources; Bd. 146 (2005) S. 788-792; Elsevier Science; 2005.
- [2] Anderman, M.: „The 2007 Automotive Battery and Ultracapacitor Industry Report – A comprehensive assessment of an expanding industry on the eve of a technological swift“; Advanced Automotive Batteries; April 2007.
- [3] Jossen, A.; Weydance, W.: „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“; 1. Auflage; Neusäß, Ubooks Verlag; 2006; ISBN: 3-937536-01-9.
- [4] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E. u. a.: „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“; Advanced Materials; Bd. 10 (1998) Nr. 10; S. 725-763; WILEY-VCH Verlag; 1998.
- [5] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.: „Batterien und Akkumulatoren“; 1. Auflage; Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag; 1998; ISBN 3-540-62997-1.
- [6] Nishi, Y.: „Performance of the first lithium ion battery and its process technology“; in: Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance; 1. Auflage; Weinheim, Berlin, New York; WILEY-VCH Verlag; 1998; ISBN 3-527-29569-0.
- [7] Georgi, T.; Böhlke, J.: „Entwicklung eines Schlackensystems zum Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren“; Diplomarbeit des IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen.
- [8] Hake, M. G.: „Wiederaufladbare Lithium-Batterien: Li-Ion-Technologie“; Spezial Report; 1996 Nr. 1; S. 1-8; VARTA – Die Batterie-Experten; 1996.
- [9] Möller, K.-C.; Winter, M.: „Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien“; Skript zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie; ICTAS – Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe der Technischen Universität Graz; Graz; 2005.
- [10] Moltech Power Systems LTD.: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.moltechpower.co.uk/index.htm>; Stand: 13.11.2009.
- [11] Atanasov, M.; Barras, J.-L.; Benco, L. u. a.: „Modeling of Electrode Materials for Li-Ion Batteries“; Präsentation; Department of Chemistry; University of Fribourg; im Internet erhältlich unter URL: [http://www.chem.unifr.ch/cd/cdaul/Santa\\_Barbara\\_slides.ppt](http://www.chem.unifr.ch/cd/cdaul/Santa_Barbara_slides.ppt); Stand 03.11.2004.
- [12] Wakihara, M.: „Recent developments in lithium ion batteries“; Materials Science and Engineering Reports; Bd. R33 (2001) Nr. 4; S. 109-134; 2001.
- [13] Majima, M.; Hanafusa, K.; u. a.: „Development of 1 kWh (300 Ah) class lithium-ion-battery“; Journal of Power Sources; Bd. 68 (1997) Nr. 2; S. 448-450; 1997.
- [14] Han, X.; Meng, Q.; u. a.: „Preparation and electrochemical characterization of single-crystalline spherical  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powders cathode material for Li-ion batteries“; Journal of Power Sources; Bd. 195 (2010) Nr. 10; S. 3047-3052; 2010.
- [15] Konarova, M.; Taniguchi, I.: „Physical and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with

- wet ball-milling“; Journal of Power Sources; Bd. 194 (2009) Nr. 2; S. 1029-1035; 2009.
- [16] EG-Richtlinie 91/157/EWG des Europäischen Rates vom 18.03.1991 über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [17] EG-Richtlinie 93/86/EWG der Kommission vom 04.10.1993 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [18] EG-Richtlinie 98/101/EG Der Kommission vom 22.12.1998 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [19] EG-Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 06.10.2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [20] EG-Richtlinie 2008/12/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11.03.2008 zur Änderung der Richtlinie 2006/66/EG über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren im Hinblick auf die der Kommission übertragenen Durchführungsbefugnisse; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [21] EG-Richtlinie 2008/103/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19.11.2008 zur Änderung der Richtlinie 2006/66/EG über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren im Hinblick auf das Inverkehrbringen von Batterien und Akkumulatoren; im Internet erhältlich unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>.
- [22] „Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren“ (BattV – Batterieverordnung); BGBl I 1998, 658; neugefasst durch Bek. v. 02.07.2001 I 1486; geändert durch Art. 7 G v. 09.09.2001 I 2331.
- [23] „Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren“ (BattG – Batteriegesetz); BGBl I 2009, 1582.
- [24] „Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen“ (KrW-/AbfG); BGBl I 1994, 2705; geändert durch Art. 2 G v. 25.01.2004 I 82.
- [25] „Verordnung zur Durchführung des Batteriegesetzes“ (BattGDV) vom 12.11.2009; BGBl I 2009, 3783; im Internet erhältlich unter URL: <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/battgdv/gesamt.pdf>
- [26] Consortium ESWI (Expert Team to Support Waste Implementation); u. a.: „Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article (Art. 15) of the Batteries Directive 2006/66/EC“; 28.05.2009; im Internet erhältlich unter URL: [http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/batteries090528\\_fin.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/batteries090528_fin.pdf).

- [27] E-Mail Verkehr mit dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (UBA) vertreten durch Frau Regina Kohlmeyer.
- [28] The London Metal Exchange Limited: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: [http://www.lme.com/minormetals/Latest\\_cobalt\\_prices.asp](http://www.lme.com/minormetals/Latest_cobalt_prices.asp); Stand: 24.02.2010.
- [29] Lain, M. J.: „Recycling of lithium ion cells and batteries“; Journal of Power Sources; Bd. 97-98 (2001); S. 736-738; Elsevier Science B. V.; 2001.
- [30] Butler, D.: „Li-ion battery recycling in the UK“; in: International Congress for Battery Recycling; Como; 02.-04. Juni 2004.
- [31] Persönliches Gespräch mit Rainer Weyhe; Geschäftsführer der Accurec Recycling GmbH; Projekttreffen LIB 2015 in Mülheim an der Ruhr; 14.01.2010.
- [32] Henrion, P.: „Battery recycling – A perspective from a Nickel and Cobalt producer“; in: International Congress for Battery Recycling; Como; 02.-04. Juni 2004.
- [33] Xu, J; Thomas, H. R.; u. a.: „A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries“; Journal of Power Sources; Bd. 177 (2008) Nr. 2; S. 512-527; 2008.
- [34] Vest, M.; Georgi, T.: „Entfernung des Kohlenstoffs aus dem Elektrodenmaterial aufbereiteter Lithium-Ionen-Akkumulatoren“; Studienarbeit des IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; 06.02.2008.
- [35] Zervos, J.; Vest, M.: „Konzeptionelle Untersuchungen zur Entwicklung eines Schlackensystems zur Verarbeitung von Li-Ion-Automobil-Batterien“; Studienarbeit des IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen.
- [36] Ra, D.; Han, K.: „Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology“; Journal of Power Sources; Bd. 163 (2006) Nr. 1; S. 284-288; Elsevier Science B. V.; 2006.
- [37] Tedjar, F.: „Recupyl process for recycling Lithium ion battery“; in: International Congress for Battery Recycling; Barcelona/Sitges; 08.-10. Juni 2005.
- [38] RECUPYL S.A.S.: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.recupyl.com>; Stand 26.02.2010.
- [39] Espinosa, D. C.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A.: „An overview on the current processes for the recycling of batteries“; Journal of Power Sources; Bd. 135 (2004) Nr. 1-2; S. 311-319; 2004.
- [40] Toxco Inc.: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.toxco.com>; Stand 01.03.2010.
- [41] Coy, T.: „Lithium Battery Recycling, established and growing“; in: International Congress for Battery Recycling; Montreux; 02.-04. Mai 2001.
- [42] Batrech Industrie AG: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.batrech.ch>; Stand 14.02.2010.
- [43] Friedrich, B.; Reitz, J.; u. a.: „Metallurgische Exkursion des IME nach Südwestdeutschland/Schweiz vom 15.09. bis 26.09.2008“.

- [44] Metallurgische Exkursion des IME 2008; Information im Rahmen einer Unternehmensbesichtigung bei der Batrec Industrie AG; Wimmis; 19.09.2008.
- [45] Umicore Recycling Solutions: Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.batteryrecycling.umicore.com>; Stand 26.02.2010.
- [46] Chéret, D.: „Recycling of rechargeable batteries Li-ion – NiMH“; in: International Congress for Battery Recycling; Como; 02.-04. Juni 2004.
- [47] Chéret, D.: „Introduction to Ni/Co recycling: The example of End Of Life Batteries“; Industrieseminar am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling; RWTH Aachen University; Vortrag des Unternehmens Umicore; Aachen; 08.12.2004.
- [48] Umicore Battery Recycling: „The UMICORE Process: Recycling of Li-ion and NiMH batteries via a unique industrial Closed Loop“; im Internet erhältlich unter URL: <http://www.batteryrecycling.umicore.com/download/Processdescriptionforwebsite041109.pdf>; Stand 17.02.2010.
- [49] Koch, K.; Janke, D.: „Schlacken in der Metallurgie“; Verlag Stahleisen mbH; Düsseldorf; 1984; ISBN 3-514-00254-1.
- [50] Krüger, J.: „Metalle – Speisen – Steine – Schlacken – Grundlegende Eigenschaften und Reaktionen“ in: Schlacken in der Metallurgie – Vorträge beim 35. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB vom 17. bis 19. März 1999 in Aachen; Heft 83 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik; 1. Auflage; Clausthal-Zellerfeld; GDMB-Informationsgesellschaft; 1999; ISBN 3-9805924-7-2.
- [51] Friedrich, B.: „Metallurgische Prozesstechnik“; Vorlesungsskript zum Vertiefungsfach 1: Nichteisenmetallurgie; IME – Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen; Aachen; 2007.
- [52] Mortimer, C. E.; Müller, U.: „Chemie – Das Basiswissen der Chemie“; 9. Auflage; Stuttgart, New York; Georg Thieme Verlag; 2007; ISBN 978-3-13-484309-5.
- [53] Yonco, R.; Strain, J.: „A determination of the solubility of Lithium oxide in liquid Lithium by fast neutron activation“; Journal of Nuclear Materials; Bd. 79 (1979); S. 354-362; 1979.
- [54] Walker, R.; Pratt, J.: „The solubility of Copper in liquid Sodium“; Journal of Nuclear Materials; Bd. 32 (1969); S. 340-345; 1969.
- [55] Walker, R.; Pratt, J.: „The solubilities of Bismuth and Tellurium in liquid Sodium“; Journal of Nuclear Materials; Bd. 34 (1970); S. 165-173; 1970.
- [56] Müller, T.; Friedrich, B.: „Entwicklung eines Recyclingprozesses für Nickel-Metallhydridbatterien“; Dissertation des IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; Shaker Verlag; 2004; ISBN 3-8322-3438-1.
- [57] Verein Deutscher Eisenhüttenleute: „Slag Atlas“; 2nd Edition; Düsseldorf; Verlag Stahleisen; 1995; ISBN 3-514-00457-9.

- [58] Rankin, W. J.: „Si-Mn equilibrium in ferromanganese alloy production“; Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy; Bd. 88 (1979) Nr. 9; S. C167-C174; 1979.
- [59] El-Faramawy, H.; Fathy, A.; Ewais, E. u. a.: „Manganese Distribution between FeO-MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags and Molten Iron“; Steel Research International; Bd. 74 (2003) Nr. 4; S. 195-200; Verlag Stahleisen; 2003.
- [60] Tang, K.; Olsen, S. E.: „Thermodynamics of the MnO-containing slags and equilibrium relations associated with Mn ferroalloy productions“; in: 7. International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts; Kapstadt; 25.-28. Januar 2004.
- [61] Andersson, A. J.; Andersson, A. M. T.; Jönsson, P. G.: „A Study of Some Elemental Distributions Between Slag and Hot Metal During Tapping of the Blast Furnace“; Steel Research International; Bd. 75 (2004) Nr. 5; S. 294-301; Verlag Stahleisen; 2004.
- [62] Meraikib, M.: „Manganese Distribution between a Slag and a Bath of Molten Sponge Iron and Scrap“; ISIJ International – The Iron and Steel Institute of Japan; Bd. 33 (1993) Nr. 3; S. 352-360 1993.
- [63] Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry; CD-ROM; Ausgabe 2004; 7. Auflage; VCH Verlagsgesellschaft; erhältlich im Hochschulnetz der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen; Stand: 04.01.2010.
- [64] Pawlek, F.: „Metallhüttenkunde“; 1. Auflage; Berlin, New York; de Gruyter Verlag; 1983; ISBN 3-11-007458-3.
- [65] Chatterjee, S. N.: „Die Löslichkeit des Stickstoffs in Mangan und Mangan-Legierungen in der festen Phase in Abhängigkeit von Temperatur und Druck“; Dissertation; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; Aachen; 1961.
- [66] Volkert, F.: „Metallurgie der Ferrolegierungen“; 2. Auflage; Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag; 1972; ISBN 3-540-05202-X.
- [67] Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG für Lithiumoxid; im Internet erhältlich unter URL: <http://www.alfa.com/content/msds/german/41832.pdf>; Stand 02.03.2010.
- [68] Persönliches Gespräch mit Prof. Dr.-Ing. B. Friedrich und Dipl.-Ing. M. Vest über die Problematik der Löslichkeitsbestimmung in Schlacken; 23.12.2010.
- [69] Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG für Lithiumoxid; im Internet erhältlich unter URL: <http://www.alfa.com/content/msds/German/13418.pdf>; Stand 14.03.2010.

## 2.7 Pyrometallurgische Behandlung der Elektrodenmaterial-Fraktion

Nach Abschluss der Untersuchungen zum Schlackendesign wurden insbesondere die Schlacken B1 und B2 an unterschiedlichsten Elektrodenmaterialfraktionen im Labormaßstab getestet. Später erfolgte ein Großversuch.

### 2.7.1 Schmelzversuche im Labormaßstab

Die Laborversuche finden im Elektrolichtbogenofen des IME statt. Dabei handelt es sich um einen Wechselstromofen, der mit Hilfe einer Graphitelektrode und einer Cu-Bodenelektrode betrieben wird. Das maximale Schmelzvolumen beläuft sich auf 6 l. Der Aufbau ist in Abbildung 82 dargestellt. Das Bild a) zeigt die eigentliche Ofenvorrichtung. In Bild b) ist die Schaltvorrichtung abgebildet.

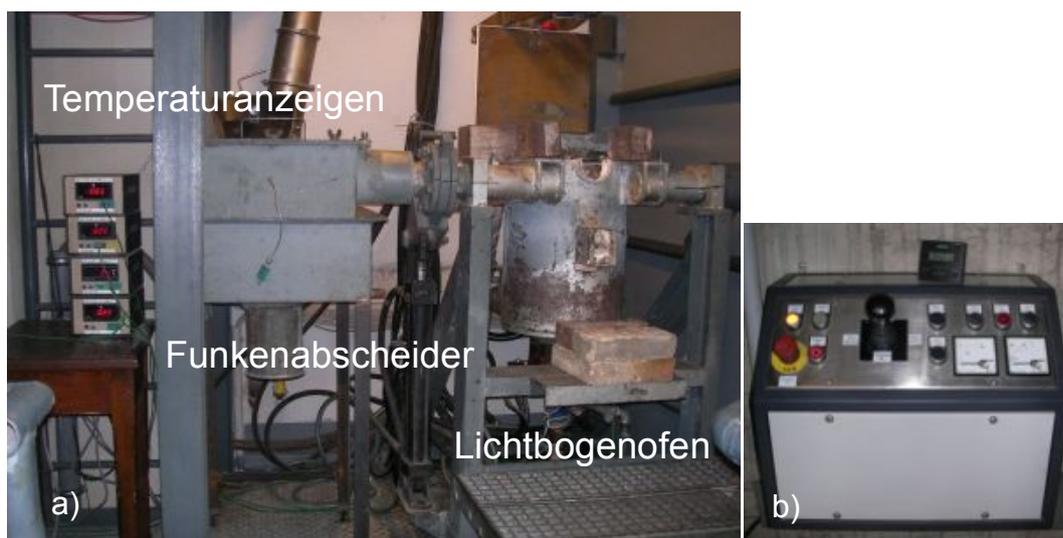


Abbildung 82: Aufbau a) der Lichtbogenofens b) der Schaltvorrichtung

In das Ofengefäß wird ein Graphittiegel eingearbeitet. Als Feuerfestmaterial wird „Permasit GS“ der Firma RHI, das zu 95% aus MgO besteht, verwendet. Hinter dieser Feuerfestausmauerung wird zum weiteren Schutz des Ofenstahlmantels eine Schicht Leichtbeton aufgetragen, gefolgt von einer Isoliermatte. Eine Kupferelektrode, die als stromableitende Anode fungiert, ist in die Feuerfestauskleidung des Bodens eingelassen und mit einer Wasserkühlung umschlossen. Dabei muss ein Kontakt zwischen Graphittiegel und Bodenelektrode gewährleistet sein, damit diese Stromleitend wirken kann. Die verwendete Graphitelektrode besitzt einen Durchmesser von 50 mm und kann mit Hilfe einer hydraulischen Hebevorrichtung stufenlos höhenverstellt werden. Das gesamte Ofengefäß kann über eine weitere hydraulische Vorrichtung für einen Abguss gekippt werden. Es befindet sich zudem eine Bohrung im Ofen, die eine Möglichkeit zum Abstich bietet, falls kein Tiegel verwendet wird. In Abbildung 83 ist die Funktionsweise des IME LBO skizziert.

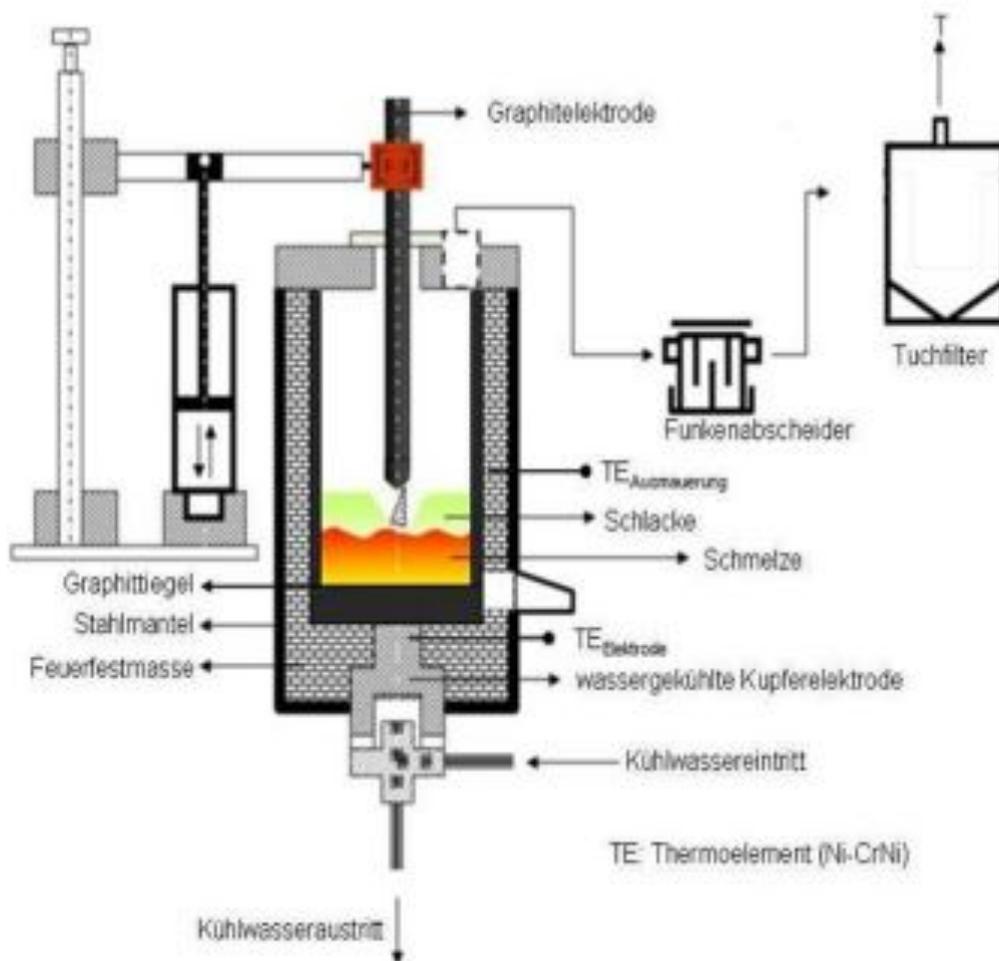


Abbildung 83: Funktionsweise des IME Lichtbogenofens.

Die Stromversorgung des Ofens läuft über einen Schweißgleichrichter, der Ströme von 120 A bis 700 A und Spannungen von 24 V bis 44 V bereitstellt. Mit Hilfe von Ni-CrNi-Thermoelementen können die Temperaturentwicklungen der Bodenelektrode und der Ofenausmauerung verfolgt werden. Dabei sollte die Temperatur der Bodenelektrode einen kritischen Wert von ca. 850° C nicht überschreiten, da sonst die Gefahr des Einschmelzens derselben besteht. Der im Betriebsverlauf entstehende Flugstaub gelangt zunächst in einen wassergekühlten Funkenabscheider. Dieser dient zum Schutz des nachfolgenden Sackfilters, da dort noch heiße oder reagierende Partikel im Gasstrom abkühlen können.

