Verbundprojekt im Rahmen des Förderprogramms „Erneuerbar Mobil“ des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – LithoRec II

Abschlussberichte der beteiligten Verbundpartner

Dieses Dokument ist eine Zusammenstellung der Abschlussberichte der nachfolgend aufgeführten Partner des Verbundprojekts LithoRec II. Es ist geplant Forschungsarbeiten und gewonnenen Erkenntnisse des Projekts in Buchform zu veröffentlichen. Sobald dieses Buch vorliegt, wird der Projektträger im Internetauftritt zum Förderprogramm „Erneuerbar Mobil“ (www.erneurbar-mobil.de) darauf verweisen.

1 Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

2 ACTIA I+ME GmbH

3 Hosokawa Alpine AG

4 Electrocycling GmbH

5 Volkswagen AG

6 AUDI AG

7 Solvay Fluor GmbH

8 Westfälische Wilhelms-Universität Münster

9 Rockwood Lithium GmbH

10 H.C. Starck GmbH

Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

Abschlussbericht

LithoRec II

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Abschlussbericht der TU Braunschweig

ZE:	Förderkennzeichen:
Technische Universität Braunschweig	16EM1024
Vorhabenbezeichnung:	
Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – LithoRec II	
Laufzeit des Vorhabens:	
01. Juli 2012 – 31. März 2016	

Braunschweig, 20.12.2016

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Autorenliste

Institut für Partikeltechnik (iPAT)

Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade, Jan Diekmann, Christian Hanisch

Institut für Automobilwirtschaft und Industrielle Produktion (AIP)

Prof. Dr. Thomas Spengler, Christian Thies

Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF)

Prof. Dr.-Ing. Christoph Herrmann, Prof. Dr.-Ing. Klaus Dröder, Juan Felipe Cerdas, Roman Gerbers

Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik (ICTV)

Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl, Frederike Stehmann, Paul Haas

Institut für Hochspannungstechnik und elektrische Energieanlagen (elenia)

Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat, Daniel Hauck

I Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis I

II Abbildungsverzeichnis II

III Tabellenverzeichnis III

1 Einleitung – Zielstellung und Projektverlauf 4

2 Ergebnisse der TU Braunschweig 5

2.1 Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse 5

2.2 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 1/ P 1/ D 1: Demontage von Batteriesystemen 14

2.3 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 2/ P 2/ D 2: Entladung von Batteriezellen, -modulen und –systemen 22

2.4 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 3/ P 3/ D 3: Sichere Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien 28

2.5 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 4/ P 4/ D 4: Abscheidung und Rückgewinnung von Elektrolytbestandteilen 36

2.6 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 5/ P 5/ D 5: Mechanische Aufbereitung der Batteriebestandteile 41

2.7 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 6/ P 6/ D 6: Hochreine Separation von Beschichtungsmaterialien 47

2.8 Ergebnisse im Projektbereich Ü1: Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung der Prozsse der Pilotanlage 53

2.9 Ergebnisse in Projektbereich Ü2: Fallstudien zur Gestaltung des Recyclings und Ableitung von Handlungsempfehlungen 63

3 Zusammenfassung und Ausblick 71

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des Aufbaus der LithoRec II-Demonstrationsanlage 4
Abbildung 2: Manuelle Demontageversuche an Batteriesystemen (Wegener et al. 2014) 15
Abbildung 3: Kostenoptimierter Roboter-Endeffektor (ohne und mit Schutzhaube) zur Demontage vielfältiger Schraubverbindungen (Gerbers et al. 2016).....17
Abbildung 4: Aufnahme der Tiefenbildkamera mit menschlicher Hand (links) und Nachgiebigkeits- und Kraftregelung zur Schrauber-Kontaktsuche (Gerbers et al. 2016).....18
Abbildung 5: Möglichkeiten der intuitiven Programmierung und Steuerung 19
Abbildung 6: Möglichkeit der intuitiven Programmierung und Steuerung mittels eines Handheld-Gerätes 20
Abbildung 7: Konzept eines Demontagearbeitsplatzes mit Roboterassistenz (links) und Umsetzung in der Pilotanlage (rechts).....20
Abbildung 8: Untersuchte Varianten zur Tiefentladung von LIB-Zellen, -modulen, systemen22
Abbildung 9: Variante A: Zellentladung mittels Hochleistungswiderständen 23
Abbildung 10: Variante B: Zellentladung mittels parallelgeschalteten und in Abhängigkeit der Zellspannung geschalteten Widerständen 24
Abbildung 11:Variante C: Zellentladung in leitfähigen Salzwasser (links: Prinzips-Skizze Strom-/Spannungsmessung; Mitte: Zellhalterung; rechts: Versuchsaufbau) 25
Abbildung 12: Variante D: Zell- oder Modulentladung mittels elektronischer MOSFET-Schaltung 25
Abbildung 13: Variante D: Modul-oder Systementladung mittels elektronisch regelbarer Last 26
Abbildung 14: Variante F: Modul-oder Systementladung mittels elektronisch regelbarer Last mit Netzrückspeisung 26
Abbildung 15: Aufbau der Batteriezellen-Untersuchungskammer 28
Abbildung 16: Bilder der Versuche kurz nach der Penetration und bei voranschreitender Reaktion unter Stickstoffatmosphäre (links: NCM; 2,2 Ah rechts: NCA, 3,4 Ah)30
Abbildung 17: Spannungsabfall verschiedener Batterietypen während eine Nail Penetration Tests 32
Abbildung 18: Prozessablauf - Zerkleinerung von LIB in der Batterie-Analyse-Mühle (Diekmann, Hanisch et al. 2016) 33
Abbildung 19: Maximalkonzentrationen der Gasprodukte einer Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien.....34

Abbildung 20: Prozessschritte der Laboruntersuchungen zum Alterungseinfluss auf die Rückgewinnung der Beschichtungsmaterialien 41
Abbildung 21: Zusammensetzung der untersuchten Batteriezellen 42
Abbildung 22: Gewichtsverlust der Batteriefragmente während der Trocknung 42
Abbildung 23: Masseausbringung der Beschichtungsmaterialien zyklisierter und unzyklisierter 18650-Batteriezellen 43
Abbildung 24: Prozesskette der Demonstrationsanlage 44
Abbildung 25: Produkfraktionen und deren Zusammensetzung 46
Abbildung 26: Compound Separation Efficiency des Kathodenverbunds nach Kalzinierung unter Druckluft und Argon 50
Abbildung 27: Steck- und Klemmverbindungen im Schaltschrank 54
Abbildung 28: "kleines"-15-Zellen-Batteriemodul der Firma Sanyo 54
Abbildung 29: Zyklusverlauf Zerkleinerung eines "kleinen"-Batteriemoduls 55
Abbildung 30: LithoRec II -Prozesskette 57
Abbildung 31: Energiewertstrom 58
Abbildung 32: Sankey-Stoffstrom Diagramm 58
Abbildung 33: Screenshot des Planungswerkzeugs zur Wirtschaftlichkeitsanalyse 61
Abbildung 34: Kapitalwertanteile nach Zahlungsarten und Prozessmodulen 66
Abbildung 35: Vergleich der Kapitalwerte für verschiedene Preis- und Aufkommensszenarien 66

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Daten von Nagelpenetrationstests mit 186650- und Pouchzellen 31
Tabelle 2: Energieverbräuche "kleines"-Batteriemodul 56
Tabelle 3: Übersicht zu den Leistungen der Fördermittel, Sichter und Abscheider 56
Tabelle 4: Angenommene Referenzpreise für Rohstoffe im Jahr 2020 60
Tabelle 5: Kapazitäten, Investitionen und jährliche Betriebszahlungen der Prozessmodule .64
Tabelle 6: Planerische Fragestellungen zur Gestaltung des Recyclings 65
Tabelle 7: Übersicht der für das Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien relevanten Vorschriften 68

1 Einleitung – Zielstellung und Projektverlauf

Das Projekt LithoRec II baut auf dem Vorläuferprojekt LithoRec auf und hatte zum Ziel, die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse zu detaillieren und die optimierten Prozessschritte in einer Pilotanalage darzustellen. Dabei wurde von Vornherein das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien aus elektrischen und hybrid-elektrischen Kraftfahrzeugen in den Vordergrund gestellt. Die Besonderheit bei dieser Art der Fokussierung war nicht nur technischer Natur, da bereits früh Versuche in großen Skalen nötig waren, sondern zeigte sich auch deutlich in der ökonomischen Betrachtung des Recyclings. Die wirtschaftliche Bewertung des Prozesses zeigte, dass die Investition in entsprechende Recyclinganlagen zwar in vielen Szenarien wirtschaftlich vorteilhaft ist, aber auch beachtliche Unsicherheiten bezüglich wesentlicher Einflussfaktoren wie dem verfügbaren Altbatterieaufkommen und den erzielbaren Preisen für die Recyclingfraktionen vorliegen. Daher wurde im Projektkonsortium beschlossen, die Pilotanlage nicht im geplanten Maßstab unter Federführung der Industriepartner zu errichten, sondern eine kleinere Demonstrationsanlage an der TU Braunschweig aufzubauen.

Die technische Machbarkeit des Verfahrens konnte durch eine Projektverlängerung trotzdem gezeigt werden. Während dieser erweiterten Projektlaufzeit wurde an der TU Braunschweig eine temporäre Demonstrationsanlage errichtet (Abbildung 1) und bis Ende März 2016 betrieben.

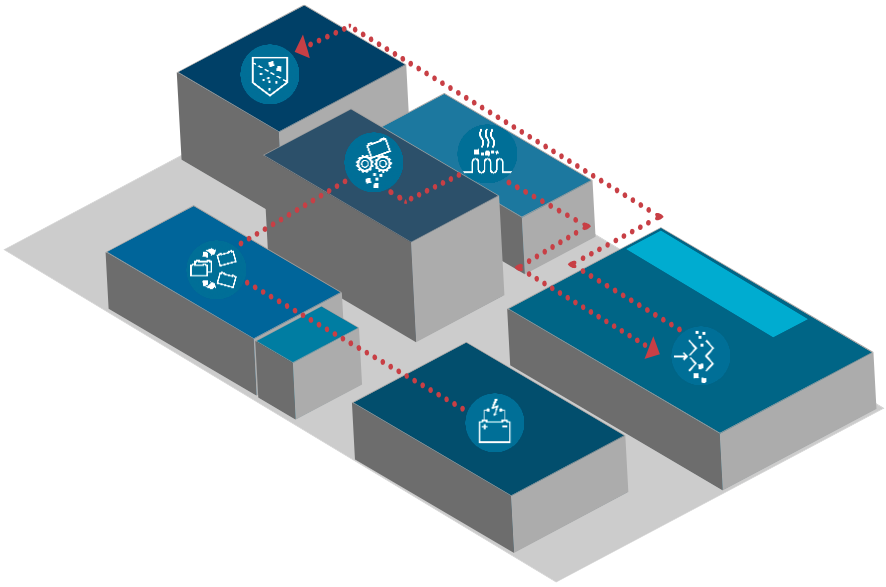


Abbildung 1: Schema des Aufbaus der LithoRec II-Demonstrationsanlage

Die errichtete Prozesskette umfasste die Prozessschritte Entladung, Demontage, Zerkleinerung, Trocknung, Separation und Siebung und war für die Verarbeitung kompletter Batteriesysteme von elektrischen Fahrzeugen ausgelegt. Während der Betriebsdauer wurden 1,2 t Batteriesysteme bei Variation der Prozessparameter verarbeitet und eine stoffliche Recyclingquote von 75 % erreicht. Die ermittelten Prozessdaten wurden für die Aktualisierung der Prozessökobilanz und der wirtschaftlichen Bewertung verwendet. Zur Ermittlung weiterer Verwertungswege für die Rezyklate, wurden diese in großen Umfang zur Bemusterung bereitgestellt.

2 Ergebnisse der TU Braunschweig

Dieser Abschnitt enthält aufgeschlüsselt für alle am Projekt beteiligten Partner der TU Braunschweig:

- die Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten sowie
- die Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

2.1 Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse

Veröffentlichungen

Beiträge in referierten Zeitschriften

Diekmann, J., Hanisch, C., Froböse, L., Schälicke, G., Loellhoeffel, T., Fölster, A.-S., & Kwade, A. (2016). *Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes.* Journal of The Electrochemical Society, 164(1), A6184-A6191. doi: 10.1149/2.0271701jes

Diekmann, J., Hanisch, C., Loellhoeffel, T., Schälicke, G., & Kwade, A. (2016). *Ecologically Friendly Recycling of Lithium-Ion Batteries - The LithoRec-Process.* ECS Transactions - The Electrochemical Society, 73, 9.

Hanisch, C.; Schünemann, J.-H.; Diekmann, J.; Westphal, B.; Loellhoeffel, T.; Prziwara, P.; Haselrieder, W.; Kwade, A. - In-Production Recycling of Active Materials from Lithium-Ion Battery Scraps; In: ECS Transactions, 64 (22) 131-145 (2015)

Hanisch, C., Loellhoeffel, T., Diekmann, J., Markley, K. J., Haselrieder, W., & Kwade, A. (2015). *Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes.* Journal of Cleaner Production, 108, 301-311. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.08.026

Herrmann, Christoph; Raatz, Annika; Andrew, Stefan; Schmitt, Jan. Scenario-based Development of Disassembly Systems for Automotive Lithium Ion Battery Systems In: Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Switzerland, 2014, Ausgabe Vol. 907, Seite 391-401, ISBN 978-3-03835-053-8

Hoyer, C.; Kieckhäfer, K.; Spengler, T. S. (2015): *Technology and Capacity Planning for the Recycling of Lithium-Ion Electric Vehicle Batteries in Germany*, in: Journal of Business Economics, 85 (5), pp. 505–544.

Stehmann, F., Prziwara, P., Bradtmöller, C., Schoenitz, M., Scholl, S.: *Adsorption equilibria of dimethyl carbonate and ethyl methyl carbonate onto activated carbon*. Chem. Ing. Tech. 88 (2016) 3: 327 – 335, DOI: 10.1002/cite.201500130

Zeitschriftenbeiträge

Kieckhäfer, K.; Hoyer, C.; Spengler, T. S. (2015): Geschäftsfeld der Zukunft, in: RECYCLING magazin, 70 (18), pp. 20–23.

Hanisch, C., Haselrieder, W.; Kwade, A. (2014): Recycling von Lithium-Ionen-Akkus in Elektronik ecodesign, März 2014, S. 40-43 und auf elektroniknet.de: http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/106499/

Monographien

Hoyer, C. (2015): Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland, Springer Gabler, Wiesbaden.

Wegener, Kathrin (2015): Mensch-Roboter-Kooperation zur Demontage von Traktionsbatterien. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2015. Essen: Vulkan-Verl. (Schriftenreihe des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Universität Braunschweig).

Buchbeiträge

Hanisch, C., Diekmann, J., Stieger, A., Haselrieder, W., & Kwade, A. (2015). Recycling of Lithium-Ion Batteries. In J. Yan (Ed.), Handbook of Clean Energy Systems: Wiley UK

Spengler, T. S.; Hoyer, C.; Kieckhäfer, K. (2016): Planung von Technologien und Kapazitäten für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – Produktionstheoretische Einordung und Modellentwicklung, in: Ahn, H.; Clermont, M.; Souren, R. (ed.): Nachhaltiges Entscheiden, Springer Gabler, Wiesbaden, pp. 625–646.

Beiträge in Tagungsbänden

Diekmann, J.; Hanisch, C.; Haselrieder, W.; Kwade, A. (2016): Challenges and Solutions in the Recycling of Lithium-Ion Batteries- The LithoRec-Process, In: Tagungsband 13. Symposium Hybrid- und Elektromobilität Braunschweig, ISBN:978-3-937655-38-3

Diekmann, J.; Hanisch, C.; Haselrieder, W.; Kwade, A. (2015): Hazard Potential of Lithium-Ion Batteries and its Quantification, In: Tagungsband 12. Symposium Hybrid- und Elektromobilität, Braunschweig, ISBN: 978-3-937655-35-2

Hoyer, C.; Kieckhäfer, K.; Spengler, T. S. (2013): Impact of Mandatory Rates on the Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles in Germany, in: Nee, A. Y. C.; Song, B; Ong, S. (ed.): Re-engineering Manufacturing for Sustainability, Proceedings of the 20th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, Singapore, 2013-04-17/19, 1st edn., Springer, Singapore, pp. 543–548.

Spengler, T. S.; Kieckhäfer, K.; Hoyer, C.; Wachter, K. (2016): Strategic planning of the recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles in Germany, in: Vietor, T.; Owen, M; Zhang, T. (ed.): Proceedings of the 3rd joint symposium on Advanced Vehicle Energy Concepts and Structures for China (AVECS), Institute for Engineering Design, TU Braunschweig, Braunschweig, pp. 1–7.

Diekmann, J.; Loellhoeffel, T.; Hanisch, C.; Haselrieder, W.; Kwade, A.: Hazard Potential of Lithium-Ion Batteries and its Quantification in 12th Symposium: Hybrid and Electric Vehicles, Braunschweig, 2015

Wegener, Kathrin; Andrew, Stefan; Raatz, Annika; Dröder, Klaus; Herrmann, Christoph (2014): Disassembly of Electric Vehicle Batteries Using the Example of the Audi Q5 Hybrid System. In: Procedia CIRP 23, S. 155–160. DOI: 10.1016/j.procir.2014.10.098.

Wegener, Kathrin; Chen, Wei Hua; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus; Kara, Sami (2015): Robot Assisted Disas-sembly for the Recycling of Electric Vehicle Batteries. In: Procedia CIRP 29, S. 716–721. DOI: 10.1016/j.procir.2015.02.051

Gerbers, Roman; Mücke, Markus; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus (2016): Simplifying Robot Tools by Taking Advantage of Sensor Integration in Human Collaboration Robots. In: Procedia CIRP 44, S. 287–292. DOI: 10.1016/j.procir.2016.02.135.

Tornow, Alexander; Andrew, Stefan; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus Impact of Multi-Material Components on the Assembly and Disassembly of Traction Batteries In: The 22nd CIRP Conference on Life Cycle Engineering, Sydney, Procedia CIRP, 2015, Seite 792-797, DOI 10.1016/j.procir.2015.02.175

Arbeitspaket F 1/ P 1/ D 1: Demontage von Batteriesystemen

- Entwicklung und Durchführung manueller und automatisierter Tätigkeiten von Mensch und Roboter bei der Demontage von Batteriesystemen und -modulen
- Erarbeitung von Grundlagen zur Entwicklung hybrider Arbeitsplätze
- Entwicklung einer Methodik für die Auslegung hybrider Arbeitsplätze
- Konzeptentwicklung für eine intuitive Roboterprogrammierung
- Aufbau eines Demonstrators zur Mensch-Roboter Kollaboration
- Durchführung von Demontageversuchen zur Strukturierung der Demontageschritte von Traktion-Batteriesystemen.
- Entwurf eines Demontagesystems für die Demontage von Traktionsbatterien unterschiedlicher Bauarten.
- Unterstützung bei der Entwicklung und dem Aufbau eines Demontagetisches für die Demontage von Traktionsbatterien unterschiedlicher Bauarten
-

Arbeitspaket F 2/ P 2/ D 2: Entladung von Batteriezellen, -modulen und –systemen

- Entwicklung und Aufbau verschiedener Entladevorrichtungen
- Durchführung der Tiefentladung für LIB-Zellen, -Module und -Systeme verschiedener Hersteller und Anbieter
- Prüfung verschiedener Prozessreihenfolgen mit Berücksichtigung der vor- und nachgelagerten Prozessschritte (Demontage, Lagerung, Zerkleinerung)
- Ermittlung signifikanter Daten bei der Tiefentladung wie Entladedauer, Entladekennlinien, Relaxationsspannungen, Relaxationszeiten, Entladekapazitäten, Temperaturanstieg, Kurzschlussströme und Selbstentladung beim Tiefentladen von LIB-Zellen, -Modulen und -Systemen
- Klärung verschiedener Fragestellungen den Prozessschritt Entladung betreffend (z.B. Detektion Zelldefekt, Wirtschaftlichkeit Rückspeisung, Batteriezustandsbestimmung)

Arbeitspaket F 3/ P 3/ D 3: Sichere Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien

- Entwicklung und Betrieb eines Prüfstandes zur Ermittlung der thermischen, chemischen und elektrischen Reaktion von Batteriezellen auf mechanische Beanspruchung
- Bewertung des Gefährdungspotentials von Lithium-Ionen-Batterien hinsichtlich Gasfreisetzung bei einem Thermal Runaway
- Ermittlung der freigesetzten Gasbestandteile und deren Masse bei der Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien
- Auslegung eines Zerkleinerungsaggregates hinsichtlich der sicheren Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien
- Entwicklung eines Sicherheitskonzeptes für Errichtung und Betrieb der Demonstrationsanlage

Arbeitspaket F 4/ P 4/ D 4: Abscheidung und Rückgewinnung von Elektrolytbestandteilen

F/P/D 4.1: Gasreinigung mittels Adsorption

- Für Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) wurden Reinstoff- und Mehrstoffisothermen an verschiedenen Aktivkohlen bei Temperaturen von 20°C bis 60°C bestimmt.
- Die Zersetzung von DMC zu Methanol bedingt durch die Adsorption wurde beobachtet und evaluiert.
- Die adsorptive Abgasreinigung von DMC beladenem Gas in einem Festbettadsorber wurde untersucht.
- Basierend auf den Untersuchungen kann eine adsorptive Reinigung für einen technischen Recyclingprozess orientierend entworfen werden.

F4.2: Extraktion - Entfernung von Lithiumhexafluorophosphat und Lithiumfluorid aus zerkleinerten Batterien

- Der Aufbau einer inertisierten Einhausung für weitere Extraktionsversuche wurde abgeschlossen.

- Eine Standardbatterie wurde ausgewählt.
- Es wurden mehrstufige Kreuzstromextraktionen mit DMC als Lösungsmittel durchgeführt.
- Es wurden mehrstufigen Kreuzstromextraktion mit DMC und anschließend Wasser als Lösungsmittel durchgeführt.
- Die mehrstufigen Extraktionen wurden mit den Modellzellen und mit realen Batterien aus Traktionssystemen mit DMC und Wasser als Lösungsmittel durchgeführt.
- Die Extraktionen wurden bilanziert und ein Modell für die Extraktion erstellt.

F4.3: Aufarbeitung des Extraktes und Lösungsmitteltrennung

- Dampfdruckkurven und binäre Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für die Hauptbestandteile der im Projekt verwendeten Batterien wurden experimentell bestimmt. Für die Simulation der Stofftrennung wurden Modelle ausgewählt und Modellparameter bestimmt.
- Ein Verfahrenskonzept zur Handhabung von lösungsmittelbeladenen Inertgasströmen (Inertisierung Zerkleinerung, Trocknung) und organischen und wässrigen Extraktströmen wurde erarbeitet. Druck- und Temperaturniveaus wurden gewählt. Basierend auf einer hierfür erstellten Fließbildsimulation konnten konsistente Stoff- und Energiebilanzen des Prozesses inkl. aller Hilfsstoffe und Abfallströme erstellte werden. Auf dieser Basis wurden Apparate orientierend dimensioniert und Kosten dafür abgeschätzt.
- Die thermische Stabilität von Carbonatgemischen wurde bei unterschiedlichen Bedingungen getestet, für Temperaturen $T \leq 100$ °C wurden keine ungewünschten Reaktionen festgestellt.

F4.7: Trocknung

- Der Rührkesselextraktor wurde um einen Kondensator und die Möglichkeit, das anfallende Kondensat aufzufangen und zu wiegen, ergänzt.
- Nach einem Versuch wurde die Trocknung im Laborofen am iPAT durchgeführt.

F4.8: Begleitende Simulation

- Berechnung des Anteils an Elektrolyt, der bei einer Trocknung entfernt werden muss, um nach Abkühlung des Trocknungsgutes keine explosionsfähige Atmosphäre zu erzeugen.

- Berechnung des Trocknungsgasbedarfs bei einer Trocknung bei Umgebungsdruck ohne vorige Extraktion
- Die Kombination von Extraktion, Trocknung, Kondensation und Adsorption wurde in einem vereinfachten Modell untersucht
- Implementierung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten in die Fließbildsimulation
- Simulation des gesamten Prozesses (Beginnend mit der Zerkleinerung von Zellen bis hin zu Extraktion, Trocknung, Gasaufbereitung mit Kreislaufführungen etc.)

Arbeitspaket F 5/ P 5/ D 5: Mechanische Aufbereitung der Batteriebestandteile

- Untersuchung des Einflusses der Alterung auf das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien; Einfluss besteht in der Masse der Gasfreisetzung während der Zerkleinerung
- Anwendung verschiedener Prozessketten zur mechanischen Aufbereitung von Materialien aus Lithium-Ionen-Batterien
- Entwicklung von Prozessschritten zur mechanischen Aufbereitung von Materialien aus genutzten Batteriemodulen von elektrischen Fahrzeugen und Zusammenführen einer Prozesskette
- Aufbau und Betrieb der Prozesskette zur Aufbereitung von Batteriematerialien in einer Demonstrationsanlage
- Realisierung einer stofflichen Recyclingquote von 75 % pro Batteriesystem

Arbeitspaket F 6/ P 6/ D 6: Hochreine Separation von Beschichtungsmaterialien

- Weiterentwicklung Thermo-Mechanischer Separationsprozess und Vergleich mit rein-mechanischen Verfahren
- Überführung des Prozesses in den skalierbaren Drehrohrofen
- Implementierung der Gasanalyse von Verbrennungsprodukten mittels FT-IR-Spektroskopie in Drehrohrofen
- Aufbau des Versuchsstands und Verbindung von gasdichtem Spezial-Drehrohrofen, Gaswäsche und Kühlung
- Parameterstudie zur thermischen Binderzersetzung
- Konstruktion und Aufbau eines Versuchs-Luftstrahlsiebes

- Parametervariation Luftstrahlseparation

Projektbereich Ü 1: Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung der Prozesse der Pilotanlage

- Entwicklung einer Messstrategie und Ermittlung der Energie- und Stoffströme für die in Lithorec (II) entwickelte Prozesskette.
- Modellierung und Simulation der Pilotanlage.
- Durchführung einer modellgestützten Analyse und Visualisierung von Stoff- und Energieströmen der Pilotanlage zur Identifizierung der ökologischen Hotspots
- Festlegung einer generischen Zusammensetzung der Li-Ionen-Batterien zur Erstellung einer Ökobilanz.
- Entwicklung eines Werkzeugs mit integrierter Technologie-, Kapazitäts- und Recyclingprogrammplanung zur Wirtschaftlichkeitsanalyse des Recyclingprozesses
- Erarbeitung von Szenarien bezüglich des zukünftigen Entwicklung des Altbatterieaufkommens und der Wertstoffpreise

Projektbereich Ü 2: Fallstudien zur Gestaltung des Recyclings und Ableitung von Handlungsempfehlungen

- Erkenntnisse aus der ökonomische Bewertung des LithoRec-Prozesses: (1) Recycling in den meisten Fällen auch ohne Annahmepreis wirtschaftlich, (2) Demontage ist relevanter Kostentreiber, (3) Wert des „schwarzen Pulvers“ sowie Annahmepreise sind wesentliche Stellhebel
- Analyse der rechtlichen Rahmenbedingungen des Recyclings
- Ableitung von Handlungsempfehlungen an potentielle Investoren, Batterie- und Automobilhersteller und politische Entscheidungsträger

2.2 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 1/ P 1/ D 1: Demontage von Batteriesystemen

Die Erhöhung des Automatisierungsgrades in der Demontage von Batteriesystemen ist ein wichtiger Bestandteil zur Effizienzsteigerung des bislang rein manuellen Zerlegungsprozesses und somit zur wirtschaftlichen Darstellung des gesamten Batterierecyclings. Bei geringen Stückzahlen in der Recyclinganlage mag die manuelle Demontage vorerst noch am wirtschaftlichsten sein, jedoch ist absehbar, dass, in Anbetracht des prognostizierten Aufkommens, die Demontage durch Erhöhung des Automatisierungsgrades rationalisiert werden kann und muss. Die Ergebnisse aus Lithorec I haben gezeigt, dass eine vollständig automatisierte Demontage aufgrund der Anlagenkomplexität erst weit in der Zukunft wirtschaftlich empfehlenswert sein wird, wenn die Standardisierung der Batteriesysteme weit fortgeschritten ist und die damit verbundene Variantenvielfalt stark gesenkt wurde. Um dennoch eine Effizienzsteigerung gegenüber der manuellen Demontage zu ermöglichen, wurde für dieses Projekt eine Teilautomatisierung unter Einsatz der Mensch-Roboter-Kollaboration untersucht. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass diese Zwischenstufe bei der Rationalisierung der Demontage erfolgsversprechend eingesetzt werden kann.

Die Vorteile der Teilautomatisierung wurden anhand eines hybriden Mensch-Roboter-Arbeitsplatzes erarbeitet und demonstriert, bei dem manuelle und automatisierte Tätigkeiten in einem gemeinsamen Arbeitsraum von Mensch und Roboter durchgeführt werden. Der entwickelte hybride Arbeitsplatz ist dabei als Technologiedemonstrator zu verstehen, der vor einem Serieneinsatz weiteren Industrialisierungsschritten zu unterziehen ist, um beispielsweise Kostenpotenziale im Bereich der Roboterkosten zu heben. Die Erkenntnisse, die anhand dieses Arbeitsplatzes gewonnen wurden, wurden im Rahmen einer Dissertation (Wegener 2015) Veröffentlichungen (Chen et al.; Gerbers et al. 2016; Wegener et al. 2015; Wegener et al. 2014) und wissenschaftlichen Abschlussarbeiten im akademischen und industriellen Netzwerk diskutiert und werden in zwei Vorlesungen weitergegeben. Im Folgenden werden diese Ergebnisse zusammengefasst vorgestellt.

Durch die Nutzung eines gemeinsamen Arbeitsraums von Mensch und Roboter konnte ein neuartiges Automatisierungskonzept untersucht werden, bei dem komplexe Demontagetätigkeiten durch einen Menschen und einfache Tätigkeiten durch einen Roboter durchgeführt werden können. Für die Programmierung und Steuerung des Roboters wurden Methoden erarbeitet, welche eine intuitive Roboterprogrammierung ohne entsprechende Programmierkenntnisse ermöglichen. Mit diesem Konzept konnten die Anforderungen an eine

Demontageanlage mit einer hohen Variantenvielfalt bei gleichzeitig hoher Produktivität und Wirtschaftlichkeit erfüllt werden.

Für die Realisierung des hybriden Arbeitsplatzes wurden zunächst geeignete Demontagesequenzen identifiziert, die für eine Konzepterstellung von ergonomischen und sicheren Arbeitsplätzen im Anwendungsgebiet geeignet sind. Für das Zusammenwirken von manueller Arbeit und robotergestützten Tätigkeiten war einerseits eine systematische Planung des Material- und Informationsflusses sowie der Arbeitsfolgen der manuellen Produktionssysteme notwendig. Hierfür wurden verschiedene Konzepte erstellt und bewertet. Dabei wurden die einzelnen Arbeitsinhalte der Prozesse durch manuelle Demontageversuche (z.B. Audi Q5/VW-Jetta Hybrid) ermittelt und aufgrund der geforderten Verfahren und Werkzeuge mit der entsprechenden Leistungsfähigkeit potenziell einsetzbarer Automatisierungstechnik verglichen (Abbildung 2). Die Erkenntnisse aus dieser Analyse sind die Demontagesequenzen, die Aufteilung von manuellen und automatisierten Tätigkeiten sowie der Wahl der Werkzeuge. Hieraus konnten erste Groblayouts abgeleitet werden, welche im Hinblick auf kurze Taktzeiten das größte Potential bieten.

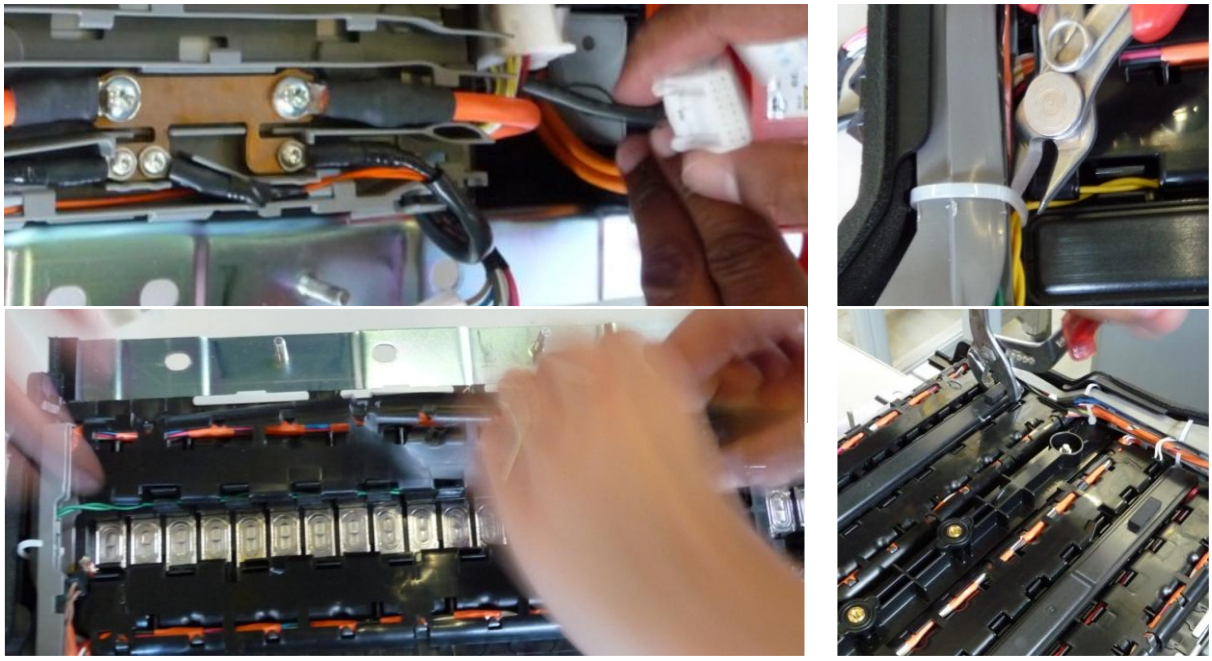


Abbildung 2: Manuelle Demontageversuche an Batteriesystemen (Wegener et al. 2014)

Im nächsten Schritt wurden die erstellten Konzepte des hybriden Arbeitsplatzes nach ergonomischen und sicherheitstechnischen Gesichtspunkten detailliert. Beispielsweise können durch einen sich im Sichtfeld des Arbeiters bewegenden Roboter spezielle Stressbelastungen beim Arbeiter hervorgerufen werden. Zur Vermeidung dieser Belastungen, müssen die Bewegungen des Roboters so programmiert werden, dass sie für den Arbeiter gut einschätzbar sind. Schnelle, unvorhersehbare Bewegungen des Roboters müssen vor allem

im zentralen Gesichtsfeld des Arbeiters vermieden werden. Weiterhin muss der Mensch durch geeignete Sicherheitstechnik vor einer Kollision mit dem Roboter geschützt werden. Hierfür wurden die Vor- und Nachteile unterschiedlicher sensorischer und aktorischer Schutzmechanismen und deren Auswirkung auf den Arbeitsplatz des Menschen untersucht und bewertet. Durch die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen konnten unter Berücksichtigung bestehender Normen und Richtlinien die Konzepte so angepasst werden, dass die Anforderungen an Sicherheit und Ergonomie erfüllt werden.

Um Planern zukünftig die methodische Feinplanung von hybriden Arbeitsplätzen für eine bestimmte Aufgabe zu ermöglichen, wurden die Erkenntnisse aus der Grobplanung in einem Systembaukasten zusammengeführt. Dieser Systembaukasten unterstützt die Layoutplanung, die Auswahl geeigneter Automatisierungskomponenten und Sicherheitstechnik sowie die Zuordnung von automatisierten und manuellen Tätigkeiten. Ein Kernaspekt der methodischen Feinplanung ist die Auslegung von kostenoptimierten, funktionsintegrierten Roboter-Werkzeugen für die Mensch-Roboter Interaktion. Um die Anforderung an ein wirtschaftliches und flexibles Automatisierungssystem zu erfüllen, müssen hybride Arbeitsplätze möglichst kosteneffizient auf neue Aufgaben umgerüstet werden können. Die in diesem Arbeitspaket entwickelte Methodik unterstützt den Entwicklungsprozess für ein Werkzeug mit hohen Anforderungen an die Kosteneffizienz.

Zur Demonstration des Einsparpotenzials bei der Entwicklung von Roboterwerkzeugen wurde der in Abbildung 3 dargestellte Roboter-Endeffektor für die automatisierte Demontage von Schraubverbindungen entwickelt. Dieses Roboterwerkzeug basiert auf einem kostengünstigen Akkuschrauber für die manuelle Handhabung und ist mit einem zusätzlichen Einfinger-Greifer für den Abtransport von Schrauben ausgestattet. Die Automatisierung des Werkzeugs wurde entsprechend des Systembaukastens realisiert. Durch die Integration des Werkzeugs in die Robotersteuerung konnte eine zusätzliche Schraubsteuerung und kostenintensive Sensorik eingespart werden. Die Verwendung additiv gefertigter Greifelemente und handelsüblicher Schraubeinsätze ermöglicht es darüber hinaus, das System auf beliebige Schrauben und Muttertypen anpassen zu können. Durch diese Maßnahmen konnten die Kosten im Vergleich zu einem konventionellen Schraubsystem für automatisierte Anwendungen um den Faktor zehn reduziert und gleichzeitig eine hohe Flexibilität erreicht werden.

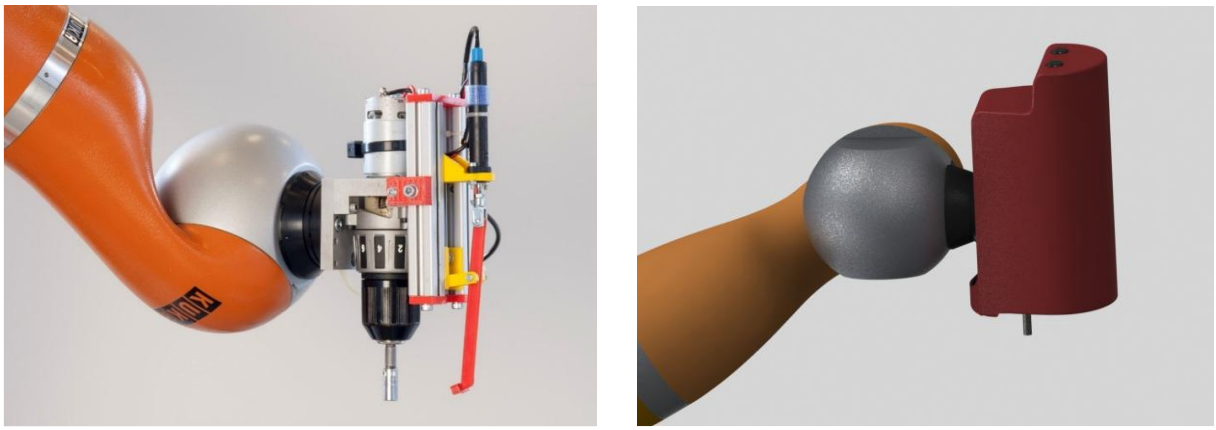


Abbildung 3: Kostenoptimierter Roboter-Endeffektor (ohne und mit Schutzhaube) zur Demontage vielfältiger Schraubverbindungen (Gerbers et al. 2016)

Der Verzicht auf zusätzliche Sensorik bzw. Steuerungshardware bei der Entwicklung kostengünstiger Werkzeuge konnte durch den Einsatz der internen Sensorik des verwendeten Kuka Leichtbauroboters realisiert werden. Dies reduziert zwar die Hardwarekosten und den Entwicklungsaufwand für die Werkzeuge, erfordert aber auch zusätzlichen Aufwand für die Programmierung des Roboters. Daher wurden in diesem Arbeitspaket werkzeugunabhängige Algorithmen entwickelt, welche zukünftig den Programmieraufwand bei der Entwicklung neuer Werkzeuge minimieren. Die entwickelten Algorithmen basieren auf Nachgiebigkeits- und Kraftregelungsverfahren, um automatisierte Prozesse durchführen zu können. Ein solcher Algorithmus ist in Abbildung 4, rechts dargestellt. Dieser Algorithmus nutzt die Nachgiebigkeits- und Kraftregelung, um die bei einem Schraubprozess auftretenden Ungenauigkeiten bei der Kontaktsuche zwischen Schraube und Werkzeug auszugleichen. Dieses Prinzip der Kontaktsuche lässt sich auf weitere Anwendungsfelder übertragen und reduziert somit den Entwicklungsaufwand für zukünftige Applikationen.

Die Wirtschaftlichkeit und Produktivität von hybriden Arbeitsplätzen hängt neben dem Einsatz von kostengünstiger Hardware auch entscheidend von der verwendeten Sicherheitstechnik ab. Nach dem bisherigen Stand der Technik sowie den Normen und Richtlinien wurde die Sicherheit von hybriden Arbeitsplätzen durch eine virtuelle, räumliche Trennung erreicht, in der die Geschwindigkeit des Roboters erheblich reduziert wird. Dies hat einen Einbruch der Produktivität des Arbeitsplatzes bei einem Eingriff durch den Menschen zur Folge. Um die Produktivität von hybriden Arbeitsplätzen zu steigern, wurden Sicherheitsprinzipien erarbeitet, welche eine abstandsabhängige Geschwindigkeitsanpassung des Roboters ermöglichen. Die Produktivitätssteigerung konnte dabei durch ein Sicherheitskonzept unter dem Einsatz von 3D-Messtechnik zur Überwachung des gemeinsamen Arbeitsraumes erreicht werden. Hierfür wurden Bildverarbeitungsalgorithmen eingesetzt, welche die Detektion und Lokalisierung von Gliedmaßen des Menschen ermöglichen. Abbildung 4, links zeigt eine Aufnahme der Kamera,

in der die Hand eines Menschen erkannt wurde. Aufbauend auf diesen Funktionalitäten wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher den minimalen Abstand zwischen Mensch und Roboter bestimmt und dementsprechend die Geschwindigkeit des Roboters anpasst bzw. den Roboter bei Unterschreitung eines vorgegebenen Sicherheitsabstands anhält. Dieses Sicherheitsprinzip auf Basis von 3D-Messtechnik erfüllt zwar bisher nicht alle Vorgaben der aktuellen Normen und Richtlinien. Durch das erarbeitete Konzept wurde aber die Grundlage für weitere Entwicklungen zukünftiger Sicherheitssysteme geschaffen, welche es ermöglichen könnten, einen Roboter mit höherer Durchschnittsgeschwindigkeit zu fahren und somit die Produktivität des Gesamtsystems zu steigern.

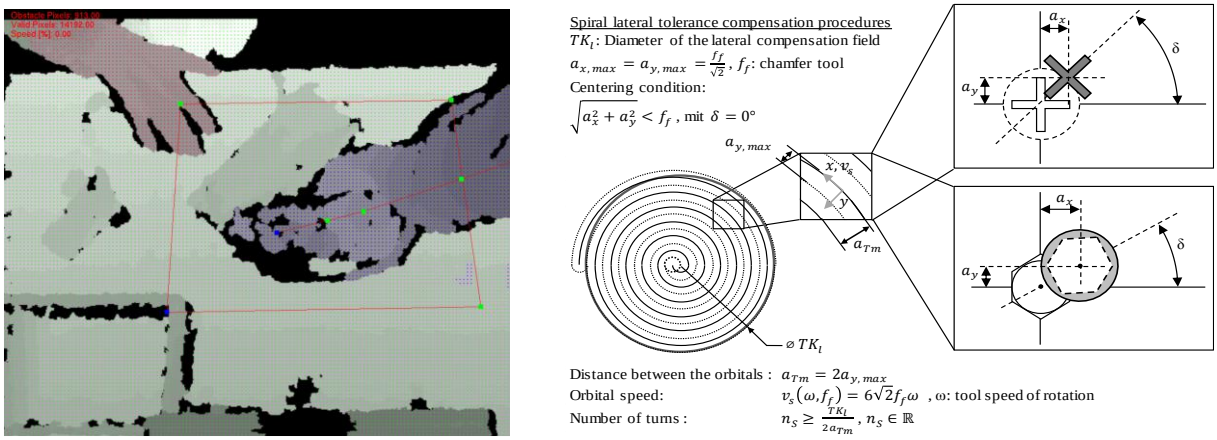


Abbildung 4: Aufnahme der Tiefenbildkamera mit menschlicher Hand (links) und Nachgiebigkeits- und Kraftregelung zur Schrauber-Kontaktsuche (Gerbers et al. 2016)

Die Entwicklung des hybriden Arbeitsplatzes hat gezeigt, dass ein weiterer Kernaspekt für die wirtschaftliche Realisierung bei einer hohen Varianten- und Produktvielfalt die einfache und effiziente Programmierung des Robotersystems darstellt. Dies liegt daran, dass die konventionelle Programmierung von Robotern ein zeitintensiver und komplexer Prozess ist, für den geschulte Spezialisten notwendig sind. Das häufige Programmieren und Umrüsten von Robotersystemen auf neue Anwendungsfälle oder Bauteile ist dementsprechend kostenintensiv, insbesondere, da die Programmierung am System selbst, also in der Hauptzeit, erfolgen muss. Dies trifft besonders für die Demontage von Batteriesystemen zu, da hier aufgrund der fehlenden Standardisierung eine große Variantenvielfalt zu erwarten ist. Eine wirtschaftliche Demontage mit einem hybriden Arbeitsplatz kann daher nur realisiert werden, wenn die Programmierung der Roboter mit minimalem Aufwand ermöglicht wird. Daher wurden in diesem Arbeitspaket Methoden erarbeitet, welche eine intuitive Programmierung des hybriden Arbeitsplatzes ohne Vorkenntnisse in der Roboterprogrammierung ermöglichen. Hierbei wurde zum einen der Einsatz von Handheldgeräten mit intuitiven Bedienoberflächen als auch weitere Kommunikationskanäle untersucht, dessen Vorbilder in der natürlichen Mensch-zu-Mensch Kommunikation zu finden

sind. Hierzu gehören sowohl Finger- oder Handgesten als auch das Demonstrieren von Bewegungsabläufen (vgl. Abbildung 5). Durch die einfache und intuitive Roboterprogrammierung können erhebliche Personalkosten bei dem Einsatz von hybriden Arbeitsplätzen eingespart werden.

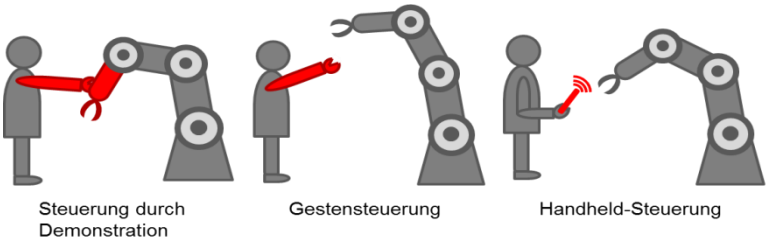


Abbildung 5: Möglichkeiten der intuitiven Programmierung und Steuerung

Für die Realisierung der intuitiven Schnittstelle war die Entwicklung eines neuen Visualisierungs- und Programmierkonzepts erforderlich. Hierbei wurde ein Visualisierungskonzept gewählt, bei welchem eine reale Szene mit computergenerierten Zusatzinformationen bzw. virtuellen Objekten überlagert wird. Die mit einer Kamera aufgenommene Szene des hybriden Arbeitsplatzes wird auf dem Gerät des Anwenders dargestellt und durch weitere Informationen überlagert. Die Programmierung des Roboters erfolgt anschließend über die Interaktion mit den virtuellen Objekten. Die Umsetzung dieser Funktionen wurde durch den Einsatz von Bildverarbeitungsalgorithmen und einem Datenbanksystem realisiert. Hierfür wurden Algorithmen zur Mustererkennung und für einen Datenbankabgleich entwickelt, durch die Objekte detektiert und zugeordnet werden. Um die Eignung dieses Programmierkonzeptes zu demonstrieren, wurde das Bedienkonzept in die Pilotanlage für die Demontage von Batteriesystemen integriert. In dem Demonstrator können Bauteile oder Schraubverbindungen identifiziert und lokalisiert, sowie den in einer Datenbank hinterlegt Roboterfunktionen (z.B. Greifen, Ablegen, Schrauben usw.) zugeordnet werden. Diese Funktionen werden dem Anwender beispielsweise auf einem Tablet als Handlungsoptionen vorgeschlagen (vgl. Abbildung 6). Der Bediener kann aus diesen Handlungsempfehlungen wählen und somit die Demontageaufgabe programmieren. Dem Anwender stehen dementsprechend situationsbezogen nur die wirklich benötigten Funktionen zur Verfügung. Durch dieses Programmierkonzept konnten die Komplexität und der Zeitaufwand für die Roboterprogrammierung von Demontageaufgaben erheblich reduziert werden.

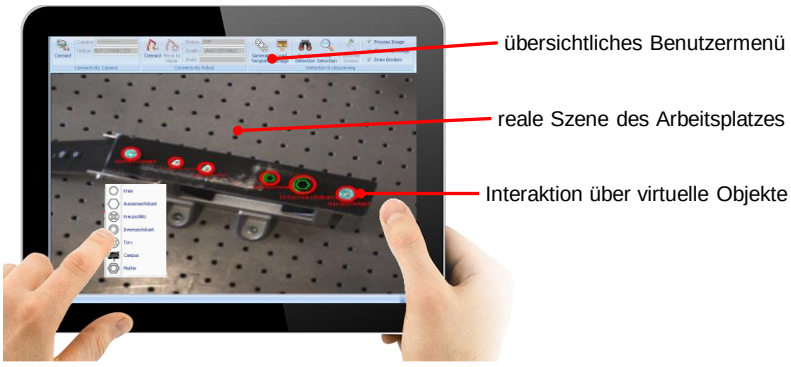


Abbildung 6: Möglichkeit der intuitiven Programmierung und Steuerung mittels eines Handheld-Gerätes

Das für die Pilotanlage umgesetzte Konzept des hybriden Arbeitsplatzes ist in Abbildung 7, links dargestellt. Der Demonstrator ist mit einem Kuka LBR-Leichtbauroboter, 3D-Kameratechnik, einem Schraubwerkzeug sowie einem Werkzeugwechselsystem ausgestattet. Die Programmierung erfolgt durch eine interaktive Benutzerschnittstelle in welcher der Bediener die notwendigen Demontageoperationen für beliebige Batterien auswählen kann. Sobald alle Arbeitsschritte für den Roboter in der Programmierumgebung definiert sind, werden die Trajektorien für den Roboter aus den 3D-Kameradaten berechnet und der Programmcode für die Ablaufsteuerung erstellt. Anschließend kann der Roboterprozess gestartet und parallel zur manuellen Demontage ausgeführt werden. Während des Demontageprozesses kann der Bediener in den Roboterprozess durch Gesten eingreifen und diesen pausieren oder anpassen (vgl. Abbildung 7).

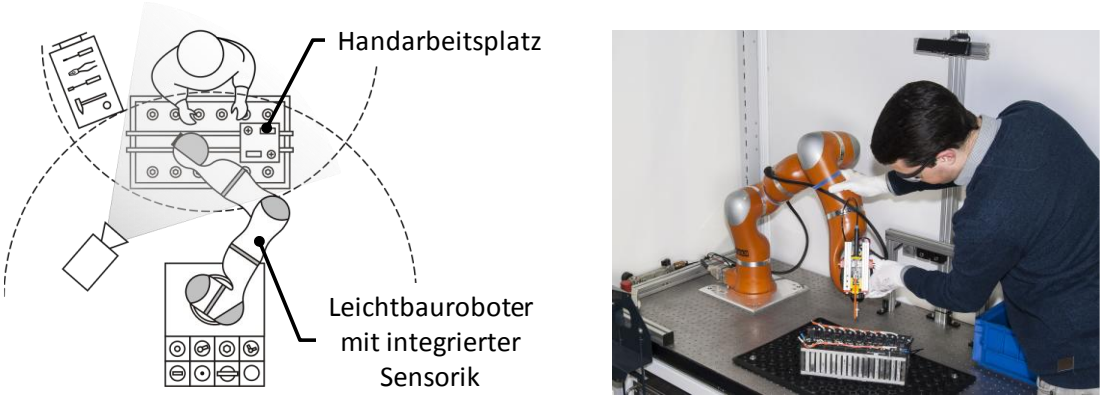


Abbildung 7: Konzept eines Demontagearbeitsplatzes mit Roboterassistenz (links) und Umsetzung in der Pilotanlage (rechts)

Mit der Realisierung des hybriden Arbeitsplatzes sowie der Implementierung der entwickelten Programmierschnittstellen, der Werkzeuge und Algorithmen konnte eine effiziente, teilautomatisierte Demontage von Batteriesystemen in der Pilotanlage demonstriert werden. Die Demontageversuche am Demonstrator haben gezeigt, dass die Anforderungen an Variantenflexibilität, Stückzahlfähigkeit und Ergonomie erfüllt werden können. Für die Zukunft steht somit ein Konzept bereit, um bei steigendem Kapazitätsbedarf der Recyclinganlage den

Automatisierungsgrad für die Demontage von Batteriesystemen zu erhöhen. Die Umsetzung einer stückzahlfähigen Recyclinganlage rückt damit auch für Hochlohnländer in die Reichweite der Wirtschaftlichkeit. Weiterhin können die in diesem Projekt erarbeiteten Grundlagen und Methoden zur Entwicklung von hybriden Arbeitsplätzen in einer Vielzahl verwandter Anwendungen herangezogen werden.

Literaturverzeichnis zu AP 1

Chen, Wei Hua; Wegener, Kathrin; Dietrich, Franz: A robot assistant for unscrewing in hybrid human-robot disassembly. In: 2014 IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics (ROBIO). Bali, Indonesia, S. 536–541.

Gerbers, Roman; Mücke, Markus; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus (2016): Simplifying Robot Tools by Taking Advantage of Sensor Integration in Human Collaboration Robots. In: *Procedia CIRP* 44, S. 287–292. DOI: 10.1016/j.procir.2016.02.135.

Wegener, Kathrin (2015): Mensch-Roboter-Kooperation zur Demontage von Traktionsbatterien. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2015. Essen: Vulkan-Verl. (Schriftenreihe des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Universität Braunschweig).

Wegener, Kathrin; Andrew, Stefan; Raatz, Annika; Dröder, Klaus; Herrmann, Christoph (2014): Disassembly of Electric Vehicle Batteries Using the Example of the Audi Q5 Hybrid System. In: *Procedia CIRP* 23, S. 155–160. DOI: 10.1016/j.procir.2014.10.098.

Wegener, Kathrin; Chen, Wei Hua; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus; Kara, Sami (2015): Robot Assisted Disassembly for the Recycling of Electric Vehicle Batteries. In: *Procedia CIRP* 29, S. 716–721. DOI: 10.1016/j.procir.2015.02.051.

2.3 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 2/ P 2/ D 2: Entladung von Batteriezellen, -modulen und –systemen

In den Arbeitspaketen F2/ P2 /D2 wurden seitens elenia verschiedene Arbeiten bezüglich der Tiefentladung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) für den LithoRec-Recyclingsprozess durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es unterschiedliche Lösungswege zur Tiefentaldung und sicheren Deaktivierung der LIB hinsichtlich der Flexibilität der Entladung, Effizienz, Sicherheit und Kosten zu entwickeln und zu bewerten. Seitens elenia wurden die in Abbildung 8 dargestellten Entladungsvarianten für Zellen, Module und Systeme aufgebaut bzw. untersucht.

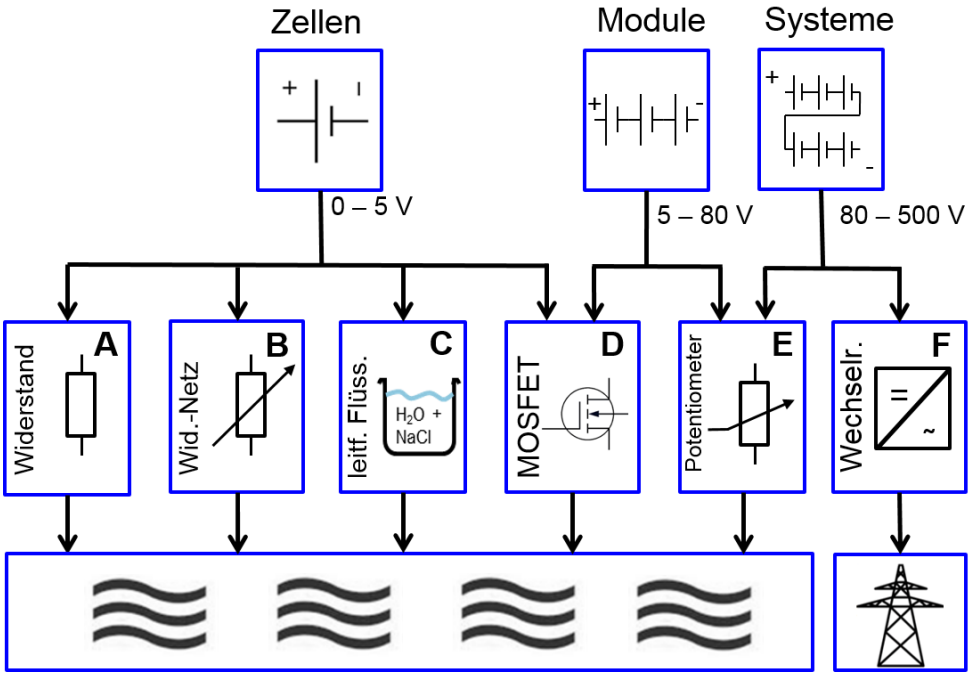


Abbildung 8: Untersuchte Varianten zur Tiefentladung von LIB-Zellen, -modulen, systemen

Im Folgenden werden die entwickelten bzw. verwendeten Entladungsvorrichtung A – F aus Abbildung 8 erläutert und wesentliche Ergebnisse präsentiert. Abschließend erfolgen eine Bewertung der verschiedenen Varianten und Handlungsempfehlungen.

Variante A:

Zur Entladung von Zellen wurden wie in Abbildung 9 zu sehen Hochleistungswiederstände über Leiter angeschlossen.

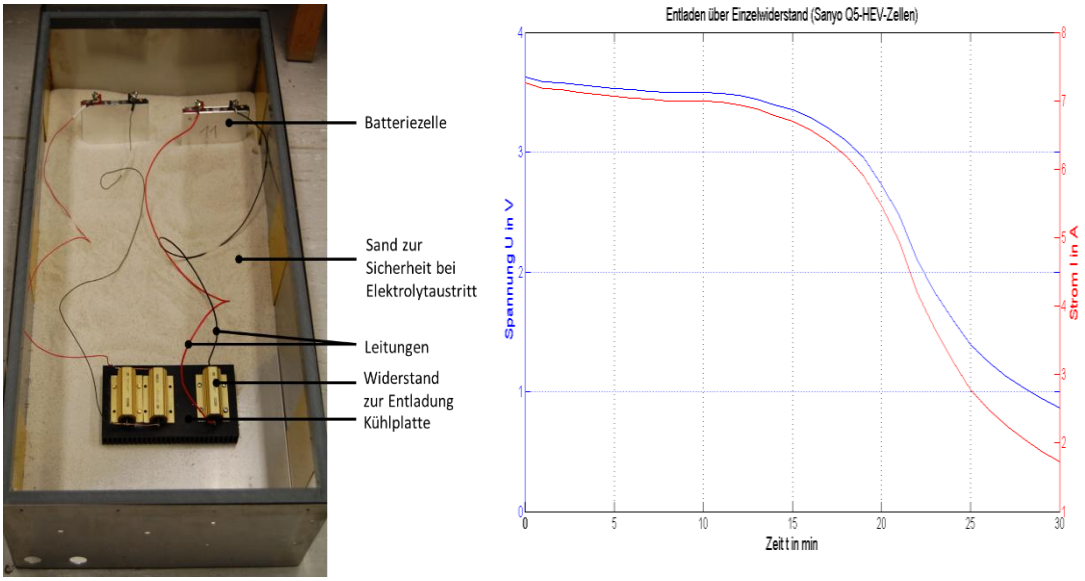
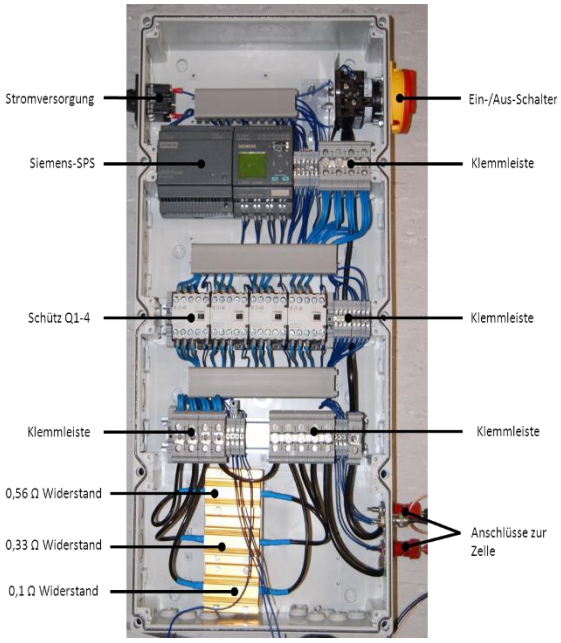


Abbildung 9: Variante A: Zellentladung mittels Hochleistungswiderständen

Diese „einfache“ Variante der Entladung ist günstig und bei richtiger Dimensionierung der Widerstände verhältnismäßig sicher, da der Strom der Zellspannung annähernd proportional folgt. Nachteilig ist die Tatsache, dass eine Erhöhung des Stroms während der Entladung bzw. im Vorhinein für größere Zellkapazitäten nicht möglich. Eine vollständige Entladung bis 0 V beträgt somit mehrere Stunden bis Tage und ist somit relativ lang.

Variante B:

Zur Vermeidung der Stromreduzierung bzw. Erhöhung der Entladungszeit bei Variante A wurde in Variante B ein Widerstandnetzwerk aus drei beliebig parallel verschaltbaren Widerständen aufgebaut, siehe Abbildung 10.



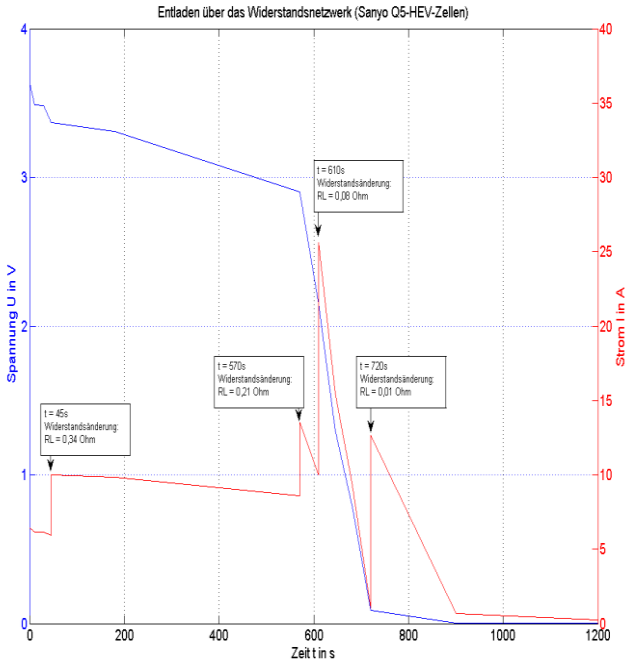


Abbildung 10: Variante B: Zellentladung mittels parallelgeschalteten und in Abhängigkeit der Zellspannung geschalteten Widerständen

Die Netzwerkschaltung zeichnet sich dadurch aus, dass in Abhängigkeit von beliebiger Zellspannung ein nächstkleinerer Widerstand umgeschaltet wird. Die Spannungsgrenzen wann eine Umschaltung erfolgen soll sind über die integrierte SPS frei programmierbar. Eine Dimensionierung des Stroms an verschiedene Zellegrößen ist möglich, so dass Variante B zwar wesentlich teurer als Variante ist, jedoch auch wesentlich effizienter und flexibler.

Variante C:

Variante C stellt den Entladeversuch in leitfähigem Salzwasser dar. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 11 zu sehen.

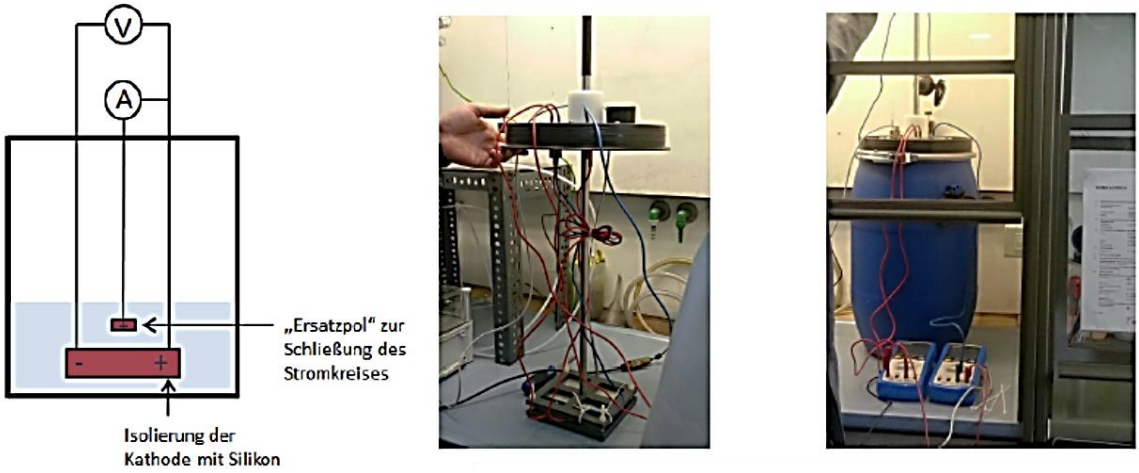


Abbildung 11:Variante C: Zellentladung in leitfähigen Salzwasser
(links: Prinzips-Skizze Strom-/Spannungsmessung; Mitte: Zellhalterung; rechts: Versuchsaufbau)

Die Zellentladung in Salzwasser ist als gescheitert anzusehen, da sich die Zellpole auf Grund der Elektrolyse aufgelöst hatten und es zu einer Zellöffnung kam. Bis dahin hatte sich die Zelle nur geringfügig entladen und der Strom war sehr gering. Auf Systemebene konnten beim Projektpartner AUDI deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden, so dass diese Variante der Entladung nicht endgültig auszuschließen ist.

Variante D:

In Variante D wurde eine elektronische Schaltung mit MOSFET's als Entladewiderstände zur Zell- und Modulentladung entwickelt und aufgebaut, siehe Abbildung 12.

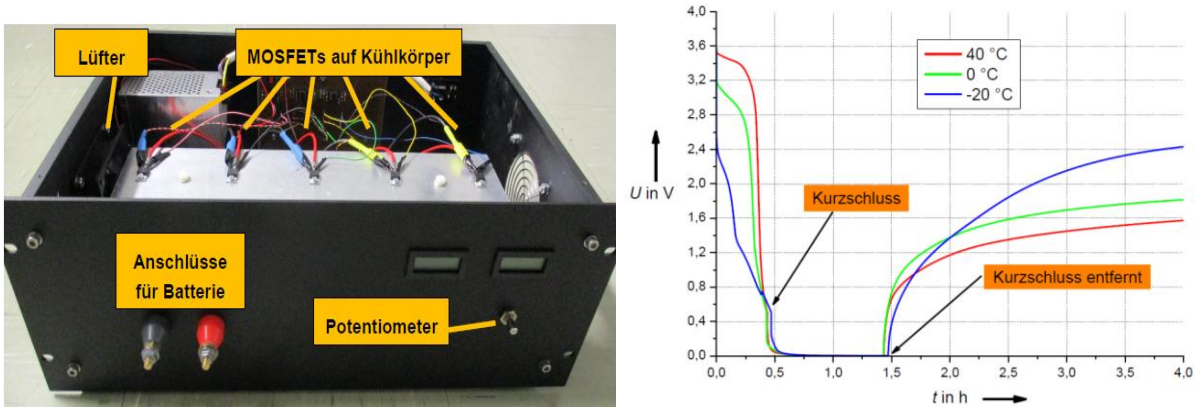


Abbildung 12: Variante D: Zell- oder Modulentladung mittels elektronischer MOSFET-Schaltung

Die Regelung des Stroms durch das Potentiometer erlaubt es dem Nutzer einen beliebigen konstanten Strom einzustellen. Somit ist diese Variante deutlich flexibler und effizienter als die vorherigen. Sie kann zudem für Module eingesetzt werden und kann bei durch weitere Parallelschaltung von MOSFET'S für Systeme ausgebaut werden. Nachteilig sind die etwas höheren Kosten und die notwendige Expertise zur Entwicklung bzw. Fertigung der Schaltung.

Variante E:

Variante E stellt eine kommerzielle elektronisch regelbare Last von der Fa. Torkel zur Entladung von Modulen und Zellen dar, siehe Abbildung 13.