Der Sackfilter von der Firma Wieland besteht aus einem rechteckigen Schrank mit den Abmaßen 69 cm x 147 cm x 69 cm. Die zehn Filtersäcke von 60 cm Länge und 55 cm Breite bremsen die Partikel aus dem Abgas. Der Staub sammelt sich in einer am Boden eingelassenen Schubvorrichtung. An der Seite befindet sich eine Hebelvorrichtung, mit dessen Hilfe die Sackfilter ruckartig geschwenkt werden können, um anhaftenden Partikel zu lösen. Diesem Aggregat wird eine besondere Bedeutung beigemessen, da dort die für die Analyse der Versuchsreihe relevanten Flugstaubproben entnommen werden. In der Abbildung 84 ist der Sackfilter im geschlossenen (links) und geöffneten (rechts) Zustand dargestellt.



Abbildung 84: Sackfilter im geschlossenen (links) und geöffneten Zustand (rechts)

## Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn werden das agglomerierte Schlackenmaterial sowie die Pellets abgewogen und bereitgestellt. Weiterhin wird der Sackfilter gereinigt, da dort später die Flugstaubprobe entnommen werden soll. Der zum Einsatz kommende Tiegel besteht aus Grafit und wurde am IME aus Grafit-Elektroden hergestellt. Mit einem Innendurchmesser von 120 mm und einer Innenhöhe von 200 mm besitzt er ein Fassungsvermögen von etwa 2,3 l. Der Tiegel wird in das Ofengefäß eingelassen und etwa zu einem Drittel mit Braunkohlekoks gefüllt. Um den Tiegel für den eigentlichen Versuch vorzuheizen, wird der Ofen eingeschaltet und die Elektrode bis auf Kontakt auf den Koks abgelassen, der aufgrund des hohen Widerstandes verbrennt und so den Tiegel aufheizt. Nach ca. 15 Minuten hat dieser die gewünschte Temperatur erreicht und die Elektrode wird wieder herausgehoben, das Ofengefäß gekippt und der noch im Tiegel verbliebene Koks entfernt. Das Ofengefäß wird wieder in Ausgangsposition zurückgefahren und mit der Chargierung kann begonnen werden.

Dazu wird Anfangs eine kleine Menge an Pellets zusammen mit Schlacke in den Tiegel gegeben und die Elektrode soweit heruntergelassen bis eine Lichtbogenbildung sichtbar wird. Erst wenn alle Komponenten vollständig aufgeschmolzen sind wird erneut auf die gleiche Weise chargiert. Zwischendurch wird die Durchmischung der Komponenten durch Rühren mit einem Graphitstab unterstützt. Sobald das gesamte Einsatzmaterial chargiert worden ist, wird der Versuch 10 Minuten fortgeführt. Anschließend wird die Graphitelektrode soweit aus dem Tiegel gefahren, dass eine Temperaturmessung der Schmelze mit Hilfe einer Temperaturmesslanze erfolgen kann. Um ein Aufschmelzen aller Komponenten zu gewährleisten, sollte sich die gemessene Temperatur in einem Intervall von 1400-1500° C befinden.

Besitzt die Schmelze eine Temperatur in den gewünschten Grenzen, wird die Elektrode wieder herabgelassen und der Lichtbogenbetrieb noch weitere 5 Minuten aufrechterhalten. Abschließend erfolgt der Abguss. Dazu wird der Ofen gekippt und die flüssige Schmelze fließt in die darunter positionierte Stahlkokille, wo sie erstarrt. Zwar wäre eine Erstarrung im Tiegel selbst erstrebenswert, da somit eine weitere Durchmischung der Schmelze verhindert werden kann, doch ist dies mit höheren Prozesskosten verbunden. Durch den Abguss kann der Tiegel für 2-3 weitere Versuche verwendet werden. Abbildung 85 zeigt den Prozess während des Lichtbogenbetriebes und beim Abguss.

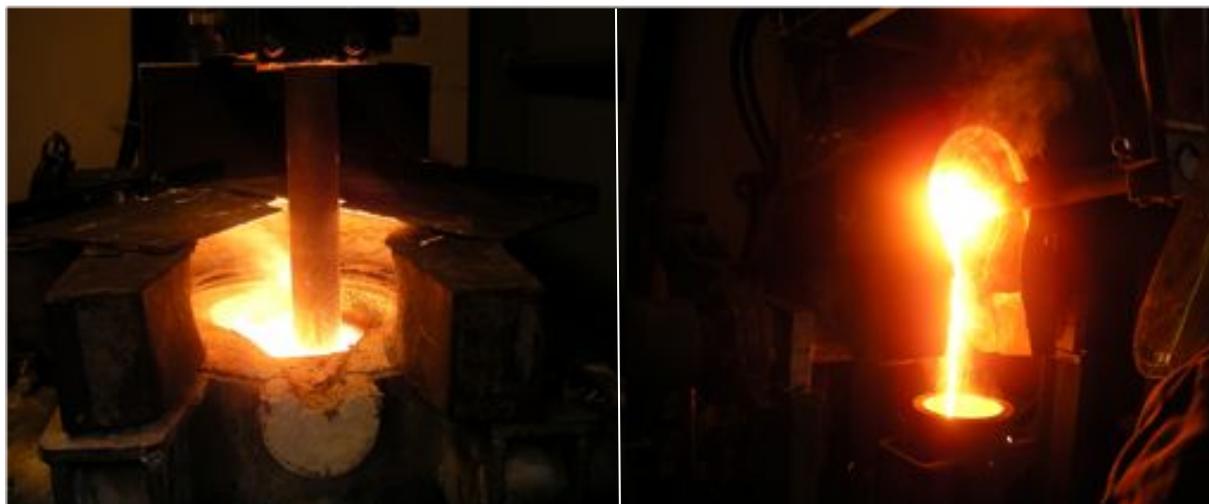


Abbildung 85: Prozess während a) des Lichtbogenbetriebes und b) des Abgusses

Nachdem die Schmelze in der Kokille abgekühlt ist wird sie mittels Umstülpen und Klopfen herausgenommen und gewogen. Im nächsten Schritt werden die Metall- und Schlackenkomponenten mit Hilfe eines dünnen Meißels voneinander getrennt und anschließend nochmals separat gewogen. Zum Abschluss erfolgt das Mahlen der Schlackenstücke in einer Scheibenschwingmühle.

Die Metalllegierungen werden mit Hilfe von Bohrspanproben für die chemische Analyse vorbereitet. Der Flugstaub wird mit Hilfe von Pinsel und Schaufel aus der Schubvorrichtung des Sackfilters entnommen. Das eingesetzte Elektrodenmaterial wird anhand von repräsentativen Proben auf seine Zusammensetzung analysiert. Zur Aufbereitung für die chemische Analyse werden die in Pulverform vorliegende Proben der Pellets, des Flugstaubes und der Schlacke mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers in Stichprobengröße überführt und mit einer Planetenkugelmühle sowie Backenbrechen und einer Siebmaschine auf die für die Analyse geforderte Korngröße von  $\leq 90 \mu\text{m}$  gemahlen.

### **Planung, Durchführung und Auswertung der ersten Versuchsreihe**

Im Rahmen dieses Projektes erfolgten drei Versuchsreihen bestehend aus 6-8 Versuchen im Labormaßstab.

Zielsetzung der ersten Versuchsreihe ist die Entwicklung eines robusten Prozess Schrittes für das Recycling von Li-Ion-Automobilbatterien im Elektrolichtbogenofen. Das Prozessergebnis soll nur im geringen Maße von unvermeidlichen Schwankungen der Prozessparameter, Materialeigenschaften, Umgebungsbedingungen etc. beeinflusst sein. Gleichzeitig soll das Verhalten der entwickelten Schlacken im Zusammenspiel mit dem pelletierten Elektrodenmaterial erforscht werden.

Als Einsatzmaterial dient pelletiertes Elektrodenmaterial aus aufbereiteten Li-Ion-Automobil-Batterien. Für die Vorversuche wird das am IME pelletierte Material verwendet. Die Pellets haben einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 3 mm.

Allerdings sind aufgrund der Lagerung ein Teil der Pellets wieder zerdrückt worden und liegen somit als pulvrige Fraktion vor. Die Zusammensetzung des Einsatzmaterials zeigt Tabelle 17.

Tabelle 17: Zusammensetzung des am IME pelletierten Elektrodenmaterials

Probenbezeichnung	Gehalte in Massen-%							Gehalte in ppm	
	C	Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Mn	Fe
Automobil-Batterien (Co)	40,40	13,90	20,30	---	3,85	1,04	2,04	< 10	---

Zielgröße der LBO-Versuche ist eine erhöhte Metallausbeute von über 50 Massen-%. Zudem ist der Gehalt von Lithium im Flugstaub ein relevanter Faktor. Des Weiteren soll untersucht werden ob eine Zugabe des Einsatzmaterials in Pelletform überhaupt möglich ist oder ob das Eigengewicht der Pellets so hoch ist, dass auch unregierte Pellets im unteren Bereich der Schüttung durch die Schlacke bereits in die Metallphase gedrückt werden.

Die Viskosität der Schlacke stellt für die Metallausbringung eine zentrale Größe dar, da von ihr stark das Absetzverhalten der Metalltropfen abhängt. Bei einer zu hohen Viskosität können sich Metalltropfen nicht in der Metallphase absetzen sondern verbleiben in der Schlacke. Somit ist eine Rückgewinnung der Wertmetalle nicht möglich.

Insgesamt sind in der ersten Versuchsreihe acht Versuche zur Ermittlung eines reproduzierbaren Prozesses geplant. Um repräsentative Ergebnisse in dieser Untersuchung zu erhalten, sind für die beiden Schlacken B.1 und B.2 jeweils mehrere Versuche vorgesehen.

Vorgelagert zu der eigentlichen Versuchsreihe werden zwei Vorversuche durchgeführt. Ziel ist die Gewinnung erster Erkenntnisse über das Prozessverhalten der einzelnen Komponenten und der Prozessführung, sodass die Versuchsanzahl insgesamt reduziert werden kann und sich bei den folgenden acht Versuchen sofort repräsentative Ergebnisse einstellen. Daher werden Vorversuche bei der Auswertung vernachlässigt.

Vor Versuchsbeginn wird das agglomerierte Schlackenmaterial sowie Pellets abgewogen und bereitgestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Einwaagen der Eingangsmaterialien

Versuchsbezeichnung	Schlackennummer	Pellets, Ein	Schlacke, Ein	C, Ein
		in g		
LBO-1	B.1	3000,2	1744,6	300,0
LBO-2	B.2	3000,2	1756,8	100,0
LBO-3	B.1	3000,0	2000,2	50,0
LBO-4	B.2	3000,0	1512,0	50,0
LBO-5	B.2	3000,0	1500,6	50,0
LBO-6	B.2	3000,0	1502,6	50,2
LBO-7	B.2	3000,0	1500,2	50,0
LBO-8	B.1	3000,4	1500,6	50,0

Die Versuchsdurchführung ist äquivalent zu dem oben beschriebenen Prozess.

In den Vorversuchen wird sehr viel Material wieder aus dem Tiegel herausgetragen. Ursachen hierfür finden sich in der Restfeuchte in den eingesetzten Pellets, die bewirkt, dass die Partikel auf der Schmelzoberfläche zerplatzen und somit teilweise aus dem Ofengefäß herauspringen. Zudem führt der Kohlenstoffgehalt von 40 % in den vom IME hergestellten Elektrodenmaterialien zu einer Ausbildung einer festen Kohlenstoffphase auf der Schmelze, die die Chargiervorgänge erschwert (vgl. Abbildung 86). Eine starke Rauchentwicklung ist die Folge. Daher wird in den folgenden Versuchen kohlenstoffreduzierte Pellets verwendet.



Abbildung 86: Ausbildung einer festen Kohlenstoffphase auf der Schmelze

Die Zusammensetzung des Eingangsmaterials zeigt Tabelle 18. Da die Pellets jedoch einen wesentlich geringeren Kohlenstoffanteil aufweisen, wird dieser in Form von ca. 3 mm großen Kokskörnern hinzugegeben.

Tabelle 19: Chemische Zusammensetzung des eingesetzten Pelletmaterials der Hauptversuchsreihe

Probenbezeichnung	Gehalte in Massen-%								
	AL	Co	Li	Ni	Mg	Mn	Ca	Fe	C
<b>Pellets LBO 1+2</b>	1,65	46,7	4,73	1,62	0,15	3,40	0,94	6,42	5,95
<b>Pellets LBO 3+4</b>	1,87	48,7	4,93	1,69	0,15	3,41	0,94	2,51	6,50
<b>Pellets LBO 5+6</b>	1,81	46,4	4,98	1,64	0,21	3,38	0,98	2,09	7,29
<b>Pellets LBO 7+8</b>	1,99	46,8	5,35	1,77	0,17	3,28	0,93	1,86	7,64

In den Versuchen LBO-1 und LBO-2 bildet sich eine feste Kohlenstoffschicht auf der Schmelze aus. Daher wird die Menge reinen Kohlenstoffes von 300 g auf 50 g ab Versuch LBO-4 reduziert. Da sowohl eine sehr gute Phasentrennung als auch ein genügend großer Schlackenschicht in den Versuchen LBO-1 bis LBO-3 erkennbar ist, wird die Menge von zugegebener Schlacke von 2000g auf 1500g vermindert.

Am Ende des Versuches LBO-8 wird die Schmelze nicht in die Stahlkokille abgegossen, sondern erstarrt im Tiegel.

### Auswertung und Ergebnisse der ersten Versuchsreihe

Nachdem die Schmelze abgegossen wurde, kühlt sie in der Kokille ab, und wird anschließend mittels umstülpen der Kokille herausgenommen und gewogen. Bei allen durchgeführten Versuchen lässt sich eine gute Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke erkennen. Die Phasen werden in einem nächsten Schritt mit Hilfe eines dünnen Meißels voneinander getrennt und anschließend gewogen. In Tabelle 20 sind die Ein- und Auswaagen der jeweiligen Versuche aufgeführt.

Tabelle 20: Ein- und Auswaagen der LBO-Versuche

Versuchsbezeichnung	Pellets	Schlacke	C,	Schmelze,	Schlacke	Metall	Flugstaub
	Eingangsstoffe			in g		Ausgangsstoffe	
<b>LBO-1</b>	<b>3000,2</b>	<b>1744,6</b>	<b>300,0</b>	<b>3952</b>	<b>2551,2</b>	<b>1351,3</b>	<b>204,5</b>
<b>LBO-2</b>	<b>3000,2</b>	<b>1756,8</b>	<b>100,0</b>	<b>4520</b>	<b>2950,5</b>	<b>1518,6</b>	<b>219,5</b>
<b>LBO-3</b>	<b>3000,0</b>	<b>2000,2</b>	<b>50,0</b>	<b>4520</b>	<b>3026</b>	<b>1439,1</b>	<b>158,6</b>
<b>LBO-4</b>	<b>3000,0</b>	<b>1512,0</b>	<b>50,0</b>	<b>3968,9</b>	<b>2385,5</b>	<b>1478,6</b>	<b>139,4</b>
<b>LBO-5</b>	<b>3000,0</b>	<b>1500,6</b>	<b>50,0</b>	<b>4010</b>	<b>2379,6</b>	<b>1572,6</b>	<b>121,2</b>
<b>LBO-6</b>	<b>3000,0</b>	<b>1502</b>	<b>50,2</b>	<b>3697,5</b>	<b>2163,5</b>	<b>1508,6</b>	<b>194,8</b>
<b>LBO-7</b>	<b>3000,0</b>	<b>1500,2</b>	<b>50,0</b>	<b>3835</b>	<b>2250,2g</b>	<b>1419,8</b>	<b>148,7</b>
<b>LBO-8</b>	<b>3000,4</b>	<b>1500,6</b>	<b>50,0</b>	<b>3960</b>	<b>2373,6</b>	<b>1460,6</b>	<b>160,1</b>

Abbildung 87 zeigt den Schmelzblock sowie die Metallphase und die Schlackenphase. Der weiße Kreis umschließt die Trennlinie zwischen Metall und Schlacke.

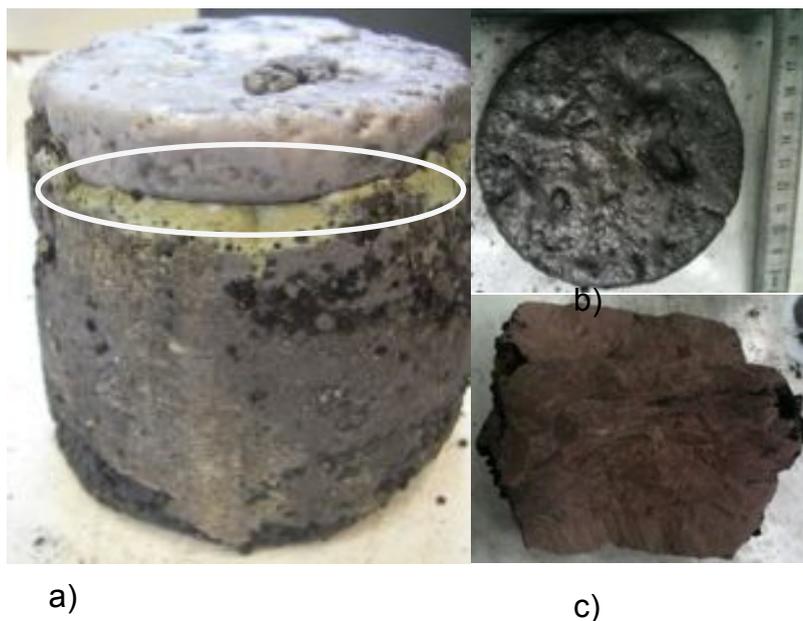


Abbildung 87: Nach LBO Versuchen isolierte/r a) Schmelzblock b) Metallphase c) Schlacke

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 19 und Tabelle 20 kann eine Massenbilanz und somit die erzielte Metallausbeute ermittelt werden. Dazu werden alle Metallgehalte aus Tabelle 19 addiert und aus der Summe die theoretisch erzielbare Menge an Metall berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle aufgeführt.

Tabelle 33: Metallausbeute der ersten Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Pellets, Ein	Metallgehalt	Legierung <sub>,theo</sub>	Legierung <sub>,Aus</sub>	Metallausbeute
	in g	in Massen-	in g	in g	in Massen-%
LBO-1	3000,2	65,61	1968,43	1351,3	68,65
LBO-2	3000,2	65,61	1968,43	1518,6	77,05
LBO-3	3000,0	63,50	1905,00	1439,1	75,54
LBO-4	3000,0	63,50	1905,00	1478,6	77,61
LBO-5	3000,0	61,49	1844,70	1572,6	85,24
LBO-6	3000,0	61,49	1844,70	1508,6	81,78
LBO-7	3000,0	62,15	1864,50	1419,8	76,14
LBO-8	3000,4	62,15	1864,75	1460,6	78,33

Die geringste Metallausbeute liegt bei 68,65 %, und die höchste wird bei Versuch LBO-6 mit 85,24% erreicht. Mögliche Ursachen für die nicht ganz vollständige Rückgewinnung der Wertmetalle sind:

1. Austragung von Pellet- und Schlackenmaterial bei der Chargierung aufgrund der hohen Konvektion im Tiegel (vgl. Abbildung 88 a))
2. Metalleinschlüsse in der Schlackenphase:
  - a) Das Metall konnte sich während des Versuches nicht bis in die erschmolzene Schlackenphase absetzen (vgl. Abbildung 88 b))
  - b) Beim Abguss kommt es zur teilweisen Durchmischung Phasen, wobei kleine Metalltropfen in der Schlacke zurückbleiben.( vgl. Abbildung 88 c))



Abbildung 88: Fehlerquellen bei der Metallrückgewinnung während der LBO Versuche: a) Austragung von Material durch Konvektion b) Metalleinschlüsse c) Durchmischung der Schmelze beim Abguss

Aufgrund ihres unedlen Charakters sollten das enthaltene Aluminium und Lithium während der LBO-Versuche verschlacken bzw. im Flugstaub aufsteigen und somit nicht in der Metallphase zu finden sein. Die chemische Zusammensetzung der Legierungen, aufgetragen in Tabelle 34, bestätigt die vorher getätigte Vermutung. Beide Metalle sind lediglich in Spuren enthalten. Der Zusatz „Matrix“ in der Spalte für Kobalt gibt an, dass nach Addition der anderen Komponenten sich der übrige Anteil der Legierung aus Kobalt zusammensetzt.

Tabelle 34: chemische Zusammensetzung der entstandenen Metalllegierung

Versuchsbezeichnung	Al	Li	Co	Ni	Mn	Fe	C
	in Massen-%						
LBO-1	< 0,05	0,14	Matrix	3,25	3,20	7,13	2,97
LBO-2	< 0,05	0,16	Matrix	3,14	2,84	7,00	3,27
LBO-3	< 0,05	0,15	Matrix	3,16	3,74	7,69	3,49
LBO-4	< 0,05	0,17	Matrix	3,10	3,22	7,26	3,35
LBO-5	< 0,05	0,21	Matrix	3,13	3,22	7,02	3,45
LBO-6	< 0,05	0,15	Matrix	3,04	3,97	8,66	3,31
LBO-7	< 0,05	0,14	Matrix	3,11	3,80	6,78	3,30
LBO-8	< 0,05	0,16	Matrix	3,2	3,27	6,38	3,79

Die Viskosität der Schlacke zeichnet sich als niedrig genug für den geplanten Recyclingprozess aus. Zwar bleiben einige kleine Metalltropfen als Einschlüsse in der Schlacke zurück, jedoch ist diese Menge vergleichsweise klein, welches in Tabelle 35 in der die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Schlacken zusammengetragen sind, verdeutlicht wird. Zudem können sich die Tropfen in einem kontinuierlichen Prozess durch Agglomeration noch zum Metall hin absetzen. Ein weiteres Aufschmelzen der erzeugten Schlacken bietet sich ebenfalls an.