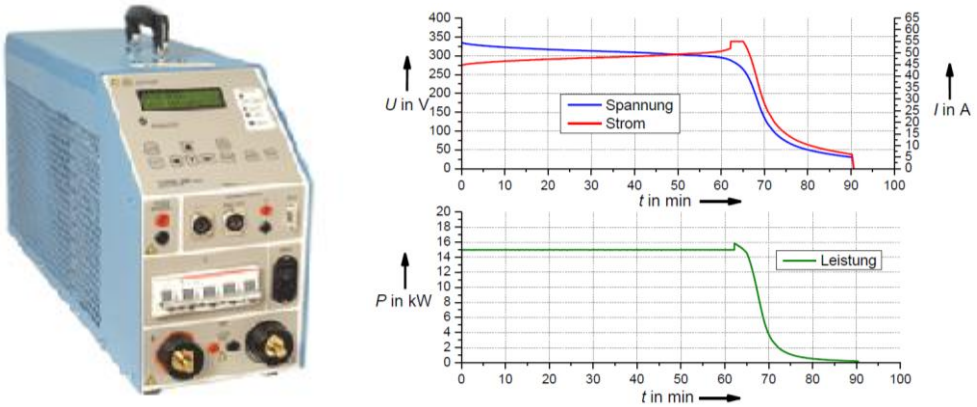


Abbildung 13: Variante D: Modul-oder Systementladung mittels elektronisch regelbarer Last

Die Last ermöglicht die Entladung mit verschiedenen Regelarten sowie eine Live-Datenanzeige und Datenprotokollierung. Auf Grund ihrer Robustheit, hohen Leistung und Flexibilität eignet sie sich für die Modul- und Systementladung.

Variante F:

Variante F stellt ebenfalls eine elektronisch regelbare Last, jedoch mit der Fähigkeit der Netzrückspeisung dar, siehe Abbildung 14.

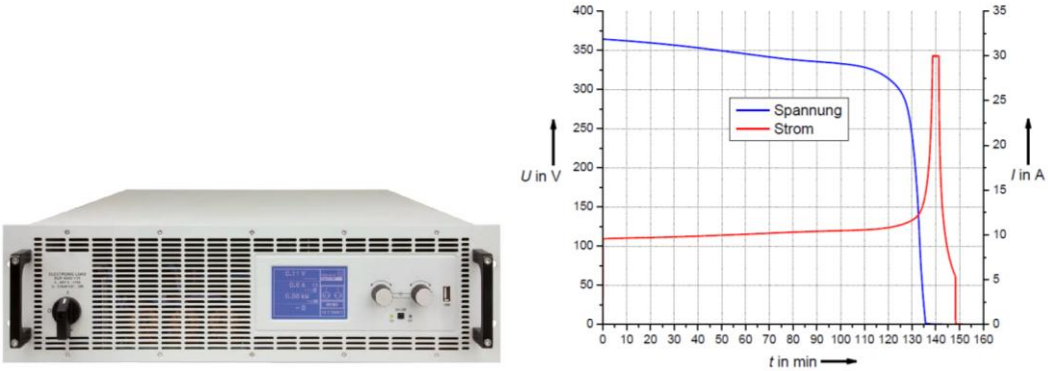


Abbildung 14: Variante F: Modul-oder Systementladung mittels elektronisch regelbarer Last mit Netzrückspeisung

Variante F ermöglicht die Energierückgewinnung mittels Netzrückspeisung und ist ökologisch und ggf. wirtschaftlich zu präferieren. Sie bietet ebenfalls alle Vorzüge der Wahl des Regelungsverfahrens und lässt sich mittels selbstentwickelten LABVIEW-Programm ansteuern.

Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse festahlten:

- Entladung ist unkritischer Prozessschritt im LithoRec-Recyclingprojekt, sofern wichtige Punkte wie beispielsweise die HV-Sicherheit oder zulässige Batterieströme bzw. -temperaturen eingehalten werden
- Es stehen verschiedene Entladungsvariante zu Verfügung, und es gibt keine universelle Lösung. Die Wahl ist stark abhängig vom Preis, der Sicherheit, der Flexibilität der Entladung sowie der Effizienz der Entladungsvorrichtung.
- Die Batterien sollten auf Grund Spannungsrelaxation nach der Entladung ca. 24 h kurzgeschlossen bleiben
- Durch Umpolung wird die Relaxation deutlich herabgesetzt
- Die Flüssigkeitsentladung ist auf Zellebene gescheitert, hat auf Systemebene jedoch gute Ergebnisse geliefert. Vorteilhaft ist der Wegfall der Kontaktierung der Last, jedoch ist mit Elektrolyse und Korrosion zu rechnen.
- Defekte Zellen können keine Spannung aufweisen, da interne Kontaktierungen gelöst sind und besitzen immer noch Energie. Sie stellen somit eine besondere Gefahr dar.
- Eine Zellspannungsmessung auf Modul- oder Systemebene ist ohne Stecker- oder BMS-Freigabe nicht möglich, eine Temperaturmessung mittels Wärmebildkamera sollte mindestens erfolgen

2.4 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 3/ P 3/ D 3: Sichere Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien

In diesem Arbeitspaket werden neben der Evaluierung der Gefahren beim Zerkleinerungsprozess auch die Gefahren im Umgang mit defekten Batterien beim Verwerter untersucht. Ziel war der Kenntnisgewinn über entstehende Temperaturen, Gasspezies und deren Konzentrationen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind direkt in die Konstruktion der Zerkleinerungseinrichtungen, die Prozesssteuerung und das Sicherheitskonzept der Demonstrationsanlage eingeflossen.

Zur Ermittlung der entstehenden Gasspezies und Temperaturen wurde ein Prüfstand, die sogenannte Batteriezellen-Untersuchungskammer entwickelt. Diese ist in Abbildung 15 zu sehen. Grundsätzlich handelt es sich bei hierbei um eine gasdichte Kammer mit einer Linearführung. Mittels dieser Führung ist die Kontrolle der mechanischen Beanspruchung der Batteriezellen und Versuche unter verschiedenen Atmosphären unter Verwendung verschiedener Batterietypen bis zu 12 Ah möglich. Besonderer Fokus lag bei den Versuchen auf der Identifizierung und Quantifizierung der entstehenden Gase. Dies erfolgte durch Online-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).

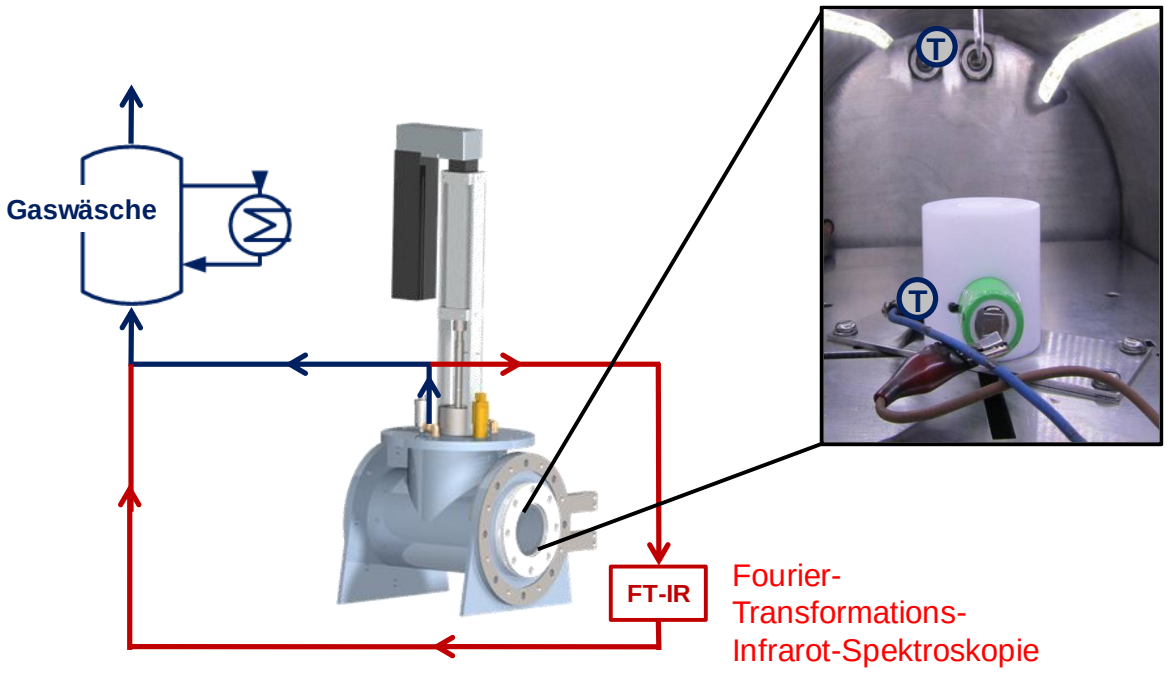


Abbildung 15: Aufbau der Batteriezellen-Untersuchungskammer

Generell spielt der sogenannte „Thermal Runaway“, ein thermisches Durchgehen, eine besondere Rolle. Dieser wird durch internen oder externen Kurzschluss, thermische Beanspruchung oder Tiefentladung mit einhergehender Umpolung der Batteriezelle ausgelöst. Ein Thermal Runaway kann dabei in drei Phasen gegliedert werden (Spotnitz and Franklin 2002; Lisbona and Snee 2011):

1. Ab einer Temperatur von ca. 90 °C beginnen die Reaktionen an der Anode. Hierbei handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Bei Temperaturen über 120 °C beginnt die Zersetzung des Oberflächenfilms (SEI, „solid electrolyte interface“) der Anode, wobei der Elektrolyt reduziert wird.
2. Mit steigender Temperatur werden ab 140 °C exotherme Reaktionen an der Kathode ausgelöst. In dieser Phase wird Sauerstoff (O_2) freigesetzt.
3. Bei Temperaturen über 180 °C wird die Kathodenbeschichtung bei Oxidation des Elektrolyten zersetzt. Es handelt sich dabei um einen stark exothermen Prozess mit einem Temperaturanstieg von ungefähr 100 °C/min.

Der Ablauf des thermischen Durchgehens ist vom Zelltyp, der Zellhistorie und dem Ladungszustand abhängig. Je höher die gespeicherte Energie der Zelle, desto niedriger ist die Temperatur, welche zum Start der Kettenreaktion ausreicht (Campion, Li et al. 2004). Diese Argumentation gilt jedoch nur bei einem thermischen Durchgehen aufgrund von Überhitzung. Bei Zersetzung der SEI entstehen gasförmige Emissionen. An der Anode werden hohe Konzentrationen Wasserstoff (H_2) und geringe Mengen Methan (CH_4), Ethen (C_2H_4) und Ethan (C_2H_6) freigesetzt. Insbesondere der freigesetzte Wasserstoff birgt durch seine hohe Entzündlichkeit und Reaktivität ein hohes Gefahrenpotential. An der Kathode werden neben Kohlenstoffmonoxid (CO) auch Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) frei. Neben der erhöhten Temperatur wirkt sich die Bildung von Phosphorpentafluorid (PF_5) aus der Zersetzung des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) beschleunigend auf die Oxidation bzw. Zersetzung der Elektrolytlösung aus. Dabei entstehen neben CO_2 und C_2H_4 weitere gasförmige Verbindungen wie Fluorethan (C_2H_5F), Diethylether ($(C_2H_5)_2O$), sehr giftige Alkylfluorophosphate und Fluorphosphorsäure. Die diesen Ergebnissen zugrundeliegende Elektrolytlösung bestand aus einer Mischung mit Dimethylcarbonat (DMC) und dem Leitsalz $LiFP_6$ (Campion, Li et al. 2005).

Die oben erläuterten exothermen Reaktionen der Elektrolytzersetzung sowie die Oxidation der Elektrodenbeschichtungen sind auch bei Penetrationstests an Batteriezellen festgestellt

worden. Die Entwicklung gasförmiger Stoffe erhöht den Innendruck der Batteriezellen. Durch Auslösen von Sicherheitsventilen oder Bersten der Hülle sowie aus der Penetrationsstelle treten flüssige und gasförmige Verbindungen aus. Diese stellen aufgrund ihrer eventuellen Toxizität eine chemische und durch entzündliche Komponenten auch eine Brand- bzw. Explosionsgefahr dar. Die in Elektrolytlösungen verwendeten Lösungsmittel, wie z.B. DMC sind sehr leicht flüchtig und bilden mit Luft ein explosives Gemisch (Bureau 2000). Basierend auf den hohen Temperaturen innerhalb der Zellen während des thermischen Durchgehens können sich diese Bestandteile bereits innerhalb der Zellen entzünden. Das kann wiederum zu einer Explosion nach Hazard Level 7 führen. In den ersten Schritten der Recyclingprozesskette (Transport, Lagerung, Entladung, Demontage, Zerkleinerung) spielt die Gefährdung durch einen Thermal Runaway von LIB, ausgelöst durch einen internen oder externen Kurzschluss oder eine Überhitzung, die größte Rolle. Die dabei entstehenden Temperaturen und Gase wurden durch Versuche mit der Batteriezellen-Untersuchungskammer ermittelt. Fokus bestand bei diesen Versuchen zunächst auf der Nagelpenetration, um auch das Verhalten der Batteriezellen während der Zerkleinerung zu betrachten. Es wurden Versuche mit Pouch und 18650er-Zellen unter Stickstoff- und Luftatmosphäre, sowie bei verschiedenen Ladungszuständen durchgeführt.

Die folgenden Bilder zeigen Versuche mit 18650-Batteriezellen mit Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid (NCM) und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) unter Stickstoffatmosphäre genauer betrachtet. Dabei weist die Batteriezelle mit NCA eine höhere Kapazität (3.4 Ah) im Vergleich zu der Zelle mit NCM mit 2,2 Ah auf. In sind Aufnahmen der Versuche zu sehen.

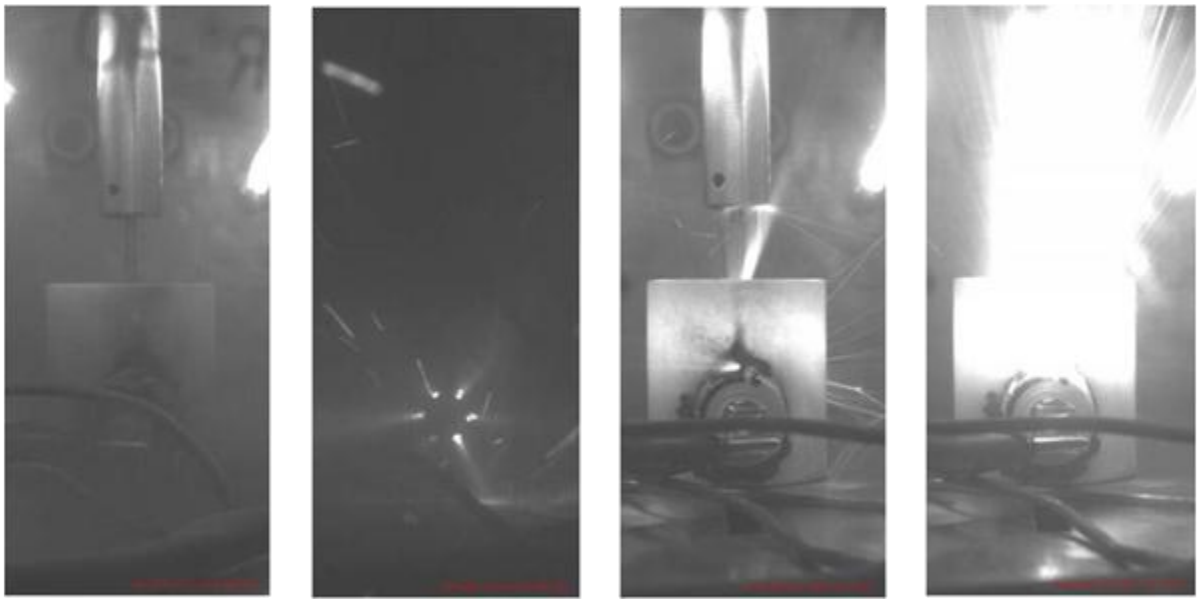


Abbildung 16: Bilder der Versuche kurz nach der Penetration und bei voranschreitender Reaktion unter Stickstoffatmosphäre (links: NCM; 2,2 Ah rechts: NCA, 3,4 Ah)

Auffällig sind dabei die verschiedenen Reaktionen der Batteriezellen. Während Zelle 1 mit kurzer Verzögerung und Öffnung der Berstscheibe reagiert, öffnet sich die Bertscheibe von Zelle 2 nicht. Die gesamte glühende Masse wird durch die Penetrationsstelle nach Außen geführt. Das Nichtöffnen der Berstscheibe ist auf die Elastizität der Batteriehalterung aus Teflon (PTFE) zurückzuführen. Bei Versuchen mit einer Stahlhalterung kann sich die Batteriezelle nicht soweit ausdehnen, der innere Druck ist höher und die Berstscheibe öffnet. Wichtigste Erkenntnis aus vergleichenden Versuchen zur Beschaffenheit der Batteriehalterung ist, dass der Einbauzustand und die damit verbundene Funktion der Sicherheitsmechanismen bei Sicherheitstests von Batterien betrachtet werden muss.

In Tabelle 1 sind Daten von Nagelpenetrationsversuchen mit den bereits beschriebenen 18650-Zellen und Pouchzellen mit einer Kapazität von 2,1 Ah zusammengefasst. Die zugrundeliegenden Konzentrations- und Temperaturbereiche sind aus 5 Versuchen bestimmt worden.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Daten von Nagelpenetrationstests mit 186650- und Pouchzellen

		Pouch NCM (2.1 Ah)	18650 NCM (2.2 Ah)	18650 NCA (3.4 Ah)
Oberflächentemperatur [°C]		95 - 101	422 - 479	547 - 599
Nageltemperatur [°C]		420 - 585	812 - 846	924 - 993
Konzentrationen CO_2 [mg/m^3]		3.850 - 8.843	62.944 - 81.276	113.389 - 124.361
Konzentrationen CO [mg/m^3]		1.040 - 3.280	36.821 - 37.874	125.886 - 176.979
Konzentrationen HF [mg/m^3]		18 - 90	5 - 13	19 - 69
Konzentrationen CH_4 [mg/m^3]		73 - 257	5.962 - 6.624	15.420 - 18.245
Konzentrationen C_3H_6 [mg/m^3]		132 - 307	35.782 - 44.439	13.457 - 17.797
Konzentrationen Carbonate [mg/m^3]	**EMC**	11.835 - 38.187		
	DMC		61.255 - 97.872	47.095 - 67.417
	EC	827 - 2.149	27 - 63	523 - 1.069
	PC		1.933 - 3.052	

Deutlich werden Unterschiede in der Zusammensetzung der Elektrolyten. Während bei den untersuchten Pouchzellen die Elektrolytlösungsmittel Ethlylmethylcarbonat (EMC) und Ethylencarbonat (EC) verwendet wurden, weisen die 18650-Batteriezellen DMC und EC auf, die 18650 Batteriezelle mit NCM-Chemie enthält zusätzlich noch Propylencarbonat (PC). Bei allen Batteriezellen wurden die gleichen Reaktionsprodukte identifiziert und quantifiziert: Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Fluorwasserstoff (HF), Methan (CH_4), Ethen (C_2H_4) und Propen (C_3H_6). Bis auf HF sind alle bestimmten Komponenten sehr entzündlich

Eine weitere Größe, die Einfluss auf das Verhalten der Batteriezellen während eines Tests hat ist der Spannungsabfall. In Abbildung 17 sind verschiedene Spannungsverläufe zu sehen.

Während die Spannung bei 18650-Batteriezellen sehr schnell abfällt, zeigt sich bei Pouchzellen mit ähnlicher Kapazität und gleichem Batterieaktivmaterial ein langsamer Spannungsabfall. Der Grund dieses Effektes ist vermutlich auf die Bauform zurückzuführen, aber noch nicht abschließend geklärt, hat aber einen Effekt auf den Temperaturanstieg der Batteriezelle, insbesondere der Nageltemperatur. Während die Joulesche Wärmeentwicklung durch den Kurzschluss bei 18650-Batteriezllen sehr schnell zu hohen Temperaturen führt, werden die Maximaltemperaturen bei Pouchzellen erst später erreicht. Das hohe Grundrauschen am Ende der Messung kommt durch das Abreißen der Kontaktierung durch Öffnung der Berstscheibe zustande.

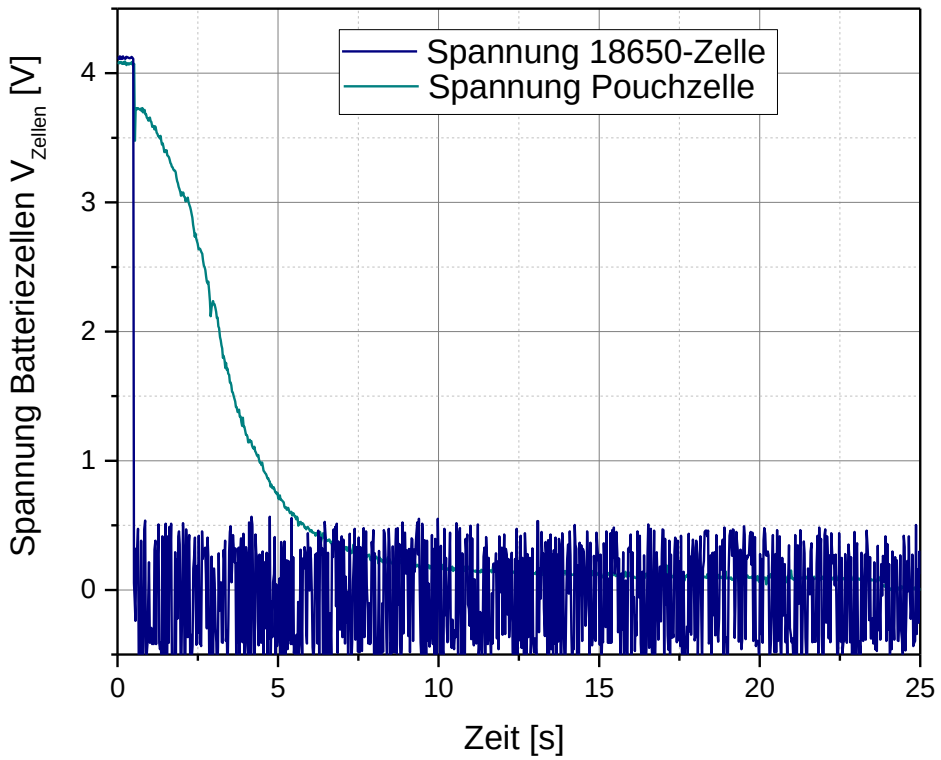


Abbildung 17: Spannungsabfall verschiedener Batterietypen während eine Nail Penetration Tests

Weiterer Schwerpunkt dieses Arbeitspaketes war die Bewertung des Gefahrenpotentials während des Zerkleinerungsvorganges.

Während des Zerkleinerungsprozesses wird die freie Oberfläche der Zellfragmente erhöht und die Zellfragmente gelangen in Kontakt mit dem umgebendem Medium bzw. der umgebenden Gasphase. Zudem kann es bei noch teilweise elektrisch geladenen Batteriezellen zu

Kurzschlüssen und somit zur Bereitstellung von Zündenergie kommen. Dabei kann es durch die thermische Energie zu Reaktionen der Batteriematerialien mit dem umgebenden Medium kommen. Diese Reaktionen sind die Zersetzung des Leitsalzes und führen zu der Freisetzung von Fluorwasserstoff und weiteren Zersetzungsprodukten (Diekmann, Hanisch et al. 2016).

Neben dieser Zersetzung im Zerkleinerungsgut, kann es während der Zerkleinerung auch zu einem internen Kurzschluss bei geladenen oder teilgeladenen Batterien durch das Zerkleinerungswerkzeug kommen. Dieser Kurzschluss führt zu einem sofortigen thermischen Durchgehen (Thermal Runaway) der Batteriezellen. Die Auswirkungen eines solchen Thermal Runaway wurden in den bereits beschriebenen Versuchen mit der Batteriezellen-Untersuchungskammer ermittelt.

Weiterhin wurden Versuche zur Gasfreisetzung bei der Zerkleinerung unter Stickstoff durchgeführt. Zur Veranschaulichung des Prozessablaufes sind in die Konzentrationsverläufe der Gaskomponenten dargestellt.

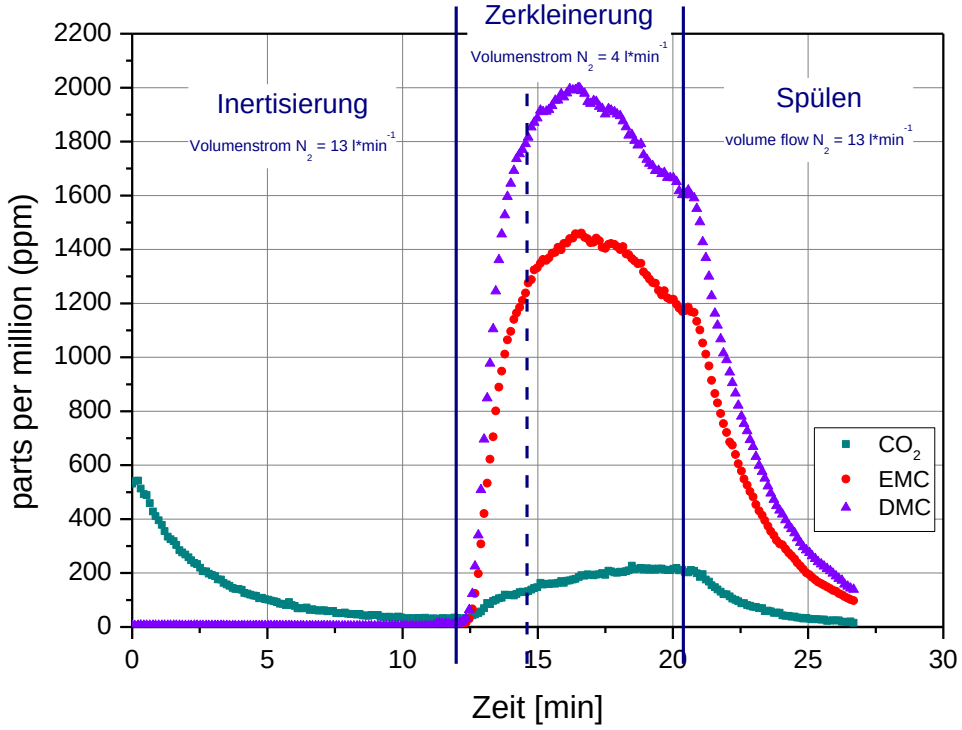


Abbildung 18: Prozessablauf - Zerkleinerung von LIB in der Batterie-Analyse-Mühle (Diekmann, Hanisch et al. 2016)

Die Inertisierung erfolgt bei einem höheren Stickstoffvolumenstrom. Beim Erreichen des Grenzwertes erfolgt der Start der Zerkleinerung. Eine Bilanzierung der freigesetzten

Gaskomponenten kann durch das Gleichsetzen der Volumenströme von Zuführung und der Gasanalytik erfolgen. Das Erreichen des Grenzwertes wird über die CO_2-Konzentration bestimmt, diese entspricht einem Sauerstoffgehalt von 2 Vol.-%. Bei der Zerkleinerung wurden die Carbonate des Elektrolyten, in diesem Fall EMC und DMC, freigesetzt. Die erreichten Konzentrationen stellen allerdings noch kein Entzündungspotential dar. Dieser Umstand lässt sich durch den geringen Elektrolytgehalt von unter 9 % erklären. Auch ein Vergleich von neuen, also lediglich formierten, und auf 80 % Restkapazität zyklisierten Batteriezellen sorgt nicht für eine Erhöhung der Konzentrationen. In Abbildung 19 sind die in der Zerkleinerungseinheit erreichten Konzentrationen der Carbonate und batteriezelleigenem CO_2 aufgetragen. Dabei wurden die Konzentrationen für lediglich formierte Batteriezellen und auf die vermutliche Restkapazität von Rückläufern zyklisierten Batteriezellen verglichen. Für die zyklisierten Zellen ergibt sich demnach eine geringere Gasfreisetzung als für neue Zellen. Die Entzündungsgrenzen wurden für beide Alterungszustände nicht erreicht.

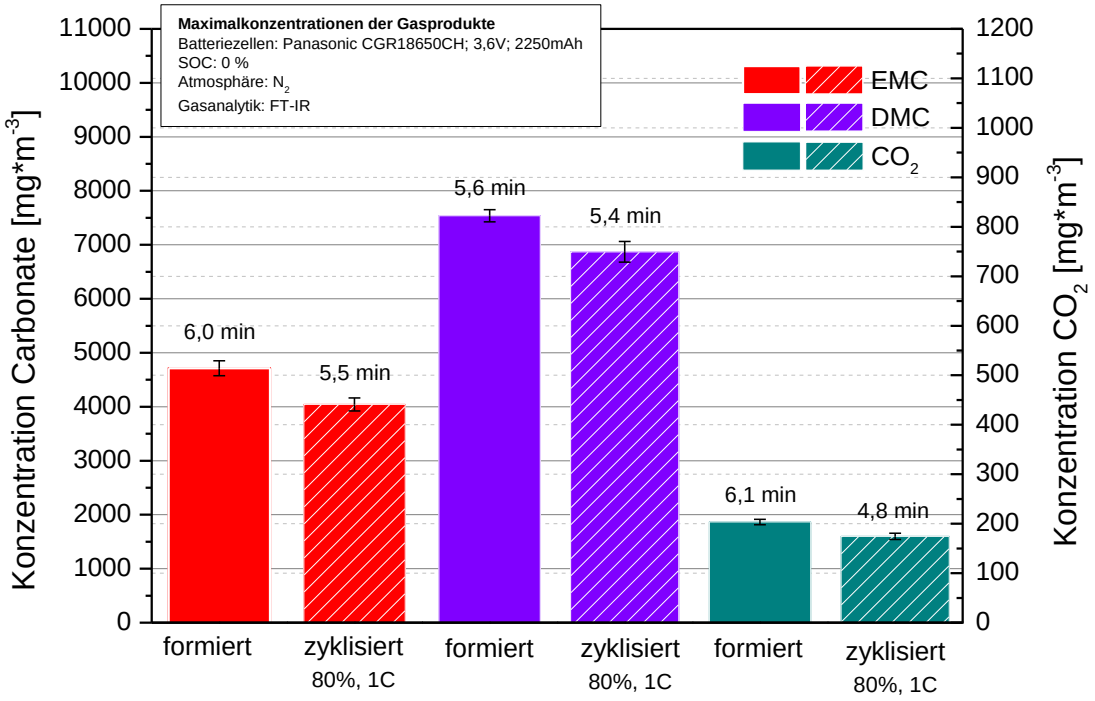


Abbildung 19: Maximalkonzentrationen der Gasprodukte einer Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien

Die Zerkleinerung von entladenen Batteriezellen des Zellformates 18650 unter Sauerstoffatmosphäre sorgt in diesem Fall nicht für eine Entzündung, solange keine Anreicherung der entzündlichen Bestandteile erzeugt wird.

Bei großformatigen Batteriezellen aus der elektromobilen Anwendung ergaben Messungen in dem Zerkleinerungsraum des verwendeten Shredders bereits ab 3 kg Aufgabematerial das Erreichen der unteren Explosionsgrenze (Diekmann, Hanisch et al. 2016). Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind direkt in die Konstruktion der Zerkleinerungsanlage der Hosokawa Alpine AG und in das Sicherheitskonzept der errichteten Demonstrationsanlage eingeflossen.

Zur Umsetzung des Prozesses in der Demonstrationsanlage an der TU Braunschweig wurden umfassende Gefährdungsbeurteilung der Teilprozesse (Entladung, Demontage, Lagerung, Zerkleinerung, Trocknung, Separation, Siebung, Lagerung) und Aggregate vorgenommen und zu einem Sicherheitskonzept zusammengeführt. Dabei kam ein 3P-Modell (Prevent, Perform, Protect) zur Anwendung. Grundlage war die Vermeidung (prevent) von sicherheitskritischen Zuständen, sowie der deren Detektion. Falls es dennoch zu diesen Zuständen oder deren Vorläufern kommt, wurden Maßnahmen zur Bekämpfung festgelegt (perform). In der dritten Stufe, falls die eingeleiteten Maßnahmen nicht zur Eindämmung der Gefährdung führen, muss das Personal der Anlage geschützt (protect) und eine Evakuierung vorgenommen werden. Begleitet wurde dieses Konzept von umfassenden Sicherheitsschulungen und Übungen der beteiligten Personen.

Literatur zu AP F3/P3/D3:

Bureau, E. C.-E. C. (2000). IUCLD Dataset dimethyl carbonate. E. C.-E. C. Bureau.

Campion, C. L., W. Li, et al. (2004). "Suppression of Toxic Compounds Produced in the Decomposition of Lithium-Ion Battery Electrolytes." Electrochemical and Solid-State Letters **7**(7): A194.

Campion, C. L., W. Li, et al. (2005). "Thermal Decomposition of LiPF[sub 6]-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries." Journal of The Electrochemical Society **152**(12): A2327.

Diekmann, J., C. Hanisch, et al. (2016). "Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes." Journal of The Electrochemical Society **164**(1): A6184-A6191.

Diekmann, J., C. Hanisch, et al. (2016). "Ecologically Friendly Recycling of Lithium-Ion Batteries - The LithoRec-Process." ECS Transactions - The Electrochemical Society **73**: 9.

Lisbona, D. and T. Snee (2011). "A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries." Process Safety and Environmental Protection **89**(6): 434-442.

Spotnitz, R. and J. Franklin (2002). "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells." Journal of Power Sources **113**: 19.

2.5 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 4/ P 4/ D 4: Abscheidung und Rückgewinnung von Elektrolytbestandteilen

AS F/P/D 4.1 Abscheidung und Rückgewinnung der im Recyclingprozess freiwerdenden Elektrolytlösungsmittel

In diesem Arbeitsschritt wurde die Abscheidung der Lösemittel untersucht, welche mit dem Inertisierungsgas während der Zerkleinerung und Trocknung ausgetragen werden. Das elektrolytbeladene Abgas soll mit Adsorption gereinigt werden und die Elektrolyte ggf. wiedergewonnen werden. Hierfür wurde in **Arbeitsschritt F 4.1.1** eine Apparatur aufgebaut, um Gasströme kontinuierlich mit Lösungsmitteln zu beladen. Der Gaschromatograph wurde entsprechend konfiguriert, so dass eine semi-kontinuierliche Messung möglich ist und Elektrolytbestandteile qualitativ wie auch quantitativ erfasst werden können. Die Untersuchungen wurden mit Dimethylcarbonat als Lösungsmittel und Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Gasbeladung ist geringfügig von den Umgebungsbedingungen abhängig, so dass eine Überprüfung mithilfe des Gaschromatographen notwendig ist.