Die in der Schlackenentwicklung ermittelte maximale Löslichkeit von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) in der Schlacke von 10-Massen-% wird in dieser Versuchsreihe bestätigt.

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung der entstandenen Schlackenphasen

Versuchsbezeichnung	Co	Ni	Mn	Fe	Ca	Mg	Al	C	Li	Li <sub>2</sub> O (errechnet)
	in Massen-%									
LBO-1	1,23	0,10	1,50	0,15	20,2	6,60	2,28	3,90	4,41	9,48
LBO-2	1,31	0,05	1,99	0,15	20,3	6,54	2,25	0,95	4,31	9,27
LBO-3	2,86	0,13	1,80	0,28	22,2	5,78	2,28	1,26	4,17	8,97
LBO-4	1,58	0,07	1,90	0,15	21,0	5,33	2,51	0,97	5,06	10,88
LBO-5	1,86	0,08	1,87	0,18	18,9	5,65	2,58	0,82	5,03	10,82
LBO-6	0,95	<0,05	1,23	0,19	21,3	5,88	2,63	0,78	5,05	10,86
LBO-7	0,94	<0,05	1,18	0,10	21,8	5,75	2,52	0,34	5,13	11,03
LBO-8	1,55	0,06	1,60	0,10	19,8	5,79	2,50	0,86	5,15	11,08

Die chemische Zusammensetzung der genommenen Flugstaubproben sind in Tabelle 22 zusammengefasst

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung des Flugstaubes

Versuchsbezeichnung	Co	Ni	Mn	Fe	Ca	Mg	Al	C	Li	Li <sub>2</sub> O (errechnet)
	in Massen-%									
LBO-1	4,97	16,0	1,90	0,82	3,53	3,52	1,04	13,2	5,19	11,15
LBO-2	4,91	8,1	2,1	0,87	3,35	2,86	0,84	9,45	4,96	10,68
LBO-3	4,82	6,3	2,42	0,87	3,15	2,62	0,88	8,44	5,76	12,39
LBO-4	6,26	6,2	2,17	0,79	3,53	2,24	0,83	7,65	4,81	10,32
LBO-5	5,09	2,76	2,29	0,64	2,59	1,65	0,78	5,76	5,64	12,12
LBO-6	9,09	3,49	2,14	0,90	3,35	2,0	0,80	7,23	7,56	16,27
LBO-7	8,51	4,19	2,39	0,70	3,74	1,90	0,99	6,75	6,44	13,87
LBO-8	7,59	3,03	2,28	0,84	3,48	1,55	0,88	6,25	11,7	25,13

Bei Betrachtung der Werte fällt auf, dass neben Lithium Kohlenstoff, Kobalt und Nickel zu großen Anteilen im Flugstaub angereichert sind. Der Grund ist wiederum in

der Austragung von neu chargiertem Elektrodenmaterial durch die starke Konvektion aus dem Tiegel während des Versuches zu finden. Der errechnete Lithiumoxidgehalt des Flugstaubs liegt zwischen 10,68 % und 25,13 %.

Für die Berechnung des Massenanteils vom Lithium, der im Flugstaub angereichert ist, wird zunächst mit Hilfe von Tabelle 29 und 31 der theoretische Lithiumgehalt in den Pellets berechnet. Anschließend wird der Quotient aus dem im Flugstaub befindlichen Lithiumanteil und der theoretisch erzielbaren Menge gebildet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 37: Massenteil des zurückgewonnenen Lithiums im Flugstaub

Versuchsbezeichnung	Pellets	Lithiumgehalt	Lithium <sub>theo</sub>	Lithium im Flugstaub	Massenanteil im Flugstaub
	in g	in Massen-%	in g	in g	in Massen-%
LBO-1	3000,2	4,73	141,91	10,61	7,48
LBO-2	3000,2	4,73	141,91	10,88	7,67
LBO-3	3000,0	4,93	147,90	9,14	6,17
LBO-4	3000,0	4,93	147,90	6,70	4,53
LBO-5	3000,	4,98	149,40	6,84	4,67
LBO-6	3000,0	4,98	149,40	14,73	10,23
LBO-7	3000,0	5,35	160,50	9,58	5,96
LBO-8	3000,4	5,35	160,52	18,73	11,67

Die Berechnungen zeigen, dass lediglich zwischen 4,5 % und 11,67 % des Gesamtlithiums im Flugstaub wiedergewonnen wird. Der Hauptteil verbleibt in der Schlacke.

Aus der Analyse der vorangegangenen Daten können keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden, in der Versuchsreihe eingesetzten Schlacken B.1 und B.2, festgestellt werden. Sowohl beim Verhalten hinsichtlich der Prozessführung, als auch für Metallausbeute sowie der Rückgewinnung des Lithiums im Flugstaub weisen sie annähernd identische Werte auf. Zwar sind Schwankungen in den Ergebnissen festzustellen, da sich diese jedoch nicht nur zwischen den beide Schlackenzusammensetzungen, sondern auch bei Betrachtung der Versuchsergebnisse innerhalb der einzelnen Schlackenvarianten wiederfinden, lässt dieses keinen Rückschluss auf eine Bevorzugung einer der beiden Schlacken zu. Sie werden als annähernd gleichwertig eingestuft und sind für den geplanten Recyclingprozess zu empfehlen.

Zusammenfassend sind sämtliche Zielstellungen für diese Versuchsreihe erfüllt, bzw. übertroffen worden. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche weisen annähernd die gleichen Werte auf. Daher kann das Bestreben, einen robusten Prozess mit reproduzierbaren Ergebnissen zu entwickeln, als erfüllt betrachtet werden. Auch die Metallrückgewinnungsquote von durchschnittlich 88,5% liegt weit über den geforderten Werten. Eine Anreicherung von Lithium im Flugstaub ist ebenfalls festzustellen.

## Planung ,Durchführung und Auswertung der zweiten Versuchsreihe

In der ersten Versuchsreihe ist ein robuster Prozess mit reproduzierbaren Ergebnissen für das Recycling von Li-Ion-Automobilbatterien im Elektrolichtbogenofen entwickelt worden. Zielsetzung der zweiten Versuchsreihe ist die Optimierung dieses Verfahrens. Die theoretisch berechneten Schlacken überzeugen aufgrund ihrer Eigenschaften hinsichtlich der Viskosität und Löslichkeit von Verunreinigungen, Schmelzflüssigkeit bei  $< 1500^{\circ}\text{C}$  sowie ihrer thermischen Stabilität auch im praktischen Einsatz. Die Metallrückgewinnung ist mit durchschnittlich 88,5 % vielversprechend hoch und eine Anreicherung von Lithium im Flugstaub ist ebenfalls festzustellen. Darüber hinaus wird die Löslichkeit der Schlacke für Lithiumoxid von 10 % bestätigt. Aufgrund des hohen Massenanteiles der Schlacke bedeutet dies aber, dass immer noch der Hauptteil des Lithiums in der Schlacke gelöst wird.

Für die folgende Versuchsreihe wird angenommen, dass die Anreicherung des Lithiums im Flugstaub linear mit steigender Schlackenmenge abnimmt (vgl. Abbildung 89). Für die Metallausbeute wird ein parabelförmiger Verlauf erwartet. Bei geringen Schlackenmengen wird die Metallschmelze eventuell nicht ausreichend vor Oxidation geschützt. Mit steigender Schlackenmenge erhöht sich die Metallausbeute, bis sie beim Erreichen eines Punktes wieder abfällt, da jetzt kleinere Metalltropfen in der Schlacke verbleiben und somit nicht in die Metallphase gelangen. Daher soll in dieser zweiten Versuchsreihe durch Reduzierung der Schlackenmenge der Schnittpunkt dieser beiden Funktionen ermittelt werden.

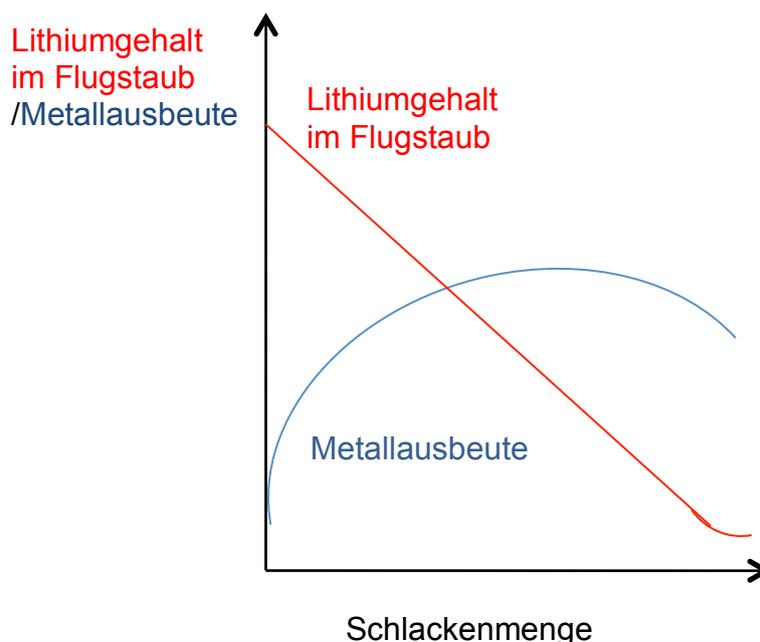


Abbildung 89: Schnittpunkt der Funktionen Rot :Lithiumgehalt im Flugstaub und blau: Metallausbeute in Bezug auf die Schlackenmenge

Allerdings sind die Prozesssicherheit sowie eine möglichst hohe Metallrückgewinnungsquote weiterhin die zentralen Faktoren. Inwieweit die Schlackenmenge

herabgesetzt werden kann ist auch für die später erfolgenden wirtschaftlichen Betrachtungen von Interesse, da eine Materialeinsparung gleichbedeutend mit einer Kostenreduzierung ist. In Versuch LBO-8 ist ein erhöhter Lithiumanteil im Flugstaub festzustellen. Dieser könnte auf das Abkühlen im Tiegel zurückzuführen sein, wodurch die Schmelze länger im flüssigen Zustand verbleibt. Daher wird für 1-2 Versuche eine längere Prozessführung angestrebt, um diese These zu überprüfen.

Als Einsatzmaterial dient wie in den vorangegangenen Versuchen das von der Firma ACCUREC Recycling GmbH pelletierte Elektrodenmaterial. Die Zusammensetzung des Einsatzmaterials ist in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung der für die Versuchsreihe eingesetzten Pellets

Probenbezeichnung	Materialgehalte in Massen %						
	AL	Co	Li	Ni	Mn	Fe	C
Pellets LBOII 1	1,69	42,3	4,65	1,62	3,11	2,38	8,17
Pellets LBOII 2+3	1,71	41,1	4,74	1,59	2,99	2,35	7,70
Pellets LBOII 4+5	1,75	41,3	4,75	1,63	2,83	2,23	8,25
Pellets LBOII 6+7	1,69	40,1	4,84	1,61	2,84	1,28	10,10
Pellets LBOII 8+9	1,70	40,3	4,83	1,62	2,80	2,50	9,09

Weiterhin wird nur Schlacke B.2 in dieser Versuchsreihe verwendet. Zwischen den beiden eingesetzten Schlacken können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Lediglich in der Anreicherung des Lithium im Flugstaub ist bei Schlacke B.2 tendenziell höher, aufgrund dessen diese für die folgenden Experimente ausgesucht worden ist. Ansonsten wurde die Versuchsdurchführung nicht verändert.

### Versuchsplanung, -durchführung und -beobachtung

Für die zweite Versuchsreihe besteht aus 9 Versuche zur Optimierung des entwickelten Recyclingverfahrens.

Zu Beginn der Versuchsreihe werden die Schlacken, Pellets sowie der Kohlenstoff abgewogen und bereitgestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 24 aufgetragen.

Tabelle 24: Einwaagen des Einsatzmaterials

Versuchsbezeichnung	Pellets, Ein	Schlacke, Ein	C, Ein
	in g		
LBOII-1	3000,2	500,1g	50,0
LBOII-2	3000,0	500,0	50,0
LBOII-3	2980,0	500,1	-
LBOII-4	3000,0	500,2	-

<b>LBOII-5</b>	<b>3000,1</b>	<b>300,0</b>	<b>-</b>
<b>LBOII-6</b>	<b>3000,1</b>	<b>300,1</b>	<b>-</b>
<b>LBOII-7</b>	<b>3000,0</b>	<b>300,0</b>	<b>-</b>
<b>LBOII-8</b>	<b>3000,0</b>	<b>300,0</b>	<b>-</b>
<b>LBOII-9</b>	<b>4000,0</b>	<b>300,0</b>	<b>-</b>

Aufgrund von starker Rauchentwicklung während des Versuches LBOII-1 sowie hohen Materialverlusten, die durch Konvektion beim Lichtbogenbetrieb verursacht werden, wird in Versuch LBOII-2 der Aufschmelzvorgang mittels Widerstandserwärmung durchgeführt. Dabei wird die Graphitelektrode leicht in die Schlacke eingetaucht. Somit erfolgt die Energieübertragung nicht über den Lichtbogen, sondern mittels elektrischen Widerstandes der Schlacke. Die Konvektion kann minimiert werden, da kein sichtbarer Lichtbogen mehr vorhanden ist. Somit kann auch das in Pulverform befindliche Schlackenmaterial in die Schmelze eintauchen. Eine solche Fahrweise ist jedoch mit Leistungsverringerung verbunden. Dies zeigt sich vor allem bei den vorgenommenen Temperaturmessungen, bei denen nicht immer die angestrebten 1400 °C- 1500 °C erreicht werden können. Mit dieser Prozessführung wurden erfolgversprechende Ergebnisse erzielt und somit wurden die weiteren Versuche auch im Widerstandsbetrieb gefahren.

Beim Abguss der Schmelzen aus den Versuchen LBOII-1 und LBOII-2 setzt sich eine feste Kohlenstoffphase am Tiegelboden ab, der herausgekratzt werden muss. Daher wird im Folgenden auf die Zugabe von Koks verzichtet.

In Versuch LBOII-3 wurde die Schmelze nicht abgegossen sondern erstarrte im Tiegel, da dessen maximale Standzeit erreicht worden ist und nach dem Versuch ausgetauscht werden musste.

Bei Betrachtung der Schmelzblöcke aus den Versuchen LBOII-1 bis LBOII-5 ist eine sehr gute Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke zu erkennen. Daher wird die eingesetzte Schlackenmenge für die Versuche LBOII-6 –LBOII-9 von 500 g auf 300 g reduziert.

Im Anschluss an die Chargierung wird bei Versuch LBOII-8 anstatt 10 Minuten 30 Minuten der Widerstandsbetrieb aufrechterhalten, um ein Armschmelzen der Schlacke zu bewirken. Zwar wird so der Massenanteil des Flugstaubes erhöht, jedoch kann keine eindeutige Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke mehr festgestellt werden.

Im letzten Versuch wird der Pelletanteil von 3000 g auf 4000 g angehoben.

Im Versuch LBOII-1 wird unter starker Rauchentwicklung sehr viel Material wieder aus dem Tiegel herausgetragen. Auch bei Betrachtung des abgekühlten Schmelzblockes zeigt sich, dass dieser mit einem Gesamtgewicht von 2521,3 g (vgl. Tabelle 25 ) ca. 300g leichter ist als die Schmelzblöcke vergleichbarer Versuche. Dies liegt

einerseits an dem durch die Absaugung entstehenden Sog, der das Material teilweise direkt in den Sackfilter transportiert. Vor allem jedoch ist dies auf die Eigenschaften des Lichtbogens zurückzuführen, der eine sehr starke Konvektion verursacht. Vor allem kleine Partikeln werden sofort wieder ausgetragen, bevor sie die Schmelzflüssige Phase erreichen und reichern sich im Flugstaub an. Daher sollte eine Mindestpartikelgröße von 5 mm für den Einsatz im Lichtbogenofen gewährleistet sein. Aufgrund von fehlenden Ofenkapazitäten kann jedoch die Schlacke lediglich in Pulverform zugegeben werden, eine Mindestgröße von 5 mm ist somit nicht sicherzustellen.

Abbildung 90 zeigt die Rauchentwicklung mit dem damit verbundenen Materialverlust während des Lichtbogenprozesses.



Abbildung 90: Rauchentwicklung während der Lichtbogenfahrweise

Die aus der Kokille entfernten Schmelzblöcke der Versuche LBOII-1 bis LBO-4 weisen eine sehr gute Trennung zwischen Metallphase und Schlacke auf. Da auch während der Versuchsdurchführung zu jeder Zeit ein isolierender Schlackenfilm auf der Metallschmelze erkennbar ist, wird die hinzuzugebende Schlackenmenge von 500 g auf 300 g reduziert. Abbildung 91 zeigt den Schmelzblock von Versuch LBOII-2.



Abbildung 91: isolierter Schmelzblock des Versuches LBOII-2

Aufgrund der Erwärmung mittels elektrischen Widerstandes und den damit verbundenen Leistungseinbußen wird in manchen Versuchen eine Abgustemperatur im gewünschten Intervall von  $1400^{\circ}\text{C}$  -  $1500^{\circ}\text{C}$  nicht erreicht.

Versuch LBOII-8 wird die Prozessdauer nach Beendigung der Chargierung von 10 auf 30 Minuten verlängert, um den Schlackenanteil zu reduzieren und möglicherweise so den Lithiumgehalt im Flugstaub zu erhöhen. Jedoch weist der resultierende Schmelzblock keine erkennbare Phasentrennung mehr auf. In Abbildung 92 ist der entstandene Schmelzblock dargestellt.



Abbildung 92: Isolierter Schmelzblock Versuch LBOII-8 ohne erkennbare Phasentrennung

## Auswertung und Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Bei den Schmelzblöcken der Versuche LBOII-1 bis LBOII-7 sowie LBOII-9 ist eine sehr gute Phasentrennung zwischen Metalllegierung und Schlacke erkennbar. Zudem finden sich im Schlackenanteil im Vergleich zu den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe deutlich weniger Metalleinschlüsse. In Tabelle 25 sind die Ein- und Auswaagen der jeweiligen Versuche aufgeführt.

Tabelle 25: Ein- und Auswaagen der LBOII-Versuche

Versuchsbezeichnung	Pellets	Schlacke	C <sub>s</sub>	Schmelze	Schlacke	Legierung	Flugstaub
	Eingangsstoffe			Ausgangsstoffe			
	in g						
LBOII-1	3000,2	500,1	50,0	2521,3	1441,5	1039,8	612,4
LBOII-2	3000,0	500,0	50,0	3239,4	1411,1	1808,3	215,3
LBOII-3	2980,0	500,1	-	2814,4	1363,0	1421,1	237,2
LBOII-4	3000,0	500,2	-	2857,4	1423,2	1408,2	226,5
LBOII-5	3000,1	300,0	-	2506,4	1118,2	1374,5	231,1
LBOII-6	3000,0	300,1	-	2572,3	1163,1	1369,4	278,6
LBOII-7	3000,0	300,0	-	2523,1	1066,9	1439,4	271,7
LBOII-8	3000,0	300,0	-	2054,6			478,8
LBOII-9	4000,0	300,0	-	3059,7	1151,9	1866,4	421,7

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 23 und Tabelle 25 wurden die Massenbilanz und somit die erzielte Metallausbeute ermittelt. Dazu werden alle Metallgehalte aus Tabelle 23 addiert und aus der Summe die theoretisch erzielbare Menge an Metall berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Metallrückgewinnungsquote der LBO-Versuche

Versuchsbezeichnung	Pellets <sub>,Ein</sub>	Metallgehalt	Legierung <sub>,theo</sub>	Legierung <sub>,Aus</sub>	Metallausbeute
	in g	in Massen-	in g	in g	in Massen-%
LBOII-1	3000,2	49,41	1482,32	1039,8	70,14
LBOII-2	3000,0	48,03	1431,3	1808,3	
LBOII-3	2980,0	48,03	1431,3	1421,1	99,28
LBOII-4	3000,0	47,99	1439,7	1408,6	97,83
LBOII-5	3000,1	47,99	1439,8	1374,5	95,47
LBOII-6	3000,0	45,83	1374,9	1369,4	99,5
LBOII-7	3000,0	45,83	1374,9	1439,4	
LBOII-8	3000,0	47,22	1416,6		
LBOII-9	4000,0	47,22	1888,8	1866,4	98,8

Bei der durchgeführten Versuchsreihe werden für die Metallausbeute Werte von 95,47 % in Versuch LBOII-5 bis 99,5 % bei LBOII-6 ermittelt. Dies resultiert hauptsächlich aus dem reduzierten Einsatz der Schlacke. Eine geringere Schlackenphase

während des Versuches führt zu weniger Metalleinschlüssen, da die einzelnen Metalltropfen zum Erreichen der Metallphase geringeren Weg zurücklegen müssen. Zudem wird mittels Widerstandsfahrweise der Materialverlust durch Konvektion minimiert.

Vernachlässigt werden in dieser Analyse die Versuche LBOII-1 sowie LBOII-7 und LBOII-8. Bei LBOII-1 wird aufgrund der Lichtbogenfahrweise ein hoher Materialverlust durch Konvektion und damit verbundener Rauchentwicklung festgestellt. Die überhöhte Metallausbeute in Versuch LBO-7 kann auf die Ausbildung einer festen Phase auf eine zu geringe Abgasstemperatur zurückgeführt werden. Somit werden nicht alle Komponenten komplett aufgeschmolzen, versintern und eine vollständige Trennung zwischen Metalllegierung und Schlackenphase ist nicht möglich. In Versuch LBOII-8 ist aufgrund des Schlackenarmschmelzens keine eindeutige Phasentrennung zwischen Metalllegierung und Schlacke zu erkennen, sodass keine Aussage über den Metallanteil getroffen werden kann.

Die überhöhte Metallausbeute in Versuch LBOII-2 resultiert aus dem Ermittlungsverfahren für die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Elektrodenmaterials. Die Zusammensetzung des Pelletmaterials kann von der Probe abweichen. In Tabelle 27 ist die chemische Zusammensetzung der entstandenen Schlackenphasen aufgetragen.

Tabelle 27: Chemische Zusammensetzung der entstandenen Schlackenphasen

Versuchsbezeichnung	Co	Ni	Mn	Fe	Ca	Mg	Al	C	Si	Li	Li <sub>2</sub> O (er-rechnet)
	in Massen-%										
LBOII-1	3,01	0,15	1,48	0,17	14,0	3,48	3,91	3,00	14,2	9,57	20,59
LBOII-2	4,33	0,20	0,78	0,55	14,6	3,67	3,89	3,75	14,7	8,93	19,21
LBOII-3	3,17	0,15	1,78	0,11	13,8	2,02	3,93	1,66	17,4	9,39	20,21
LBOII-4	7,50	0,38	0,80	0,21	10,9	2,71	3,96	3,22	16,6	8,73	18,79
LBOII-5	3,39	0,16	0,55	0,20	11,0	3,89	4,39	1,96	14,3	10,6	22,81
LBOII-6	3,92	0,18	0,51	0,20	8,81	3,8	3,72	2,27	13,7	9,56	20,57
LBOII-7	4,12	0,18	0,73	0,12	4,99	4,20	3,56	2,00	16,0	9,80	21,09
LBOII-8	13,4	0,51	0,97	0,17	9,24	1,15	2,31	6,58	10,3	4,58	9,85
LBOII-9	7,54	0,28	0,55	0,17	8,39	1,63	3,05	3,71	14,8	8,47	18,23

Daraus ist ersichtlich, dass der gebundene Anteil an Lithiumoxid mit bis zu 22,8 % weit über der in der Schlackenentwicklung ermittelten Löslichkeit von 10 % liegt. Dies ist auf die ebenfalls erhöhte Aluminiumkonzentration zurückzuführen. Lithium neigt dazu, sich mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu vergesellschaften und Spinelle zu bilden. Durch Erhöhung des Aluminiumanteiles läuft eine Änderung der Zusammensetzung in Richtung des Schlackensystems CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einher. Das Lithium reichert sich nicht nur im Flugstaub an, sondern wird verstärkt auch in der Schlacke gebunden. Neben dem Verlust des Lithiums an die Schlacke, können sich durch Anwesenheit einer vierten Schlackenkomponente (Li<sub>2</sub>O) wichtige Eigenschaften der Schlacke, wie zum Beispiel Schmelzpunkt, Viskosität oder Dichte, verändern, was durchaus als kritisch zu betrachten ist, da somit auch die Wiedergewinnung der anderen Metalle gefährdet ist bzw. verschlechtert werden kann. Somit ist auch der angestiegene Kobaltanteil in den entstandenen Schlackenphasen von einem maximalen Wert von 1,86 % in der ersten Versuchsreihe auf 7,5 % für die zweite Versuchsreihe zu erklären.

Tabelle 28: Chemische Zusammensetzung der Flugstaubproben

Versuchsbezeichnung	Co	Ni	Mn	Fe	Ca	Mg	Si	Al	C	Li	Li <sub>2</sub> O (errechnet)
	in Massen-%										
LBOII-1	1,00	0,35	0,74	0,81	0,71	0,42	28,0	0,33	6,71	1,83	3,93
LBOII-2	1,65	0,30	3,79	0,61	0,99	1,19	5,66	0,49	3,94	9,92	21,35
LBOII-3	1,64	0,48	4,05	0,62	1,05	0,98	5,42	0,56	2,99	9,78	21,05
LBOII-4	1,78	0,22	4,77	0,36	0,86	1,42	4,03	0,56	2,28	11,8	25,40
LBOII-5	2,59	0,29	3,35	0,47	0,90	1,06	3,16	0,58	2,75	10,8	23,24
LBOII-6	3,19	0,3	3,04	0,41	1,05	1,46	2,56	0,59	3,65	11,4	24,54
LBOII-7	2,33	0,23	3,85	0,29	0,87	1,45	2,54	0,56	2,50	12,5	26,91
LBOII-8	2,53	0,20	2,72	0,22	0,78	3,77	2,61	0,56	3,60	13,9	29,92
LBOII-9	2,41	0,19	3,03	0,20	0,77	2,13	2,38	0,59	3,48	14,1	30,35

Bei Betrachtung der Werte wird deutlich, dass mit bis zu 30,35% eine deutliche Steigerung des im Flugstaub zurückgewonnenen Lithiums im Vergleich zu der ersten Versuchsreihe erreicht worden ist. Mit Hilfe von Tabelle 23 und Tabelle 28 kann der zurückgewonnen Massenanteil des Lithiums im Flugstaubs ermittelt werden. Dazu wird der Quotient aus dem im Flugstaub und dem in den Pellets und enthaltenen Lithiums gebildet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29: Zurückgewonnenes Lithium im Flugstaub

Versuchsbezeichnung	Pellets <sub>,Ein</sub>	Lithiumgehalt	Lithium <sub>,theo</sub>	Lithium im Flugstaub <sub>,</sub>	Massenanteil im Flugstaub
	in g	in Massen-%	in g	in g	in Massen-%
LBOII-1	3000,2	4,65	139,51	11,20	8,03
LBOII-2	3000,0	4,74	142,20	21,36	15,02
LBOII-3	2980,0	4,74	141,25	23,20	16,31
LBOII-4	3000,0	4,75	142,50	26,73	18,76
LBOII-5	3000,1	4,75	142,50	24,96	17,52
LBOII-6	3000,0	4,84	145,20	31,76	21,87
LBOII-7	3000,0	4,84	145,20	33,96	23,39
LBOII-8	3000,0	4,83	144,90	66,55	45,93
LBOII-9	4000,0	4,83	193,20	59,45	30,77

Bei der durchgeführten Versuchsreihe werden für den Massenanteil an zurückgewonnenem Lithium im Flugstaub Werte von 15,02 % in Versuch LBOII-2 in bis zu 23,39 % bei LBOII-8 ermittelt. Im Vergleich zu der ersten Versuchsreihe (vgl. Tabelle ) ist der Lithiumgehalt wesentlich erhöht worden. Das Maximum wird im Versuch LBOII-8 mit einer Rückgewinnung von 45,93 % erreicht. Daraus kann entnommen werden, dass eine längere Prozessdauer ebenfalls zu einer signifikanten Erhöhung des Lithiumanteil im Flugstaub führt. Für weitere Versuchsreihen wäre die Ermittlung des Zeitpunktes erstrebenswert, bei dem der Prozess unter Einstellung einer eindeutigen Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke aufrechterhalten werden kann. Die Anhebung des Pelletanteiles in LBOII-9 bietet eine weitere Möglichkeit zur verbesserten Rückgewinnung des Lithiums. Für die Reduzierung der Wertmetalle ist lediglich einer dünne Schlackenschicht notwendig, die jedoch die gesamte Oberfläche der Schmelze bedecken muss, um eine Reoxidation zu verhindern. Leider ist eine ausgiebige Untersuchung dieses Umstandes im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht möglich, da der eingesetzte Graphittiegel lediglich eine maximale Aufnahmekapazität von 2,3 l aufweist und diese durch 4000 g Pellets ausgeschöpft worden ist.

Des Weiteren ist eine Anreicherung des Lithiums im Flugstaub nachgewiesen worden. Das folgende Fließbild zeigt die durchschnittliche Lithiummenge in den einzelnen Komponenten nach dem Lichtbogenprozess in Massenprozent.

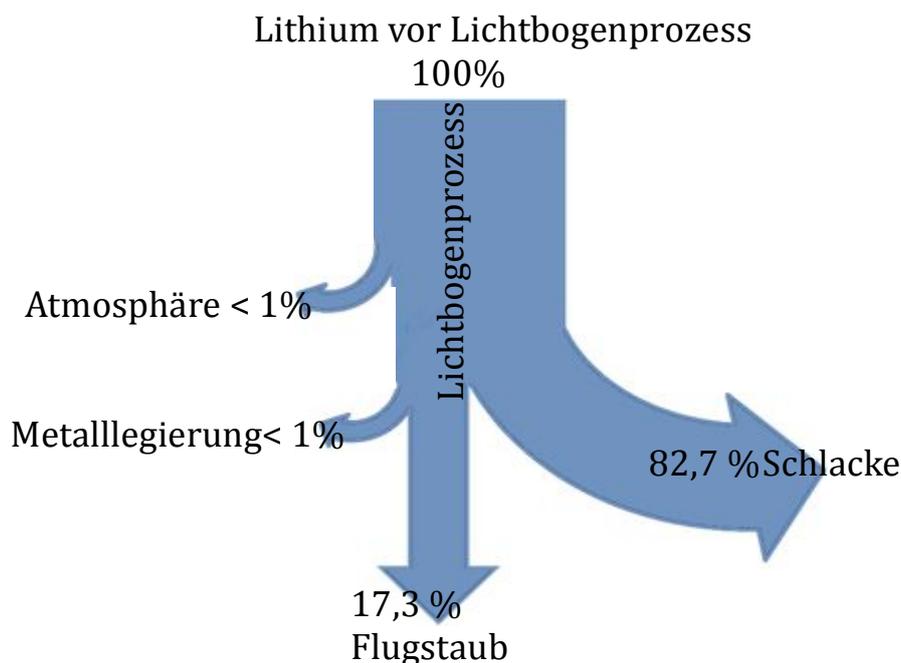


Abbildung 93: Fließbild: durchschnittliche Lithiumgehalte in den einzelnen Komponenten nach dem Lichtbogenprozesses in Massen-%

Hierbei wird deutlich, dass trotz reduzierenden Schlackeneinsatzes in Versuchsreihe 2 immer noch mehr als 80% des Lithiums verschlacken, während die Verluste in der Metallegierung und Atmosphäre mit < 1% vernachlässigbar klein sind

Durch eine längere Prozessdauer in Versuch LBOII-8 erhöhte den Lithiumanteil im Flugstaub auf 45,93%. Jedoch ist ab einem gewissen Punkt keine eindeutige Phasentrennung mehr erkennbar. Auch die Erhöhung des Pelletanteiles in Versuch LBOII-9 von 3000g auf 4000g bewirkte einen Anstieg des Lithiumgehaltes auf 30,77%.

### Planung, Durchführung und Auswertung der dritten Versuchsreihe

Für die Dritte Versuchsreihe wurde ein abweichendes Elektrodenmaterial zu den vorangegangenen Versuchsreihen verwendet. Die Zusammensetzung des Elektrodenmaterials gibt Tabelle 45 wieder.

Tabelle 45: Chemische Analyse des Elektrodenmaterials der 3. Versuchsreihe

Co	Ni	Mn	Fe	P	Al	Cu	Si	Li	C
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
14,75	3,89	0,99	7,86	0,55	2,79	9,64	0,21	2,23	22,38

Dieses Material wurde mit Melasse in einem Pelletierteller agglomeriert und

anschließend bei 150°C für 24h getrocknet. Im Anschluss erfolgten 6 Versuche im Labor-LBO mit zwei verschiedenen Schlackensystemen. Die Versuche 1 – 4 verwendeten das Schlackensystem 45% SiO<sub>2</sub> - 40% CaO - 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Versuche 5 - 6 verwendeten die Schlacke B.1 mit der Zusammensetzung 45% SiO<sub>2</sub> - 40% CaO - 15% MgO.

In Tabelle 46 sind alle Ein- und Ausgangsstoffe der Versuche aufgeführt. Bei jedem Versuch wurden ca. 5 kg Elektrodenmaterialpellets und 750-1000g Schlacke verwendet. Als Produkte wurden ca. 1,5 kg Metall, ca. 600 g Schlacke und 400 g Flugstaub zurückgewonnen. Wobei der Flugstaub nicht vollständig zurückgewonnen werden konnte.

Tabelle 46: In- und Outputfraktionen der dritten Versuchsreihe

trial	Input					Output			
	slag					pellets	metal	slag	flue dust
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total				
in g	in g	in g	in g	in g	in g	in g	in g	in g	
1	450,0	400,0	0	150,0	1000,0	4544	1526,0	320,0	206,4
2	337,5	300,0	0	112,5	750,0	4544	1519,5	369,0	883,9
3	337,5	300,0	0	112,5	750,0	4535	1328,3	647,1	405,7
4	337,5	300,0	0	112,5	750,0	5352	2055,0	690,0	313,0
5	451,9	402,0	153,0	0	1006,9	4711	1676,0	592,0	412,0
6	450,0	400,0	150,0	0	1000,0	5563	1334,0	1562,0	268,0

Die chemischen Analysen der Metalle, der Schlacken und der Flugstäube sind in Tabellen 47- 49 dargestellt. Die Zusammensetzung der Metallblöcke der Versuche 1-4 variieren leicht gegenüber den Versuchen 5 und 6 mit der Schlacke B.1. Insbesondere der Kobaltgehalt ist deutlich höher. Der Lithiumgehalt ist mit 1% ca. halb so hoch wie bei den Versuchen 1-4. Grundsätzlich besteht der Metallblock aus 45-50% Co, 11-18% Fe, 7-9% Cu, 7% Si, 7-8% Ni, 3-6% Al, 1-2% Mn, 1-2,5% C und 1-2% Li.

Tabelle 47: Chemische Zusammensetzung der Metalllegierung

Alloy	Co in %	Fe in %	Cu in %	Si in %	Ni in %	Al in %	Mn in %	C in %	Li in %
1	45,5	18,2	7,65	n.a.	7,25	5,95	1,2	2,39	1,74
2	45,2	18,5	7,97	n.a.	7,22	7,27	1,31	2,48	1,79
3	43,8	17,7	8,17	n.a.	7,05	5,47	1,31	2,69	1,91
4	26,8	11,2	5,18	n.a.	4,59	1,68	0,69	12,9	1,98
5	50,2	n.a.	9,44	7,5	7,96	4,32	1,55	1,51	0,71
6	50,9	n.a.	1,03	7,3	7,85	3,05	2,08	1,03	1,07

Wie erwartet waren die Ergebnisse der vorangegangenen Versuchsreihen bestätigt. Der Li-Gehalt der Schlacken 1-4 ist mit 2,6-5,4% deutlich höher, als der Li-Anteil der Versuche 5 und 6 mit einem Li-Gehalt von 1,5-1,9%. Darüber hinaus ist der Anteil der Co-, Ni-, Fe-oxide auch deutlich geringer.

Tabelle 48: Chemische Zusammensetzung der Schlacken

Slag	Co in %	Ni in %	Mn in %	Fe in %	P in %	Al in %	Cu in %	Si in %	Mg in %	Ca in %	Li in %	C in %
1	3,63	0,64	0,60	2,69	0,28	10,27	1,35	1,79	0,05	28,16	5,35	4,54
2	11,31	2,25	0,79	5,78	0,14	5,93	3,70	1,41	0,16	14,01	3,75	16,9
3	10,43	1,88	0,60	4,92	0,10	4,49	3,13	0,90	0,58	13,87	2,6	16,5
4	5,49	1,38	0,57	3,20	0,12	3,27	2,71	1,15	0,55	5,98	3,01	22,1
5	1,76	0,45	1,42	1,15	0,10	3,27	3,43	1,90	5,55	5,85	1,45	13,5
6	1,06	0,29	1,19	0,79	0,09	2,19	2,38	2,46	6,51	3,68	1,85	10,2

Aus den Analysen des Flugstaubs ergibt sich ein großer Unterschied zwischen den Versuchen 1-4 mit dem Schlackensystem 45% SiO<sub>2</sub> - 40% CaO - 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und den Versuchen 5 & 6 mit der Schlacke B.1 (45% SiO<sub>2</sub> - 40% CaO - 15% MgO). Dabei erreichen die Versuche 5 und 6 eine Li Konzentration von 35-40%. Im Gegensatz dazu variiert die Li-Konzentration zwischen 1-8% für die Versuche 1-4.

Tabelle 49: Chemische Analyse der Flugstäube

Flue dust	Li in %	Co in %	Ni in %	Mn in %	Fe in %	P in %	Al in %	Cu in %	Si in %	Mg in %	Ca in %	C in %
1	1,61	0,70	1,22	4,28	2,38	0,29	10,32	1,73	2,90	0,49	6,76	12,80
2	3,60	1,96	0,57	6,34	2,38	0,16	7,25	4,24	3,57	0,62	9,29	6,40
3	5,15	3,25	0,83	3,11	2,18	0,16	5,05	6,18	2,95	6,45	9,72	7,22
4	8,37	4,07	0,96	3,04	2,34	0,19	4,74	7,45	2,47	7,30	8,50	6,36
5	35,90	7,13	1,52	0,75	3,97	0,22	7,30	2,72	2,55	1,50	10,65	7,32
6	40,50	2,17	0,60	0,24	1,45	0,10	5,56	1,12	1,32	1,04	18,58	7,09

Diese Versuchsreihe bestätigt die vorangegangenen Ergebnisse aus der Schlackenentwicklung und den Versuchsreihen. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit der Schlacke B.1 Lithiumgehalte von bis zu 40% im Flugstaub realistisch sind. Solche Flugstäube eignen sich hervorragend als Lithiumkonzentrate.

## 2.7.2 Schmelzversuch im Demonstrationsmaßstab

Für den Schmelzversuch im Demonstrationsversuch stand ein aluminiumreiches Batteriematerial zur Verfügung. Dies ermöglichte einen ganz neuen Ansatz. Hierbei sollte eine Aluminiumlegierung im Ofen gewonnen werden und das Lithium in einer Salzschlacke angereichert werden. Dieses Lithium ist dort als Salz gelöst, damit auch einfacher daraus zurückzugewinnen und in den Primärgewinnungsprozess zu integrieren.

Der Demonstrationsversuch erfolgte im Top-Blown-Rotary-Converter (TBRC) des IME. Der TBRC besteht aus einer drehbaren ausgemauerten Trommel mit ca. 1 m<sup>3</sup> Schmelzvolumen und einem Deckel mit Brenner mit 500 KW Brennerleistung (s. Abbildung 94)

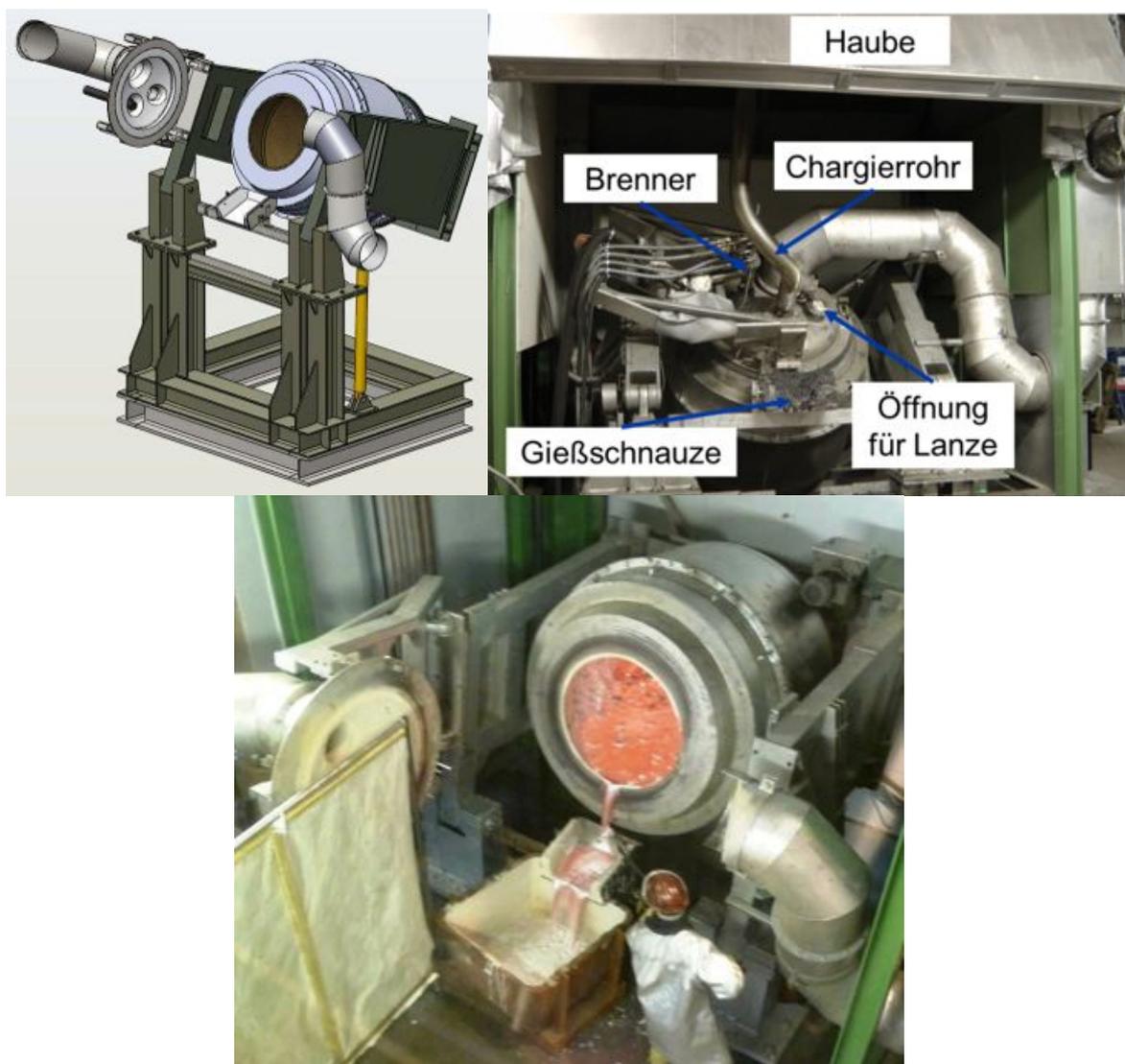


Abbildung 94: Der für den Demonstrationsversuch verwendete TBRC

Das Batteriematerial bestand aus pyrolysierten und teilweise zerkleinerten Batterien. Wobei ein Großteil der Eisenfraktion händisch aussortiert wurde. Die Eisenfraktion wurde aussortiert, weil eine Mischungslücke erreicht wird wenn der Eisenanteil in ei-

ner Aluminiumschmelze über ca. 5% steigt, so dass eine hochschmelzende Al-Fe-Phase sich bildet und ausfällt. Abbildung 95 zeigt das Ausgangsmaterial, die sortierte Fraktion und die aussortierten Eisenbestandteile.