Für den **Arbeitsschritt F 4.1.2** wurden Adsorptionsisothermen von Dimethyl- und Ethylmethylcarbonat an Aktivkohle bestimmt. Es wurde in erster Linie die Aktivkohle SC40 von SilCarbon verwendet, da diese im mobilen Schredder als Aktivkohlefilter dient. Weiterhin wurden die Aktivkohlen purum der Firma Fluka und Norit der Firma Cabot untersucht. Die Adsorptionsgleichgewichte wurden in Batch-Versuchen bestimmt und in einer Datenbank hinterlegt sowie veröffentlicht. Auf die Bestimmung von Adsorptionsisothermen hochsiedender Elektrolytkomponenten wurde verzichtet, da Simulationsergebnisse (siehe Kapitel 0) zeigten, dass diese Stoffe schon durch eine Kondensation vollständig aus dem Abgas entfernt werden können. Das Gleichgewicht weist einen asymptotischen Verlauf auf mit einer maximalen Aktivkohlebeladung. Tiefere Temperaturen begünstigen die Adsorption. Bei einer konkurrierenden Adsorption von DMC und EMC zeigte sich, dass beide Komponenten ähnlich, EMC jedoch geringfügig besser adsorbiert.

In **Arbeitsschritt F 4.1.3** wurde die Apparatur aus F 4.1.1 durch einen Festbettadsorber ergänzt, mit welchem das Adsorptionsverhalten genauer untersucht werden kann und die Gleichgewichtsdaten aus F 4.1.2. mit dem realen Durchbruchsverhalten verglichen werden können. Der Absorber besteht aus einem Doppelwandbehälter mit einem Volumen von 300 mL, 11 Temperaturmessstellen und Drucksensoren. Die Lösemittelkonzentration am Gasauslass kann mit dem Gaschromatographen analysiert werden. Das eingeleitete Gas sowie der Adsorber können temperiert werden.

In **Arbeitsschritt F 4.1.4** und **F 4.1.5** sowie **D 4** wurden optimale Betriebsparameter zur Abscheidung von Lösungsmitteln aus Gasen, ein Betriebskonzept sowie Apparatekonzept entwickelt. Anhand der Fließbildsimulation aus AS F4.7 kann ermittelt werden, mit welcher Abgaszusammensetzung am Adsorbereintritt zu rechnen ist. Mit Short-Cut-Berechnungen kann die Standzeit eines Adsorbers mit bekannter Adsorbensmasse aus den in F 4.1.2 ermittelten Adsorptionsgleichgewichten abgeschätzt werden. Um dies mit den realen Standzeiten zu vergleichen wurden Versuche im Laboradsorber durchgeführt. Ein Versuch zeigt dabei den Durchbruch der DMC-Konzentration am Adsorberaustritt und das Temperaturprofil während des Versuches. Aus dem Verlauf des Durchbruchs lässt sich die Aktivkohlebeladung bilanzieren. Anhand des Temperaturverlaufes kann bereits während der Laufzeit eines Versuches die Standzeit abgeschätzt werden. Eine leichte Erhöhung der Adsorberaustrittstemperatur ist zudem ein geeigneter Parameter, um vor einem Durchbruch der Gaskonzentration zu warnen.

AS F 4.2 Rückgewinnung der Elektrolytlösungsmittel und des Leitsalzes aus Shredder-Output mit flüssigen Lösungsmitteln

Für Untersuchung der Extraktion wurde ein Büchi Glas Uster versoclave 3 Rührkessel aus Edelstahl genutzt. Es wurde eine Ionenchromatographie konfiguriert, um Lithiumhexafluorophosphat quantitativ und qualitativ in der Extraktphase nachzuweisen. Die Extraktionsversuche wurden mit Dimethylcarbonat als Extraktionsmittel durchgeführt. Für die ersten Versuche wurden zerkleinerte Batterien aus dem mobilen Shredder, zu dieser Zeit betrieben von ECG, als Versuchsmaterial genutzt. Es wurde der Flüssigkeitsrückhalt zu 1 kg Flüssigkeit je kg Feststoff und die Schüttdichte zu 150 kg/m³ bestimmt. In dem bei Umgebungsbedingungen gelagerten Material konnte noch Leitsalz nachgewiesen werden. Die Zersetzung des Leitsalzes durch Lagerung, Versuchsdurchführung und Probenahme sowie Analytik verringerte jedoch die Vergleichbarkeit. Der Versuchsaufbau wurde entsprechend angepasst, um den Versuch unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. Als Modellzellen wurden für die weitere Versuche Panasonic NCR 18650PF ausgewählt. Es wurde der Einfluss der Temperatur, der Lösungsmittelmenge und der Anzahl der Extraktionsstufen untersucht. Eine Erhöhung der Temperatur gegenüber der Raumtemperatur erhöht die Löslichkeit und damit die Konzentration des Leitsalzes im Extrakt sowie beschleunigt die Zersetzung. Die Steigerung der Extraktionsmittelmenge gegenüber der minimalen Extraktionsmittelmenge von 5 kg Lösungsmittel je Feststoff verringert die Konzentration an Leitsalz im Raffinat (fester Rückstand). Dementsprechend verringert sich die Anzahl der notwendigen Extraktionsstufen, um eine Zielkonzentration zu erreichen. Die Durchführung mehrstufiger Extraktionen lieferte die Basis für die Modellierung der Extraktion und die Bestimmung der notwendigen Anzahl an Extraktionsstufen, um eine Maximalkonzentration zu unterschreiten. Es hat sich gezeigt, dass

durch die Zersetzung des Leitsalzes Rückstände von Lithiumfluorid in dem Leitsalz verblieben, die durch Dimethylcarbonat nicht herausgelöst werden konnten. Um die Rückstände zu entfernen ist eine Trocknung nach der Extraktion notwendig, mit welcher das Lösungsmittel entfernt wird. Anschließend wird mit Wasser als Extraktionsmittel extrahiert. Das resultierende Raffinat kann getrocknet oder teilweise eingedampft werden. Da jedoch der folgende Verfahrensschritt der Hydrometallurgie in wässriger Lösung erfolgt, kann eine Trocknung entfallen. Diese Vorgehensweise wurde mit den Modellzellen im 0,5 L-Rührkessel durchgeführt und dann mit zerkleinerten Batterien aus Traktionssystemen im 5 L-Maßstab wiederholt. Die Übertragung in die Demonstrationsanlage wurde nicht durchgeführt.

AS F 4.3. Anlagenkonzept zur Aufarbeitung des Extraktes und Auftrennung der Elektrolytlösungsmittel

Die Messung der Dampfdrücke der reinen Komponenten ist der Ausgangspunkt für die Modellierung der verfahrenstechnischen Prozesse in **AS F 4.3**. Hierbei wurden die Niedrigsieder Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) sowie die Schwersieder Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC) und Cyclohexylbenzol (CHB) untersucht. Die ermittelten Daten wurden mit den Daten aus kommerziellen Stoffdatenbanken abgeglichen [Detherm 2014]. Für die NRTL-Gleichung wurden die Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Aus den Daten wurden die Trennfaktoren für verschiedene Drücke und Temperaturen berechnet. Für die Hochsieder wurde die maximale Temperatur auf 200 °C begrenzt, da die thermische Belastung zur Veränderung der Stoffe und einer Änderung des Siededrucks führte. Für die Gemische PC + CHB und EC + CHB wurde mit der UNIFAC-Methode ermittelt, dass diese ein azeotropes Gemisch bilden. Das Gemisch aus EC und PC ist aufgrund der geringen Differenz der Dampfdrücke thermisch schwer zu trennen. Die Trennung durch eine Rektifikation wurde für die Niedrigsieder DMC und EMC bei 2 bar modelliert. Für die Trocknung der Batteriefragmente nach dem Schreddern wurde berechnet, dass eine Trocknung bei 120 °C und Umgebungsdruck unter erheblichem Aufwand zu einer ausreichenden Entfernung der Hochsieder eingesetzt werden kann. Diese Temperaturgrenze wurde definiert, da es hier zu einem Schmelzen der Separatorfolie und darauffolgend zu einem Einschluss der Wertkomponenten führen kann. Eine ausreichende Trocknung kann somit nur durch eine Kombination aus Intergasspülung mit Unterdruck erzielt werden.

Die Rückführung von Elektrolytbestandteilen aus den Batterien als Extraktionsmittel ist möglich, wenn nur ein geringer Anteil der Schwersieder mit überführt wird. Das Eindampfen bei 40 $mbar_a$ und 50°C ermöglicht es, bei geringer thermischer Beanspruchung Extraktionsmittel durch eine anschließende Kondensation zurückzugewinnen. Für die Trennung der azeotropen Gemische mit CHB wurden die Gleichgewichtsdaten ausgewertet

und Trennungsvorschläge ausgearbeitet. Die Trennungsvorschläge umfassen sowohl die Auftrennung über die Rektifikation als auch die Kondensation.

Der Trennaufwand für die verschiedenen Gemische wurde insgesamt betrachtet. Hierbei ist die Trennung der Niedrig- von den Hochsiedern mit dem geringsten apparativen Aufwand verbunden, während die Trennung von EC und PC den größten Aufwand nach sich zieht. Für die Auftrennung des gesamten Elektrolytgemisches wird vorgeschlagen zuerst die Leichtsieder über eine Rektifikation zu entfernen und anschließend einzelne Feststoffe der Gemische von EC und CHB bei Raumtemperatur auszufällen, sodass ein EC-reicher Feststoff abgetrennt werden kann. Die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte wurden für CHB und PC-Gemische genauer untersucht und mögliche Prozesswege für die Erhöhung der PC-Ausbeute beschrieben. Dies wurde analog ebenso für EC durchgeführt und mit Literaturdaten abgesichert. Die Abtrennung des Leitsalzes und der Einfluss des Leitsalzes und der Zersetzungsprodukte wurden hierbei nicht betrachtet.

In **AS F4.3.3** wurden am ICTV Batchdestillationen (Rayleigh Destillation) im Labor-Maßstab durchgeführt. Aus diesen Versuchen wurde eine entsprechende Methodik zur Bestimmung von Trennfaktoren entwickelt. Solvay Fluor führte eine Destillation durch und die Probenfraktionen wurden am ICTV analysiert. Der Fokus lag hierbei auf der Bestimmung der bisher unbekannten Stoffe, die beim Batterierecycling auftreten können. Die bereits vorher durch Versuche am ICTV nachgewiesene Abtrennung von EC wurde bestätigt.

Ein für die Pilotanlage in AS **F 4.3.4** konzipierter Apparat soll zwei Aufgaben erfüllen: erstens die Rückgewinnung der Leichtsieder als Extraktionsmittel und zweitens die Auftrennung der Elektrolytbestandteile für den Verkauf oder die Wiederverwendung. Die erste Aufgabe kann durch eine einfache Verdampfungsstufe erfüllt werden. Für die weitere Aufbereitung wurde ein Blockfließbild mit Stoff- und Energieströmen in den letzten Zwischenberichten vorgeschlagen. Dieses beinhaltete das aus allen AS konsolidierte Konzept inklusive der wässrigen Extraktion.

Wie bereits vorher erwähnt ist die Temperaturstabilität der Carbonatgemische von großer Bedeutung für die Rückgewinnung der Elektrolytkomponenten und wurde in **AS F 4.3.5** untersucht. Die gelbliche Verfärbung von PC, EC und CHB wurde mit der UV/VIS-Spektroskopie und der Gaschromatographie untersucht. Als sinnvolle Maßnahme konnte nur die Begrenzung der Temperatur auf unter 100 °C erkannt werden.

AS F4.7 Trocknung

Im Jahr 2013 konnte in den durch Solvay Fluor durchgeführten Versuchen zur Vakuumtrocknung gezeigt werden, dass bei 50 mbar eine Trocknung gut möglich ist. Es kam aber zu vielen technischen Problemen, etwa beim Austrag des Trocknungsgases, da es bei

den dort niedrigeren Temperaturen zu Kondensation kam und in Folge dessen teilweise eine feuchte, klebrige Masse aus Aktivmaterial und Lösungsmittel an Filtern und Leitungen haftete. Diese Probleme wären sicherlich technisch zu lösen. Die Trocknung im Vakuum bedingt aber einen wesentlich erhöhten Aufwand bezüglich Anschaffungs- und Betriebskosten. Die am ICTV durchgeführte Modellierung der Vakuumtrocknung konnte ebenfalls zeigen, dass eine Entfernung des gesamten Elektrolyten möglich ist. Die Anpassung des Rührkesselextraktors für die Trocknung war nicht erfolgreich, so dass die weiteren Trocknungen des Feststoffes aus der Extraktion in einem Laborofen am iPAT durchgeführt wurden. Die Temperatur wurde auf 105 °C eingestellt und die Trocknung war erfolgreich.

AS F4.8 Versuchsbegleitende Simulation und Modellierung

Im Rahmen der versuchsbegleitenden Simulationen und Modellierungen wurden im ersten Berichtzeitraum die Trocknungsversuche von SFLU modelliert und die Beladung des Abgasstroms in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Zusammensetzung des Gasstroms beeinflusst die Wahl des Gasreinigungsverfahrens und die Folgekosten. Für das Aufkommen von mehreren 100 kg Elektrolytgemisch je h konnte gezeigt werden, dass eine Reindarstellung der Elektrolytbestandteile durch die Erlöse aus dem Verkauf und die Reduktion der Kosten der Abfallentsorgung wirtschaftlich möglich ist. Im zweiten Berichtzeitraum wurden die ermittelten Phasengleichgewichtsdaten in das Stoffdatenmodell des Fließbildsimulators abgebildet. In Bezug auf die Trocknung wurde untersucht, ob ohne Extraktion die hochsiedenden Elektrolytbestandteile in ausreichendem Umfang entfernt werden könnten. Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei Umgebungsdruck bei der gewünschten Temperatur von unter 120 °C nicht der erwünschte Trocknungsgrad erreicht werden konnte, während dies bei 0,1 bar Absolutdruck bei einer Temperatur von 100 °C möglich ist. Bei Umgebungsdruck und einer Begrenzung der Maximaltemperatur auf 120 °C werden größere Mengen Trocknungsgas benötigt, um den Elektrolyten zu entfernen und die gewünschte Restfeuchte zu erreichen. Für die vollständige Trocknung von 6 kg Batteriezellen mit 1 kg Elektrolyt sind etwa 2 kg Inertgas notwendig, also 0,275 m³ Gas je kg Zelle. Für die Entscheidung über eine Vakuumtrocknung oder gasüberströmte Trocknung sollte eine Investitions- und Betriebskostenrechnung herangezogen werden. Die genaue Bestimmung der Mengenströme an Extraktionsmittel für die umfassende Modellierung einer Anlage in einem größeren Maßstab ist nicht zuverlässig möglich, da die Optimierung der Extraktion durch einen Gegenstrombetrieb die Verringerung der Extraktionsmittelmenge ermöglicht.

2.6 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 5/ P 5/ D 5: Mechanische Aufbereitung der Batteriebestandteile

In diesem Arbeitspaket wurden von Seiten der TU Braunschweig Laboruntersuchungen zur Rückgewinnung von Aktivmaterialien gealterter und nicht-gealterter Batterien, sowie Versuche im Technikumsmaßstab zur Separation der Bestandteile kompletter Batteriemodule aus vollelektrischen Fahrzeugen durchgeführt.

Die Prozesskette zur Untersuchung des Alterungseinflusses auf die Rückgewinnung der Beschichtungsmaterialien aus 18650-Batteriezellen ist in Abbildung 20 dargestellt.

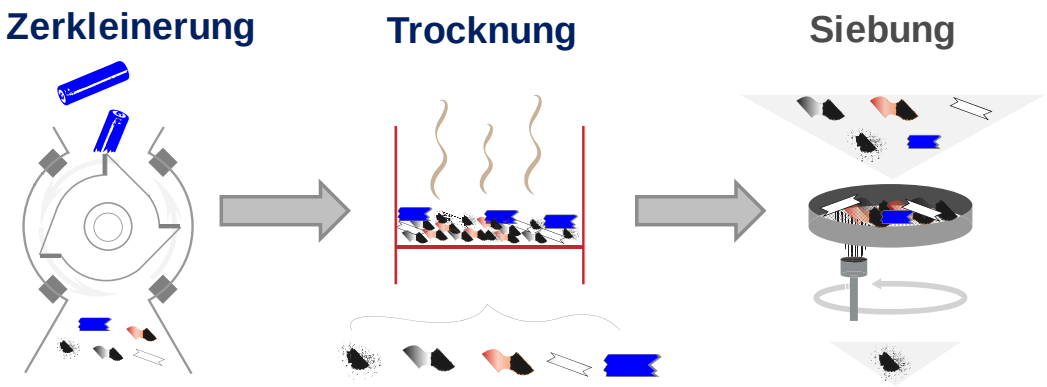


Abbildung 20: Prozessschritte der Laboruntersuchungen zum Alterungseinfluss auf die Rückgewinnung der Beschichtungsmaterialien

Die Zerkleinerung der Batteriezellen erfolgte in einer umgebauten Schneidmühle mittels eines Austragsrostes mit der Maschenweite 10 mm. Durch Einsatz eines Gehäuses konnte die Inertisierung sichergestellt werden. Die Versuchsdurchführung bezüglich der Zerkleinerung erfolgte analog zu AP F3/P3/D3. Die Massenanalyse der verwendeten Batteriezelle ist in Abbildung 21 zu sehen. Zur Untersuchung des Alterungseinflusses zyklisierte Batteriezellen (1 C, 80 % SOH) und lediglich formierte Batteriezellen untersucht. Diese wurden vor der Zerkleinerung entladen und kurzgeschlossen. Ergebnisse zur Gasbildung während der Zerkleinerung sind in Abschnitt 2.4 und (Diekmann, Hanisch et al. 2016) dargestellt.

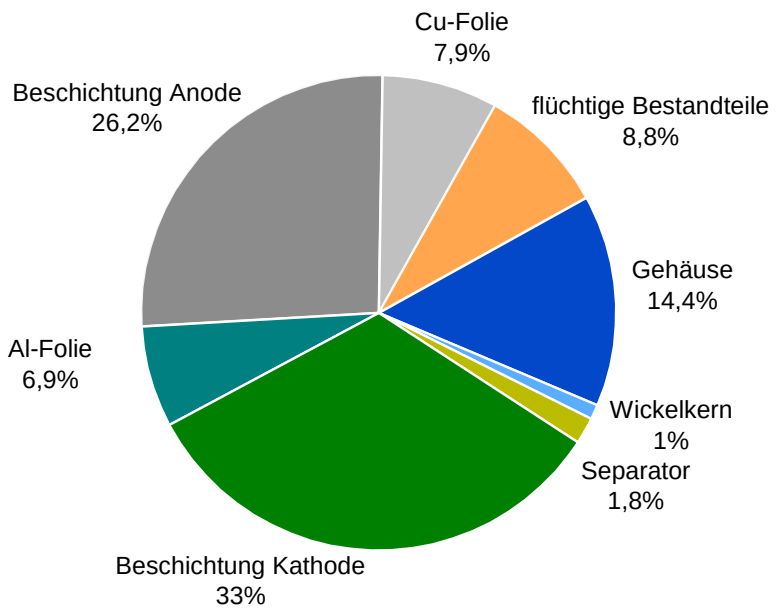


Abbildung 21: Zusammensetzung der untersuchten Batteriezellen

Die anschließende Trocknung der Zerkleinerungsfragmente erfolgte bei 75 °C für 5 h. Nach dieser Trocknungszeit war keine weitere Gewichtsabnahme feststellbar. Der ermittelte Gewichtsverlust ist in Abbildung 22 dargestellt.

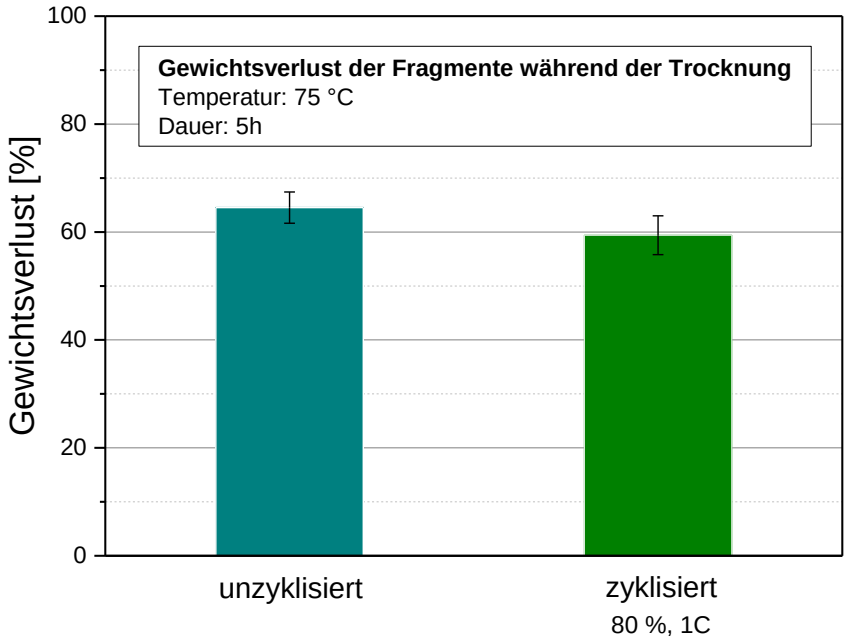


Abbildung 22: Gewichtsverlust der Batteriefragmente während der Trocknung

Es zeigt sich, dass die Zyklisierung keinen signifikanten Einfluss auf den Gewichtsverlust während der Trocknung hat. Den Trend der geringeren Massenabnahme bei Fragmenten von zyklisierten Batteriezellen könnte auf die bereits fortgeschrittene Zersetzung der Carbonate zurückzuführen sein. Zersetzungsprodukte sind in hier meist Feststoffe (Aurbach, Markowsky et al. 2002) und somit nicht mehr durch Trocknung entfernbar.

Die anschließende Siebung wurde mit einem Laborluftstrahlsieb mit einer Maschenweite von 200 µm für 20 min durchgeführt. Bei der Siebung ergaben sich keine Unterschiede bezüglich der Ausbeute an Beschichtungsmaterialien (Abbildung 23).

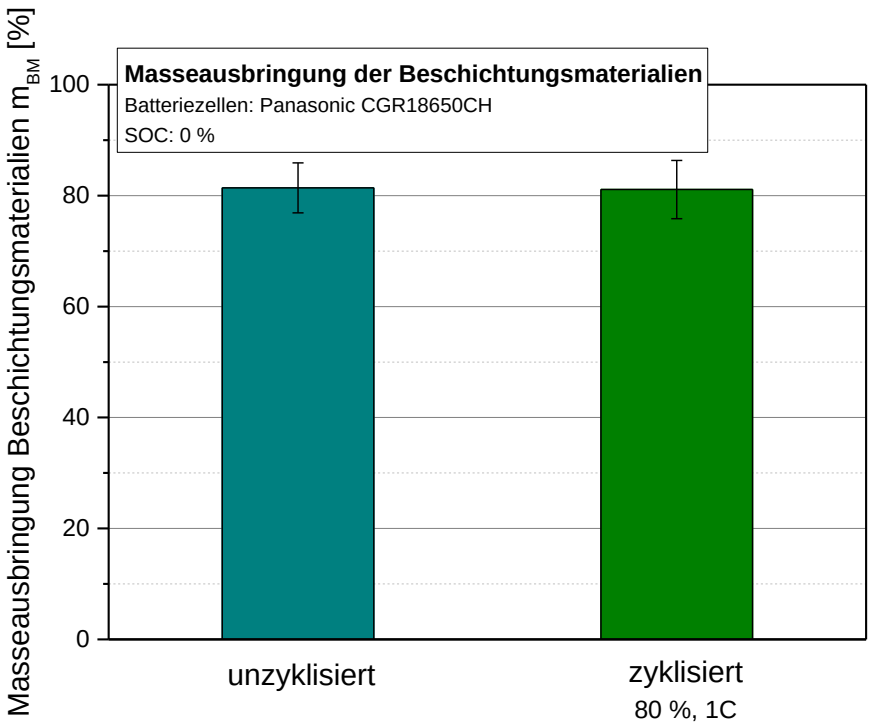


Abbildung 23: Masseausbringung der Beschichtungsmaterialien zyklisierter und unzyklisierter 18650-Batteriezellen

Die Fraktion < 200 µm wurde anschließend mittels Flammen-Atom-Emissions-Spektroskopie auf Verunreinigungen bezüglich Kupfer, Aluminium und Eisen, sowie auf den Gehalt an Lithium, Kobalt, Nickel und Mangan untersucht. Die ermittelten Konzentrationen zeigen auch hier keinen signifikanten Unterschied. Die, für die hydrometallurgische Weiterverarbeitung relevanten, Verunreinigungen von Kupfer (0,6 %) und Aluminium (0,3 %) lagen weit unter den Grenzwerten.

Die Arbeiten zur mechanischen Aufbereitung der Batteriematerialien der Partner Hosokawa Alpine AG und Electrocycling GmbH wurden durch die TU Braunschweig begleitet. Dabei sind

insbesondere analytische Methoden verwendet worden. Im weiteren Projektverlauf wurden die Prozessschritte der Aufbereitung durch die TU Braunschweig in der Demonstrationsanlage umgesetzt. Die gesamte Prozesskette der Anlage sind in Abbildung 24 dargestellt.

Abbildung 24: Prozesskette der Demonstrationsanlage

Die Aufbereitung umfasst dabei die Prozesse:

- Zerkleinerung von Batteriemodulen und –zellen
- Entfernung des Elektrolyten durch Trocknung
- 1. Klassierung mittels Zick-Zack-Sichter
- Optionale 2. Zerkleinerung mittels Schneidmühle
- Siebung mittels Luftstrahl- oder Vibrationssieb
- 2. Klassierung mittels Zick-Zack-Sichter

Die Zerkleinerung wurde in einer inertisierbaren Vier-Wellen Rotorschere durchgeführt. Die Rotorschere verfügte über ein Austragsrost mit einer Maschenweite von 20 mm. Dies sorgt bereits für einen Aufschluss der einzelnen Fragmente. Die Zerkleinerung überführt Batteriemodule bzw. –zellen in ein lager- und dosierfähiges Schüttgut. Außerdem werden die enthaltenen Wertstoffe freigesetzt und somit zugänglich gemacht. Neben der Wertstofffreisetzung erfolgt auch die Freisetzung des Elektrolyten. Die dabei ausgetragenen gasförmigen Substanzen (Carbonate) werden zur Verhinderung von Konzentrationsanreicherungen mittels eine Aktivkohlefilters behandelt. Während der Zerkleinerung werden nur sehr geringe Massenanteile des Elektrolyten freigesetzt (4-8 Gew.-% der flüchtigen Bestandteile).

Die Entfernung des restlichen Elektrolyten erfolgte anschließend durch thermische Trocknung. Dabei werden nicht nur die Lösungsmittel entfernt, sondern auch das Leitsalz zersetzt. Durch diese Zersetzung entsteht unter anderem Fluorwasserstoff (HF). Die entstehen Abgase wurden durch eine alkalische Abgaswäsche gereinigt.

Nach Entfernung des Elektrolyten können die einzelnen Bestandteile der Batteriemodule separiert werden. Der verwendete Zick-Zack-Sichter verfügt über eine Kreisluftführung. Dies ermöglicht ein sicheres Arbeiten mit den potentiell karzinogenen Beschichtungsmaterialien. Die Trennung mittels Zick-Zack-Sichtung ist von Fragment- bzw. Partikelgröße und der Dichte der Materialien abhängig. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$Separationsfaktor = x \cdot \sqrt{\rho}$$

Mit x = Partikelgröße [mm] und ρ = Dichte [g cm^{-3}]

Der Separationsfaktor gibt somit die Möglichkeit einer selektiven Trennung von Materialien in einem bestimmten Partikelgrößenbereich an. Ein gleich großer oder ähnlicher Faktor erschwert die Trennung mittels Zick-Zack-Sichtung. Bei dem Zerkleinerungsprodukt der Batteriemodule fällt eine vergleichsweise enge Verteilung des Separationsfaktors auf. Aus diesem Grund erfolgt die Trennung der Modulmaterialien in mehreren Prozessschritten.

Die erste Klassierung erfolgt mit hohen Luftgeschwindigkeiten und dient der Rückgewinnung der sogenannten Schwerteile. Bei dieser Fraktion handelt es sich um Aluminium der Modul- und Zellgehäuse, Stahl der Modulverbinder und Kupferleiter, aber auch um einen gewissen Anteil von Einschlüssen aus Separator, Kupfer- und Aluminiumfolie, sowie Beschichtungsmaterialien. Diese Einschlüsse können durch Optimierung des Aufschlussverhaltens der Vorzerkleinerung verringert werden.

Eine anschließende Nachzerkleinerung mittels Schneidmühle sorgt für eine Erhöhung der Ausbeute der Beschichtungsmaterialien, der sogenannten schwarzen Masse, bei anschließender Siebung. Durch die zusätzliche mechanische Beanspruchung werden die Einschlüsse aufgebrochen, sowie Fragmente der schwarzen Masse weiter zerkleinert. Auf diese Weise kann die Ausbeute von 60 % auf 75 % schwarze Masse < 500 µm erhöht werden. Durch die vergleichsweise „milde“ Nachzerkleinerung werden die Anteile Kupfer, Aluminium und Eisen nur minimal erhöht (Abbildung 25), sodass eine anschließende hydrometallurgische Aufarbeitung dieser Fraktion nicht erschwert wird. Ein zweiter Zerkleinerungsprozess hat auch Auswirkungen auf die anschließende Abtrennung der wertlosen Separatorfragmente. Durch eine zweite Zick-Zack-Sichtung bei deutlich niedrigeren Luftgeschwindigkeiten, wird der Separator als leichterer Bestandteil abgetrennt. Insbesondere die Trennung von Aluminiumfolie und Separator zeigt auf Grund ähnlicher Dichten keine hohe Selektivität. Eine zweite Zerkleinerung der Fragmente begrenzt die oberen Fragmentgrößen und erhöht aufgrund der gestiegenen Homogenität den Einfluss der Dichte bei der Trennung. So wird die Trennung selektiver und eine effektive Abtrennung des Separators von der werthaltigen

Fraktion der Elektrodenfolien ermöglicht. Die Produkte der Aufbereitung des LithoRec-Prozesses und deren Zusammensetzung sind in Abbildung 25 zu sehen.

Stahl:	88.1 %	Al:	74.3 %	Al-Folie:	16.6 %	Separator:	97.8 %	Schwrz. Masse:	97,6 %
Elektronik:	3.9 %	Stahl:	13.8 %	Cu-Folie:	29.8 %	Al-Folie:	1.6 %	Cu:	1.8 %
Al:	1.5 %	Plastik:	4.0 %	Separator:	2.9 %	Plastik:	0.6 %	Al:	0.6 %
Plastik:	0.6 %	Kupfer:	5.0 %	Plastik:	5.9 %			Fe:	0.1 %
Kabel:	5.9 %	Einschlüsse:	2.9 %	Schwrz. Masse:	44.8 %				

Abbildung 25: Produkfraktionen und deren Zusammensetzung

Es fällt auf, dass die Fraktion der Elektrodenfolien einen restlichen Anteil der schwarzen Masse enthält. Die Ausbeute dieser Fraktion kann durch eine intensive Luftstrahlsiebung auf 85 % erhöht werden. Außerdem ist die Anwendung der „hochreinen Separation“ (siehe folgendes Kapitel) auf diese Fraktion möglich. Dabei erfolgt die Zersetzung des Binders durch hohe Temperaturen (500 °C). Diese thermische Behandlung muss aufgrund des Gehaltes an Kunststoff in dieser Fraktion unter Sauerstoffatmosphäre erfolgen. Eine anschließende Luftstrahlsiebung erhöht die Ausbeute der schwarzen Masse auf über 91 %. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die thermische Behandlung und Sauerstoffatmosphäre zu einer erhöhten Korrosion der Kupferfolie führt und somit der Kupfergehalt der schwarzen Masse auf 5 % anhebt. Eine hydrometallurgische Aufbereitung wird dadurch erschwert.
Weitere Prozessdetails können in (Diekmann, Hanisch et al. 2016) nachgelesen werden.

Literatur zu AP F5/P5/D5:

Aurbach, D., B. Markowsky, et al. (2002). "An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling." Electrochimica Acta 00: 13.

Diekmann, J., C. Hanisch, et al. (2016). "Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes." Journal of The Electrochemical Society **164**(1): A6184-A6191.

2.7 Ergebnisse in Arbeitspaketen F 6/ P 6/ D 6: Hochreine Separation von Beschichtungsmaterialien

Von Seiten der TU Braunschweig wurden gezielt die Einflüsse der folgenden Parameter auf das Ergebnis der Separation in Ausbeute, nötige Separationszeit und Reinheit des Produktes untersucht:

- Variierbare Parameter des Prozesses zur thermischen Zersetzung sind:
  - Temperatur des Prozesses
  - Reaktionszeit
  - Fördergeschwindigkeit / mechanische Durchmischung
  - Atmosphäre O_2, Umgebungsluft, entfeuchtete Luft, N_2, CO_2, Edelgas

- Messgrößen für die Charakterisierung des Zersetzungsprozesses sind:
  - Energieaufnahme während der Zersetzung – messbar über Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry – DSC)
  - Gewichtsabnahme einer oder mehrerer Komponenten in Abhängigkeit des Temperaturprofils – messbar über Thermogravimetrische Analyse (TGA)
  - Abgasanalyse auf Reaktionsprodukte dipolare oder dipol-induzierbare Gase: HF, O_2, CO, CO_2, - messbar über Fourier-Transformations-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie
  - Haftung zwischen Beschichtung und Substrat – Messung über Tape-Adhesion-Test

- Variierbare Parameter des Luftstrahlseparationsprozesses sind:
  - Luftvolumenstrom
  - Luftstromgeschwindigkeit
  - Siebmaschenweite
  - Partikelgröße des Aufgabeguts
  - Düsendurchmesser
  - Abstand Düse-Sieb-Deckel

- Messgrößen für die Charakterisierung des Luftstrahlsiebs sind:
  - Trenneffizienz – über gravimetrische Messungen
  - Elementare Zusammensetzung der separierten Beschichtung – gemessen über Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
  - Partikelgrößenverteilung der abgetrennten partikulären Beschichtungspulver – messbar über Laserbeugungsspektroskopie

- Eingetragene Prozessenergie – messbar über Druckverlust des vollen gegenüber leerem Sieb
- Prallenergie – bestimmbar über Kinetik, optische Messung der Prallgeschwindigkeiten der Fragmente

Zur Aufklärung dieser Parameter wurde der Separationsprozess im Labormaßstab abgebildet (s.o.). Dazu wird im Sicherheitscontainer ein Labor-Drehrohrofen eingesetzt, welcher mit einer Anschlussstelle zur Online-FTIR-Spektroskopie und Möglichkeit zur Gasprobenahme ausgerüstet wurde. Dieser Labordrehrohrofen wurde als Sonderanfertigung (Fluorwasserstoffbeständig und gasdicht bei 400 -600 °C) mit in Kooperation mit einem Ofenhersteller ausgelegt, angeschafft, getestet und in Betrieb genommen. Zudem werden zwei verschiedene ein Labor-Luftstrahlsiebe zu Parameterstudien eingesetzt. Eine Eigenkonstruktion für gesteigerte Luftdurchsätze und ein Zukaufgerät, welches auch bereits in Betrieb genommen wurde und noch für die Separationsaufgabe modifiziert wird.