Abbildung 95: Batterierecyclingmaterial (links), nach Sortierung: Einsatzmaterial (Mitte) und aussortierte Eisenbestandteile (rechts)

Vor dem eigentlichen Versuch erfolgte eine Reinigungsschmelze um evtl. Verunreinigungen im Ofengefäß zu entfernen. Dazu wurde der Ofen für 102 Minuten aufgeheizt bis eine Temperatur von ca. 700°C im Ofen erreicht wurde. Dann wurden 15 kg und ein Stunde später weitere 10 kg Schmelzsalz zugegeben. Das Salz wurde aufgeschmolzen und sollte die Verunreinigungen lösen und aufnehmen. Nach 213 Minuten Gesamtzeit wurde das Salz mit den gelösten Verunreinigungen abgegossen.

Direkt im Anschluss erfolgte der Demonstrationsversuch. Zunächst wurden 100 kg Schmelzsalz in den Ofen chargiert und aufgeschmolzen. Nach 41 Minuten war das Salz flüssig und der Ofen auf Prozesstemperatur. Im Anschluss wurden 310 kg Aluminium zugegeben. Das Aluminium war notwendig um ein Schmelzbad zu erhalten in das das Batteriematerial eintauchen kann und die höher schmelzenden Komponenten wie z.B. Cu, Co, Ni gelöst werden. Nach 107 Minuten war das Aluminium vollständig flüssig. Eine Ausgangsprobe P1 wurde genommen und dann mit der Zugabe des Batteriematerials begonnen. 100 kg Batteriematerial wurde über eine Vibrationsrinne kontinuierlich über 20 Minuten in den Ofen chargiert. Abbildung 96 zeigt das Batteriematerial auf der Vibrationsrinne.



Abbildung 96: Batteriematerial auf Vibrationsrinne

Nach 134 Minuten Versuchszeit wurden weitere 10 kg Schmelzsalz zugegeben, weil die Salzschlacke sehr krümelig und zähflüssig geworden ist. Nach 143 Minuten wurde eine Metallprobe P2 genommen. Auf dem Schmelzbad hatte sich eine Krätze-schicht gebildet, Das Batteriematerial war vollständig aufgeschmolzen.

Nach 172 Minuten Versuchsdauer erfolgte eine Temperaturmessung. Die Schmelze hatte eine Temperatur von 800°C. 5 Minuten später erfolgte der Abguss. Während des Abgusses wurden eine weitere Schmelzprobe P3 genommen und die Krätze-phase mit einem Schieber zurückgehalten, so dass nur die Metallphase abgegossen wurde. Abbildung 97 zeigt Bilder vom Abguss.



Abbildung 97: Bilder vom Abguss

Im Anschluss wurden weitere 60 kg Schmelzsalz in den Ofen gegeben um die Krätze-nphase aufzulösen und dass darin eingeschlossene Metall abzutrennen. Nach 20 Minuten wurde erneuert abgegossen. Diesmal wurde der Ofen komplett entleert. Ab-bildung 98 zeigt die Bilder der beiden Kokillen mit den Abgüsse.



Abbildung 98: Kokille mit dem ersten (links) und dem zweiten Abguss (rechts)

### Auswertung des Demonstrationsversuchs

Im Demonstrationsversuch wurden insgesamt 580 kg an Material eingesetzt und 508 kg an Produkten erhalten. Tabelle 50 gibt eine detaillierte Auflistung der einzelnen Fraktionen.

Tabelle 50: Auflistung der In- und Output Fraktionen

Input in kg				Output in kg			
Aluminium	Schmelzsalz	Batteriematerial	Gesamt	Metall	Salzschlacke	Wäscher	Gesamt
310	170	100	580	329	178	1,30	508

Tabelle 51 zeigt die Metallanalysen und dessen Auswertung. P1 ist die Ausgangszusammensetzung vor Zugabe des Batteriematerials. Die Probe P2 wurde während des Versuchs genommen und zeigt eine Momentaufnahme. P3 ist während des Abgusses genommen worden und entspricht der finalen Zusammensetzung. Die Auswertung zeigt, dass wie erwartet Kupfer sich verhältnismäßig gut in der Aluminiumschmelze löst. Insgesamt wurden ca. 10 kg Cu gelöst. Dies entspricht in etwa der erwarteten Kupferkonzentration im Batteriematerial. Ni, Co und Fe sind nur geringfügig gelöst worden. Vermutlich war die Versuchsdauer zu kurz um diese Metalle vollständig zu lösen. Li wurde wie erwartet kaum im Metall angereichert. Lediglich 5,4 kg Aluminium wurde aus dem Batteriematerial gewonnen. Dies war aber schon zu erwarten, weil das gelieferte Batteriematerial schon vermuten ließ, dass ein Großteil des vorhandenen Aluminiums bei den vorangegangenen Behandlungsschritten oxidiert wurde und somit nicht zurückgewonnen werden konnte.

Tabelle 51: Metallanalysen und Auswertung

Metall	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Co	P	Li
P1 in %	95,85	1,59	0,671	0,658	0,658	0,039	≤0,0005	≤0,0010	≤0,0001
P2 in %	92,52	1,57	0,731	3,540	0,610	0,296	0,054	0,0048	0,0044
P3 in %	91,96	1,56	0,814	3,900	0,623	0,432	0,082	0,0057	0,0034
P1 in kg	297,135	4,929	2,080	2,040	2,040	0,121	0	0	0
P3 in kg	302,548	5,132	2,678	12,831	2,050	1,421	0,270	0,019	0,011
Differenz	5,413	0,203	0,598	10,791	0,010	1,300	0,270	0,019	0,011

Die Schlackenanalyse in Tabelle 52 zeigt dementsprechend auch mit 16 % bzw. 28 kg einen verhältnismäßig hohen Aluminiumanteil. Darüber hinaus sind der Nickel und Kobaltanteil mit 6 kg und 1 kg erstaunlich hoch. Dies bestätigt, dass diese Metalle nicht genug Zeit hatten um im Aluminium gelöst zu werden. Lithium hat sich wie erwartet in der Salzschlacke angereichert. 1,65 kg Li entspricht in etwa 80% der zu erwartenden Lithium Menge in dem Ausgangsmaterial.

Tabelle 52: Schlackenanalyse und Auswertung

Schlacke	Al	Na	Fe	K	Mn	Ni	Co	P	Li	C	F	Cl
S1 in %	16,0	12,1	0,40	6,28	0,27	3,47	0,59	0,05	0,925	3,233	0,698	19,6
S1 in kg	28,4	21,5	0,71	11,17	0,475	6,177	1,054	0,085	1,645	5,751	1,242	34,87

Zusätzlich wurde die Wäscherlösung analysiert. Der Wäscher ist der Anlage nachgeschaltet und reinigt das Abgas indem das Wäscherwasser in den Abgasstrom versprüht wird. Dort nehmen die Wassertropfen sowohl gasförmige als auch feste Staubpartikel auf. Die 5.400 l Wäscherwasser werden im Kreis gefahren und reichern sich im Lauf der Zeit mit den Bestandteilen des Abgases an. Mit einer Probe vor und nach dem Versuch lässt sich ermitteln welche Bestandteile des Versuch mit dem Abgasstrom ausgetragen wurden. Tabelle 53 Auswertung der Wäscheranalysen für in diesen Versuch relevanten Elemente. Li und auch Nickel wurden nur geringfügig ausgetragen. Darüber hinaus ist eine Anreicherung von Kalzium zu beobachten.

Tabelle 53: Analyse Wäscherlösung und Auswertung

Wäscherlösung	Li mg/l	Ni mg/l	Ca mg/l	P mg/l	Na g/l	K g/l	Cl mg/l	F mg/l
Vor Versuch	196	9,6	211	<2	1,22	1,15	62	6,87
Nach Versuch	207,00	16,50	429	<2	1,22	1,15	67	7,47
Differenz	11	6,9	218	0	0	0	5	0,6
Masse bezogen auf 5400 l Wäschervolumen in g	59,4	37,3	1177,2	0	0	0	27	3,24

Grundsätzlich konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass Lithium sich sehr gut in einer Salzschlacke anreichern lässt und nur geringfügig in der Metallphase gelöst wird. Von Nachteil ist die schlechte Löslichkeit von Ni, Co und Fe in der Aluminiumschmelze. Weiterhin optimiert müssen die vorangehenden Behandlungsschritte insbesondere die vakuumthermische Behandlung hinsichtlich einer niedrigeren Oxidation des Aluminiums. Darüber hinaus konnte dieser Versuch zeigen, dass eine Großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens möglich ist.

## 2.8 Wirtschaftlichkeit

In diesem Kapitel wird die Wirtschaftlichkeit des vorangegangenen Prozessentwurfes analysiert. Zunächst werden dazu die Kosten und Erlöse für zwei Durchsatzmengen-szenarien ermittelt, und darauf aufbauend die Amortisationszeit und Rentabilität der Investitionen bestimmt. Abschließend wird in einer Sensitivitätsanalyse überprüft, wie sich Veränderungen ausgewählter Parameter auf das Ergebnis auswirken.

Tabelle 54: Massenströme des Recyclingprozesses

Bezeichnung Prozessschritt	Arbeitsschritt/ Maschine/ Fraktion	Stufenein- gang [%]	Anteil vom Ge- samteinsatz
ISC	<b>Module</b>	100,00%	100,00%
Entladung	Entladen	30,00%	30,00%
	Elektrolytische Entladung	10,00%	10,00%
	Widerstandsentsladung	60,00%	60,00%
Zerlegung	<b>Module</b>	100,00%	100,00%
	Wärmeleitbleche Alulegierung	5,00%	5,00%
	Kunststoff	17,00%	17,00%
	Stahl	8,00%	8,00%
Thermische Behandlung	<b>Zellen</b>	70,00%	70,00%
	Pyrolysekondensat	23,00%	16,10%
Mechanische Aufbereitung	<b>pyrolysierte Zellen</b>	53,90%	53,90%
	Feinfraktion	54,00%	29,11%
	Agglomerieren	58,86%	31,73%
	Elektrodenmaterial	58,86%	31,73%
	Zick-Zack-Sichter	46,00%	24,79%
	Magnetscheidung	54,00%	13,39%
	Magnetische Fraktion	90,00%	12,05%
	Unmagnetische Fraktion	90,00%	1,34%
	Wirbelstromabscheider	46,00%	11,41%
	Aluminiumfolie	40,00%	4,56%
	Kupferfolie	60,00%	6,85%

Die Massenströme basieren teilweise auf Annahmen, da aus unterschiedlichen Gründen für spezifische, technische Parameter keine validen Werte vorliegen. So ist derzeit die Verteilung des Ladezustandes im Serienversand nicht abzusehen. Daher wurde die Annahme getroffen, dass 30 % der Module vollständig entladen sind, 60 % mit ohmscher Widerstandsentsladung entladen werden können und bei 10 % der Stromkontakte nicht zugänglich sind und diese Module deshalb elektrolytisch vorentladen werden müssen. Die Anteile, die bei der Zerlegung auf verschiedene Fraktio-

nen entfallen, basieren auf vorangegangenen beschriebenen exemplarischen Demontageversuch. Bei der Behandlung von Li-Ion Zellen wurden jedoch bereits unterschiedliche Zellentypen (Pouch, Prismatisch/Zylindrisch mit Stahlgehäuse etc.) berücksichtigt. Die Massenflüsse der thermischen Behandlung und mechanischen Aufbereitung basieren u.a. auf Erfahrungswerten der Firma ACCUREC bezüglich Lithium-Ionen-Kleinzellen. Es wird zudem zunächst von kobalthaltigen Zellen (LCO-Typ) ausgegangen. Folgende weitere allgemeine Annahmen wurden zur Erstellung der Wirtschaftlichkeitsanalyse getroffen:

- Das durchschnittliche Gewicht der verarbeiteten Module beträgt 75 kg
- Kosten für das Bindemittel bei der Agglomeration sind vernachlässigbar
- Vernachlässigt sind die Kosten der Errichtung und des Anschlusses der Anlagen an die städtische Infrastruktur (Strom/Wasser/Wege etc.)
- Vernachlässigt wurden weiterhin sämtliche Steuern und Abgaben, die beim Betrieb einer solchen Anlage anfallen

### 2.8.1 Bestimmung der Szenarien

Die Auswahl und Festlegung in der Wirtschaftlichkeitsanalyse betrachteten Szenarien basiert auf Markterwartungen der ACCUREC GmbH. Je nach Szenario werden nachfolgend im Lichtbogenofen (LBO) theoretisch folgende Mengen Elektrodenmaterial pro Jahr eingesetzt:

Tabelle 55: Einsatzmengen Elektrodenmaterial im LBO (IME)

Labor-LBO	Break-Even-LBO	Pilot-LBO
5,3 t/a	705 t/a	4.594 t/a

Anhand der in Tabelle 55 angegebenen Masseströme kann zurückgerechnet werden, welches Gewicht an Modulen eingesetzt werden muss, um die angegebenen Mengen bereitstellen zu können. Es werden 31,73% der eingesetzten Masse agglomiert und als Elektrodenmaterial im LBO behandelt. Entsprechend ergeben sich die dazugehörigen jährlichen Modul tonnagen (Tabelle 56).

Tabelle 56: Einsatzgewicht Module

<b>Labor-LBO</b>	<b>Break-Even-LBO</b>	<b>Pilot-LBO</b>
17 t/a	2.220 t/a	14.477 t/a

Unter der Annahme, dass ein durchschnittlicher Akkumulator aus einem Elektroautomobil 75 kg wiegt, würde eine Masse von 14.477t ca. 193.000 Modulen entsprechen, die jährlich dem Recycling zugeführt werden müssten. Unterstellt man eine durchschnittliche Lebensdauer von 8 Jahren und wird das von der Bundesregierung formulierte Ziel von einer Million Elektrofahrzeugen im Jahr 2020 tatsächlich erreicht, erscheint dieses Szenario für das Jahr 2025 als realistisch. Die für den Labormaßstab und für die Break-Even-Anlage erforderlichen Mengen sind ggfs. schon früher erreichbar.

Die zum Betrieb des Lichtbogenofens im Pilotmaßstab notwendige Menge ist jedoch mit dem vom IME und der Firma ACCUREC entwickelten Verfahren nicht wirtschaftlich und technisch sinnvoll zu leisten. Sollten in Zukunft derartige Massen an Modulen zu recyceln sein, wäre wegen der aufwändigen Vakuumbauweise über eine Alternative zur Vakuumpyrolyse nachzudenken, und der Automatisierungsgrad des Vorbehandlung zu steigern. Demnach müssten bei ACCUREC atmosphärische Pyrolyseöfen zukünftig einen Tagesdurchsatz von ca. 50 t/Ofen leisten. Bei 300 Jahresbetriebstagen sind bei handelsüblichen Pyrolyse ca. 10 Stück zu betreiben. Eine Zerlegung der Module von Hand erscheint in diesen Dimension ebenfalls unwirtschaftlich, und müsste mindestens eine Teilautomatisierung erreichen.

Im jetzigen Entwurf erscheint es realistisch mit dem entwickelten Verfahren 50.000 Module pro Jahr zu verarbeiten. Dies entspricht nach o.g. Vorgaben 3.750 t pro Jahr, und kann bei einer durchschnittlichen Modullebensdauer von 5 Jahren und einer Absatzmenge von 50.000 Fahrzeugen im Jahr 2022 erreicht werden. Ein Planungshorizont von 10 Jahren erscheint vor dem Hintergrund in Grafik 33 dargestellten Vorkasanalyse als vertretbar.

Prognose E-Fahrzeugverkauf und Altbatterienaufkommen in D (\*NPE)

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
	10.000	25.000	50.000	100.000	200.000	300.000	500.000	650.000	820.000	1.000.000
NFZ (Stück)			1.000	5.000	10.000	15.000	25.000	33.000	41.000	50.000
BEV (Stück)	5.000	12.500	24.000	45.000	90.000	135.000	225.000	292.000	300.000	450.000
PHEV (Stück)	5.000	12.500	25.000	50.000	100.000	150.000	250.000	325.000	410.000	500.000
Altbatterien t/y	35	87,5	170	325	650	975	1.625	2.110	2.320	3.250

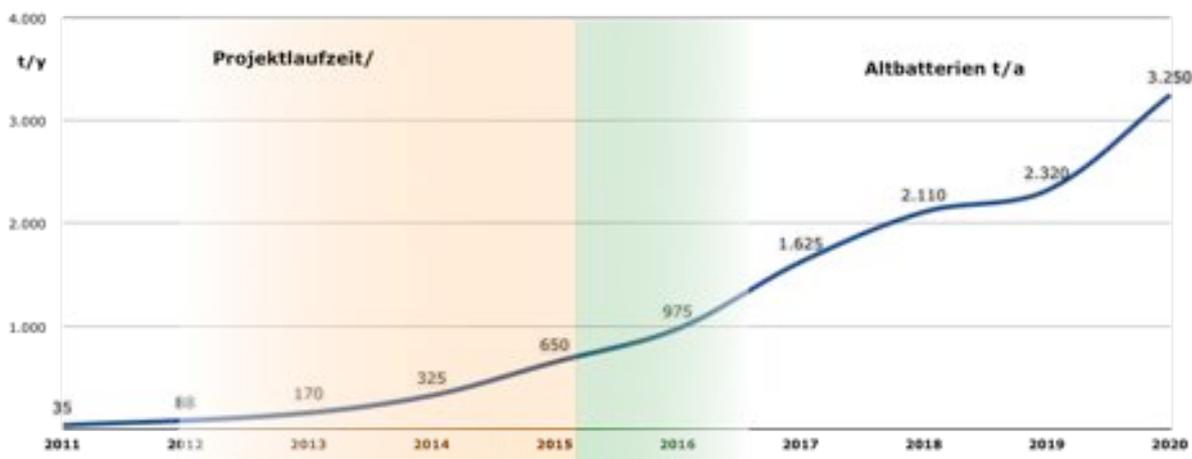


Abbildung 99: Abfallprognose von EOL-Modulen einschl. Produktionsschrotten

Eine Jahresmenge von 3.750 t wird als erstes Szenario für eine Wirtschaftlichkeitsrechnung ausgewählt und entspricht einem Szenario mit 1190 t/a Elektrodenmaterial am ehesten dem Break-Even-Szenario.

## 2.8.2 Bestimmung der Kosten und Erlöse

### - Personalkosten

Zur Bestimmung der Personalkosten wird zunächst der Arbeitsaufwand jedes Arbeitsschrittes pro Charge geschätzt. Um die gesamten Personalkosten jedes Arbeitsschrittes pro Jahr zu ermitteln, wird, da das Gewicht der Chargen in den verschiedenen Arbeitsgängen unterschiedlich ist, die ermittelte Zeit durch das Chargengewicht dividiert. Es ergibt sich die Arbeitszeit, die pro Tonne verarbeiteten Material aufzuwenden ist. Der Quotient aus Arbeitszeit und Chargengewicht wird mit der jährlich zu verarbeitenden Gesamtmasse und den Lohnkosten pro Stunde multipliziert. Die für die Zerlegung und Entladung der Module benötigte Arbeitszeit wird auf Basis der vorangegangenen Annahmen ermittelt. Die Abschätzung der weiteren Arbeitszeiten wird anhand von Erfahrungs- und Durchschnittswerten der derzeit bei der Firma ACCUREC durchgeführten vergleichbaren Prozesse vorgenommen. Für das 1. Szenario mit einer jährlichen Einsatzmenge von 3.750 t Modulen wird ein Zweischichtbetrieb, für das Szenario 2 lediglich ein Einschichtbetrieb angenommen. Eine im Vergleich der Inflation überproportionale Arbeitskostensteigerung wurde für die nächsten Jahre nicht unterstellt.

### - Investitionskosten

Tabelle 57 fasst die Investitionen der Einzelaggregate für die beiden betrachteten Szenarien zusammen und bezieht sich in den angegebenen Daten jeweils auf die Anschaffung eines Gerätes beziehungsweise einer Anlage.

Tabelle 57: Investitionskosten, excl. LBO

Prozessschritt	Investitionsobjekt	Kosten [€]
Vorbereitung	Auslesemessgerät	1.500
	EDV- Arbeitsplatz	1.000
Entladung	Entladestation	500
	Umrichter/Einspeisung	75.000
Demontage	Werkzeug Arbeitsplatz	150
Thermische Behandlung	Vakuumpyrolyse	2.000.000
	Peripherie	200.000
Mechanische Aufbereitung	Hammermühle	100.000
	Zick-Zack-Sichter	40.000
	Mischer (Agglomeration)	30.000
	Magnetscheider	15.000
	Siebsystem	45.000
	Wirbelstromabscheider	50.000

Die für das jeweilige Szenario erforderliche Durchsatzmenge wird durch Anschaffung jeweils mehrerer Anlagen für den Prozessschritt erfüllt. Ein Beispiel hierfür sind die Vakuumpyrolyseöfen: Zur Bewältigung der Massenströme des 1. Szenario werden drei Anlagen benötigt, wohingegen ein Ofen für das 2. Szenario ausreicht. In Tabelle 57 nicht aufgeführt sind Investitionen, die dem internen und externen Materialtransport dienen. Die Abschreibungen lehnen sich an den vom Bundesministerium der Finanzen veröffentlichten AfA-Tabellen an. Für die Anschaffung der Maschinen und Anlagen wurde Fremdfinanzierung angenommen, und mit 5% verzinst. Neben Energiekosten fallen auch Ausgaben für Reparatur und Instandhaltung mit jährlich 2% (bzw. 3% für Pyrolyseöfen, und 5% für mechanische Anlagen) der Anschaffungssumme an.

### - Energiekosten

Der Prozessschritt der Vakuumpyrolyse ist mit einer Anschlussleistung bis zu 400 kW der Energie aufwändigste. Der Stromverbrauch der Aggregate zur mechanischen Aufbereitung des pyrolysierten Materials wurde pro Tonne des eingesetzten Materials geschätzt. Die Energiekosten der Prozessschritte Vorbehandlung, Zerlegung und Entladung werden jeweils pauschal je nach Arbeitsschritt auf Wert zwischen 500 und 2.000 €/a geschätzt, ansonsten wird ein Preis von 0,1 €/kWh ange-

setzt. Enthalten sind hier Kosten für die Nutzung von Beleuchtung, Werkzeuge, EDV und sonstiger im Prozess verwendeter Kleinelektrogeräte.

Abbildung 100 zeigt die Entwicklung der Strompreise ohne angewandte Steuern für Industriekunden mit einem durchschnittlichen Jahresverbrauch zwischen 500 und

2000 MW. Es ist zu erkennen, dass der Strompreis Schwankungen ausgesetzt ist, die für die Zukunft, gerade vor dem Hintergrund der Energiewende schwer prognostizierbar sind.

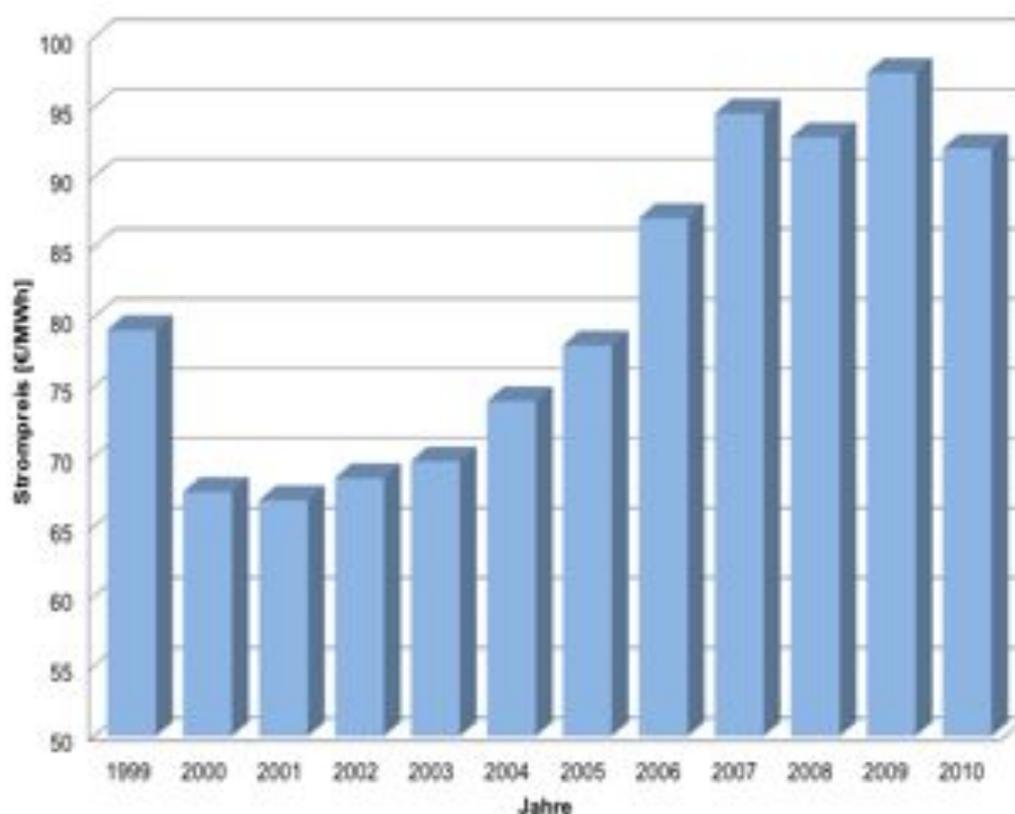


Abbildung 100: Strompreisentwicklung für Industriekunden

#### - Entsorgungs- und sonstige Kosten

Zurzeit werden zu Testzwecken der Firma ACCUREC Lithium-Ionen-Batterien aus Elektroautos der Automobilhersteller kostenfrei zur Verfügung gestellt. Die derzeit verarbeiteten Batterien waren meist in Versuchs- und Erprobungsfahrzeugen verbaut, weshalb die zur Verfügung stehenden Mengen zunächst gering waren. Es steht zu erwarten, dass die Hersteller die Batterien auch zukünftig kostenneutral an Verwerter abgeben wollen, wenn Elektroautos in größerer Anzahl ihr Lebensende erreichen. Zudem ist zu erwarten, dass der Materialwert der zu verwertenden Zellsysteme mit dem Einsatz anderer Kathodenmaterialien wie LiFePO<sub>4</sub> erheblich sinken wird. Da die Hersteller der Batterien gemäß BattG zur Rücknahme von Altbatterien und zu ei-

ner stofflichen Verwertung mit Qualitätsanforderungen verpflichtet sind, ist aber auch eine geringe, marktgerechte Entsorgungsgebühr denkbar. Nicht alle Komponenten und Materialien der Module können recycelt werden und verursachen daher Kosten bei der sachgerechten Entsorgung (Kunststoff-Kompositfraktionen: ca. 100 €/t Pyrolysekondensat ca. 150 €/t, etc.). Die Gemeinkosten werden im Rahmen der vorliegenden Ausarbeitung in erster Näherung mit 25 % der Personalkosten angenommen. Daneben werden auch die Kosten für Miete mit je 8 € pro m<sup>2</sup> für Büroräume und 6 € pro m<sup>2</sup> für Produktionshallen berücksichtigt. Für die verschiedenen Szenarien werden zur Unterbringung von Produktionsanlagen und Büros folgende Flächen benötigt:

- 1. Szenario (3.750 t): 1.000 m<sup>2</sup> Produktionshalle und 150 m<sup>2</sup> Büroräume
- 2. Szenario (500 t): 600 m<sup>2</sup> Produktionshalle und 100 m<sup>2</sup> Büroräume

#### - Eckdaten Szenario 1: 3.750 t Lithium-Ionen-Automobil-Batterien / Jahr

Die für jeden Arbeitsschritt einzeln ermittelten Kosten summieren sich für das 1. Szenario insgesamt auf die in Tabelle 13 dargestellten Werte. Die Gesamtkosten betragen für ein Jahr 3.615.189 €. Zur Errechnung des Stufendurchsatzes werden die Gesamtkosten durch den Massedurchsatz geteilt, die in dem jeweiligen Arbeitsschritt insgesamt zu verarbeiten ist. Diese Normierung erleichtert den Vergleich der Kosten der beiden Szenarien, da sie sich mit einer Tonne eingesetztem Material auf die gleiche Basis beziehen.

Tabelle 58: Zusammenfassung Kosten 1. Szenario

Kostenart	Kosten [€]	Stufendurchsatz [€/t]	Anteil
Löhne und Gehälter	1.297.581	384,59	36%
Gemeinkosten	324.395	96,15	9%
Stromversorgung	412.140	161,21	11%
Abraum und Abfallbeseitigung	163.110	54,85	5%
Reparatur/Instandhaltung	208.259	80,56	6%
Abschreibungen	865.806	333,38	24%
Kapitaldienste	343.898	131,58	10%
Immobilienkosten	86.400	23,04	2%
Σ	3.615.189	964,05	100%

Den größten Kostenanteil ergeben sich mit 36 % Aufwendungen für Löhne und Gehälter. Ihnen folgen im Ranking die Abschreibungen mit 24 % sowie Strom- und Kapitalkosten. Immobilienkosten fallen demgegenüber mit 2 % der jährlichen Kosten kaum ins Gewicht. Die Kosten pro Tonne eingesetzter Module beläuft sich auf insgesamt 964,05 €.

#### - Eckdaten Szenario 2: 500 t Lithium-Ionen-Automobil-Batterien / Jahr

Analog zu Tabelle 58 werden nachfolgend die Kosten des 2. Szenarios aufgeführt. Die Gesamtkosten belaufen sich bei einem jährlichen Einsatzgewicht von 500 t auf

974.539 €. Im 2. Szenario ist der Anteil der Abschreibungen an den Gesamtkosten mit 36 % deutlich größer, da die Anschaffungskosten der Aufbereitungsmaschinen zur Bewältigung 500 t Module pro Jahr genauso hoch sind wie im 1. Szenario. Die Kosten für Abraum und Abfallbeseitigung und die Immobilie gehören auch in diesem Szenario zu den geringeren Kosten. Die Kosten pro Tonne eingesetzter Module belaufen sich auf insgesamt 1.925,88 €.

Tabelle 59: Zusammenfassung Kosten 2. Szenario

Kostenart	Kosten [€]	Stufendurchsatz [€/t]	Anteil
Löhne und Gehälter	173.018	384,61	18%
Gemeinkosten	43.255	96,15	4%
Stromversorgung	100.993	290,53	10%
Abraum und Abfallbeseitigung	21.745	54,84	2%
Reparatur/Instandhaltung	85.063	253,40	9%
Abschreibungen	350.163	1.034,12	36%
Kapitaldienste bei Zinssatz	135.908	395,64	14%
Immobilienkosten	52.800	105,6	5%
Σ	962.944	1.925,88	100%

#### - Bestimmung des Rohstoffpreisniveau

Die Berücksichtigung der Rohstoffpreise basiert auf den Marktpreiskennntnissen der ACCUREC GmbH. Der Verkaufserlös der abgetrennten und verdichteten Elektrodenmasse wird von der Zusammensetzung von Kobalt, Nickel und Lithium getrieben. Die vereinfachte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung integriert hier nicht den Prozessschritt der metallurgischen EM-Behandlung, da der Aufbau selbst eines kleinstverfügbaren LBO's eine derart große Menge Elektrodenmasse erfordern würde, die in einem Zeithorizont bis 2025 nicht erreichbar erscheint. Die gewonnene EM wird deshalb in der Erlösbetrachtung fiktiv einer heute industriell verfügbarer, unspezifischer Verarbeitungsanlagen zugeführt und entsprechend der dort marktüblichen Kondition bewertet. Abbildung 101 gibt die Entwicklung der relevanten Metalle wieder, wobei insbesondere der Kobaltpreis in den vergangenen 20 Jahren großen Schwankungen ausgesetzt war. Die Volatilität der Kurse ist neben den nicht vorhersehbaren Mengenströmen der zu recycelnden Module der zweite Unsicherheitsfaktor bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit. Die Erlössituation der Zielprodukte orientierte sich insgesamt aber an den durchschnittlichen, marktnahen Erlösen der letzten Jahre, ohne gesondert Hochpreisperioden zu berücksichtigen.

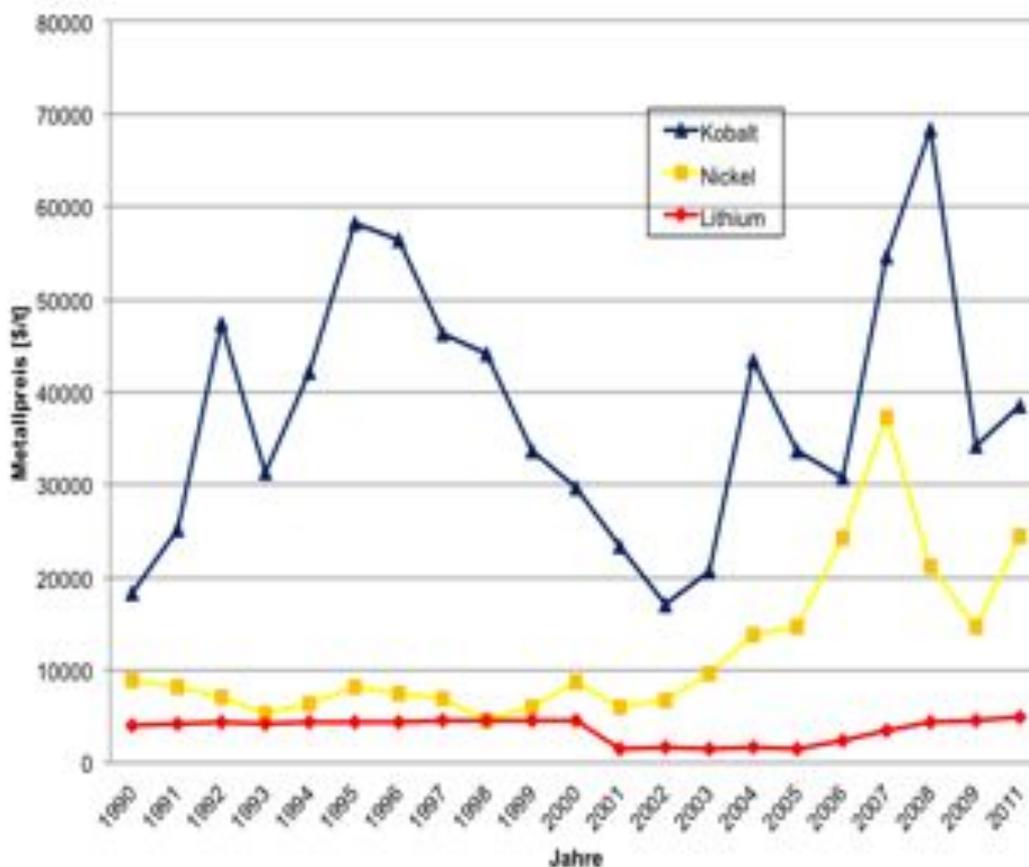


Abbildung 101: Preisentwicklung der Metalle: Kobalt, Lithium, Nickel (1990 – 2011)

Die Erlöse der Nebenprodukte sind im Wesentlichen von der jährlich abgegebenen Menge sowie der Qualität abhängig. Bei der Trennung der Produkte ist darauf zu achten, dass diese möglichst sortenrein sind. Unter anderem werden folgende Verkaufserlöse angenommen:

- Stahlschrotte: 280 €/t
- Kupferschrotte: 1.000 €/t
- Eisen-Nickel-Schrotte: 400 €/t
- Aluminiumschrotte: 800 €/t

- **Zusammenstellung der Erlöse: 3.750 t/a**

Aus den zugeführten 3.750 t/a Module können 31,73%, also 1.190 t Elektrodenmaterial, gewonnen werden. Dieses Material kann zu einem Preis von ca. 3.300 € pro Tonne am Markt veräußert werden. Daraus resultiert ein Jahreserlös beim Verkauf des Elektrodenmaterials in Höhe von 3.927.000 €, und zusätzlich der Nebenprodukte in Höhe von 848.430 €.

Tabelle 60: Erlöse Nebenprodukte 1. Szenario

Material	Erlös [€/t]	Masse pro Jahr [t]	Erlös pro Jahr [€]
Stahl	280	300	84.000
Fe/Ni-Fraktion	400	452	180.750
Aluminium	800	409	327.063
Kupfer	1.000	257	256.618
Σ			848.430

#### - Zusammenstellung der Erlöse: 500 t/a

Bei einer am Markt absetzbaren Menge von 158,65 t Elektrodenmaterial errechnet sich für das zweite Szenario analog ein Jahreserlös von insgesamt 636.669 € bei Nebenprodukteinnahmen von 113.124 €.

Tabelle 61: Erlöse Nebenprodukte 2. Szenario

Material	Erlös [€/t]	Masse pro Jahr [t]	Erlös pro Jahr [€]
Stahl	280	40	11.200
Fe/Ni-Fraktion	400	60	24.100
Aluminium	800	55	43.608
Kupfer	1.000	34	34.216
Σ			113.124

### 2.8.3 Rentabilität, Amortisationszeit und Sensitivitätsanalyse

Durch die Bilanzierung von Erlösen und Kosten ergeben sich Gewinne beziehungsweise Verluste der beiden Szenarien. Für das erste Szenario kann mit einem Gewinn von 1.160.241 € gerechnet werden. Beim 2. Szenario ist dagegen ein Verlust von 326.275 € zu erwarten.

Tabelle 62: Vergleich von Amortisationszeit und Rentabilität

Szenario	Kosten	Erlöse	Kapital-	Abschrei-	Amortisati-	Rentabili-
[t]	[€/Jahr]	[€/Jahr]	einsatz	bungen	onszeit	tät
			[€]	[€/Jahr]	[Jahre]	[%]
3750	3.615.189	4.775.430	6.877.950	865.805	3,39	16,87
500	962.944	636.669	2.718.150	350.163	-	-12,00

Die zur Bewältigung von 3.750 t Modulen pro Jahr notwendigen Investitionen amortisieren sich bereits nach etwa 3 Jahren und 5 Monaten, da ein jährlicher Gewinn von ca. 1,16 Millionen Euro erzielt werden kann. Die Einnahmen übersteigen somit inner-

halb der in der Unternehmenspraxis als Investitionsbedingung üblichen 5 Jahre die Anfangsinvestition. Die Rentabilität liegt mit 16,87 % deutlich über dem Marktzinsniveau und eine Investition erscheint wirtschaftlich sinnvoll. In der Wirtschaft wird häufig eine Mindestrentabilität von 12 bis 20 % gefordert. Beim 2. Szenario (500 t Module jährlich) wird ein Jahresverlust von fast 330.000 € verursacht. Die notwendige Anfangsinvestition wird sich auf diesem Durchsatzniveau nicht amortisieren, die Rentabilität ist entsprechend negativ.

Die Sensitivitätsanalyse wurde lediglich für das sinnträchtige 1. Szenario durchgeführt. An dieser Stelle wird insbesondere untersucht, wie sich eine negative Entwicklung der Erlöse für das Elektrodenmaterial, des Strompreises und der Personalkosten auf den Gewinn auswirken. Es erscheint sinnvoll, den Erlös des Elektrodenmaterials (EM) zu untersuchen, da der Kobaltpreis großen Schwankungen unterworfen ist und in Zukunft zu erwarten ist, dass der Kobaltanteil insgesamt sinken wird. Da es sich um das höchstwertige Element des Elektrodenmaterials handelt wird überprüft, welchen Einfluss ein Verkaufserlös auf die Wirtschaftlichkeit hat, der bis zu 50 % unter dem angenommenen liegt. Weiterhin betrachtet werden der Strompreis nach möglichen Preiserhöhungen aufgrund politischer Entscheidungen sowie die Personalkosten, da diese mit 36 % den größten Anteil an den Gesamtkosten haben. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 102 dargestellt.