Die Ergebnisse aus dem Laboraufbau im Technikumsmaßstab wurden in der Kombination aus Drehrohrofen und Luftstrahlsieb validiert. In Abbildung 26 ist die Compound Separation Efficiency (CSE) des Kathodenverbunds bei der thermischen Behandlung unter Argon und Druckluft dargestellt. Bei beiden Proben wurde eine sehr hohe CSE von 0,95 (Druckluft) und 0,97 (Argon) erreicht. Aus der Restbinderbestimmung wäre der Separationserfolg der Druckluftprobe als besser zu bewerten gewesen, da ein Großteil des Binders zersetzt wurde. Die Auftrennung von Beschichtung und Folie konnte damit als sehr gut bezeichnet werden. Bei Betrachtung der Fotoserien der beiden Siebungen (links und rechts in der Abbildung 26 ist der Erfolg deutlich sichtbar. Am Ende der Siebung war die gesamte Beschichtung von der Aluminiumfolie gelöst. Bei den noch beschichteten Probenstücken (siehe Bild Argon 1200 Sekunden) handelte es sich um Verunreinigungen durch Anodenverbundproben.

Optisch erschien der Trennprozess mittels thermischer Behandlung und anschließender Luftstrahlsiebung beim Kathodenverbund erfolgreicher verlaufen zu sein als beim Anodenverbund. Signifikant war der Unterschied bei der thermischen Behandlung der Elektrodenverbünde unter Argon. Bei der Kalzinierung und anschließenden Luftstrahlsiebseparation des Kathodenverbunds wurde eine CSE von 0,97 erzielt, bei der des Anodenverbunds lediglich eine von 0,56. Bei einer Kalzinierung der beiden Elektrodenverbünde unter Stickstoff wäre ein Ergebnis ähnlich der Argonproben zu erwarten gewesen. Die Proben beider Versuchsreihen erzielten bei allen Analysen stets ähnliche Ergebnisse.

Bei den Druckluftproben war der Unterschied zwischen den erzielten CSE des Anodenverbunds und des Kathodenverbunds geringer. Der Separationserfolg nach einer Kalzinierung der Elektrodenverbünde unter Druckluft war am erfolgreichsten.

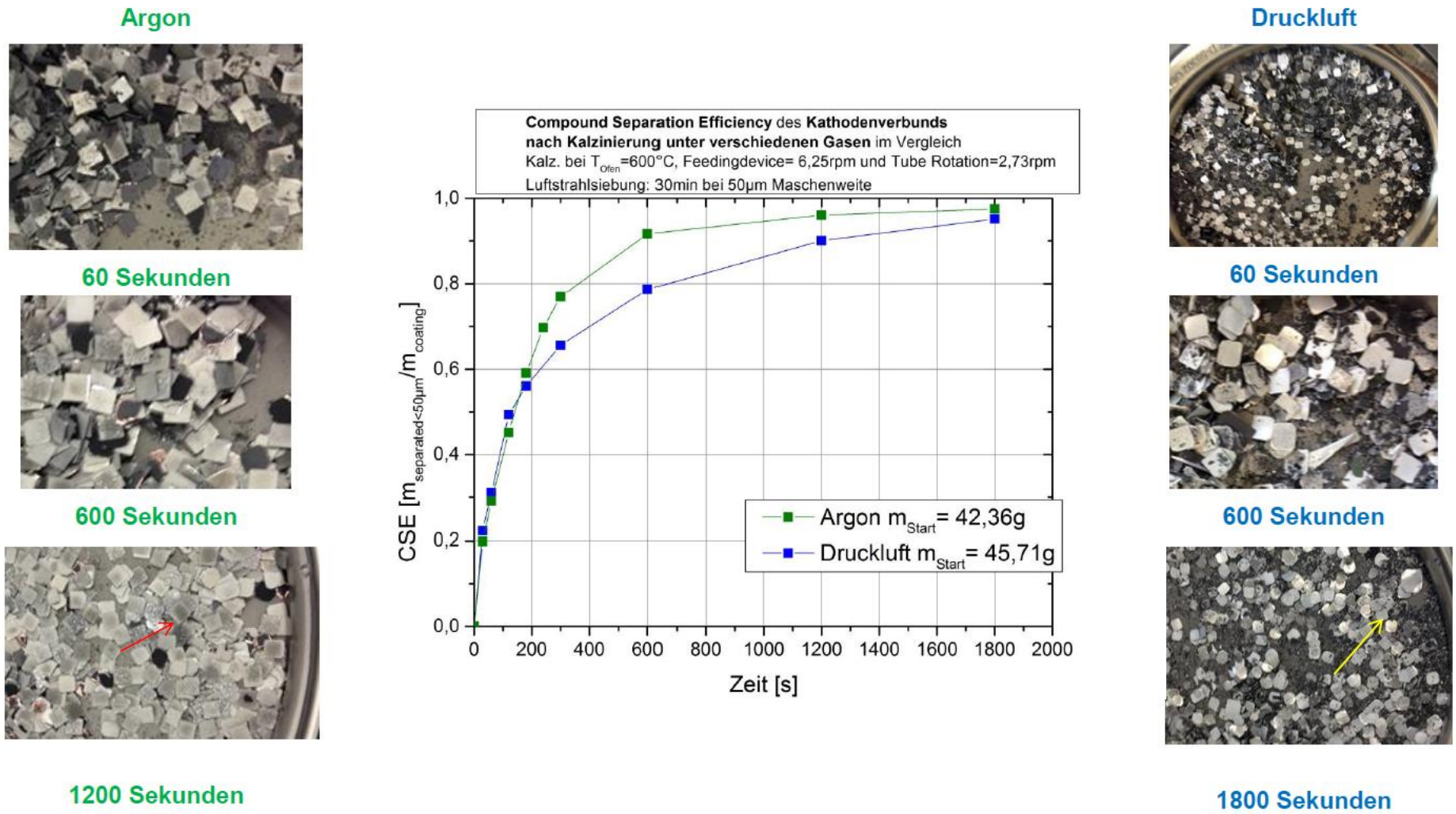


Abbildung 26: Compound Separation Efficiency des Kathodenverbunds nach Kalzinierung unter Druckluft und Argon

In diesem Arbeitspaket wurde eine Prozesskette zur mechanischen Separation der Elektrodenbeschichtung (Anode) von dem stromleitenden Trägersubstrat (Kupfer) untersucht und anhand von Parameterstudien, vor allem in Bezug auf die eingesetzte Luftstrahlseparation, optimiert. Es wurde ein Apparat zur Luftstrahlseparation entwickelt, konstruiert und gefertigt. Mit diesem Labor-Luftstrahlseparator wurden Einflussgrößen wie der Luftvolumenstrom, die Pralldistanz (Beschleunigungsweg Sieb-Pralldeckel) und die Siebmaschenweite untersucht. Des Weiteren wurde ein System zur Luftvolumenstrommessung und Einstellung für eine online-Darstellung der Messwerte entwickelt. Hierbei zeigt sich, dass eine Erhöhung des Luftvolumenstroms von 10 m^3/h auf 25 m^3/h eine deutliche Steigerung des Abtrags der Elektrodenbeschichtung zur Folge hat. Die Einstellung der Pralldistanz hat auch einen großen Einfluss.

Bei der Variation des Siebmaschenweite zeigte sich zunächst eine Steigerung des Abtrags bei der Verwendung eines 200 µm Siebes im Vergleich zu einem 63 µm Sieb. Dieser, um ca. 4 % gesteigerte Abtrag, ist jedoch sowohl optisch sichtbar als auch durch eine F-AAS Analyse nachgewiesen, größtenteils auf eine erhöhte Verunreinigung des Feinguts durch abgetragenes Kupfersubstrat zurückzuführen. Als Prozessschritte vor der Luftstrahlseparation wurden ebenfalls die Kalzinierung und die Vorbehandlung (Vorzerkleinerung) der Proben untersucht. Bei der Kalzinierung zeigte sich, dass eine Kalzinierdauer von 15 min bei 500 °C in den meisten Fällen nicht ausreichend war, um eine gleichmäßige Zersetzung des Binders zu erreichen. Durch eine Erhöhung der Kalzinierdauer auf 20 min, konnten jedoch kleinere Standardabweichungen als auch ein höherer Abtrag der Beschichtung erreicht werden, was für eine gleichmäßige Zersetzung des Binders spricht. Diese Annahme konnte auch durch eine weitere Erhöhung der Kalzinierdauer auf 25 min bestätigt werden, da für diesen Fall keine weitere Steigerung nachgewiesen werden konnte.

Des Weiteren konnte durch SEM/EDX Untersuchungen Sauerstoff auf der Substratoberfläche nachgewiesen werden. Dieses indiziert eine Oxidation des Kupfers während der Kalzinierung. Um einen negativen Einfluss der Oxidation auf den Separationsprozess nachzuweisen, wird eine Kalzinierung unter Inertgasatmosphäre oder im Vakuum für weitere Untersuchungen durchgeführt. Auswirkungen auf die Verbindung zwischen Substrat und Beschichtung, konnten durch Haftkraftuntersuchungen nachgewiesen werden. Bei der Vorbehandlung des Anodenmaterials wurden die Verfahren des Schredderns und der Zerkleinerung in einer Schneidmühle einzeln als auch kombiniert eingesetzt. Hierbei zeigte sich die kombinierte Variante als die effektivste in Bezug auf den Abtrag der Beschichtung. Durch anschließende Kupferanalysen durch eine F-AAS konnte zwar trotzdem der höchste Abtrag (95,74 % der Beschichtung) durch die kombinierte Vorbehandlung erreicht werden, jedoch verringerte sich die Differenz der Ergebnisse aufgrund des unterschiedlichen Kupfergehaltes auf ca. 1 %.

Somit scheint die Art der Vorbehandlung als auch die Siebmaschenweite deutlichere Auswirkungen auf den Abtrag des Substrates als auf den Abtrag der Beschichtung zu haben.

Zusammenfassend lassen sich der entwickelte Luftstrahlseparator und das damit realisierte mechanische Verfahren der Luftstrahlseparation als effektive Lösung für die Rückgewinnung von Aktivmaterialien einsetzen. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Anteil von 95-96 Prozent der Elektrodenbeschichtung der anodischen Beschichtung zurückgewonnen werden, wobei durch die weiterführenden Ansätze weitere Steigerungen zu erwarten sind. Dennoch stellt gerade die Verunreinigung durch das ebenfalls abgetragene Substrat ein Problem dar. Dieses kann durch den Einsatz von feinmaschigeren Sieben weitgehend behoben werden. Eine große Herausforderung stellen die bei der thermischen Zersetzung von PVDF entstehenden gasförmigen Verbindungen dar. Online Analysen nach der Gaswäsche bestätigten jedoch, dass alle während der Reaktion freigesetzten Gase erfolgreich in der dafür ausgelegten Gaswäsche abgebunden wurden.

Die Ergebnisse konnten in einen Drehrohrofen im Pilotmaßstab reproduziert werden.

Anoden- und Kathodenverbund wurden dazu unter drei verschiedenen Gasatmosphären: Argon, Druckluft und Stickstoff thermisch behandelt. Der Separationserfolg wurde anschießend anhand der Online-Gasanalyse, Elementar-Analysen der wiedergewonnenen Beschichtungspulver und anhand der optischen Qualität der Stromsammlerfolien beurteilt.

Bei den Kalzinierungsversuchen unter Druckluft war der Separationserfolg der Elektrodenverbünde nach Durchlaufen des Drehrohrofens und anschließender Luftstrahlsiebung am größten. Kalzinierungsversuche unter Argon und Stickstoff lieferten bei Auswertung der meisten Analysen gleichwertige Ergebnisse. Besonders erfolgreich war der Separationsprozess bei der Kalzinierung des Kathodenverbunds unter Druckluft.

Eine thermische Behandlung des Anodenverbunds erschien aufgrund der hohen erzielten CSE und der geringen Kupferverunreinigung attraktiv.

2.8 Ergebnisse im Projektbereich Ü1: Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung der Prozesse der Pilotanlage

Im Arbeitspaket wurde das Ziel verfolgt, die technischen Prozesse der Pilotanlage aus produktionswirtschaftlicher Perspektive zu bewerten und zu optimieren. Hierzu wurden zunächst die Stoff- und Energieströme der Prozessschritte gemessen und die Gesamtprozesskette in einem Simulationsmodell abgebildet. Basierend auf den hierbei gewonnenen Erkenntnissen, erfolgte eine ökologische und ökonomische Bewertung der Prozesse.

AS Ü1.1: Entwicklung einer Messstrategie und Ermittlung der Energie- und Stoffströme

Ziel des **AS Ü1.1** ist es, die Stoff- und Energieströme der Pilotanlage zu erfassen und sie für die weiteren Arbeitsschritte in AP Ü1 und Ü2 zur Verfügung zu stellen. Da nicht alle Elemente der Pilotanlage aufgebaut wurden, wurden vereinzelt Messungen an vorhandenen und/oder vergleichbaren Elementen der Prozesskette vorgenommen. Da dies nicht in größerem Maßstab möglich war, wurden einige Daten zu den Energieströmen über theoretische Modelle ermittelt oder abgeschätzt.

Durchführung der Energie-Messungen

Es wurde über den Abgriff der Spannung [U] und der Stromstärke [I], sowie des Wirkfaktors [cosφ], bzw. Phasenwinkels [φ] des aufgenommenen Drehstroms, der Energieverbrauch der Anlage bestimmt.

Mit Hilfe der Formel

$$P = U * I * cos\varphi \qquad (1)$$

kann aus den gemessenen Daten die aufgenommene Leistung der Maschine berechnet werden. Diese Berechnung wird automatisch im eingesetzten Messgerät durchgeführt. Für die Messung wurde das Messgerät C.A. 8335 der Firma Chauvin-Arnoux (Abbildung 27) verwendet.

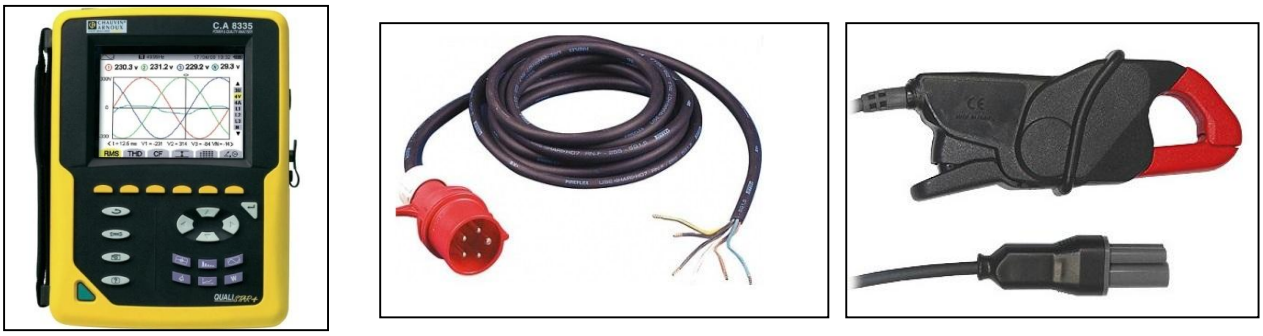


Abbildung 27: Steck- und Klemmverbindungen im Schaltschrank

Gemessen wurden auf diese Art und Weise neben der Zerkleinerung auch die Zick-Zack-Sichtung, die Trocknung und die Siebung.

Die Zerkleinerung wurde im mobilen Shredder des Projektpartners Volkswagen durchgeführt. Der mobile Shredder ermöglicht eine Inertisierung des Mahlraumes mit Stickstoff, um eine chemische Reaktion des Elektrolyten und ein Brennen der Batteriematerialien zu verhindern. Das Endprodukt der zerkleinerten Batteriemodule wird in Fässer abgefüllt und zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt. Für die Messung der aufgenommenen Leistung im Shredder wurden verschiedene Batteriemodule verwendet. Hier wird beispielhaft ein „kleines“-20-Zellen-Batteriemodul mit 5 Amperestunden vorgestellt Abbildung 28.

Abbildung 28: **"kleines"-15-Zellen-Batteriemodul der Firma Sanyo**

Messauswertung

Abbildung 29 zeigt den Verlauf der die gemessenen elektrischen Leistung des mobilen Shredders für das Batteriemodul während des Zerkleinerungsprozesses. Der Fasswechsel nach der ersten Zerkleinerung machte eine neue Inertisierung notwendig. Die während der Inertisierung benötigte Leistungsaufnahme ist mit ihren 8 W aber zu gering um graphisch

aufzufallen. Deshalb beginnt die relevante Leistungsaufnahme mit dem Anlaufen der Wellen. Der Anlauf sorgt für eine einmalige Lastspitze mit 13.000 W. Anschließend regelt sich die Last auf den bereits oben erwähnten Wert von ca. 2.650 W im Leerlaufmodus.

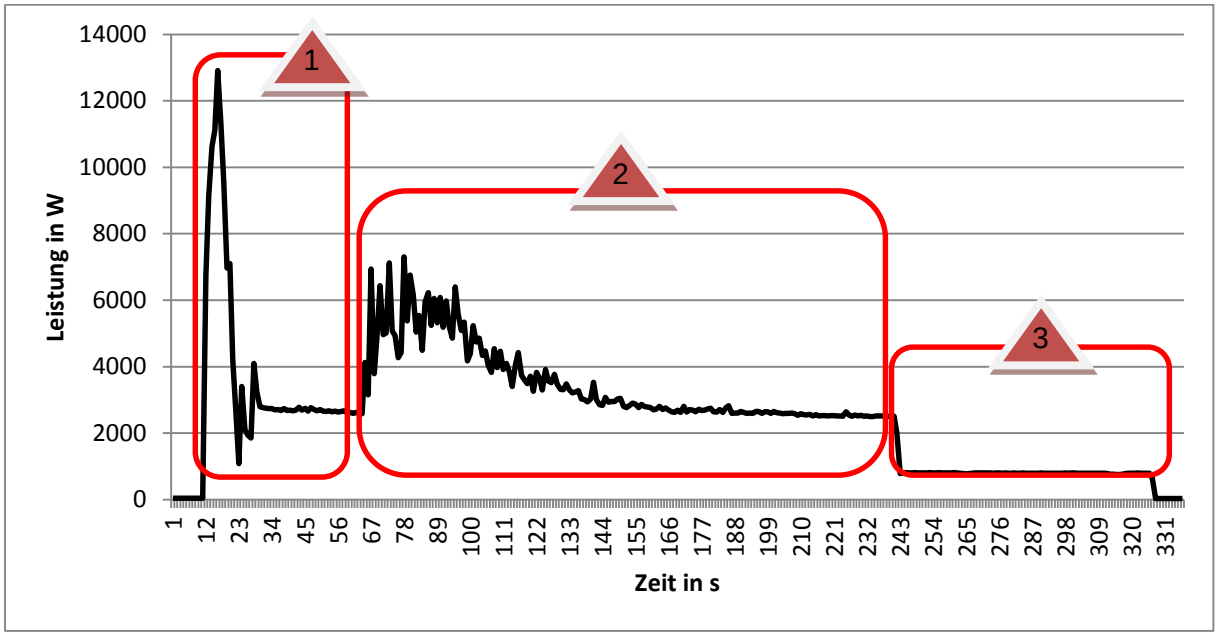


Abbildung 29: Zyklusverlauf Zerkleinerung eines "kleinen"-Batteriemoduls

Mit Beginn der ca. zweiminütigen Zerkleinerung (Bereich 2) ergeben sich in den ersten 15 Sekunden mittelgroße Lastspitzen im Bereich zwischen 6.000 W und 7.000 W. Durch das nicht vorhandene verstärkende Gehäuse, brauchen die Wellen ca. die Hälfte der Leistung um das Modul zu zerkleinern. Im Bereich 3 werden die Wellen abgeschaltet um so die notwendige Spülung der Anlage zu ermöglichen. Die Spülung erfolgt standardmäßig bei ca. 800 W. Die im Vergleich zu ersten Spülung längerdauernde Phase, ist auf eine Unaufmerksamkeit des Bedienpersonals zurückzuführen. Anschließend wurde das Fass gewechselt und die Anlage abgeschaltet.

Für die Zerkleinerung des „kleinen“-Batteriemoduls wurden die in Tabelle 2: Energieverbräuche "kleines"-Batteriemodul dargestellten Energieverbräuche ermittelt. Die Zerkleinerung benötigte demnach ca. 169 Wh während die Spülung mit ca. 18,8 Wh verzeichnet wird. Die restlichen Verbräuche setzten sich aus den Bereichen Anfahren der Wellen, Leerlauf der Wellen und des Stand-by-Verbrauchs der Anlage zusammen.

Tabelle 2: Energieverbräuche "kleines"-Batteriemodul

Gesamtverbrauch	**242,6 Wh**
Zerkleinerung (Bereich 2)	169 Wh
Spülung (Bereich 3)	18,8 Wh
restliche Verbräuche (Bereich 1)	54,8 Wh

Analog dazu wurden die Messungen an den anderen Prozessschritten vorgenommen.

Berechnung des Energiebedarfes für die Peripherie

Bezüglich der Leistungen der Fördertechnik, sowie der Sichter und Abscheider wurden mittlere Werte von vergleichbaren Anlagen angenommen (s. Tabelle 3). Da es sich hier um vergleichsweise geringere Verbräuche handelt, wurden die Werte abgeschätzt und müssten in einer Pilot- oder Demonstrationsanlage noch einmal validiert werden. Im Berichtszeitraum noch keine Mengenströme vorlagen, weswegen noch nicht abschließend der Energiebedarf dieser Elemente bestimmt werden konnte. Hier ist es notwendig, über die Mengenströme die Betriebszeiten zu ermitteln, damit eine Energiebedarfsrechnung durchgeführt werden kann.

Tabelle 3: Übersicht zu den Leistungen der Fördermittel, Sichter und Abscheider

Prozess	**Angenommene Nennleistung**
Steigschnecke zur Förderung des Mahlguts aus der Grobzerkleinerung	2 kW
Überband mit Permanentmagnet	2 kW
Band zur Förderung zur Magnetabscheidung	2 kW
Gebläse zum Transport im Rohrsystem 1	1 kW
Zellradschleuse zur Abscheidung/Aufgabe des Fördergutes	0,6 kW
Gebläse zum Transport im Rohrsystem 2	1 kW
Zellradschleuse zur Abscheidung/Aufgabe des Fördergutes	0,6 kW
Band zur Förderung zur Verkugelung	1 kW

AS Ü1.2: Modellierung und Simulation der Pilotanlage

Im **AS Ü.1.2** wurde mit der Modellierung des Gesamtsystems der Pilotanlage begonnen. Im Berichtszeitraum wurden zwei Gesamtprozessalternativen festgelegt, die technisch machbar und wirtschaftlich sinnvoll umsetzbar sind und die im Weiteren betrachtet werden. Prozessalternative I ist in Abbildung 30 zu sehen und stellt die Prozesskette mit einer direkten Trocknung nach der ersten Zerkleinerung dar. Nach der Entladung und Demontage bis auf Modulebene werden die Batteriemodule in einer ersten Zerkleinerungsstufe vorzerkleinert. Das Zerkleinerungsprodukt wird dann in einem Drehrohofen getrocknet und so vom flüssigen Elektrolyt befreit. Der Elektrolyt wird re-kondensiert und die Abluft gewaschen. Das getrocknete Material wird mit einem Überbandmagneten vom Eisenanteil befreit, bevor es in einer zweiten Zerkleinerungsstufe weiter aufgetrennt wird. Nach dieser Stufe werden die Zellfragmente im Luftstrom zu einem Zick-Zack-Sichter transportiert, in dem die Aluminium- und Kupferbestandteile als Sinkgut abgetrennt werden. Das Steiggut wird zu einer Siebung transportiert, in der die Separatorfolie vom Beschichtungsmaterial getrennt wird. Das „schwarze Pulver“ aus der Siebung gilt als Endmaterial.

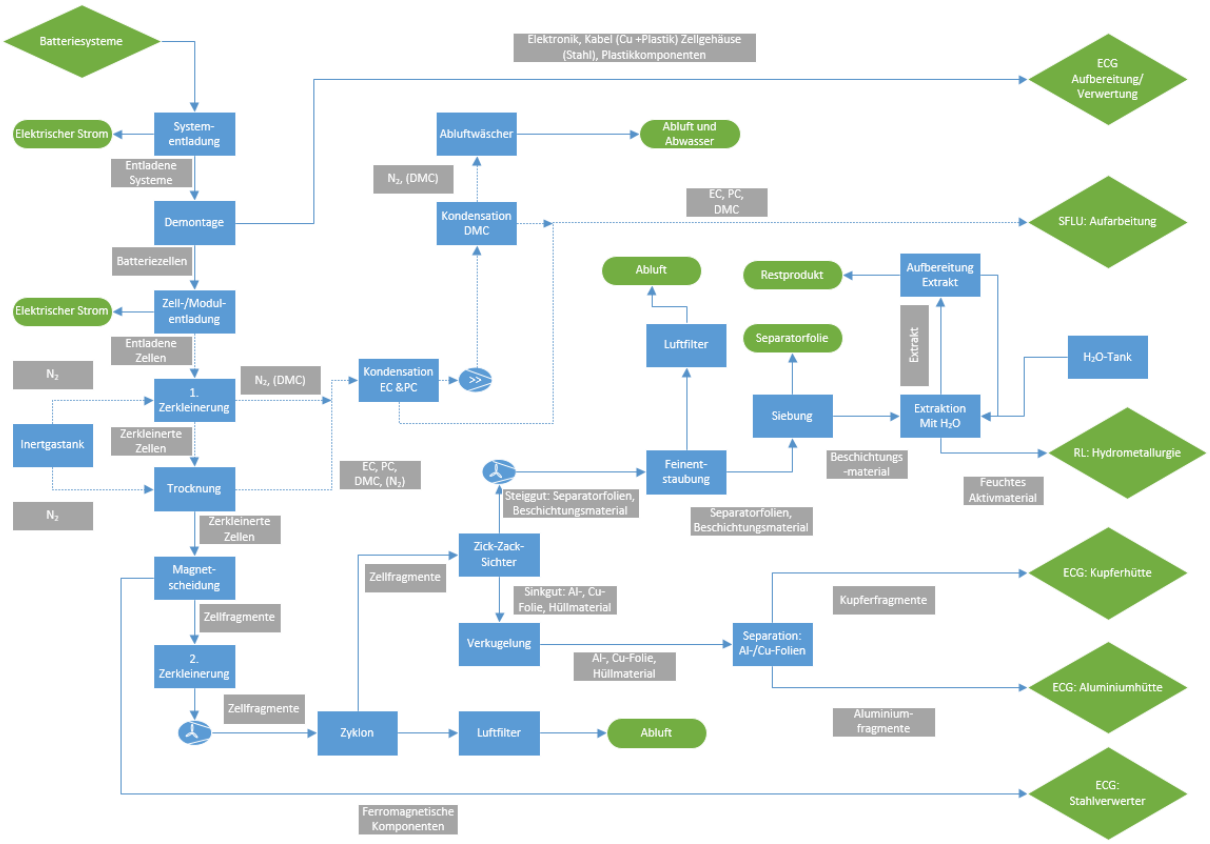


Abbildung 30: LithoRec II -Prozesskette

AS Ü1.3: Modellgestützte Analyse und Visualisierung von Stoff- und Energieströmen der Pilotanlage

Basierend auf den Daten, die aus den Messungen und/oder Berechnungen kommen, wurde ein Energiewertstrom erstellt. Dieser gibt den Energiebedarf pro Batteriesystem in Kilowattstunden wider. Dabei stammen die Daten aus der Entladung vom Projektpartner Elenia. Die Demontage erfolgte manuell und bedarf daher keinerlei elektrischer Energie. Die Zerkleinerung, Trocknung, Sichtung und Siebung wurden mit Hilfe des Leistungsmessgerätes gemessen.

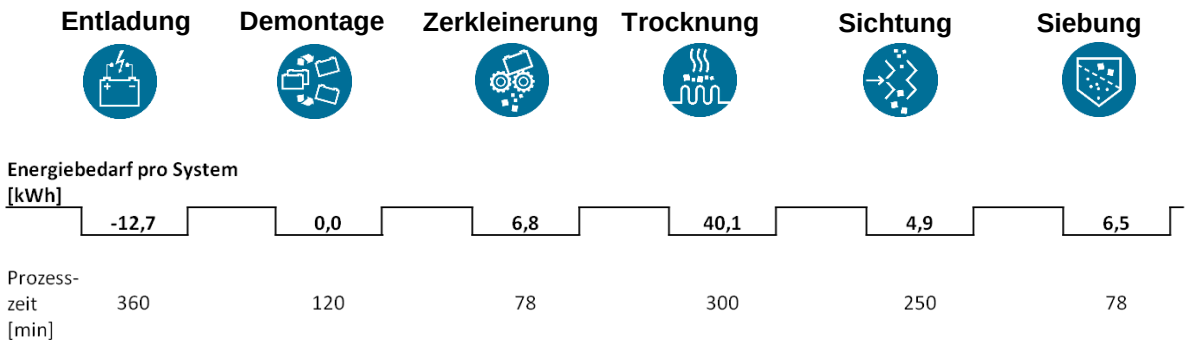


Abbildung 31: Energiewertstrom

Mit Hilfe eines Sankey-Diagrammes wurden die Materialflüsse innerhalb der Pilotanlage visualisiert. Dabei wurden die Daten aus der Demontage, sowie den mechanischen Aufbereitungsschritten verwendet. Dabei fällt auf, dass der größte Teil des Materials in der Demontage und in der Sichtung ausgeschleust werden.

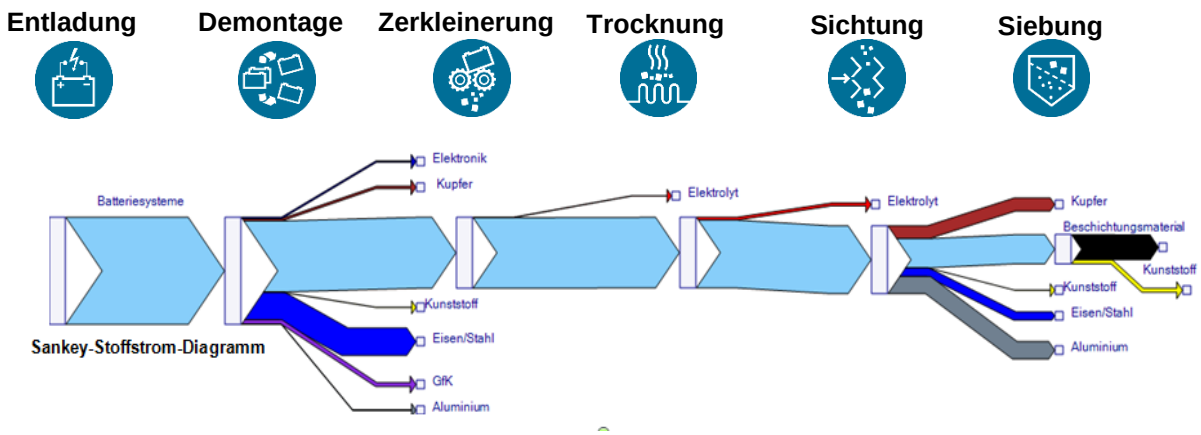


Abbildung 32: Sankey-Stoffstrom Diagramm

AS Ü1.4: Ökonomische Bewertung der Prozesse

Ziel der ökonomischen Bewertung ist die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des LithoRec-Prozesses bei Betrieb in einem industriellen Maßstab. „Industrieller Maßstab“ bedeutet hier, dass die Kapazität ausreichen sollte, um relevante Mengen des abgeschätzten

Altbatterieaufkommens im Jahr 2025 in der Europäischen Union und Norwegen verarbeiten und somit als konkurrenzfähiger Anbieter für eine umfassende Recyclinglösung auftreten zu können. Hierzu wurde ein Planungswerkzeug entwickelt und unter Berücksichtigung verschiedener Untersuchungsszenarien angewendet, die nachfolgend beschrieben werden.

Entwicklung von Szenarien bezüglich des Altbatterieaufkommens und der Rohstoffpreise

Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeit wurden insbesondere das zur Verfügung stehende Altbatterieaufkommen sowie die Entwicklung der Rohstoffpreise ausgemacht. Aufgrund der vorliegenden Unsicherheiten bezüglich dieser Einflussfaktoren wurden Szenarien entwickelt, die aus Sicht des Recyclings eine pessimistische, realistische oder optimistische Entwicklung beschreiben. Die beiden Einflussfaktoren werden hier zunächst unabhängig voneinander betrachtet, die jeweiligen Szenarien können jedoch zur Durchführung von Szenarioanalysen kombiniert werden (z.B. optimistisches Aufkommen und pessimistische Preise).