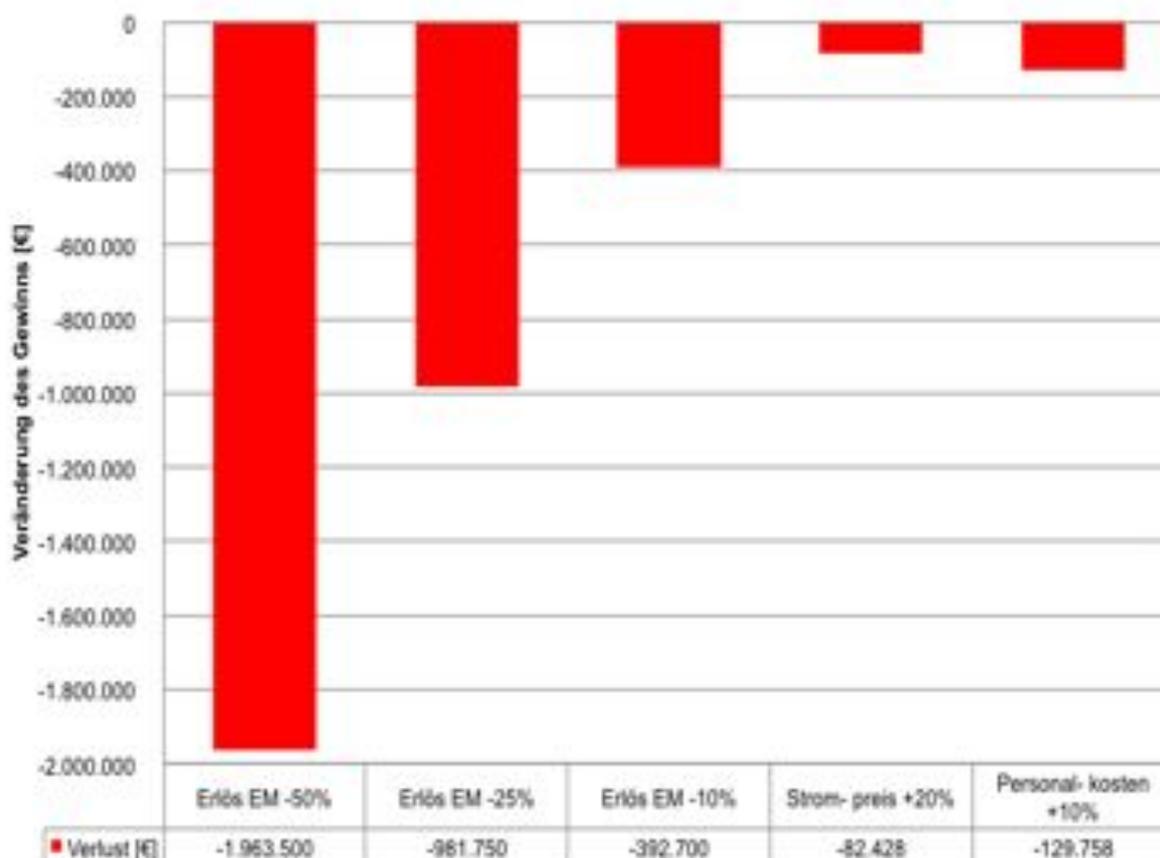


Abbildung102: Sensitivitätsanalyse als Funktion der EM-Zusammensetzung/Strom- und Personalkosten

Der aus einer Verringerung des Verkaufserlöses des Elektrodenmaterials um 50 % resultierende Verlust in Höhe von 1.963.500 €, würde den Gewinn des Verfahrens von etwa 1,16 Millionen Euro übersteigen. Schon eine Verringerung um 25 % würde die Rentabilität des Gewinnungsprozesses erheblich verschlechtern. Der Marktpreis des Elektrodenmaterials, und somit insbesondere der Kobaltpreis, sind erhebliche Risikofaktoren für die Wirtschaftlichkeit. Bei einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder der Bestandteile des Elektrodenmaterials müsste die Prozesskette einer grundsätzlichen Revision unterzogen werden. Eine Steigerung der Personal- beziehungsweise Stromkosten wiederum hätte vergleichsweise geringe Auswirkungen und würden die Vorteilhaftigkeit nicht beeinflussen. Der Gewinn würde lediglich um 129.758 € respektive 82.428 € verringert.

#### **2.8.4 Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsanalyse**

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Gewinnung von Elektrodenmaterial aus Lithium-Ionen-Automobilbatterien ist abhängig von der Menge der Module, die pro Jahr für das Recycling zur Verfügung steht. Bei einer Durchsatzmenge von 3.750 t Modulen pro Jahr ist das Verfahren mit einem Gewinn von ca. 1.160.000 € wirtschaftlich, wohingegen bei einer Jahresmenge von nur 500 t, die einem Übergangsszenario für die kommenden Jahre entspricht, ein Verlust von knapp 330.000 € entsteht.

Ein Vergleich der Stufendurchsätze zeigt, dass die Werte des 2. Szenarios (500 t) bei Abschreibungen, Kapitaldiensten sowie Reparatur und Instandhaltung wegen unterdurchschnittlicher Auslastung die des 1. Szenario (3.750 t) deutlich übertreffen. Dies betrifft insbesondere die Anlagen der mechanischen Aufbereitung, da die Anlagengröße, wie bereits beschrieben, für beide Szenarien gleich gewählt werden muss. Die normierten Kosten für Löhne und Gehälter, Gemeinkosten sowie Abraum und Abfallbeseitigung sind hingegen für beide Szenarien gleich, und prägen sich nicht weiter aus. Insgesamt kostet das Recycling einer Tonne Batteriemodule im 1. Szenario mit 964,05 € im Vergleich zu 1.925,88 € im 2. Szenario nur etwa halb so viel. Die Verteilung der Kosten auf die verschiedenen Kostenfaktoren ist für beide Szenarien in Abbildung 103 dargestellt. Mit wachsendem Jahresvolumen steigt der Anteil der Löhne und Gehälter, wohingegen der Anteil Abschreibungen sinkt.

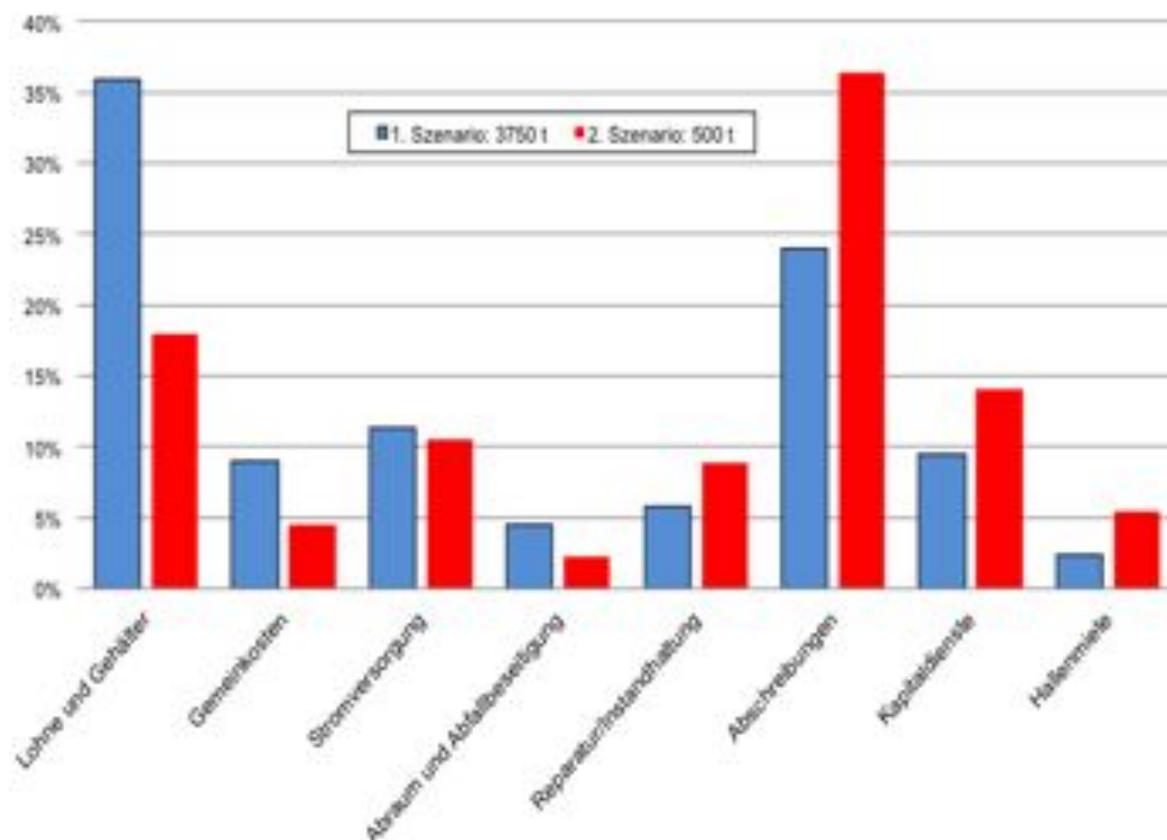


Abbildung 103: Kostenfaktoren im Szenarienvergleich

### 3. Kostenstruktur des Projektes

**ACCUREC:** der genehmigte Kostenrahmen konnte eingehalten werden. Die notwendigen FuE-Arbeiten konnten damit im Wesentlichen ausgeführt werden. Im Überblick verteilen sich die Projektkosten auf die Kostenpositionen:

0813	Material	10.000 €
0823	Fremdleistungen	120.000 €
0837	Personalkosten	360.000 €
0850	unmittelbare Vorhabenskosten	170.000 €

**IME:** der genehmigte Kostenrahmen konnte eingehalten werden. Die notwendigen FuE-Arbeiten konnten damit im Wesentlichen ausgeführt werden. Im Überblick verteilen sich die entstandenen Ausgaben auf die folgenden Kostenpositionen (inkl. Aufstockungsantrag):

0812	Personalkosten Wiss. Mitarbeiter	140.210,45 €
0817	Personalkosten Nichtwiss. Mitarbeiter	82.691,34 €
0822	Personalkosten Hiwi. Mitarbeiter	21.003,61 €
0843	Sachmittel	66.191,85 €
0850	Investmittel	247.780,43 €
0846	Reisekosten	4.476,20 €

#### 4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Professionelle Marktanalysen zeigen, dass sich der Markt der elektrifizierten Fahrzeuge über die Hybrid und Plug-In Technik hin zum Vollelektrofahrzeug bewegen wird, da weitere signifikante Verbrauchsreduzierungen nur noch durch zusätzlichen Einsatz der Elektro- und Rekuperationstechnik sich erzielen lassen. Konservative Marktprognosen können somit den erforderlichen Entsorgungsbedarf von Batteriemodulen bestätigen. Das Forschungsprojekt hat dazu basale Daten und Erfahrungen bei der Vorbehandlung gesammelt, um Rohstoffe aus Batteriemodule, insbesondere Batteriezellen einer Verwertbarkeit zugänglich zu machen. In diesem Prozessschritt ließen sich unmittelbar Anforderungen an eine Demonstrationsanlage ableiten. Weiterhin konnten die technisch angepassten und wirtschaftlich durchleuchteten Prozessschritte der Elektrolytverdampfung und Passivierung ihre Möglichkeit und Grenzen aufzeigen. Es für diesen Teilschritt jedenfalls eine emissionsminimierte Technik weiterentwickelt worden um in einer Übergangsperiode mit noch geringem Anfall an EOL-Modulen diesen Schritt Kosten-akzeptabel durchführen zu können. In größeren Mengenszenarien sind alternativ dazu robustere, durchsatzstarke Anlagen zu entwickeln. Die Erkenntnisse aus der mechanischen Aufbereitung konnten so weit vorangetrieben werden, dass ein Upscaling der Anlagen in eine halbtechnische Demonstrationsanlage möglich erscheint.

Darüber hinaus konnte anhand einer Schlacken- und Prozessentwicklung die Aufbereitung der Elektrodenmaterialfraktion weiter optimiert werden. Eine Rückgewinnung der Wertmetall Co, Ni, Mn kann somit gewährleistet werden. Die Lithiumrückgewinnung konnte deutlich gesteigert werden. Ein Demonstrationsversuch hat gezeigt, dass eine großtechnische Umsetzung realisiert werden kann.

Unter Berücksichtigung der Aussagen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eignen sich die Ergebnisse als Grundlage für die Weiterentwicklung einer halbtechnischen, mechanischen Demontage- und Aufbereitungsanlage. Mit Wissen um die sensiblen Verbesserungsmaßnahmen: Reduzierung des spezifischen Personaleinsatzes, Straffung der Investitionskosten, und Verbesserung der Produkterlös-Situation können somit die Ergebnisse unmittelbar in eine zukünftige, industrielle Anwendung über-

setzt werden. Während der Projektlaufzeit sind keinerlei Erkenntnisse über das Netzwerk beider Projektpartner erkennbar geworden, die die Aussagekraft der Untersuchungen und ihrer Nutzbarkeit in Anschlussprojekten grundsätzlich in einem anderen Licht darstellen würden. Final kann bestätigt werden, dass die Ergebnisse des Forschungsprojektes als elementare Grundlage einer industriellen Umsetzung sehr zufriedenstellend zu sehen sind.

Schutzrechte wurden innerhalb des Projektes nicht erteilt oder beantragt. Auch ist dies im Anschluss an das Projekt bezogen auf die unmittelbaren Projektergebnisse durch die Projektpartner nicht geplant.

Zeit- und Kostenplan Projektpartner ACCUREC: sowohl der Kostenrahmen als auch die mit dem IME zeitlich abgestimmten Arbeiten konnten im vorgesehenen Zeitrahmen durchgeführt werden. Die Verlängerung der Projektlaufzeit um ein halbes Jahr erfolgte lediglich zur besseren Abstimmung/Koordination von Veröffentlichungs- und Dokumentationsarbeiten, da der zeitliche Aufschub ausschließlich in verzögerten technischen Umsetzungsmaßnahmen des Projektpartners IME zu finden war.

Zeit- und Kostenplan Projektpartner IME: sowohl der Kostenrahmen als auch die zeitlich mit der Firma ACCUREC abgestimmten Arbeiten konnten im vorgesehenen Zeitrahmen durchgeführt werden. Die Verlängerung der Projektlaufzeit um 6 Monate erfolgte zur Koordination und Abstimmung von Veröffentlichungs- und Dokumentationsarbeiten da es zu Verzögerungen aufgrund technischer Umsetzungsmaßnahmen am IME kam.

## 5. Veröffentlichungen

- (1) B. Friedrich, R. Weyhe, „Processing of Li-based electric vehicle batteries for maximized recycling efficiency“, Kongress-Vortrag, IBRC, Venedig 22.9.2011
- (2) M. Vest, R. Weyhe, T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, „Rückgewinnung von Wertmetallen aus Batterieschrott“, Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, No. 11, S. 1985-1990
- (3) B. Friedrich, „Rückgewinnung der Wertstoffe aus zukünftigen Li-Ion-basierten Automobil-Batterien“, Science Allemagne – Umweltschonende Technologien für den Automobilantrieb von morgen - 12/2009
- (4) M. Vest, J. Zervos, B. Friedrich, R. Weyhe, „Slag design for Lithium recovery from spent batteries“, Slags and Fluxes in Modern Metallurgy: Proceedings of the International Workshop on Metal-Slag Interaction. September 14th to 19th 2010 in Yalta, Crimea - Ukraine , ISBN: 978-3-8440-0481-6

Sowie Vorträge auf folgenden Konferenzen:

- 
- Kraftwerk Batterie 2009 (Poster), 2010, 2011, 2012
  - Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen, Februar 2010, Ettlingen
  - 1st Work shop on battery, electronic scrap and non-ferrous metals recycling, März 2010, Mexico Stadt
  - 3. Fachkolloquium Materialien/Werkstoffe, Juni 2010, Freiburg
  - Metal Slag Interactions Conference, September 2010, Krim (Ukraine)
  - E-Motive, September 2011, Aachen
  - Workshop "Wertstoffrecycling", Januar 2012, Hanau
  - 25th Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft, November 2012, Aachen

## 6. Anhang

### 6.1 Datentabelle zur Berechnung der Kühlwassermenge

Max. Kapazität einer Zelle	2	Wh	250 Wh/l
Fass	224,06	l	
Durchmesser	0,571	m	
Höhe	0,875	m	
Außenfläche	1,57	m <sup>2</sup>	
Wasserinhalt	150	kg	
Anzahl Zellen	3000		
Gewicht	0,03	kg	
Volumen Zelle	8,19091E-06	m <sup>3</sup>	
Durchmesser	14,3	mm	
Länge	51	mm	
Volumen Charge	0,025	m <sup>3</sup>	
	24,57	Liter	
Füllmenge Fass Total	174,57	Liter	
Gewicht Charge	90	kg	
Füllhöhe Fass	0,68	m	
Starttemperatur Wasser	20	°C	
Endtemperatur max.	100	°C	
CPW	4,1	kJ/kgK	
dHv	2500	kJ/kgK	
freigesetzte Energie	6.143	Wh	
	22.115	kJ	
Delta T	55	K	

## 6.2 Berechnungstabellen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Szenario: 3.750 t / a

Investitionen Arbeitsschritt	Einzelpreis [T€/Stk]	Kapazität [t/h]	Kapazität [t/a]	Benötigte Kapazität [t/a]	Anzahl [Stk]	Ist-Kapazität [t/a]	Gesamtpreis [€]	AfA-Zeit [a]	Abschreibung
<b>ISC</b>							<b>57.500</b>		6071
Auslesemessgerät	1500	0,3	1440	3750	3	4320	4.500	3	1500
EDV- Arbeitsplatz	1000	0,3	1440	3750	3	4320	3.000	3	1000
Fördertechnik	50000	0,8	3840	3750	1	3840	50.000	14	3571
<b>Entladung</b>							<b>200.000</b>		20179
Hochregallager/ Fördertechnik	90000	0,8	3840	2250	1	3840	90.000	14	6429
Entladestation	10000	0,3	1440	2250	2	2880	20.000	8	2500
Umrichter/ Einspeisung	75000	0,8	3840	2250	1	3840	75.000	8	9375
Elektrolytische Entladung	15000	0,1	480	375	1	480	15.000	8	1875
<b>Zerlegung</b>							<b>130.450</b>		13604
Werkzeug	150	0,3	1440	3750	3	4320	450	14	32
Fördertechnik	50000	0,8	3840	3750	1	3840	50.000	14	3571
Container/Fahrzeuge	80000	0,8	3840	3750	1	3840	80.000	8	10000
<b>Thermische Behandlung</b>							<b>6.200.000</b>		775000
Vakuumpyrolyse	2000000	0,2	960	2625	3	2880	6.000.000	8	750000
Peripherie	200000	0,6	2880	2625	1	2880	200.000	8	25000
<b>Mechanische Aufbereitung</b>							<b>290.000</b>		50952
Hammermühle	100000	0,3	1440	1089	1	1440	100.000	6	16667
Zick-Zack Sieher	40000	0,3	1440	930	1	1440	40.000	6	6667
Mischer	30000	0,3	1440	1188	1	1440	30.000	6	5000
Magnetscheider	15000	0,15	720	502	1	720	15.000	6	2500
Förderbänder/ Silos	60000	0,5	2400	2019	1	2400	60.000	14	4286
Siebsystem	45000	0,3	1440	1089	1	1440	45.000	6	7500
Wirbelstromscheider	50000	0,2	960	502	1	960	50.000	6	8333

Arbeitsschritt	Chargengröße [t]	Arbeitszeit [min/Charge]	Arbeitskosten [€/h]	Anzahl Chargen [1/a]	Energieverbrauch [kWh/t]	Abfallquote	Abfallmenge [t]	Entsorgungskosten [€/t]
<b>ISC</b>								
Gesamt	0,075	15	20	50000	0	0	0	0
<b>Entladung</b>								
ohmsche Widerstands-entladung	0,075	20	20	30000	0	0	0	0
Elektrolytische Entladung	0,075	5	20	5000	0	0	0	0
<b>Zerlegung</b>								
Gesamt	0,075	45	20	50000	0	17,00%	637,5	100
<b>Thermische Behandlung</b>								
Vakuumpyrolyse	2	90	25	1313	1280	23,00%	662,4	150
<b>Mechanische Aufbereitung</b>								
Hammermühle	1	20	20	1089	20	0	0	0
Zick-Zack Sieber	1	15	20	929,8	10	0	0	0
Eirich-Mischer	1	40	20	1188	15	0	0	0
Magnetscheider	1	10	20	502,1	25	0	0	0
Siebsystem	1	20	20	1089	5	0	0	0
Wirbelstromscheider	1	20	20	502,1	25	0	0	0

<b>Arbeitsschritt</b>	<b>Durchsatz</b>	<b>Kosten</b>	<b>Stufendurchsatz</b>
<b>Einheit</b>	<b>t</b>	<b>€</b>	<b>€/t</b>
<b>ISC</b>	<b>3750</b>	<b>324.596</b>	<b>86,56</b>
Lohne und Gehälter		250.000	66,67
Gemeinkosten		62.500	16,67
Stromversorgung		2.000	0,53
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		1.150	0,31
Abschreibungen		6.071	1,62
Kapitaldienste		2.875	0,77
<b>Entladung</b>	<b>2625</b>	<b>295.095</b>	<b>112,42</b>
Lohne und Gehälter		208.333	79,37
Gemeinkosten		52.083	19,84
Stromversorgung		500	0,19
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		4.000	1,52
Abschreibungen		20.179	7,69
Kapitaldienste		10.000	3,81
<b>Mechanische Demontage</b>	<b>3750</b>	<b>1.024.985</b>	<b>273,33</b>
Lohne und Gehälter		750.000	200,00
Gemeinkosten		187.500	50,00
Stromversorgung		1.000	0,27
Abraum und Abfallbeseitigung		63.750	17,00
Reparatur/Instandhaltung		2.609	0,70
Abschreibungen		13.604	3,63
Kapitaldienste		6.523	1,74
<b>Thermische Behandlung</b>	<b>2625</b>	<b>1.800.523</b>	<b>685,91</b>
Lohne und Gehälter		49.219	18,75
Gemeinkosten		12.305	4,69
Stromversorgung		368.640	140,43
Abraum und Abfallbeseitigung		99.360	37,85
Reparatur/Instandhaltung		186.000	70,86
Abschreibungen		775.000	295,24
Kapitaldienste		310.000	118,10
<b>Mechanische Aufbereitung</b>	<b>2021</b>	<b>169.989</b>	<b>84,10</b>
Lohne und Gehälter		40.029	19,80
Gemeinkosten		10.007	4,95
Stromversorgung		40.000	19,79
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		14.500	7,17
Abschreibungen		50.952	25,21
Kapitaldienste		14.500	7,17
<b>Summe</b>		<b>3.616.431</b>	<b>1.242</b>