Zur Abschätzung des **Altbatterieaufkommens** wurde ein Excel-basiertes Planungswerkzeug entwickelt. Darin werden die Marktentwicklung für Elektrofahrzeuge, die Lebensdauer der Batterien (Dauer der Verwendung in verschiedenen Antriebskonzepten), die Weiterverwendung (Anteil und Dauer der Weiterverwendung von Batterien in stationären Anwendungen) und der potentielle Marktanteil eines LithoRec-Betreiberkonsortiums berücksichtigt. In einem pessimistischen Aufkommensszenario wird davon ausgegangen, dass der Markt für Elektrofahrzeuge eine Randerscheinung bleibt und die Lebensdauer der Batterien die Nutzungsdauer der Fahrzeuge erreicht. Zudem besteht eine starke Konkurrenz zwischen den Recyclinganbietern und ein erhöhter Anteil Batterien wird ins Ausland verbracht. Für den LithoRec-Prozess wäre bis 2025 mit ca. 5.000 Tonnen zu recycelnden Batteriezellen zu rechnen. Im realistischen Aufkommensszenario wächst der Elektrofahrzeugmarkt auf respektable Bestandszahlen und die Batterien erreichen eine lange Lebensdauer, die jedoch nicht an die Nutzungsdauer der Fahrzeuge herankommt. Konkurrenz und Auslandsverbringung sind hoch, der LithoRec-Prozess kann sich jedoch gegenüber etwaigen Wettbewerben behaupten. Das zu erwartende Aufkommen bis 2025 beträgt in diesem Fall ca. 33.000 Tonnen Batteriezellen. Im optimistischen Szenario erreichen die Elektrofahrzeuge bereits bis 2020 einen hohen Bestand und die Nutzungsdauer der Batterien stellt sich als eingeschränkt heraus. Zudem agiert der LithoRec-Prozess auf Augenhöhe mit dem größten Konkurrenten und die Anzahl der Recyclinganbieter sowie der Anteil der Auslandsverbringung sind gering. Dies entspräche einem Aufkommen von ca. 160.000 Tonnen Batteriezellen.

Neben dem Altbatterieaufkommen beeinflussen insbesondere die **Wertstoffpreise** die Wirtschaftlichkeit des Recyclings. Von besonderem Interesse sind hierbei die Preise für Aluminium, Kupfer, Lithium, Cobalt, Nickel und Mangan, da diese Metalle beim Recycling von Lithium-Ionen-Batterien zurückgewonnen werden können. Eine ausführliche Analyse der Marktsituation und Preisentwicklung dieser Rohstoffe findet sich in Hoyer (2015). In einem pessimistischen Preisszenario wird davon ausgegangen, dass die Metallpreise auf dem unteren Niveau der letzten 5 Jahre liegen. Im als realistisch erachteten Annahmen beruhenden Szenario entwickeln sich die Metallpreise nach aktuellem Trend, erreichen das hohe Niveau vor der Wirtschaftskrise 2007/2008 nicht ganz. Im optimistischen Szenario setzt die Preisentwicklung der Vorkrisenjahre wieder ein. Die angenommenen Referenzpreise für ausgewählte Rohstoffe im Jahr 2020 in den drei Szenarien werden in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Angenommene Referenzpreise für Rohstoffe im Jahr 2020

	Preis in USD/kg		
Material	**Pessimistisch**	**Realistisch**	**Optimistisch**
Cobalt	22,00	31,00	40,00
Nickel	12,00	14,00	23,00
Mangan	2,50	4,80	5,50
Lithium(hydroxid)	5,00	6,00	7,00
Kupfer	5,00	8,00	9,00
Aluminium	1,60	1,80	2,00

Modell zur Technologie- und Kapazitätsplanung

Das für die Wirtschaftlichkeitsanalyse eingesetzte Modell zur Planung von Technologien und Kapazitäten in Recyclingnetzwerken wird in seiner Grundform in Hoyer et al. (2015) beschrieben. Mit dem Ziel der Maximierung des Kapitalwerts ermittelt das Modell optimale Entscheidungen über das Investitionsprogramm (Zeitpunkt von Inbetriebnahme und Liquidation von Recyclinganlagen) und über das Recyclingprogramm (Menge der in jeder Periode verarbeiteten Produkte und Zwischenprodukte unterschiedlichen Typs). Da in den einzelnen Schritten des LithoRec-Prozesses teilweise unterschiedliche Recyclingtechnologien eingesetzt werden, welche sich einerseits auf die erforderlichen Investitionen und die Betriebskosten auswirken und andererseits die mengenmäßige Aufteilung und die Qualität der Recyclingfraktionen beeinflussen, werden in dem Modell so genannte Prozessmodule definiert, welche mehrere Anlagen und deren Peripherie zusammenfassen. Die Prozessmodule werden jeweils durch Kapazitäten, erforderliche Investitionen, fixe (investitionsabhängige) und variable (durchsatzabhängige) Betriebskosten sowie die möglichen Basisaktivitäten (Transformation von Stoffströmen) charakterisiert.

Zur Anwendung wurde das Modell auf den vorliegenden Fall angepasst, in einer Optimierungsumgebung (AIMMS) implementiert und mit einer Bedienoberfläche zur flexiblen Durchführung von Analysen versehen (vgl. Abbildung 33). Auf der Startseite können wesentliche Parameter, wie die zu betrachtenden Szenarien, den Planungshorizont, eventuelle Annahmepreise sowie die angenommenen Verkaufspreise für die Recyclingfraktionen (insbesondere für das „Schwarze Pulver“) eingestellt werden. Die hauptsächlichen Ergebnisse („Output“) des Werkzeugs sind zum einen die unter den gegebenen Voraussetzungen den Kapitalwert maximierenden Investitionsentscheidungen (Zeit, Menge und Art der Errichtungen von Anlagenbestandteilen) und zum anderen finanzielle (Kapitalwert, Interner Zinsfuß, Amortisationsdauer) sowie prozessuale Kennzahlen (erreiche Sammel- und Recyclingquote, Auslastung der Module). Des Weiteren können die jährlichen Zahlungs- und Stoffströme näher ausgewertet werden. Die Ergebnisse aus der Modellanwendung werden in Abschnitt 0 diskutiert.

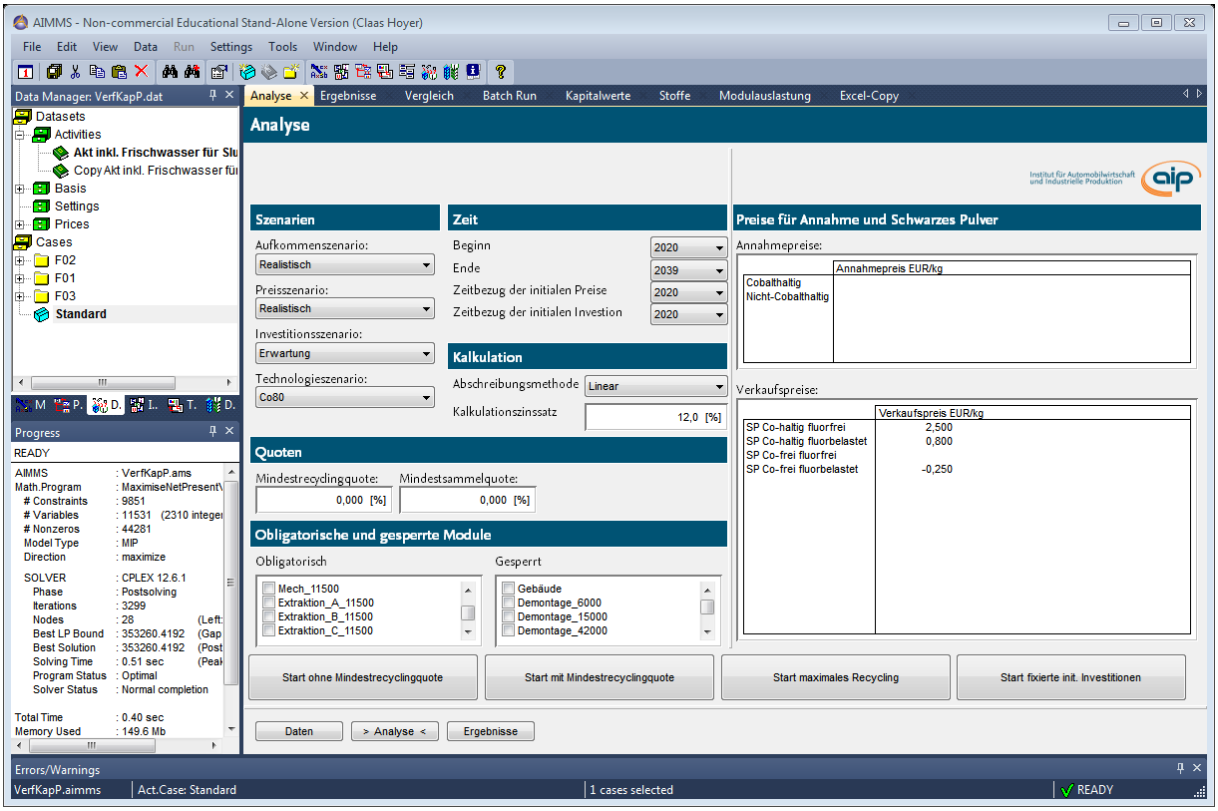


Abbildung 33: Screenshot des Planungswerkzeugs zur Wirtschaftlichkeitsanalyse

AS Ü1.5: Umbrella-Gruppe als Schnittstelle zum externen LCA-Dienstleister

Im Arbeitsschritt **Ü1.5** haben mehrere Abstimmungstreffen stattgefunden. Die externe Einrichtung, die die Ökobilanzierung durchführen wird, hatte zu einem Treffen der LCA-Umbrella-Gruppe eingeladen, bei dem die generische Zusammensetzung der Li-Ionen-Batterien festgelegt wurde. Darüber hinaus wurde nach einer gemeinschaftlichen Diskussion

eine Entscheidung zu den Wirkungskategorien getroffen. Die ermittelten Daten wurden dem externen LCA-Dienstleister zur Verfügung gestellt.

Literatur zu AP Ü1

Hoyer, C. (2015): Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland, Springer Gabler, Wiesbaden.

Hoyer, C.; Kieckhäfer, K.; Spengler, T. S. (2015): Technology and Capacity Planning for the Recycling of Lithium-Ion Electric Vehicle Batteries in Germany, in: Journal of Business Economics, 85 (5), pp. 505–544.

2.9 Ergebnisse in Projektbereich Ü2: Fallstudien zur Gestaltung des Recyclings und Ableitung von Handlungsempfehlungen

Das Arbeitspaket Ü2 diente zum einen der ökonomischen Bewertung und Gestaltung der im Projekt entwickelten technischen und produktionswirtschaftlichen Prozesse unter Berücksichtigung der stark dynamischen Marktentwicklungen im Rahmen der Elektromobilität, der Batterietechnik und der Rohstoffe. Zum anderen wurde das Ziel verfolgt, die Ergebnisse zu verallgemeinern und sie mit externen Experten aus Wissenschaft, Industrie, Politik und Verbänden zu diskutieren um Handlungsempfehlungen abzuleiten, die eine Grundlage für strategische und politische Entscheidungen bilden.

Zur Wirtschaftlichkeitsanalyse wurde das in Arbeitspaket Ü1 entwickelte Planungsmodell herangezogen. Das betrachtete System umfasst die in der Demonstrationsanlage betriebenen Prozessmodule (Entladung/Demontage, mechanische Aufbereitung, Trocknung/Extraktion), wie sie für einen Betrieb im industriellen Maßstab auszulegen wären. Die hydrometallurgische Aufbereitung des „schwarzen Pulvers“ wurde im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsanalyse nicht explizit betrachtet. Stattdessen wurde angenommen, dass das schwarze Pulver zu einem gewissen Marktpreis weiterverkauft werden kann, der von dessen Zusammensetzung und Reinheit abhängt. Dabei führen ein höherer Anteil an Wertmetallen (z.B. Cobalt) und ein geringer Anteil an Verunreinigungen (z.B. Fluorid) zu einem höheren Preis. Als Ausgangspreis für schwarzes Pulver wird basierend auf aktuellen Metallpreisen und geschätzten Weiterverarbeitungskosten ein Wert von 2,50 € pro Kilogramm cobaltreiches, fluorarmes schwarzes Pulver sowie 0,80 € pro Kilogramm cobalthaltiges, fluorbelastetes schwarzes Pulver angenommen. Cobaltarmes, fluorarmes schwarzes Pulver kann kostenneutral weiterverarbeitet werden (0 € pro Kilogramm). Wenn es fluorbelastet ist, muss es kostenpflichtig entsorgt werden (-0,25 € pro Kilogramm).

Die Parameter der zur Verfügung stehenden Prozessmodule sind in Tabelle 4 aufgelistet. Das Gebäude muss errichtet werden, damit die weiteren Prozessmodule darin untergebracht werden können. Die Demontage kann in unterschiedlichen Kapazitätsstufen errichtet und erweitert werden. Für die mechanische Aufbereitung und die Trocknung/Extraktion wurden die Kapazitäten so definiert, dass sie das zu erwartende Aufkommen im Jahr 2025 verarbeiten können. Die angegebenen Investitionen und Betriebszahlungen beziehen sich auf das Jahr 2020. Als Planungszeitraum für die nachfolgenden Analysen werden die Jahre 2020 – 2039 betrachtet.

Tabelle 5: Kapazitäten, Investitionen und jährliche Betriebszahlungen der Prozessmodule

Prozessmodul	Kapazität	Investition	Fixe jährliche Betriebszahlung
Gebäude	92.000 Systeme/a	3.648.000 €	66.000 €
Demontage	6.000 Systeme/a	335.000 €	2.300 €
	15.000 Systeme/a	681.000 €	3.300 €
	42.000 Systeme/a	1.850.000 €	9.000 €
	92.000 Systeme/a	3.800.000 €	15.100 €
Mechanische Aufbereitung	11.500 t Zellen/a	3.063.000 €	314.000 €
Trocknung/Extraktion	11.500 t Zellen/a	5.759.000 €	382.000 €

Identifikation von Fragestellungen

Zur Identifikation und Diskussion planerischer Fragestellungen, die mit dem Aufbau und Betrieb der Pilotanlage einhergehen oder die Umsetzung des Prozesses im industriellen Maßstab betreffen, wurden projektinterne Workshops mit Beteiligten aus Wissenschaft und Industrie durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Fragestellungen erarbeitet.

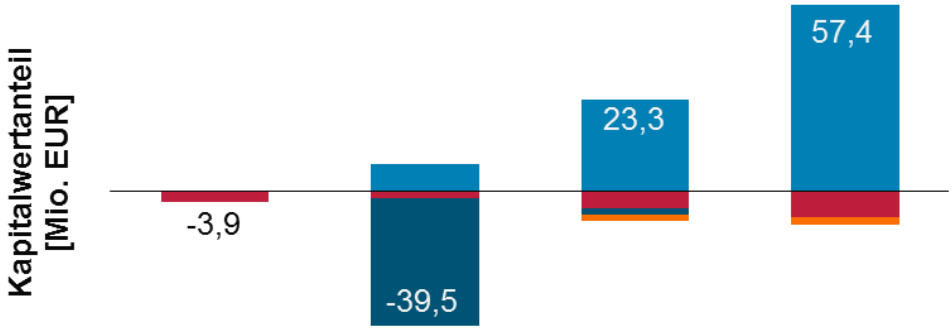
Als besonders wichtig und dringlich wurden von den Workshopteilnehmern die Fragen bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Prozessalternativen (insbesondere Fragen 2, 7 und 8) sowie der rechtlichen Rahmenbedingungen (Frage 3) eingestuft. Die erarbeiten Ergebnisse wurden zunächst bei internen Treffen im Projektkonsortium und anschließend auf einem Projektabschlussworkshop mit externen Stakeholdern diskutiert und verallgemeinert.

Tabelle 6: Planerische Fragestellungen zur Gestaltung des Recyclings

1.	Wie sieht ein vorteilhaftes Recyclingsystem aus?
2.	Wie entwickelt sich die Wirtschaftlichkeit des Recyclings unter Berücksichtigung des Wertstoffgehaltes, des Aufbaus der Batteriesysteme und des Altbatterieaufkommens?
3.	Wie muss sich die Gesetzgebung für ein ökonomisch effizientes Recycling unter Berücksichtigung potentieller Zielkonflikte der Stakeholder entwickeln?
4.	Welchen ökologischen Vorteil bietet das Batterierecycling für den gesamten Lebenszyklus des Fahrzeuges (Nutzungskaskade)?
5.	Welche wirtschaftlichen/politischen Maßnahmen sind zur Sicherung der Rohstoffverfügbarkeit zu treffen?
6.	Welchen Einfluss hat die Rohstoffverfügbarkeit auf die Wettbewerbsfähigkeit des Recyclings?
7.	Unter welchen Umständen (z. B. Durchsatzmenge, Kühlungsnotwendigkeit, …) ist die Zerkleinerung nichtentladener Zellen wirtschaftlich vorteilhaft?
8.	Welche Alternativen bzw. welche Alternativenkombination in Elektrolythandling, Elekt-rodenverbundseparation und Graphitabtrennung ist wirtschaftlich vorteilhaft?

Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsanalyse

Bei der Betrachtung eines Basisszenarios mit „realistischem Aufkommen“ und „realistischen Preisen“ sowie einer Anlagenkonfiguration mit zweistufiger Extraktion zur Reduktion des Fluorgehaltes ergibt sich ein optimaler Kapitalwert in Höhe von 37 Millionen Euro und eine Amortisationsdauer von 5 Jahren. Aufgrund des positiven Kapitalwerts ist eine Investition in den Recyclingprozess unter diesen Rahmenbedingungen langfristig als vorteilhaft zu beurteilen. Die Zusammensetzung des Kapitalwerts nach Zahlungsarten und Prozessmodulen ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Errichtung eines Gebäudes hat einen geringen, negativen Einfluss auf den Kapitalwert. Hinsichtlich der Entladung und Demontage fallen vor allem die variablen Betriebszahlungen negativ ins Gewicht, die insbesondere die Löhne des Demontagepersonals umfassen. Ein positiver Beitrag entsteht durch den Verkauf von Gehäuseteilen sowie die Rückspeisung der Restladung ins elektrische Stromnetz. Die Mechanische Aufbereitung leistet einen positiven Beitrag zum Kapitalwert. Die Einzahlungen aus dem Verkauf der Recyclingfraktionen übersteigen die Auszahlungen für Anlagen, Betriebsstoffe und Bedienpersonal deutlich. Der Schritt der Trocknung/Extraktion hat ebenfalls einen positiven Anteil am Kapitalwert, obwohl hierfür die größten Investitionen erforderlich sind. Demgegenüber stehen aber auch die Erlöse aus der Vermarktung des „Schwarzen Pulvers“.



	Gebäude	Entladung / Demontage	Mechanische Aufbereitung	Trocknung / Extraktion
Output Stoffe & Energie		10,4	34,3	69,8
Input Stoffe & Energie			-2,6	-3,0
Var. Betrieb		-47,6	-2,3	
Inv+Fix+Liq	-3,9	-2,3	-6,0	-9,3
Gesamtergebnis	-3,9	-39,5	23,3	57,4

Abbildung 34: Kapitalwertanteile nach Zahlungsarten und Prozessmodulen

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Analyse für weitere Kombinationen aus Preis- und Aufkommensszenarien durchgeführt. Die jeweiligen Kapitalwerte werden in Abbildung 35 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass das verfügbare Altbatterieaufkommen maßgeblich für die Wirtschaftlichkeit ist: In den Aufkommensszenarien „realistisch“ und „optimistisch“ ergibt sich ein positiver Kapitalwert, im „pessimistischen“ Szenario ist dieser hingegen negativ. Auch die Rohstoffpreise wirken sich auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses aus und beeinflussen, nach wie vielen Jahren sich die Investitionen amortisieren.

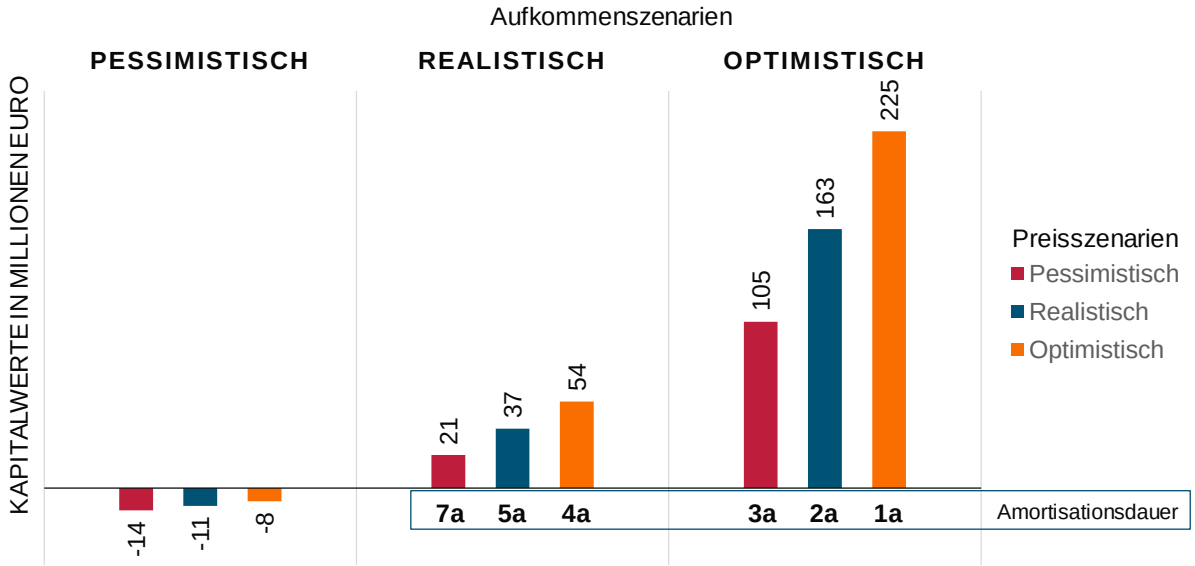


Abbildung 35: Vergleich der Kapitalwerte für verschiedene Preis- und Aufkommensszenarien

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich die Errichtung industrieller Recyclinganlagen auf Basis des LithoRec-Prozesses in vielen Szenarien wirtschaftlich vorteilhaft ist. Lediglich bei einer pessimistischen Entwicklung des Altbatterieaufkommens müssten aus Betreibersicht weitere Maßnahmen, wie zum Beispiel die Einführung von Annahmepreisen für die Verarbeitung der Batterien, ergriffen werden. Ein ähnliches Vorgehen wäre auch denkbar, wenn für das schwarze Pulver nicht die angenommenen Preise erzielt werden können. Für weiterführende Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit des Recyclings sei auf Hoyer (2015) sowie die zu erscheinende Buchpublikation verwiesen.

Ergebnisse bezüglich der gesetzlichen Rahmenbedingungen des Batterierecyclings

Zur Analyse der rechtlichen Rahmenbedingungen für ein ökonomisch effizientes Recycling unter Berücksichtigung potentieller Zielkonflikte der Stakeholder wurden Recherchen zur aktuellen Gesetzeslage durchgeführt und ausgewählte Stakeholder im Rahmen von Interviews befragt. Die wichtigsten Vorschriften, die das Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien betreffen, stammen vor allem aus vier Bereichen: Entsorgung von Altfahrzeugen, Entsorgung von Batterien, Verbringung von Abfällen und Transport und Lagerung gefährlicher Güter. Eine Übersicht der einzelnen Gesetze und Verordnungen ist in Tabelle 7 gegeben. Aus dem BattG geht hervor, dass für den Endnutzer eine kostenfreie Rückgabemöglichkeit für Altbatterien eingerichtet werden muss. Auch für Fahrzeuge, die das Ende ihrer Nutzungsdauer erreichen, wird in der AltfahrzeugV vorgeschrieben, dass sie vom Endkunden ohne Gebühr an anerkannte Rücknahmestellen zurückgegeben werden können. Letztendlich geht hieraus sowohl im Fall von Altbatterien als auch bei Altfahrzeugen für die Hersteller die Verpflichtung hervor, eine stoffliche Verwertung nach dem Stand der Technik zu gewährleisten.

Tabelle 7: Übersicht der für das Recycling von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien relevanten Vorschriften

Abkürzung	Name der Vorschrift	Fassung
BattG	Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren	2009
BattGDV	Verordnung zur Durchführung des Batteriegesetzes	2009
2006/66/EG	Richtlinie […] über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Altakkumulatoren […]	2006
AltfahrzeugV	Verordnung über die Überlassung, Rücknahme und umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen	2002
2000/53/EG	Richtlinie […] über Altfahrzeuge	2000
1013/2006 /EG	Verordnung […] über die Verbringung von Abfällen	2006
KrWG	Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen	2012
ADR	Europäische Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße	2013
UN 38.3	Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter	2009

Die Bedeutung der genannten Rechte und Pflichten für die einzelnen Akteure wurde im Rahmen von Experteninterviews geklärt. Dabei ist insbesondere festzuhalten, dass die Fahrzeughersteller im Regelfall auch als Batteriehersteller zu verstehen sind, da sie die Traktionsbatterien erstmalig in den Verkehr bringen. Es gibt allerdings auch Situationen, wo dieses nicht so eindeutig ist, wie z. B. beim Import von Elektrofahrzeugen oder beim Verkauf von Ersatzbatterien, die nicht direkt vom Fahrzeughersteller stammen. Solche Fälle sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn sich das Batterierecycling wirtschaftlich nicht selbst trägt und der Hersteller für etwaige Kosten aufkommen muss. Hinsichtlich der Anforderungen an das Recycling ist anzumerken, dass innerhalb der EU eine bestimmte Recyclingeffizienz erreicht werden muss. Diese bezieht sich auf die eingesetzten Verwertungsverfahren (Recyclingprozesse) und nicht auf einzelne Produkte oder Hersteller. Die Details der Datenerhebung sind noch zu klären. Weiterhin wurde in den Interviews erörtert, dass die Verbringung von Batterien ins Ausland vor allem dann relevant sein kann, wenn nicht in jedem Land adäquate Recyclingprozesse zur Verfügung stehen. Ob ein Export von Altbatterien auch aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll sein kann, ist allerdings fraglich.

Ableitung von Handlungsempfehlungen

Ausgehend von den in diesem Arbeitspaket durchgeführten Analysen können Handlungsempfehlungen an potentielle Investoren und Betreiber, an Batterie- und Automobilhersteller sowie an politische Entscheidungsträger abgeleitet werden. Diese werden im Folgenden zusammengefasst. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf Hoyer (2015), S. 185ff verwiesen.

1. Die Etablierung des LithoRec-Prozesses erscheint auf langfristige Sicht trotz der vorliegenden Unsicherheiten wirtschaftlich sinnvoll. Der genaue Zeitpunkt für Investitionen, die zu installierenden Kapazitäten und die wirtschaftliche Attraktivität sind vor allem abhängig von der Höhe des Altbatterieaufkommens und der Entwicklung der Wertstoffpreise. Im Falle eines geringen Altbatterieaufkommens oder sinkender Wertstoffpreise könnte die Wirtschaftlichkeit durch die Einführung von Annahmepreisen gewährleistet werden. Außerdem wäre auch der Einsatz ökonomischer Instrumente zur Sicherstellung eines frühzeitigen Aufbaus hochwertiger Recyclingprozesse denkbar, wie zum Beispiel Subventionen zur Errichtung von Recyclinganlagen oder ein Bonus-Malus-System, bei dem Recycler für die Rückgewinnung bestimmter Fraktionen (z.B. Eisenphosphat oder Elektrolyt) finanziell entlohnt würden und bei der Beseitigung ganzer Zellen oder wertstoffhaltiger Fraktionen Strafe zahlen müssten.
2. Aufgrund der vorliegenden Unsicherheiten und der zu erwartenden Dynamik wird beim Aufbau von Kapazitäten eine rollierende Planung empfohlen. Hierzu sind in regelmäßigen Zeitabständen Prognosen über das Altbatterieaufkommen anzustellen, die die Entwicklung des Elektrofahrzeugabsatzes und neuer Erkenntnisse über die Lebenserwartung der Batterien einbeziehen.
3. Zur Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Recyclingeffizienz auch bei sich ändernden Batteriezusammensetzungen sollte der gesamten LithoRec-Prozess aufgebaut werden. Darüber hinaus wird die Förderung weiterer Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zur Verbesserung der Recyclingprozesse empfohlen. Insbesondere bei der Rückgewinnung von Elektrolyten, der kostengünstigen Aufbereitung und Verwertung von Eisenphosphat, der Konstruktion recyclinggerechter Batterien sowie der flexiblen Recyclingprozesse besteht weiteres Potential.
4. Zur Verteilung der Gewinne und Risiken und zur Etablierung eines effizienten Recyclingnetzwerkes wird den beteiligten Unternehmen aus der Recycling- und der Metallbranche eine enge Kooperation, beispielsweise durch die Gründung eines Gemeinschaftsunternehmens, empfohlen. Dies ist so zu gestalten, dass alle beteiligten

Partner einen Anreiz haben, die erforderlichen Kompetenzen einzubringen. Auch Batterie- und Fahrzeughersteller sollten sich durch finanzielle Beteiligungen, langfristige Zusagen über die Belieferung von Altbatterien oder die vertraglich zugesicherte Reservierung von Recyclingkapazitäten in die Kooperationen einbringen, um die frühzeitige Etablierung eines hochwertigen Recyclings sicherzustellen und von einer erhöhten Transparenz, niedrigeren Recyclingkosten und technischen Erkenntnissen in Bezug auf eine demontage- und recyclinggerechte Batterieproduktion zu profitieren.

5. Um Materialkreisläufe für strategisch bedeutsame Wertstoffe zu schließen, sollten die Regelungen zu Mindestrecyclingquoten angepasst werden. Da in den gesetzlichen Vorgaben bislang keine Unterscheidung zwischen wertvollen und wertlosen Materialen vorgenommen wird, könnte der Einsatz kostengünstiger Prozesse bevorzugt werden, in denen strategisch bedeutsame Wertstoffe verloren gehen bzw. dissipativ verwertet werden. Dem könnte durch die Einführung batterietypspezifischer oder materialspezifischer Mindestrecyclingquoten oder eine Erhöhung der allgemeinen Mindestrecyclingquote entgegengewirkt werden.

Literatur zu AP Ü2

Hoyer, C. (2015): Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland, Springer Gabler, Wiesbaden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von den Erkenntnissen aus LithoRec I, wurde im Projekt LithoRec II ein Recyclingprozess für Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen weiterentwickelt und in einer Demonstrationsanlage realisiert. Mit dem Prozess können Batteriesysteme verarbeitet werden, die das Ende ihrer Lebensdauer erreicht haben oder aufgrund von Defekten nicht mehr sicher weiterbetrieben werden können. Die Batteriesysteme werden zunächst entladen und anschließend bis auf Modulebene demontiert. Dabei können Gehäuse- und Peripheriebestandteile bereits nach einzelnen Wertstoffen aufgetrennt werden und existierenden Verwertungswegen zugeführt werden. Die zu Modulen zusammengeschlossenen Batteriezellen durchlaufen anschließend einen verfahrenstechnischen Aufbereitungsprozess, der eine mechanische Zerkleinerung, eine thermische Behandlung sowie verschiedene Trennverfahren umfasst. Hierbei können weitere Wertstofffraktionen wie Aluminium- und Kupferfolien abgetrennt werden. Die verbleibende Elektrodenbeschichtung, die in Form eines „schwarzen Pulvers“ vorliegt, wird abschließend durch eine hydrometallurgische Aufbereitung weiterverarbeitet um wertvolle Metalle wie Lithium, Cobalt, Nickel und Mangan zurückzugewinnen.

In der im Rahmen von LithoRec II errichteten Demonstrationsanlage wurde gezeigt, dass mit dem LithoRec II-Prozess eine stoffliche Recyclingquote von mindestens 75 Prozent erreicht werden kann. Eine weitere Steigerung wäre durch die zusätzliche Rückgewinnung des Elektrolyten und des in der Anodenbeschichtung enthaltenen Graphits möglich. Diese Schritte sind bereits technisch möglich, jedoch mit hohem Aufwand verbunden, weshalb sie im Rahmen dieses Projektes nur im Labormaßstab durchgeführt werden konnten. Aus ökologischer Sicht bietet der entwickelte Recyclingprozess deutliche Vorteile gegenüber der Primärproduktion der Materialien, wie in einer Ökobilanz nachgewiesen werden konnte. Auch hinsichtlich der Ökonomie konnte festgestellt werden, dass die Errichtung entsprechender Recyclinganlagen bei hinreichendem Altbatterieaufkommen wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Basierend auf den in LithoRec II durchgeführten Arbeiten können folgende Erkenntnisse und Handlungsempfehlungen zusammengefasst werden:

- Eine fachgerechte Entladung der Batterien ist nicht nur aus Sicherheitsgründen erforderlich, sondern bietet zudem die Möglichkeit, die noch vorhandene Restladung in das Stromnetz zurückzuspeisen. Zur Erhöhung der Sicherheit sollte die Entladung mit geeigneter Technik überwacht werden. Außerdem sollten die Batterien nach der Entladung aufgrund der Spannungsrelaxation etwa 24 Stunden kurzgeschlossen bleiben, bevor sie weiterverarbeitet werden.

- Eine Teilautomatisierung der Demontage mit Mensch Roboter-Kooperation hat positive Effekte auf Ergonomie, Sicherheit und Produktivität und ist aufgrund der höheren Flexibilität gegenüber einer Vollautomatisierung vorzuziehen. Ein besonderer Fokus bei der Auslegung des Demontagesystems muss auf effiziente Sicherheitssysteme und eine intuitive Programmierbarkeit gelegt werden.
- Für die sichere Zerkleinerung der Batteriezellen ist die vorherige Tiefenentladung eine wichtige Voraussetzung. Das verbleibende Gefährdungspotential wird hauptsächlich durch die gasförmigen Reaktionsprodukte bestimmt. Durch die Herstellung einer Inertgas-Atmosphäre bei der Zerkleinerung und der Trocknung können ungewollte Reaktionen vermieden werden. Beim Recycling sind weiterhin auch die potentiell karzinogenen Beschichtungsmaterialien zu beachten.
- Die in den Batteriezellen enthaltenen Elektrolytlösungsmittel können nach der mechanischen Zerkleinerung mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens herausgelöst werden, was zu Vorteilen bei der Verarbeitung in nachfolgenden Prozessschritten führt aber auch mit einem beachtlichen Aufwand verbunden ist. Recyclingprozess freiwerdenden Elektrolytlösungmittel können mittels Adsorptionsverfahren aus dem Intertisierungsgas abgeschieden werden.
- Durch die mechanischen und thermischen Aufbereitungsschritte entstehen Wertstofffraktionen, die in etablierten Recyclingprozessen weiter aufbereitet werden können. Die als „schwarze Masse“ vorliegende Elektrodenbeschichtung enthält einen erhöhten Anteil an Wertmetallen und kann nicht nur hydrometallurgisch, sondern auch pyrometallurgisch weiterverarbeitet werden.
- Die Wirtschaftlichkeit des LithoRec-II-Prozesses ist insbesondere von der Entwicklung der Wertstoffpreise sowie dem zur Verfügung stehenden Altbatterieaufkommen abhängig. In den meisten Szenarien sind die Errichtung und der Betrieb entsprechender Recyclinganlagen wirtschaftlich, gegebenenfalls sind die Einführung von Recyclinggebühren oder der Einsatz weiterer ökonomischer Instrumente zur Sicherstellung eines frühzeitigen Aufbaus hochwertiger Recyclingprozesse denkbar.

Grundlegend zeigt der LithoRec II-Prozess auch im großtechnischem Maßstab großes Potential. Die technische Machbarkeit und die ökonomischen, sowie ökologischen Vorteile wurden gezeigt. Weiterentwicklungen bezüglich einzelner technischer Aspekte und der Weiterverarbeitung der Beschichtungsmaterialien könnten die ökonomische und ökologische Bilanz nochmals verbessern.

ACTIA I+ME GmbH

Abschlussbericht

FuE-Programm "Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität" des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)	
Abschlussbericht	
Vorhabenbezeichnung: **LithoRec II** Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – LithoRec II	
Laufzeit des Vorhabens: vom: .....01.07.2012.....	bis: .....30.06.2015.....
Zuwendungsempfänger: *(Auflistung aller Verbundpartner)* I+ME ACTIA Informatik und Mikro-Elektronik GmbH seit 2015 ACTIA I+ME GmbH	Förderkennzeichen: *(FKZ´s entsprechend der links angegebenen Verbundpartner)* 16 EM1020

Schlussbericht

1. **Executive Summary** *(Bereich Diagnose und Entladung von Lithiumbatterien – ACTIA I+ME GmbH)*

Die Diagnose von **Batterietechnik** – insbesondere von Traktionsbatterien auf und außerhalb von unterschiedlich gestalteten E-Fahrzeugen (PKW, LKW, Bus, Bahn, Boot…- als Hybrid-, Brennstoffzellen- oder reine E-Fahrzeuge), in einer **heterogenen Batterieproduktlandschaft** stellt **neue Anforderungen an** die **Diagnosetechnik**. Eine **Standardisierung** von Batterien wie z.B. bei Bleibatterien auf Standardgrößen (H7, H12 uä.) bzw. auf Standardmaße ist auf lange Sicht **nicht zu erwarten**.

Fahrzeugversorgungs- und **Traktionsbatterien sind elementare Kern- und Leistungskomponenten** von neuer „grüner" Fahrzeugtechnik, die herstellerspezifisch konfiguriert werden und für Fahrzeughersteller Leistungs-, Betriebserfolg und Wettbewerbsfähigkeit sichern. Jeder Hersteller verfolgt andere Schwerpunkte und Betriebsstrategien und jeder Batterietyp hat trotz modularem Aufbau teils unterschiedliche Konfiguration, verschiedene Leistungsklassen an Bauteilen und diverse Bau- und Formunterschiede.

Lithiumbatterien sind bereits für Mobiltelefone, Laptops und zukünftig **für Elektrofahrzeuge Herzstück der Endanwendungen**. Die Hochleistungsspeicher sind verantwortlich für einen stabilen, wirtschaftlichen und ökologischen Betrieb von E-Fahrzeugen. Sie sind mit HV OnBoard Ladeinfrastruktur und mechanischer Fahrzeugstatik betriebssicher aufgenommen und teilweise mit thermischen Baukomponenten (Heizung, Kühlung…) und entsprechender Sicherheits- und Steuertechnik vom Fahrzeug verbunden.

Die **Feld- und Betriebsdiagnostik im Fahrzeug ist anderen Bedingungen**, Gegebenheiten und **neuen technischen Herausforderungen ausgesetzt** und separat zu betrachten. Eine Diagnose von **„End of Life" (EoL) Batterien**, z.B. vor einem finalen Recycling Prozess stellt ohne Batterieöffnung andere Anforderungen. Einzelkomponenten bzw. EoL-Diagnose von geöffneten Batterien kann Diagnose vereinfachen, verbirgt aber Handhabungsrisiken und vorgelagerten manuellen Aufwand.

Batterien haben grundsätzlich die besten Diagnosemöglichkeiten in/mit der Endanwendung bzw. mit dem Fahrzeug, da der Prüfling bereits in der Fahrzeuginfrastruktur angebunden ist und so Schwachstellen, Fehlerfälle oder Zustandsbewertungen mit Betriebstests in bekannten Umgebungen (mit der Endanwendung) leichter, einfacher und schneller nachvollziehbar sind.

Jede Fehlersuche bzw. **Zustandsbewertung** an einzelnen ungeöffneten Batterien oder deren Bestandskomponenten (z.B. den Lithiumzellen) **außerhalb der Anwendung**, ist wegen HV Sicherheitskonzepten **schwieriger und komplexer** (Zugang zum BMS, HV- und Kommunikationssteckerbelegung, Pilotlinien, Isolationswächterfunktion, Codierungen bzw. CAN Schaltfunktionalitäten). **Bei geschlossener Batterie** sind zusätzlich **Kommunikations- bzw. spezielle BreakOut Boxen erforderlich**, die das Fahrzeug für die Batterie simulieren bzw. diese erst zuschaltfähig machen.

Eine **Diagnose und Entladung auf Modul- oder Zellebene** für teilzerlegte Batterien **bringt** für unbeschädigte zum Recycling vorgesehene Speichereinheiten **eine wirtschaftlich tragfähige und technisch vereinfachte Vorbereitungsoption. Auf dieser Ebene kann mit einfachen Lasten** (Quelle/Senke, Widerstandsbänke, andere Verbraucher) eine **kontrollierte Entladung durchgeführt werden.** Damit sind nachfolgende Recycling-Prozess-Schritte hinsichtlich Reduktion elektrischer Gefährdungen und Vermeidung einer Beschädigung der Verfahrenstechnik besser umsetzbar. Eine Tiefentladung (Umpolung) ist trotz allem zu vermeiden (via externem BMS), wg. Abscheidung bzw. Verunreinigungen auf dem Elektrodenmaterial bzw. wegen einer nachfolgend erschwerter Separation und Extraktion von Grundstoffen. Das **Brücken von Plus und Minus Polen/Kontakten nach einer kontrollierten Entladung ist sehr wichtig**, so dass die „Erholung", bzw. das Nacharbeiten der elektrochemischen Prozesse innerhalb von Zellen nicht mehr zu unerwünschten Effekten führen kann (durch Energiewiederaufbau - Entladung, Kurzschluss bzw. Kriechstrom oä.). Eine **nasschemische Entladung** von Batteriemodulen oder Zellen **hat sich nicht bewährt**.

Ein **Zerlegen auf Modulebene ist empfohlen und notwendig,** ua. **um eine Zuführung zu** vorhandenen **nachfolgenden** mobilen bzw. stationären **Schredderanlagen zu ermöglichen.** Kleine **Restladungen** (z.B. bei defekten/gerissenen Ableitern innerhalb einzelner Zellen) sind **zulässig vs. unkritisch** (lt. TU BS/Electrocycling).

Einem **Modulrückbau bis auf Zellebene stehen meist Wirtschaftlichkeitsziele entgegen**.

Die Entladung kann durch heute bereits vorhandene Entladetechnik (Stand der Technik, mobil oder stationär) vorgenommen werden. **Nach dem Entladen auf 0** V DC **soll ein neuerlicher Ladevorgang nicht mehr erfolgen**.

2. Zielstellung des Verbundprojektes

- Entladeversuche (neue Batterieprodukte iVm. „kleiner“ Entladetechnik – mobile Quellen/Senken/Ladegeräte…)
- Prüfung allgemein nutzbarer vereinfachter Entladelösungen für heterogene Serienprodukte im Feld unter Beachtung neuer Anforderungen, neuer Zelltypen und Serienstandards (Batterie und BMS)
- Entladearbeiten an verschiedenen Zell- und Batterietypen (neue LFP, LTO und NMC Chemie)
- Entladearbeiten an eigenen und fremden Lithiumbatterien

Übersicht der ACTIA I+ME relevanten Arbeitspakete (F2):

Zuordnung

F 2.1 elektrischen Schnell-Charakterisierung bzgl. Alterung
F 2.2 Prüfung von Entladungsmechanismen
F 2.3 Durchführung von Entladeversuchen
F 2.4 Einflussfaktoren der Entladung auf Recycling-Outputs
F 2.5 Positive Beeinflussung Recycling Output (Qualität und Menge)

Mit diesen Arbeitspaketen sollte im Wesentlichen eine effiziente Entladelösung mit möglichst einfacher Standardtechnik erprobt und spezifiziert werden, so dass LithoRec-prozessbezogene Vorarbeiten mit geringen wirtschaftlichen und technischen Aufwand durchgeführt werden können.

Weiterhin sollten vorhandene Gefährdungen (elektrische oder chemische Gefahr) möglichst eliminiert bzw. entsprechend berücksichtigt werden.

Die Entladung sollte wirtschaftlich, mit möglichst wenig Zeit und manueller Arbeit und mit geringem technischen Aufwand vorgenommen werden.

Abhängigkeiten der Entladungsart auf die Output-Güte vom Recyclingmaterial waren zu ermitteln und zu bestimmen.

Insbesondere die Analyse der unterschiedlich entladenen Zelltypen war wichtig (z.B. Abhängigkeiten Schnellentladung, Abscheidungen auf Elektroden uä.), um positive und negative Einflussfaktoren zu erkennen und für den Output entsprechend zu berücksichtigen.

Übersicht Arbeitspaket P2:

AS P2.1 Entwicklung und Aufbau eines Annahme- und Lagerungskonzeptes für Verwerter unter Berücksichtigung aller Sicherheitsanforderungen
AS P2.2 Integration der Schnellcharakterisierung in das Annahmekonzept und Erprobung
AS P2.3 Entwicklung einer Anlage zur Entladung von gebrauchten Batteriesystemen
AS P2.4 Entwicklung einer Anlage zur Entladung von gebrauchten Batteriezellen
AS P2.5 Aufbau von Entladungskapazitäten für 100.000 Batteriezellen pro Jahr – Aufbau der Systementladung
AS P2.6 Aufbau von Entladungskapazitäten für 100.000 Batteriezellen pro Jahr – Aufbau der Zellentladung
AS P2.7: Entwicklung und Erprobung eines Konzepts zur Einspeisung der Entladungsenergie ins Netz unter Verwendung des BMS
AS P2.8: Entwicklung und Erprobung eines Konzepts zur Einspeisung der Entladungsenergie ins Netz ohne Verwendung des BMS
AS P2.9: Pilotbetrieb der Systementladung
AS P2.10: Pilotbetrieb der Zellentladung
AS P2.11: Auswertung der Ergebnisse des Pilotbetriebes

Mit diesen Arbeitspaketen sollten im Wesentlichen dem Recycling vorgelagerte notwendige Arbeitsschritte für eine industriell praktikable Batterie, Modul- oder Zell-Diagnose mit einer End of Life (EoL) Schnellcharakterisierung bzw. Zustandsbestimmung sowie eine industriell praktikable Entladelösung erarbeitet und erprobt werden.

Im Fokus war dabei die Umsetzbarkeit und der Machbarkeitsnachweis der Lösungsansätze.

Es sollten insbesondere – soweit technisch möglich und wirtschaftlich sinnvoll - die in den Batterien enthaltene Restenergie aufgefangen werden, unter Vermeidung von manuellen Aufwand (Rückbau, Anschlusszeiten…) bzw. unter Beachtung von möglichst reduzierten Investitionskosten für die Entladetechnik (Entladeschienenlösung bzw. Nutzung von einem Stand der Technik oä.).

Eine Erprobung im industriellen Umfeld für größere mittelgroße Rückläufermengen war diesbezüglich angestrebt bzw. vorgesehen.

Ergebnisse Projekt LithoRec II

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse vom Projekt LithoRec II bis 31.12.2012, die durch ACTIA I+ME bzw. iRe. Mitwirkung durch ACTIA I+ME erarbeitet wurden:

2012-2013

- Abstimmung von Entlademöglichkeiten mit und ohne BMS (VW/AUDI und I+ME-Batterien)
- Anschaffung, Vorbereitung und Einrichtung einer Entladeeinrichtung für Li-Tranktionsbatterien bis 1.000V DC
- Lade- und Entladearbeiten an Zellen, Modulen und Batteriesysteme.

Dieser Abschnitt fasst für ACTIA I+ME die wesentlichen Arbeiten und Ergebnisse vom Projekt LithoRec 2 bis 31.12.2014 zusammen:

2014

- Abstimmung von Entlademöglichkeiten neuer Elektrochemien (LTO HighPower Zellen)
- Durchführung von Entladearbeiten an mobiler Entladeeinrichtung für Li-Traktionsbatterien bis 1.000V DC
- Konzeption mittelgroßer Lade- und Entlade-Container für Werkstätten und Servicestationen

3. Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse des Verbundprojektes

<u>Arbeitspaket F</u>

In 2012 wurden von I+ME ACTIA im Rahmen vom Projekt LithoRec 2 für den Arbeitsbereich F vorrangig folgende Aufgaben durchgeführt:

Abstimmung, Übergabe und Bereitstellung von Zellen, Daten und Informationen für Tests und Validation an der TU BS (Elenia), ua. Module und Zellen mit Lithiumeisenphosphat (LFP), Lithiumtitanat (LTO) und Lithiumnickelmanganspinell (NMC). Abstimmung bei den DC-Messmethoden zwecks eindeutiger Schnellcharakterisierung von Speichern und Modulen sowie Informationsaustausch im Bereich anwendbarer Entladetechniken. Versuchsarbeiten mit gezielter Umpolung von Lithiumzellen zwecks unumkehrbarer Inaktivierung (Entschärfung) von Lithiumenergiespeichern (Zelle/Module) und Prüfung der qualitativen und quantitativen Auswirkungen auf erwartete Materialoutputs von LithoRec.

Abstimmung von Algorithmen, Prüfzyklen und Entladeprozeduren und Darstellung von besonderen Anforderungen großer Lithiumbatterien, die auf Bussen und Bahnen zum Einsatz kommen.

In 2014 wurden von ACTIA I+ME im Rahmen vom Projekt LithoRec 2 für den Arbeitsbereich F vorrangig folgende Aufgaben durchgeführt:

Abstimmung, Übergabe und Bereitstellung von Modulen, Daten und Informationen für Tests und Validation mit der TU BS (Elenia), ua. Module und Zellen und Bewertung bzw. Erarbeitung eigener Versuchsergebnisse (intern und extern). Abstimmung von DC-Messmethoden zwecks eindeutiger Statusermittlung und Charakterisierung von Speichern und Modulen sowie Informationsaustausch im Bereich anwendbarer Entladetechniken.

Diagnostik, Einrüstung (Vorbereitung) und Entladung von bekannten und unbekannten Batteriesystemen.

Abstimmung von Entladecharakteristiken, Algorithmen, Prüfzyklen und Entladeprozeduren sowie Darstellung von besonderen Anforderungen großer Lithiumbatterien (die z.B. auf Bussen, Bahnen, Schiffen und Sonderfahrzeugen zum Einsatz kommen).

Arbeitspaket P

In 2012 wurden von I+ME ACTIA im Rahmen vom Projekt LithoRec 2 für den Arbeitsbereich P vorrangig folgende Aufgaben durchgeführt:

Auswahl, Auslegung, Anschaffung und Intergration von Technik für Projektarbeiten rund um das Projektthema effiziente Entladung großer Lithiumbatterien (von PKW's, Bussen und Bahnen) sowie von Lithiumbatteriemodulen und Zellen (erfolgt in 2012).

Schwierigkeiten bei der Entladung von unbekannten Energiespeichern ist die Bestimmung von Lade- und Systemzuständen, die unbekannten BMS Konfigurationen und Steckerbelegungen (verschiedene High Voltage Stecker mit teilweise zusätzlichen Codierungspins und spezielle Entriegelungsmechanismen sowie eine Vielfalt an Kommunikationssteckervarianten).

Im Zweifel ist aber eine Entladung über die Direktanbindung an den Hochvoltrelais möglich – idealerweise werden Batterien die zum Recycling gehen sollen bereits vollständig entladen beim Recycler angeliefert.

Ein weiteres Problem für das Entladen ist dabei aber der Tiefentladeschutz beim BMS (kann nicht ohne weiteres aufgehoben werden). Eine Lösung wäre z.B. ein standardisierter BMS Befehl „Ready for Recycling“, der den Tiefentladeschutz aufheben könnte. Ein Nachladen dürfte dann aber nicht mehr zulässig sein. Als Restrisiko verbleiben dann nur noch die Nacherholung der Zellen (nach einer 1. Entladeprozedur) und eventuell weiter aktive Zellen, z.B. mit gerissenen Verbindern, Fähnchen oder mit ausgelösten CID (Current Interrupted Device). Detaillierte Auswertungen, Ergebnisse und Analysen der Entladearbeiten werden in 2013 im Berichtswesen ausgewiesen.

Ergebnisse in Arbeitspaket P 2

2012 - 2013

Aufbau und Einrichtung einer Entladelösung für Batteriemodule und Batteriesysteme bei I+ME ACTIA

20 KW Entladegerät (Senke bis 1.000 V DC)

I+ME ACTIA Busbatterie (598 V DC LTO mit 24 kWh)

I+ME ACTIA BMS, Mess und DIAG Technik

PKW Hybridbatterie

(267 V DC NMC mit 1,3 kWh)

Zellmodule und Zellen

(60Ah LFP Zelle)

In 2012 wurden von I+ME ACTIA im Rahmen vom Projekt LithoRec 2 für den Arbeitsbereich P vorrangig folgende Aufgaben durchgeführt:

Auswahl, Auslegung, Anschaffung und Integration von Technik für Projektarbeiten rund um das Projektthema effiziente Entladung großer Lithiumbatterien (von PKW's, Bussen und Bahnen) sowie von Lithiumbatteriemodulen und Zellen (erfolgt in 2012).

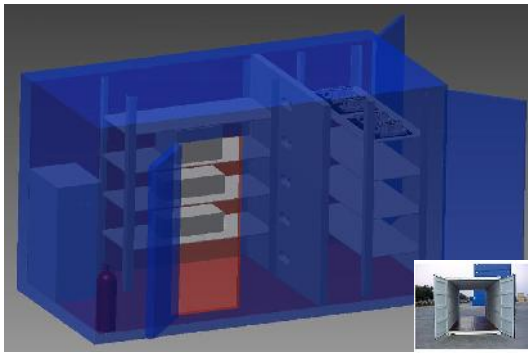
Schwierigkeiten bei der Entladung von unbekannten Energiespeichern ist die Bestimmung von Lade- und Systemzuständen, die unbekannten BMS Konfigurationen und Steckerbelegungen (verschiedene High Voltage Stecker mit teilweise zusätzlichen Codierungspins und spezielle Entriegelungsmechanismen sowie eine Vielfalt an Kommunikationssteckervarianten).

Im Zweifel ist aber eine Entladung über die Direktanbindung an den Hochvoltrelais möglich – idealerweise werden Batterien die zum Recycling gehen sollen bereits vollständig entladen beim Recycler angeliefert.

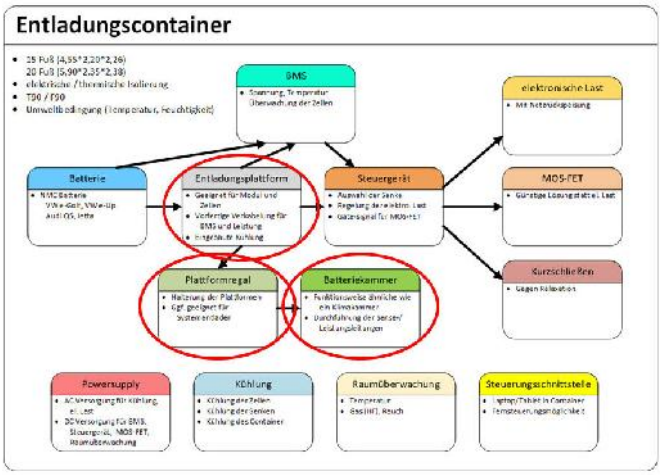
Ein weiteres Problem für das Entladen ist dabei aber der Tiefentladeschutz beim BMS (kann nicht ohne weiteres aufgehoben werden). Eine Lösung wäre z.B. ein standardisierter BMS Befehl „Ready for Recycling“, der den Tiefentladeschutz aufheben könnte. Ein Nachladen dürfte dann aber nicht mehr zulässig sein. Als Restrisiko verbleiben dann nur noch die Nacherholung der Zellen (nach einer 1. Entladeprozedur) und eventuell weiter aktive Zellen, z.B. mit gerissenen Verbindern, Fähnchen oder mit ausgelösten CID (Charge Interrupted Device). Detaillierte Auswertungen, Ergebnisse und Analysen der Entladearbeiten wurden im Berichtswesen der TU Braunschweig mit ausgewiesen.

2014 - 2015

Konzeption einer Entladelösung für Batteriesysteme für Werkstätten und Servicecenter (für Kleinmengen <5Stck). Aufbau einer kleinen Demo-Umgebung Entlade-Container ist für 2015 vorgesehen und geplant.



Bisher wurden von ACTIA I+ME im Rahmen vom Projekt LithoRec 2 für den Arbeitsbereich P vorrangig folgende Aufgaben durchgeführt:



Anpassung und Gestaltung von Technik für Projektarbeiten rund um das Projektthema effiziente Entladung großer Lithiumbatterien (von PKW’s, Bussen und Bahnen) sowie von Lithiumbatteriemodulen und Zellen (kleine mobile/stationäre Lösung) und Konzeption einer mittelkleinen Entladeumgebung (bis 5 Systeme) als Kleincontainer-Variante.

Schwierigkeit bei der Entladung von unbekannten Energiespeichern war die Bestimmung von Lade- und Systemzuständen, die Zugänge zur BMS Überwachungstechnik sowie die unterschiedliche Steckerbelegung (verschiedene High Voltage Stecker mit teilweise zusätzlichen Codierungspins und spezielle Entriegelungsmechanismen sowie eine Vielfalt an Kommunikationssteckervarianten).

Getestet wurden Alternativen, z.B. die Entladung über Hochvoltrelais. Batterien die zum Recycling vorgesehen sind sollten idealerweise vollständig – zumindest bis zur Min-Abschaltspannung entladen sein bzw. beim Recycler bis auf akzeptable Restenergiemengen entladen werden (Problem Tiefentladeschutz beim BMS und tw. fehlende „Ready for Recycling"-Befehle). Ein Nachladen darf nach vollständiger Entladung (über Tiefentladegrenzen der Elektrochemie) nicht mehr möglich sein. Als Restrisiko verbleiben weiter:

a) die „Erholung" der Zellen (nach einer 1. finalen Recycling Entladeprozedur) und

b) möglicherweise weiter aktive Zellen, z.B. mit gerissenen Verbindern, Fähnchen oder mit ausgelösten CID (Charge Interrupted Device). Detaillierte Auswertungen, weitere Ergebnisse und Analysen der Entladearbeiten sowie eine technische Beschreibung vom Demo-Entladecontainer für Werkstätten, Batteriebaufirmen und Recyclingunternehmen werden in zukünftigen Projektberichten weiter ausführlich beschrieben oder ergänzt aufgeführt.

4. Darstellung wesentlicher Abweichungen zum Arbeitsplan

Der Entladecontainer mit entsprechender End Of Life (EoL)-Diagnose wurde nur konzepiert und nicht prototypisch gebaut, da das Projekt nicht über den 30.06.2015 hinaus fortgesetzt werden konnte und in 2014/2015 verfahrenstechnische Probleme auftraten (Wechsel im Verfahren Hydrochemie weg von Extraktion und Lösung der Flurproblematik bei verfahrenstechnischer Aufarbeitung).

5. Vergleich der Projektergebnisse zum internationalen Stand der Technik

Es gibt in Japan und in den USA entsprechende Forschungsprojekte und Initiativen, die sich ebenfalls mit dem End of Life (EoL) Recycling von Lithiumbatterien beschäftigen. Innerhalb der EU war das LIBRI-Forschungsprojekt (Recycling von beschädigten Batterien und Zellen) zur Erforschung der pyrometallurgischen Aufarbeitung ein BMU-Vorhaben mit ähnlichen oder gleichen Zielstellungen.

Festzuhalten bleibt: **die hydrometallurgische Aufarbeitung von Lithiumbatterien/Lithiumzellen als intelligentes und sinnvolles Recyclingkonzept bleibt politisch und gesamtwirtschaftlich wesentlichstes Ziel und Aufgabe, verbunden mit der Notwendigkeit einer industriellen, großtechnischen Realisierung.**

Hintergrund: Seltene Erden werden in leistungsfähigen Lithiumbatterien von einer wachsenden Anzahl an E-Fahrzeugen oder neuen konventionellen Fahrzeugen eingesetzt. Bisher waren nur kleine Lithiumbatterien im Massenmarkt vorzufinden, z.B. für die Versorgung von Mobiltelefonen und Laptops. Zukünftig werden Lithiumbatterien in größerer Menge und Dimension in PKW's, NKW und Sonderfahrzeugen…verwendet. Dort werden die Energiespeicher als Hybrid-, als Elektrotraktions- bzw. als leistungsfähigere Versorgungsbatterien eingesetzt. Sie ermöglichen neue Funktionalitäten wie Start/Stopp, Energie-Rekuperation und die stabile Versorgung von wachsender OnBoard-Technik wie z.B. von Entertainmentgeräten.

Der notwendige Einsatz und der zu erwartende Massenmarkt von Lithiumbatterien - wird ua. getragen durch umweltpolitisch verabschiedete Ziele und Vorgaben zur CO^2 Reduktion. Die angestrebte neue flächendeckende Elektromobilität, wäre stark belastet, ökologisch und ökonomisch zu hinterfragen, wenn bei einem EoL-Lithiumbatterie-Recycling (z.B. durch Verhüttung und Schmelze teurer Batterietechnik) zusätzliche oder höhere CO^2 Belastungen aufkommen, als bei einer hydrometallurgischen Aufbereitung.

Dieser Umstand wäre sowohl ökologisch belastender als auch konträr zu wirtschaftlichen und vor allem ökobilanziellen Zielen.

6. Zukunftsaussichten und weiterer F&E-Bedarf

Eine Industrialisierung von dem im Projekt LithoRec 1 und 2 technologisch erprobten und erarbeiteten hydrometallurgischen Recyclingweg konnte im Projektzeitraum leider nicht (noch nicht) umgesetzt werden. Die Flurproblematik wurde durch die TU Braunschweig bearbeitet und entsprechend gelöst.

Mobile und stationäre Schredder ermöglichen eine kontrollierte Zuführung und Vorkomprimierung von Lithiumzellen, Modulen und kleinen Batterien.

Die Errichtung einer Recyclinganlage ist gesellschaftspolitisches Interesse und wichtigste Aufgabe mit der Zielstellung: Vermeidung von ökologischen und ökonomischen Lasten durch Wiederverwertung der Recycling-Prozess-Outputs (recyceltes Grundmaterial).

Ein industriell zu schaffendes Umfeld sollte aber in einem vom Erstmaterialversorgungsmarkt unabhängigen Betreiber- und Betriebskonzept realisiert werden.

7. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)

Das Projekt LithoRec und die Projektergebnisse sind wichtige Beiträge zur erfolgreichen flächendeckenden Umsetzung von Elektromobilität. Eine unabhängig geführte Recyclinganlage für Deutschland bzw. für den europäischen Rücknahmemarkt ist im gesellschaftspolitischen Interesse und Aufgabe und Ziel aller „Inverkehrbringer“.

Der Wissensexport nach Asien und/oder Amerika/Südamerika bzw. Afrika – gibt dem BMU und den Projektpartnern die Möglichkeit, Mehrwerte für globale Geschäftsaktivitäten zu generieren, und weltweit Umweltbelastungen zu begrenzen bzw. Umweltstandards zu setzen.

Für Fahrzeug-OEM‘s. können sich dadurch Logistik- und Verwertungskosten deutlich reduzieren. Recyclingunternehmen erschließen sich neue Markt- und Geschäftspotenziale.

Die Berücksichtigung und Zusammenführung von Verbandsthemen bzw. Interessen (VDA, GRS ua.) bzw. das Einbeziehen anderer EoL Batterieproduktrückläufer ist noch offen bzw. politisch zu motivieren.

Letztlich könnten alle deutsche Hersteller von Lithiumbatterien und alle Inverkehrbringer (gemäß Batterieverordnung) von einer vorhandenen LithoRec Industrialisierungslösung erheblich profitieren.

Das BMU Projekt LithoRec war damit ein wichtiger und wesentlicher Beitrag auf dem Weg zur Umsetzung förderpolitischer Ziele wie „globale CO^2 Reduktion“ und „Ausbau Elektromobilität 2020“ – und wichtig für die Standortsicherung Deutschland.

Dazu bietet der Förderprojekt-Output Chancen und Möglichkeiten zum Auf- und Ausbau der Wettbewerbsfähigkeit für die lokale Umwelt-, Recycling- und Fahrzeugindustrie.

Hosokawa Alpine AG

Abschlussbericht

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben LithoRec II des Zuwendungsempfängers Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft

ZE: **Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft**	Förderkennzeichen: **16 EM 1023**
Vorhabenbezeichnung: **LithoRec II – Recycling von Lithium-Ionen Batterien**	
Laufzeit des Vorhabens: **01.07.2012 – 30.06.2015**	
Berichtszeitraum: **01.07.2012 – 30.06.2015**	

1 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Das Verbundprojekt LithoRc II hatte zum Ziel, die in LithoRec I konzeptionierten und entwickelten Recyclingverfahren weiter zu entwickeln und im Pilotmaßstab umzusetzen sowie die technische und ökonomische Machbarkeit der gesamten Prozesskette nachzuweisen und zu verbessern. Dabei sollte die Maximierung der Recyclingquote einen hohen Stellenwert besitzen.

Als Teilnehmer des Verbunds aus 8 Unternehmen, 2 Universitäten und weiteren 4 assoziierten Unternehmen übernahm Hosokawa Alpine die Aufgabe, im Rahmen des Arbeitspakets „P3 - Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen“ eine Vorzerkleinerungs- sowie eine Aufschlusszerkleinerungsmaschine zu konzipieren, konstruieren und zu bauen und diese in der Pilotanlage in Betrieb zu nehmen. Die Arbeiten in diesem Arbeitspaket erfolgten unter intensivem Austausch zwischen Hosokawa Alpine und den Projektpartnern Electrocycling, Rockwood Lithium, Solvay Fluor, Volkswagen sowie iPAT.

Im Rahmen des Arbeitspakets „F6 - Hochreine Rückgewinnung partikulärer Beschichtungskomponenten von den zerkleinerten Elektrodensubstraten“ brachte Hosokawa Alpine seine Kompetenzen im Arbeitsschritt „F 6.4 - Entwicklung eines Verfahrens zur Trennung von Anodenmaterial vom Kathodenmaterial“ ein. Hier wurde vor allem mit den Partnern iPAT und Rockwood Lithium kooperiert.

2 Darstellung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

Arbeitspaket P3: Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen

In diesem Arbeitspaket wurde der Zerkleinerungsprozess von Batteriezellen, Batteriemodulen und Batteriesystemen ausgelegt. Die Randbedingungen dieser Auslegung gestalteten sich als sehr komplex, daher wurde das Arbeitspaket in mehrere Arbeitsschritte gegliedert.

P3.1: Finalisierung des Pflichtenheftes bei besonderer Berücksichtigung der Gefährdung durch die Freisetzung von Gefahrstoffen

In diesem Arbeitspaket wurden die Pflichtenhefte für die Zerkleinerungseinrichtungen finalisiert. Ebenfalls sollte hier ein konkretes Sicherheits- und Emissionsschutzkonzept für diese Arbeitsschritte entwickelt werden. Aus diesem Grund wurden die Arbeitsschritte weiter unterteilt.

P 3.1.1: Sicherheits- und Emissionsschutzkonzept

Ausgehend von Informationen aus Sicherheitsdatenblättern der verwendeten Materialien und Ergebnissen des Arbeitspaketes F3 wurde eine Risikoanalyse durchgeführt und daraus ein Sicherheitskonzept für die zwei Zerkleinerungsstufen abgeleitet. Dabei wurden für die Vorzerkleinerungsmaschine grundsätzliche Maßnahmen gegen die Gefahren, die sich aus den Bestandteilen des Elektrolyten ergeben umgesetzt. Die partikulären Bestandteile sind hier noch durch Flüssigkeitsbrücken in Agglomeraten gebunden und stellen somit nur ein sehr geringes Gefährdungspotential dar. Ist der Elektrolyt aus den Fragmenten durch Trocknung entfernt, stellen die partikulären Beschichtungsbestandteile aufgrund ihrer potentiellen Staubexplosionsgefahr und ihrer Kanzerogenität die Risiken dar, gegen die bei der Auslegung der Prozesse Maßnahmen ergriffen werden.

Das Sicherheitskonzept der Vorzerkleinerungseinheit ist in Abbildung 1 dargestellt.