## 2. Szenario: 500 t / a

Investitionen Arbeitsschritt	Einzelpreis [T€/Stk]	Kapazität [t/h]	Kapazität [t/a]	Benötigte Kapazität [t/a]	Anzahl [Stk]	Ist-Kapazität [t/a]	Gesamtpreis [€]	AfA-Zeit [a]	Abschreibung
<b>ISC</b>							<b>22.500</b>		2262
Auslesemessgerät	1500	0,3	1440	500	1	1440	1.500	3	500
EDV- Arbeitsplatz	1000	0,3	1440	500	1	1440	1.000	3	333
Fördertechnik	20000	0,8	3840	500	1	3840	20.000	14	1429
<b>Entladung</b>							<b>110.500</b>		12741
Hochregallager/ Fördertechnik	20000	0,8	3840	300	1	3840	20.000	14	1429
Entladestation	10000	0,3	1440	300	2	2880	20.000	8	2500
Umrichter/ Einspeisung	75000	0,8	3840	300	1	3840	75.000	8	9375
Elektrolytische Entladung	5000	0,1	480	50	1	480	5.000	8	625
<b>Zerlegung</b>							<b>95.150</b>		9207
Werkzeug	150	0,3	1440	500	1	1440	150	14	11
Fördertechnik	50000	0,8	3840	500	1	3840	50.000	14	3571
Container/Fahrzeuge	45000	0,8	3840	500	1	3840	45.000	8	5625
<b>Thermische Behandlung</b>							<b>2.200.000</b>		275000
Vakuumpyrolyse	2000000	0,15	720	350	1	720	2.000.000	8	250000
Peripherie	200000	0,15	720	350	1	720	200.000	8	25000
<b>Mechanische Aufbereitung</b>							<b>290.000</b>		50952
Hammermühle	100000	0,3	1440	146	1	1440	100.000	6	16667
Zick-Zack Siebter	40000	0,3	1440	124	1	1440	40.000	6	6667
Mischer	30000	0,3	1440	159	1	1440	30.000	6	5000
Magnetscheider	15000	0,15	720	67	1	720	15.000	6	2500
Förderbänder/ Silos	60000	0,5	2400	270	1	2400	60.000	14	4286
Siebsystem	45000	0,3	1440	146	1	1440	45.000	6	7500
Wirbelstromscheider	50000	0,2	960	67	1	960	50.000	6	8333

Arbeitsschritt	Chargengröße [t]	Arbeitszeit [min/Charge]	Arbeitskosten [€/h]	Anzahl Chargen [1/a]	Energieverbrauch [kWh/t]	Abfallquote	Abfallmenge [t]	Entsorgungskosten [€/t]
<b>ISC</b>								
Gesamt	0,075	15	20	6667	0	0	0	0
<b>Entladung</b>								
ohmsche Widerstands-entladung	0,075	20	20	4000	0	0	0	0
Elektrolytische Entladung	0,075	5	20	666,7	0	0	0	0
<b>Zerlegung</b>								
Gesamt	0,075	45	20	6667	0	17,00%	85	100
<b>Thermische Behandlung</b>								
Vakuumpyrolyse	2	90	25	175	1280	23,00%	88,3	150
<b>Mechanische Aufbereitung</b>								
Hammermühle	1	20	20	145,5	20	0	0	0
Zick-Zack Siebter	1	15	20	124	10	0	0	0
Eirich-Mischer	1	40	20	158,6	15	0	0	0
Magnetscheider	1	10	20	66,94	25	0	0	0
Siebsystem	1	20	20	145,5	5	0	0	0
Wirbelstromscheider	1	20	20	66,94	25	0	0	0

<b>Investitionen Arbeitsschritt</b>	<b>Durchsatz</b>	<b>Kosten</b>	<b>Stufendurchsatz</b>
<b>Einheit</b>	<b>t</b>	<b>€</b>	<b>€/t</b>
<b>ISC</b>	<b>500</b>	<b>47.504</b>	<b>95,01</b>
Lohne und Gehälter		33.333	66,67
Gemeinkosten		8.333	16,67
Stromversorgung		2.000	4,00
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		450	0,90
Abschreibungen		2.262	4,52
Kapitaldienste		1.125	2,25
<b>Entladung</b>	<b>350</b>	<b>55.698</b>	<b>159,14</b>
Lohne und Gehälter		27.778	79,37
Gemeinkosten		6.944	19,84
Stromversorgung		500	1,43
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		2.210	6,31
Abschreibungen		12.741	36,40
Kapitaldienste		5.525	15,79
<b>Mechanische Demontage</b>	<b>500</b>	<b>150.368</b>	<b>300,74</b>
Lohne und Gehälter		100.000	200,00
Gemeinkosten		25.000	50,00
Stromversorgung		1.000	2,00
Abraum und Abfallbeseitigung		8.500	17,00
Reparatur/Instandhaltung		1.903	3,81
Abschreibungen		9.207	18,41
Kapitaldienste		4.758	9,52
<b>Thermische Behandlung</b>	<b>350</b>	<b>564.608</b>	<b>1613,17</b>
Lohne und Gehälter		6.563	18,75
Gemeinkosten		1.641	4,69
Stromversorgung		92.160	263,31
Abraum und Abfallbeseitigung		13.245	37,84
Reparatur/Instandhaltung		66.000	188,57
Abschreibungen		275.000	785,71
Kapitaldienste		110.000	314,29
<b>Mechanische Aufbereitung</b>	<b>270</b>	<b>91.967</b>	<b>341,25</b>
Lohne und Gehälter		5.345	19,83
Gemeinkosten		1.336	4,96
Stromversorgung		5.333	19,79
Abraum und Abfallbeseitigung		0	0,00
Reparatur/Instandhaltung		14.500	53,80
Abschreibungen		50.952	189,06
Kapitaldienste		14.500	53,80
<b>Summe</b>		<b>912.654</b>	<b>2.509</b>

---

## 7. Verzeichnisse

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema Recyclingkonzept Toxco/USA 6

Abbildung 2: Verfahrensschema in. Wettbewerbsprozesse (Umicore/Xstrata)

Abbildung 3: Vorschlag zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses (LiBri-Projekt)

Abbildung 4: Batteriemodul vor der Demontage

Abbildung 5: Aufbau eines Batteriemoduls

Abbildung 6: Ohm'sche Widerstandsentsladung der Batteriemodule

Abbildung 7: Batteriemodule nach Entladung

Abbildung 8: Trennung von Batteriezellen und Stromleitern

Abbildung 9: Zuordnung der Konstruktionselemente zu Recyclingfraktionen

Abbildung 10: Entladungskurve Li-Ion Zelle 45 Wh

Abbildung 11: Leitfähigkeit verschiedener Säuren und Laugen

Abbildung 12: Entladungskurve Li-Ion Batterien 3,7V/8,5 Wh in H<sub>2</sub>O mit 15% KOH

Abbildung 13: Auswertung und Verteilung der Restkapazitäten

Abbildung 14: Dampfdruck organischer Elektrolyte

Abbildung 15: Aufbau einer zylindrischen Lithium-Ion Zelle

Abbildung 16: Schema Sicherheitseinrichtungen Li-Ion Zelle

Abbildung 17: Aufbau des Elektrolytkondensators

Abbildung 18: Verfahrensschema des Vakuumpumpstandes

Abbildung 19: Schema der Vakuumthermischen Behandlung

Abbildung 20: Ansicht Vakuum-Pyrolyseofen mit Kondensat-Kammern

Abbildung 21: Aufheizverhalten teilgeladener Zellen

Abbildung 22: Aufheizverhalten geladener Zellen

Abbildung 23: Spannungsabfall beim Aufheizen

Abbildung 24: Aufheizverhalten verketteter teilgeladener Zellen

- Abbildung 25: Temperatur- und Druckverlauf bei der Behandlung entladener Einzelzellen
- Abbildung 26: Aufheizverhalten entladener Module
- Abbildung 27: Chargenbehälter mit Modulen nach der Behandlung
- Abbildung 28: Schema der mechanischen Aufbereitung
- Abbildung 29: Vorzerkleinerte Fraktion nach dem Querstromzerspanner
- Abbildung 30: aktive Masse nach Siebung
- Abbildung 31: Cu- und Al-Folien
- Abbildung 32: magnetische Fraktion
- Abbildung 33: SiO<sub>2</sub>-Netzwerkauflösung durch Einbau fremder Metalloxide
- Abbildung 34: Struktur von Silikaten in festem und erweichtem Zustand
- Abbildung 35: Versuchsausrüstung zur Bestimmung der Löslichkeit von Li<sub>2</sub>O in flüssigem Lithium
- Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Cu-, Bi- und Te-Löslichkeit in flüssigem Natrium
- Abbildung 37: Co-Ni-Mn-Phasendiagramm bei 1400° C, berechnet mit FactSage 5.5
- Abbildung 38: CaO-CaF<sub>2</sub> Phasendiagramm
- Abbildung 39: Schlackenauswahl im System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO
- Abbildung 40: Schlackenauswahl im System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Abbildung 41: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 1 bei 1450° C
- Abbildung 42: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C
- Abbildung 43: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 3 bei 1450° C
- Abbildung 44: Ellingham-Diagramm für ausgesuchte Metall-O<sub>2</sub>-Reaktionen berechnet mit FactSage 5.5
- Abbildung 45: Errechnete Nickelverluste für Legierung 1 bei 1450° C und 1550° C
- Abbildung 46: Verteilungskoeffizient L<sub>Mn</sub> in Abhängigkeit der Schlacken-zusammensetzung für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C
- Abbildung 47: Errechnete Metallausbeute für Legierung 1 bei 1450° C
- Abbildung 48: L<sub>Mn</sub> in Abhängigkeit der Basizität für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C (gemittelte Werte: B = 1,22 – B.1, B.3 und B.6; B = 1,50 – B.2 und B.5)

- Abbildung 49: Errechnete Metallausbeute für Legierung 1 bei 1450° C
- Abbildung 50: Verteilungskoeffizient  $L_{Mn}$  in Abhängigkeit der Basizität für verschiedene Mangankonzentrationen bei 1450° C (gemittelte Werte: B = 0,429 – C.3 und C.4)
- Abbildung 51: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C
- Abbildung 52: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C
- Abbildung 53: Errechnete Metallverschlackung für Legierung 2 bei 1450° C
- Abbildung 54: Wärmebehandlungsöfen der Firma SOLO - Industrieofenbau
- Abbildung 55: Vakuum-Induktionsofen der Firma Balzers
- Abbildung 56: Vakuum-Induktionsofen der Firma Pfeiffer Vacuum
- Abbildung 57: Vakuum-Induktionsofen der Firma Heraeus
- Abbildung 58: Von CaO-CaF<sub>2</sub>-Schlacke angegriffene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel
- Abbildung 59: Tongrafit- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel nach dem Aufschmelzen der Schlacken
- Abbildung 60: Vor (a, b) und nach (c) der Homogenisierung erschmolzene CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken
- Abbildung 61: CaO-CaF<sub>2</sub>(a), CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO (b) und CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacke (c)
- Abbildung 62: Versuchsaufbau zur Schlackenherstellung
- Abbildung 63: Erzeugte stückige und aufgemahlene Schlacke
- Abbildung 64: Versuchsaufbau bei der Legierungsherstellung
- Abbildung 65: Legierungsstäbe vor und nach dem Abdrehen
- Abbildung 66: Aus den Legierungsstäben gesägte Metallscheiben
- Abbildung 67: Konstruktion zum Auffangen der abgegossenen Schlacke
- Abbildung 68: Abguss der Schlacke nach Versuchsende (links) und Abschreckkonstruktion mit aufgefangener Schlacke (rechts)
- Abbildung 69: Durch beim Abkühlen entstehende Eigenspannungen zerstörte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel
- Abbildung 70: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke A.1 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %
- Abbildung 71: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke A.4 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %
- Abbildung 72: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.1 bei einer Li<sub>2</sub>O-Zugabe von 10 %

- Abbildung 73: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.1 bei einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zugabe von 20 %
- Abbildung 74: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke B.3 bei einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zugabe von 10 %
- Abbildung 75: Aus XRD-Analyse erhaltenes 2-Theta-Diagramm für Schlacke C.2 bei einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zugabe von 10 %
- Abbildung 76: Versuchsaufbau bei den Gleichgewichtsversuchen im Vakuum-Induktionsofen
- Abbildung 77: Im Vakuum-Induktionsofen nicht komplett aufgeschmolzene Legierung und Schlacke
- Abbildung 78: Ofeninnenraum unmittelbar nach Ende der Haltezeit
- Abbildung 79: Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke bei den Gleichgewichtsversuchen
- Abbildung 80: Querschnitt durch die entstandenen Schlackenphasen
- Abbildung 81: Vergleich der empirisch bestimmten mit den durch FactSage berechneten Metallausbeuten
- Abbildung 82: Aufbau a) der Lichtbogenofens b) der Schaltvorrichtung
- Abbildung 83: Funktionsweise des IME Lichtbogenofens.
- Abbildung 84: Sackfilter im geschlossenen (links) und geöffneten Zustand (rechts)
- Abbildung 85: Prozess während a) des Lichtbogenbetriebes und b) des Abgusses
- Abbildung 86: Ausbildung einer festen Kohlenstoffphase auf der Schmelze
- Abbildung 87: Nach LBO Versuchen isolierte/r a) Schmelzblock b) Metallphase c) Schlacke
- Abbildung 88: Fehlerquellen bei der Metallrückgewinnung während der LBO Versuche: a) Austragung von Material durch Konvektion b) Metalleinschlüsse c) Durchmischung der Schmelze beim Abguss
- Abbildung 89: Schnittpunkt der Funktionen Rot :Lithiumgehalt im Flugstaub und blau: Metallausbeute in Bezug auf die Schlackenmenge
- Abbildung 90: Rauchentwicklung während der Lichtbogenfahrweise
- Abbildung 91: isolierter Schmelzblock des Versuches LBOII-2

Abbildung 92: Isolierter Schmelzblock Versuch LBOII-8 ohne erkennbare Phasentrennung

Abbildung 93: Fließbild: durchschnittliche Lithiumgehalte in den einzelnen Komponenten nach dem Lichtbogenprozesses in Massen-%

Abbildung 94: Der für den Demonstrationsversuch verwendete TBRC

Abbildung 95: Batterierecyclingmaterial (links), nach Sortierung: Einsatzmaterial (Mitte) und aussortierte Eisenbestandteile (rechts)

Abbildung 96: Batteriematerial auf Vibrationsrinne

Abbildung 97: Bilder vom Abguss

Abbildung 98: Kokille mit dem ersten (links) und dem zweiten Abguss (rechts)

Abbildung 99: Abfallprognose von EOL-Modulen einschl. Produktionsschrotten

Abbildung100: Strompreisentwicklung für Industriekunden

Abbildung101: Preisentwicklung der Metalle: Kobalt, Lithium, Nickel (1990-2011)

Abbildung102: Sensitivitätsanalyse als Funktion der EM-Zusammensetzung /Strom- und Personalkosten

Abbildung103: Kostenfaktoren im Szenarienvergleich

## 7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: zeitlicher Verlauf des Projektes

Tabelle 2: Mechanische Basisdaten der Module

Tabelle 3: Zuordnung der Konstruktionselemente zu Recycling-fractionen

Tabelle 4: Dauer der Arbeitsschritte bei der Demontage

Tabelle 5: Dauer der Arbeitsschritte bei der Demontage einer Moduleinheit

Tabelle 6: Gewichte der Demontagefraktionen

Tabelle 7: Leitfähigkeitsdaten Entladung / Beispieldaten

Tabelle 8: Eigenschaften organischer Lösungsmittel

Tabelle 9: typische Bilanz mech. Batterieaufbereitung

Tabelle 10: Korngrößenverteilungen der Zerkleinerungsprodukte (Schlagnasenmühle)

Tabelle11: Anreicherung von Wertkomponenten im Zerkleinerungsprodukt (0,6mm)

- Tabelle 12: Hauptbestandteile des aufbereiteten Elektrodenmaterials
- Tabelle 13: Legierungsauswahl für die Gleichgewichtsberechnungen
- Tabelle 14: Wichtige Lithiumerze
- Tabelle 15: Zusammensetzung der für die Gleichgewichtsberechnungen verwendeten Schlackensysteme
- Tabelle 16: Zusammensetzung der für die Gleichgewichtsberechnungen verwendeten Legierungen
- Tabelle 17: Errechnete Manganausbeuten im System CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO bei 1450° C und 1550° C
- Tabelle 18: Errechnete Manganausbeuten im System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1450° C und 1550° C
- Tabelle 19: Analyseergebnisse und Zielzusammensetzung der erzeugten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacken
- Tabelle 20: Analyseergebnisse der erzeugten Legierungsstäbe
- Tabelle 21: Versuchsergebnisse der Schlacken B.1 und B.2
- Tabelle 22: Einwaagen von Tiegel, Legierungsscheiben und Schlacke
- Tabelle 23: Ein- und Auswaagen der Legierungen und Schlacken sowie prozentuale Massendifferenzen
- Tabelle 24: Ermittelte Metallgehalte in den erzeugten Metall- und Schlackenphasen
- Tabelle 25: Massenbilanz für Kobalt
- Tabelle 26: Massenbilanz für Nickel
- Tabelle 27: Massenbilanz für Mangan
- Tabelle 28: Empirisch bestimmte Metallausbeuten, berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen
- Tabelle 29: Zusammensetzung des am IME pelletierten Elektroden-Materials
- Tabelle 30: Einwaagen der Eingangsmaterialien
- Tabelle 31: Chemische Zusammensetzung des eingesetzten Pelletmaterials der Hauptversuchsreihe
- Tabelle 32: Ein- und Auswaagen der LBO-Versuche
- Tabelle 33: Metallausbeute der ersten Versuchsreihe
- Tabelle 34: chemische Zusammensetzung der entstandenen Metalllegierung

- Tabelle 35: Chemische Zusammensetzung der entstandenen Schlackenphasen
- Tabelle 36: Chemische Zusammensetzung des Flugstaubes
- Tabelle 37: Massenteil des zurückgewonnenen Lithiums im Flugstaub
- Tabelle 38: Chemische Zusammensetzung der für die Versuchsreihe eingesetzten Pellets
- Tabelle 39: Chemische Zusammensetzung der für die Versuchsreihe eingesetzten Pellets
- Tabelle 40: Ein- und Auswaagen der LBOII-Versuche
- Tabelle 41: Metallrückgewinnungsquote der LBO-Versuche
- Tabelle 42: Chemische Zusammensetzung der entstandenen Schlackephasen
- Tabelle 43: Chemische Zusammensetzung der Flugstaubproben
- Tabelle 44: Zurückgewonnenes Lithium im Flugstaub
- Tabelle 45: Chemische Analyse des Elektrodenmaterials der 3. Versuchsreihe
- Tabelle 46: In- und Outputfraktionen der dritten Versuchsreihe
- Tabelle 47: Chemische Zusammensetzung der Metalllegierung
- Tabelle 48: Chemische Zusammensetzung der Schlacken
- Tabelle 49: Chemische Analyse der Flugstäube
- Tabelle 50: Auflistung der In- und Output Fraktionen
- Tabelle 51: Metallanalysen und Auswertung
- Tabelle 52: Schlackenanalyse und Auswertung
- Tabelle 53: Analyse Wäscherlösung und Auswertung
- Tabelle 54: Massenströme des Recyclingprozesses
- Tabelle 55: Einsatzmengen Elektrodenmaterial im LBO (IME)
- Tabelle 56: Einsatzgewicht Module
- Tabelle 57: Investitionskosten, excl. LBO
- Tabelle 58: Zusammenfassung Kosten 1. Szenario

Tabelle 59: Zusammenfassung Kosten 2. Szenario

Tabelle 60: Erlöse Nebenprodukte 1. Szenario

Tabelle 61: Erlöse Nebenprodukte 2. Szenario

Tabelle 62: Vergleich von Amortisationszeit und Rentabilität

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

ACCUREC	ACCUREC Recycling GmbH
AFA	Absetzung für Abnutzung
AP	Arbeitspaket
BattG	Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren
BEV	Batterie betriebenes Fahrzeug
CID	circuit interrupt device
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
EM	Elektrodenmaterial
EOL	end of Life
EV	electric vehicles
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HEV	hybrid electric vehicles
IME	Lehrstuhl und Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
KW	Kohlenwasserstoffe
LBO	Elektrolichtbogenofen
LCO	Li-Ion Akkumulator Typ Kobaltoxid
LFP	Li-Ion Akkumulator Typ Eisen-Phosphat
NFZ	Neufahrzeug
NCA	Li-Ion Akkumulator Typ Nickel-Kobalt-Aluminium
NMC	Li-Ion Akkumulator Typ Nickel-Mangan-Kobalt
NPE	Nationale Plattform Elektromobilität
PHEV	plug in hybrid electric vehicle
PTC	positive thermal coefficient current limiting

### **7.3 Literaturverzeichnis**

- 1 Critical raw materials for the EU / Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials / EU Commission / Version of 30 July 2010  
[http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf)
- 2 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:151:0009:0021:en:PDF>
- 3 Abschlussbericht LiBri: Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge, BMU Oktober 2011
- 4 Audit report Tesla Motors: Toxco / CA ([www.teslamotors.com](http://www.teslamotors.com))
- 5 [http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100037250\\_2010040765.pdf](http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100037250_2010040765.pdf)

### **III. Erfolgskontrollbericht**

### **IV. Berichtsblätter (deutsch / englisch)**