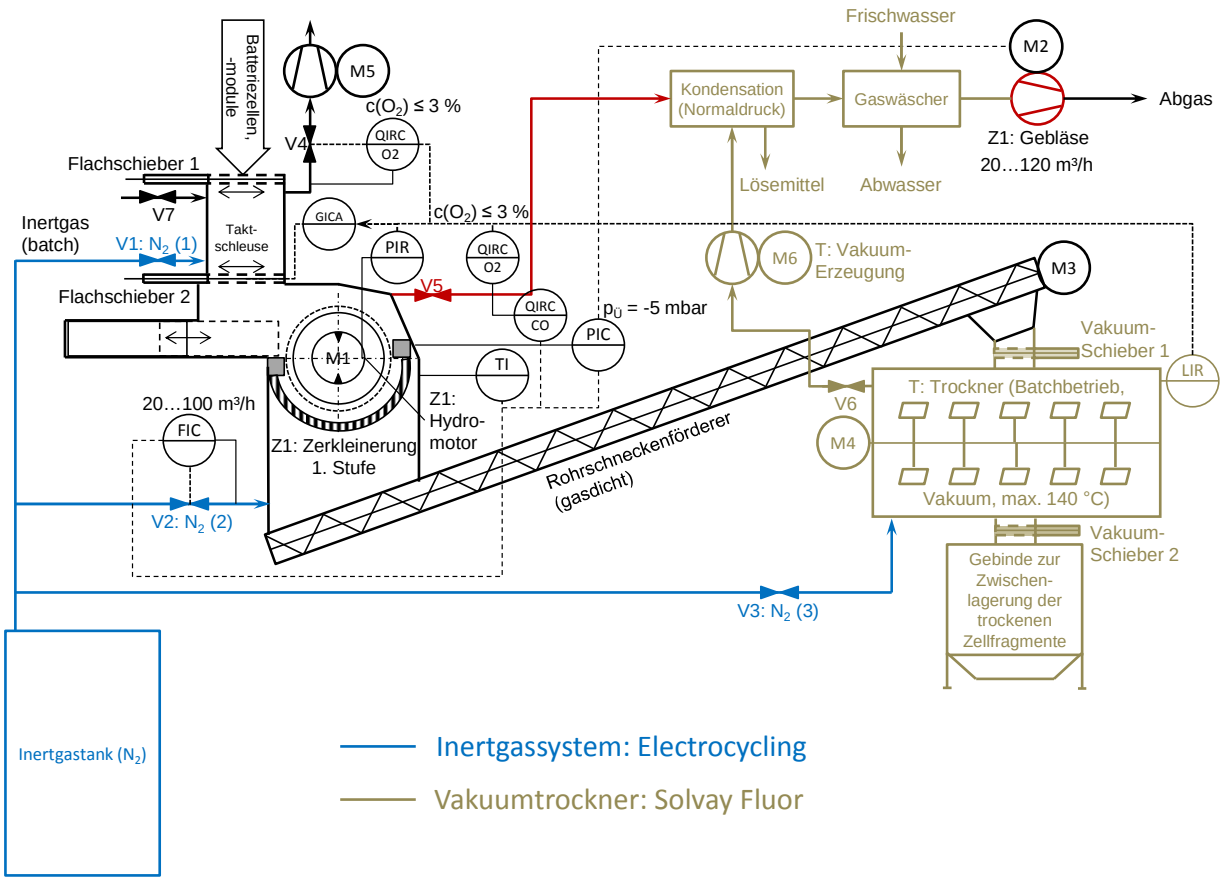


Abbildung 1: Skizze zur Steuerung der Gasführung in der Vorzerkleinerungseinheit

Die genaue Konstruktion der Vorzerkleinerungseinheit wird in Abschnitt P 3.4 genauer erläutert. Diese beinhaltet ein gasdichtes Gehäuse des Aggregates und einen gasdichten Anschluss zum darauffolgenden Prozessschritt der Trocknung. Die gasdichte Ausführung ist notwendig, um eine Inertisierung mit Stickstoff zu ermöglichen. Diese begrenzt den Sauerstoffgehalt innerhalb des Prozessraumes auf 3 Vol-%. Dadurch wird verhindert, dass sich durch die entzündlichen Lösungsmittel ein explosives Gasgemisch im Innern bildet. Die Grenze für den Sauerstoffgehalt ist so niedrig gewählt, dass auch durch den Einsatz anderer, als derzeit eingesetzte, Lösungsmittel kein explosives Gasgemisch entsteht. Die Kontrolle des Sauerstoffgehaltes erfolgt über einen Sauerstoffsensor an Abgasleitung V5. Vor Aufgabe des Zerkleinerungsgutes werden der Zerkleinerungsraum, sowie der Rohrschneckenförderer und der Trockner mit Stickstoff inertisiert. Um bei Einbringen des Aufgabegutes ein gleichzeitiges Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden erfolgt die Aufgabe über eine inertisierbare Schleuse. Diese wird nach Befüllung und Schließen des Flachschiebers 1 mit Stickstoff (N_2) geflutet. Erst bei einer Sauerstoffkonzentration < 3 Vol-% kann der Flachschieber 2 zum Zerkleinerungsraum geöffnet werden. Das bei der Öffnung der Batteriemodule freiwerdende Lösungsmittelgemisch wird kontinuierlich durch ein Gebläse (Z1) durch den Kondensator und anschließend durch eine Gaswäsche gefördert, um die Lösungsmittel zu entfernen. Der Volumenverlust wird durch einen geregelten Inertgasstrom (V2) ausgeglichen und somit die beladene Atmosphäre innerhalb des Zerkleinerungsraumes kontinuierlich ausgetauscht. Nach Beendigung des Zerkleinerungsvorganges, wenn der maximale Füllstand des Trockners erreicht ist, wird die Anlage wieder heruntergefahren.

Wichtiger Bestandteil des Sicherheitskonzeptes ist das vollständige Entladen der Batteriemodule vor dem ersten Zerkleinerungsschritt. Dadurch wird das Risiko einer Entladung durch Kurzschluss und somit das Einsetzen chemischer Reaktionen auf ein Minimum begrenzt. Sollte es dennoch zu einer Restentladung und somit zu einer Zersetzung des im Elektrolyten enthaltenen Leitsalzes kommen, wird dieser durch Temperatur- und Drucksensorik registriert. Aus AP F3 ist bekannt, dass es bei Beginn einer solchen Reaktion zu einer schnellen Entwicklung von Kohlenstoffmonoxid (CO) kommt. Aus diesem Grund wird auch dieser Wert kontrolliert. Kommt es zu einem Anstieg dieser drei Messwerte, werden der Ab- und Zustrom der Gase der Anlage auf bis zu 100 m^3/h erhöht. Durch diese Maßnahme werden die freiwerdenden Gase abgezogen und in der Gaswäsche abgereinigt. Der erhöhte Zustrom sorgt für ein Aufrechterhalten der Inertisierung und kühlt die Batteriefragmente. Eine weitere Möglichkeit zur Unterbindung der Reaktion ist das Fluten des Zerkleinerungsraumes mit Wasser bei Auslösen durch die Steuerung. Dafür wurde ein genormter Anschluss für einen Feuerwehrschlauch der Größe C an der Maschine vorgesehen. Das bei der Flutung verdrängte Gasvolumen wird ebenfalls über die Gaswäsche ausgetragen. Die genauen Grenzwerte für Kohlenstoffmonoxid, Druck und Temperatur werden durch Erkenntnisse aus AP F3 noch festgelegt. Der genaue Steuerungs- und Regelungsplan der Vorzerkleinerung sind im Anhang 2 dargestellt. Das Sicherheits- und Emissionsschutzkonzept wurde dem Institut für Sicherheitstechnik GmbH (IBExU) als unabhängigem Gutachter vorgestellt und durch dieses bestätigt.

Nach Vorzerkleinerung und Trocknung sind die Batteriefragmente von den Lösungsmitteln des Elektrolyten befreit. Durch die Entfernung der entzündlichen Bestandteile muss in den folgenden Prozessschritten nicht mehr unter inerten Bedingungen gearbeitet werden. Die Analyse ergab hier, dass die Partikelgrößenverteilung der Beschichtungsbestandteile im Bereich der Staubexplosionsgefahr liegt (Abbildung 2).

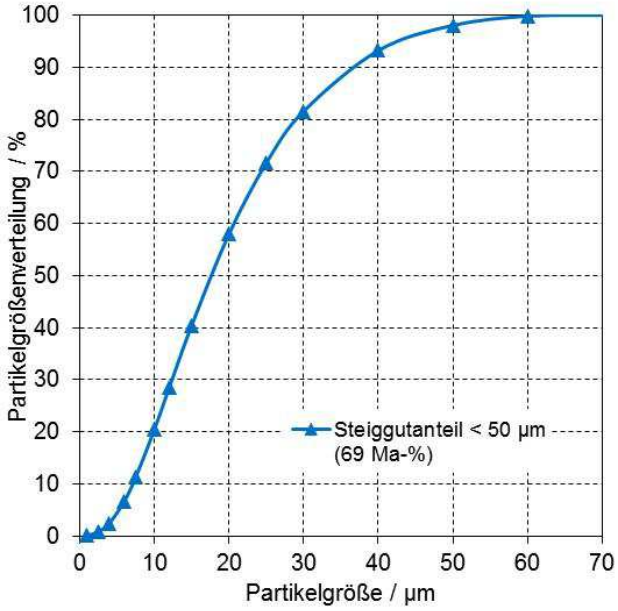


Abbildung 2: Partikelgrößenverteilung der Fraktion < 50 µm der abgetrennten Beschichtungsbestandteile

Um diese Gefahr zu bewerten, wurden Proben der Produkte der Pilotversuchskampagne zu Institut für Sicherheitstechnik GmbH (IBExU) versandt und dort entsprechend der VDI-Richtlinie 2263, Blatt 1 auf Staubexplosionsfähigkeit geprüft. Aufgrund dieser Prüfung wurde das Versuchsmaterial sicherheitstechnisch als „nicht explosionsfähig“ eingestuft. Somit

müssen keine weiteren Maßnahmen für die Vermeidung von Staubexplosionen getroffen werden. Um den Austritt von Bestandteilen der Beschichtungsmaterialien zu vermeiden, werden die Stoffströme nur gekapselt geführt. Des Weiteren erfolgt die Lagerung der Materialien nach der Trocknung in staubdichten Containern, die durch Schleusen staubfrei gefüllt und entleert werden können.

P 3.1.2 Pflichtenheft für den Zerkleinerungsprozess

Die Vorzerkleinerungseinheit wird über einen gasdichten Rohrschneckenförderer direkt mit der Trocknungseinheit verbunden. Diese Arbeitsweise ermöglicht die Nutzung des Trocknerinnenraumes als Pufferspeicher für die Batteriefragmente. Somit entfällt die Anschaffung inertisierbarer Behälter zur Zwischenspeicherung. Des Weiteren können Trocknerinnen- und Zerkleinerungsraum zu Beginn eines Batchvorganges gemeinsam inertisiert werden. Durch die gasdichte Bauweise und die Nutzung eines Hydraulikmotors konnte erreicht werden, dass außerhalb der Zerkleinerungsmaschine keine Ex-Schutz-Zone vorliegt. Aufgrund der entzündlichen Lösungsmittel, die bei der Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien freigesetzt werden herrscht im Zerkleinerungsraum die Ex-Zone 0. Für die Unterbindung einer chemischen Reaktion bei Zerkleinerung von Batteriemodulen mit Restladung ist ein zusätzlicher C-Rohr-Wasseranschluss an den Zerkleinerungsraum vorgesehen. Das finale Pflichtenheft der Vorzerkleinerungsmaschine ist in Abschnitt P 3.3 erläutert.

Ausgehend von Vor- und Pilotversuchen zur Aufschlusszerkleinerung bei ECG und HAAG wurden Randbedingungen für eine Aufschlusszerkleinerungseinheit formuliert. Es soll ein weiterer Aufschluss der Batteriefragmente erfolgen, um eine stoffliche Trennung zu ermöglichen. Durch die wiederholte mechanische Beanspruchung erfolgt eine Abtrennung der Beschichtungsmaterialien von den Stromsammlerfolien, sodass diese für die hydrometallurgische Weitverarbeitung und Gewinnung der Wertmetalle, sowie Lithium verfügbar wird. Um einen Einschluss dieser Beschichtungsmaterialien in verkugelten Elektrodenfolien zu vermeiden, soll eine schneidende Beanspruchung erfolgen. Ebenfalls ermöglicht diese Art der Beanspruchung eine Zerkleinerung des Separators auf die gewünschte Fragmentgröße und führt somit nicht zu einem Verschließen des Austragrostes. Um einen optimalen Betriebspunkt für die Aufschlusszerkleinerung im Prozessbetrieb zu finden sollte die Verwendung unterschiedlicher Austragsroste möglich sein. Aufgrund der Verarbeitung von zum Teil kanzerogenen Materialien ist eine staubdichte Übergabe an den darauffolgenden Luftsichtungsvorgang notwendig. Nach den Ergebnissen aus Abschnitt P 3.1.1 ist keine explosionsgeschütze Ausführung nötig. Das finale Pflichtenheft zur Konstruktion der Aufschlusszerkleinerungseinheit ist in Abschnitt P 3.3 dargestellt.

P 3.2 Versuche zur Evaluierung der maschinellen Verarbeitung/ Zerkleinerung der Batteriesysteme auf möglichst hoher Ebene

Dieser Arbeitsschritt sollte zur Ermittlung der Produktqualitäten und Aufschlussgrade, die mit einer maschinellen Zerkleinerung erreichbar sind, herangezogen werden. Da in der Antragstellung zwei Zerkleinerungsschritte mit einer vorgeschalteten Vorzerkleinerung von Batteriezellen und -modulen vorgesehen wurden, erfolgt hier eine weitere Aufschlüsselung der Arbeitsschritte.

P 3.2.1 Auswahl geeigneter Vor- und Aufschlusszerkleinerungsmechanismen

In diesem Arbeitsschritt wurden zunächst verschiedene Vorzerkleinerungsmaschinen mit Hilfe einer Entscheidungsmatrix (Anhang 1) verglichen und ausgewählt. Aufgrund der

Randbedingungen für den Vorzerkleinerungsschritt wurde sich hier auf Radialspalt-rotorscheren und Axialspaltrotorscheren beschränkt. Die betrachteten und verwendeten Bauweisen sind im Folgenden dargestellt.

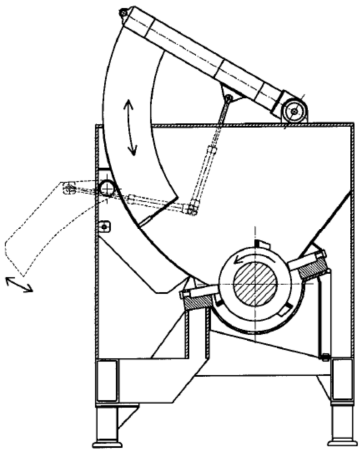


Abbildung 3: Radialspalt-RS mit Wendemessern und Zwangszuführung

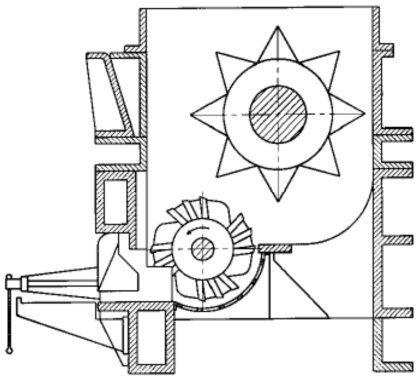
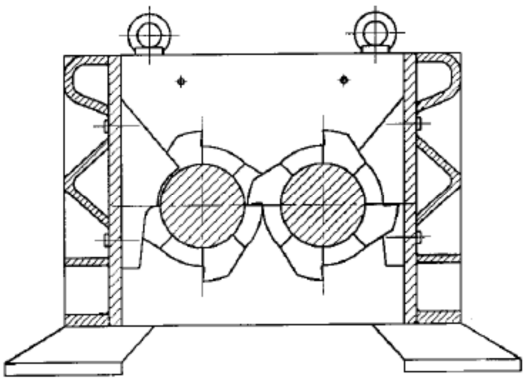


Abbildung 4: Einwellen-Axialspalt-RS



Zweiwellen-Axialspalt-RS

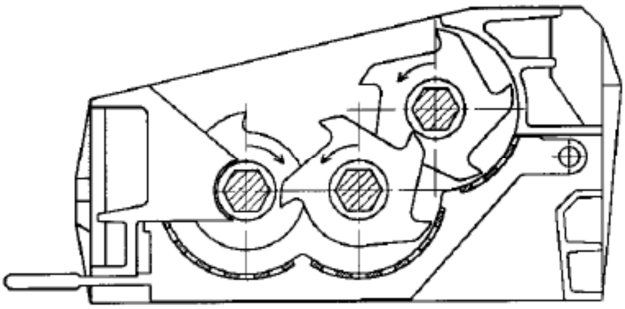
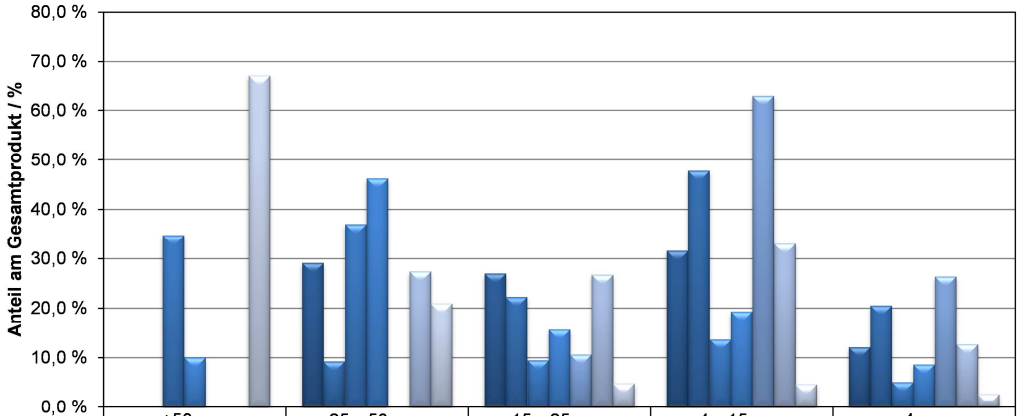


Abbildung 5: Dreiwellen-Axialspalt-RS

Quelle: Woldt, D.: Zerkleinerung nicht-spröder Stoffe in Rotorscheren und -reißern, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2004

In Versuchen zur Vorzerkleinerung wurden Rundzellen ohne Elektrolytlösung und mit dem kathodischen Aktivmaterial Lithiumeisenphosphat in den verschiedenen Rotorscheren zerkleinert. Die Bewertung des Zerkleinerungsergebnisses erfolgte anhand der Verteilung der Zerkleinerungsfragmente des Gesamtproduktes. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 zu sehen.



	+50 mm	25…50 mm	15…25 mm	4…15 mm	-4 mm
Radialspalt-RS 1, Rundloch 50 mm	0,0 %	29,2 %	27,0 %	31,6 %	12,1 %
Radialspalt-RS 1, Rundloch 35 mm	0,0 %	9,3 %	22,3 %	47,8 %	20,6 %
2-Wellen-Axialpalt-RS ohne Rost	34,8 %	37,0 %	9,5 %	13,7 %	5,1 %
2-Wellen-Axialpalt-RS ohne Rost, 2 x zerkleinert	10,1 %	46,3 %	15,7 %	19,4 %	8,6 %
Radialspalt-RS 2, Rundloch 30 mm	0,0 %	0,0 %	10,6 %	62,9 %	26,4 %
3-Wellen-Axialpalt-RS, Rundloch 40 mm	0,0 %	27,5 %	26,8 %	33,1 %	12,7 %
1-Wellen-Axialspalt-RS (UZ), Rundloch 80 mm	67,0 %	21,0 %	4,8 %	4,6 %	2,6 %

Größenklasse / mm

Abbildung 6: Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente des Gesamtzerkleinerungsproduktes der verschiedenen Rotorscheren

In diesen Evaluierungs- und Bewertungsversuchen zeigte die Radialspalt-Rotorschere mit Wendemessern, Radialspalt- RS 2, und einem Rundloch-Austragsrost mit der Maschenweite 30 mm die höchste Anreicherung der gewünschten Zerkleinerungsgrößen < 15 mm. Diese Zerkleinerungseinrichtung verfügt allerdings nicht über eine Zwangszuführung des Aufgabegutes. Dies führt zu einer hohen Verweilzeit des Zerkleinerungsgutes in dem Apparat. Diese hohe Verweilzeit ist ursächlich für das gute Zerkleinerungsergebnis. Dieser Maschinentyp ist daher nicht als wirtschaftlich anzusehen. Die Radialspalt- Rotorschere mit Wendemessern und Zwangszuführung, Radialspalt- RS 1, zeigt bei einem Rundloch-Austragsrost mit der Maschenweite von 35 mm ein ähnlich gutes Zerkleinerungsergebnis, dies jedoch bei einem deutlich höheren Durchsatz. Des Weiteren wurde eine gute Auftrennung der einzelnen Bauteile der Zellen beobachtet. Hier ließ sich keine Kompaktierung der Substrat- und Separatorfolien durch den Zerkleinerungsvorgang beobachten. Bei den Versuchen zur Zerkleinerung der Batteriezellen in Axialspalt-Rotorscheren wurde eine schneidende Fragmentierung beobachtet. Hierbei wurden die Substrat- und Separatorfolien in längliche Streifen geschnitten. Diese Form der Fragmente macht eine Behandlung in späteren Schritten des Prozesses schwierig und sorgt zusätzlich für eine schlechtere Trennung der Folien voneinander.

Die Auswahl geeigneter Aufschlusszerkleinerungsmechanismen erfolgte zunächst über eine Bewertungsmatrix (Anhang 1) Anhand dieser Bewertungsmatrix erfolgte eine Auswahl von Zerkleinerungsmechanismen. Dabei zeigten sich schnelllaufende Rotorreißer, wie eine Hammermühle und schnelllaufende Rotorschneider, wie eine Messerschneidmühle als gut geeignet für die Aufschlusszerkleinerung. Die Zerkleinerungsräume beider Aggregate sind in Abbildung 7 zu sehen.

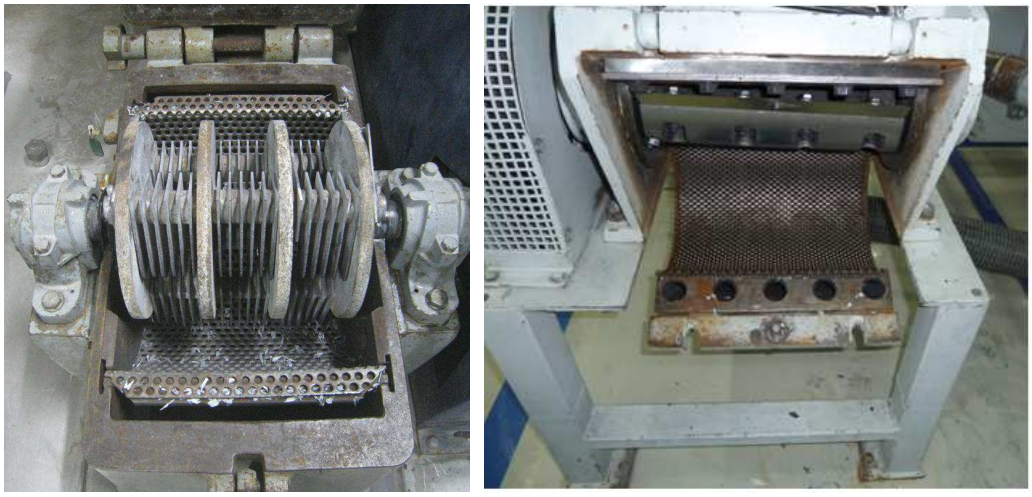


Abbildung 7: Hammermühle mit Bandstahlschlägern (links) und Messerschneidmühle (rechts)

Zur Bewertung dieser beiden Zerkleinerungsmechanismen wurden Fragmente vorzerkleinerter, elektrolytfreier Batteriezellen in einer Messerschneidmühle bei Variation der Austragsrostweite und in einer Hammermühle bei Variation der Schlägerbauarten und der Umfangsgeschwindigkeit zerkleinert. Die Verteilungssumme der Partikelgrößen des Aufgabegutes und der Produkte der Aufschlusszerkleinerung sind in Abbildung 8 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Verteilungssummen der verschiedenen Aggregate in ähnlichen Bereichen liegen. Die kleinsten Partikelgrößen weist erwartungsgemäß das Zerkleinerungsprodukt aus der Messerschneidmühle mit einer Austragsrostweite von 5 mm auf. Jedoch werden hier die Verunreinigungen der abgelösten Beschichtungsbestandteile aufgrund der längeren Beanspruchung höher sein. Besonders bei Partikelgrößen < 1 mm zeigt sich aber auch bei Austragsrostweiten von 10 mm ein großer Anteil. Die Zerkleinerungsprodukte der Hammermühle zeigen ein gutes Abtrennen der Beschichtungsmaterialien, allerdings werden die Aluminiumbestandteile der Batteriegehäuse sehr stark verkugelt. Dabei erwärmen sich die Fragmente stark und verschmelzen mit dem Separator. Dieses Ergebnis wurde bei allen Zerkleinerungsversuchen mit der Hammermühle beobachtet. Aus diesem Grund wird die Messerschneidmühle für die Aufschlusszerkleinerung ausgewählt. Auch die hier mögliche direkte Kopplung mit einer Luftsichtung ist vorteilhaft.

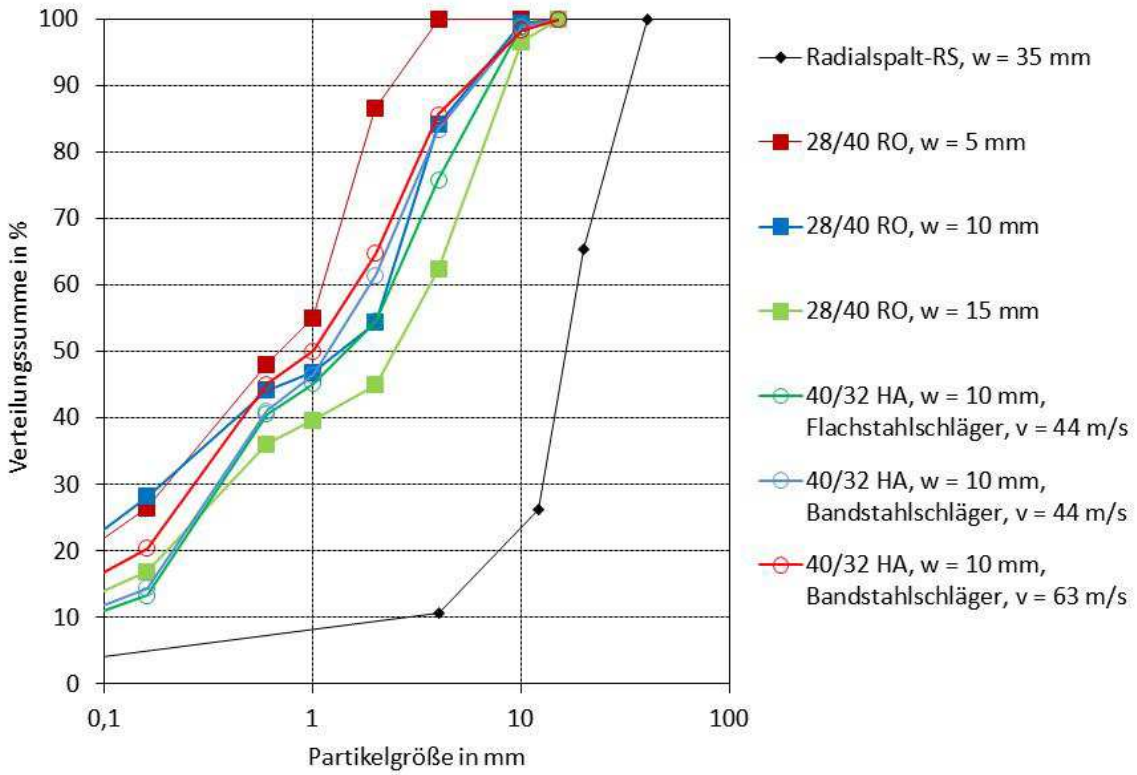


Abbildung 8: Verteilungssumme des Zerkleinerungsergebnisses von Messerschneidmühle und Hammermühle in verschiedenen Konfigurationen

Zum Schutz der Zerkleinerungswerkzeuge vor starkem Verschleiß durch massive Bauteile, ist es nötig, diese abzuscheiden. Dafür wurde eine Kombination aus Magnetscheider und Schwertteilabscheidung durch Luftsichtung vorgeschlagen (Abbildung 9).

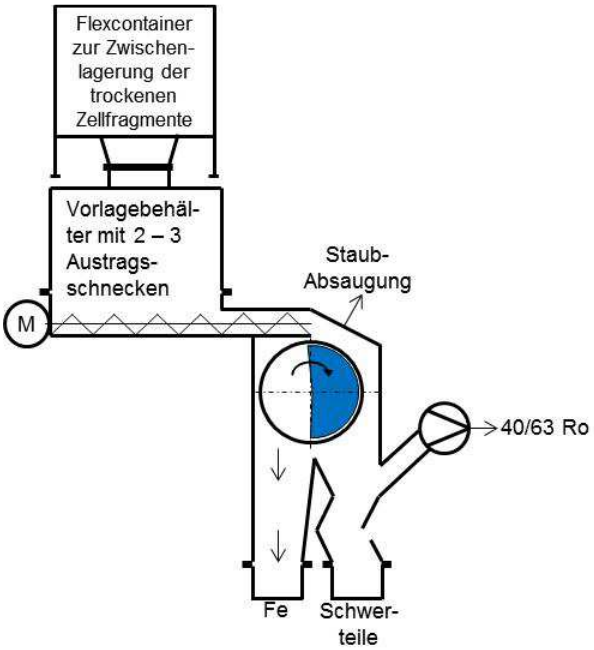


Abbildung 9: Magnetscheider und Schwertteilabscheidung zum Schutz der Aufschlusszerkleinerung

Versuche zur Magnetscheidung wurden mit vorzerkleinerten Batteriefragmenten ohne Elektrolyt erfolgreich durchgeführt. Zur Auslegung der Schwerteilabscheidung mittels

Luftstromsichtung wurden Sichtversuche mit dem gleichen Material durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

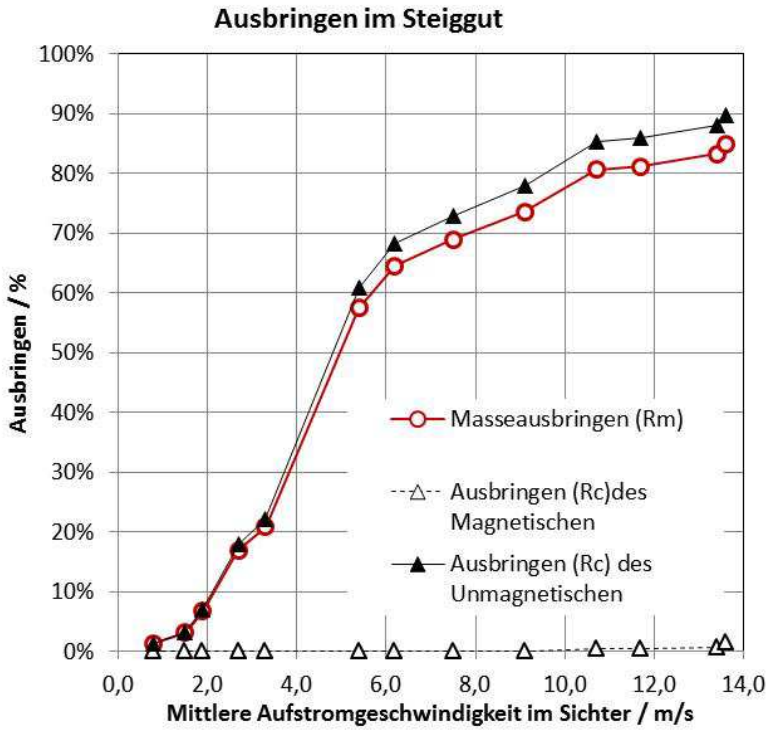


Abbildung 10: Ergebnisse der Sichtversuche bei Variation der Aufstromgeschwindigkeit

Dabei wurde zunächst das Aufgabegut auf magnetische und unmagnetische Anteile zur Bilanzierung untersucht und anschließend wieder gemischt. Bei Versuchen in einem Zick-Zack-Sichter zum Masseausbringen dieser Fraktionen wurde die Aufstromgeschwindigkeit variiert. Es zeigte sich, dass erst bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10,7 m/s magnetische Bestandteile (0,4 Gew.-%) im Steiggut zu finden sind. Bei dieser Einstellung verbleiben noch ca. 14 Gew.-% der unmagnetischen Fraktion im Sinkgut. Demnach ist eine gute Abtrennung der magnetischen und schweren unmagnetischen Bestandteile vom Aufgabegut der Messerschneidmühle mittels Luftsichtung möglich. Sollten die massiven magnetischen Bestandteile bei anderen Batterietypen aus nicht-magnetischen Materialien bestehen, werden diese durch die Schwerteilabscheidung trotzdem vor der Aufschlusszerkleinerung abgeschieden.

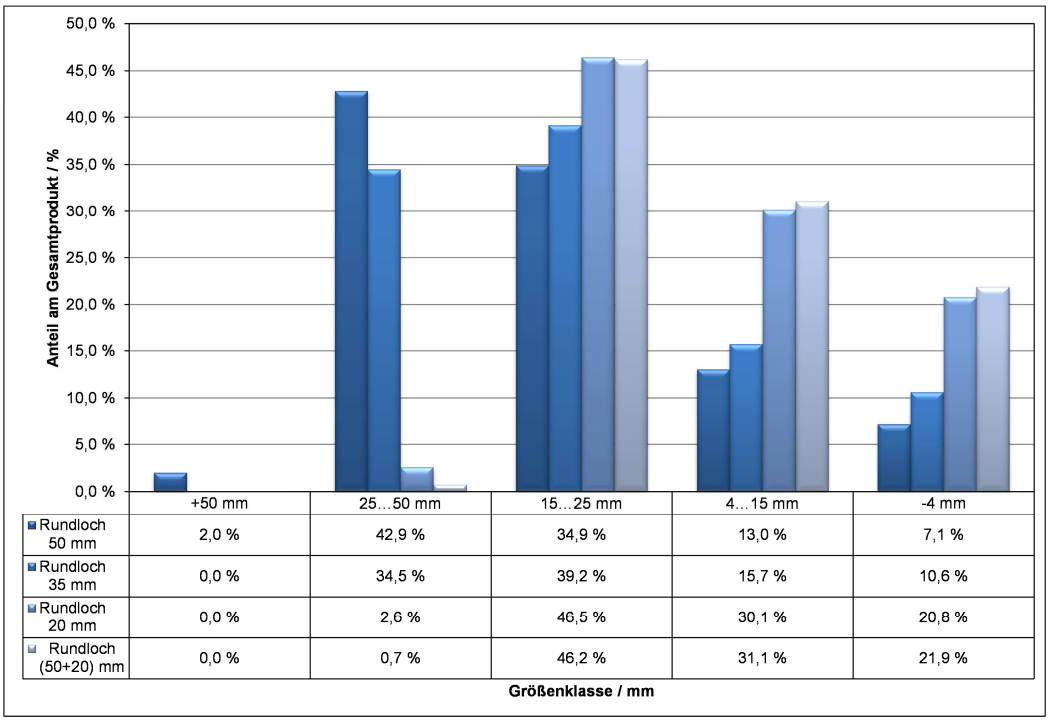
P3.2.2 Technikumsversuche zur Zerkleinerung von Batteriezellen

Im Berichtszeitraum wurden Vorzerkleinerungs- und Aufschlusszerkleinerungsversuche mit Batteriezellen durchgeführt, die keinen Elektrolyt oder kanzerogene Beschichtungsmaterialien enthielten. Die Ergebnisse wurden zur Auswahl und Konstruktion der Vorzerkleinerungsmaschine genutzt.

Für die Vorzerkleinerung wurde die Siebweite des Austragsrostes variiert. Die Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente ist in Abbildung 11 dargestellt.

Bei geringeren Siebweiten steigt erwartungsgemäß der Anteil der kleineren Fragmentgrößen, aufgrund der steigenden Beanspruchungszahl bei gleichbleibender Beanspruchungsintensität. Bei Siebweiten < 30 mm zeigt sich aber, dass massivere Bauteile die leicht zu einem späteren Zeitpunkt im Gesamtprozess abtrennbar sind und nur ein kleines Wertschöpfungspotential besitzen (bspw. Kontaktverschraubungen) sehr viel länger

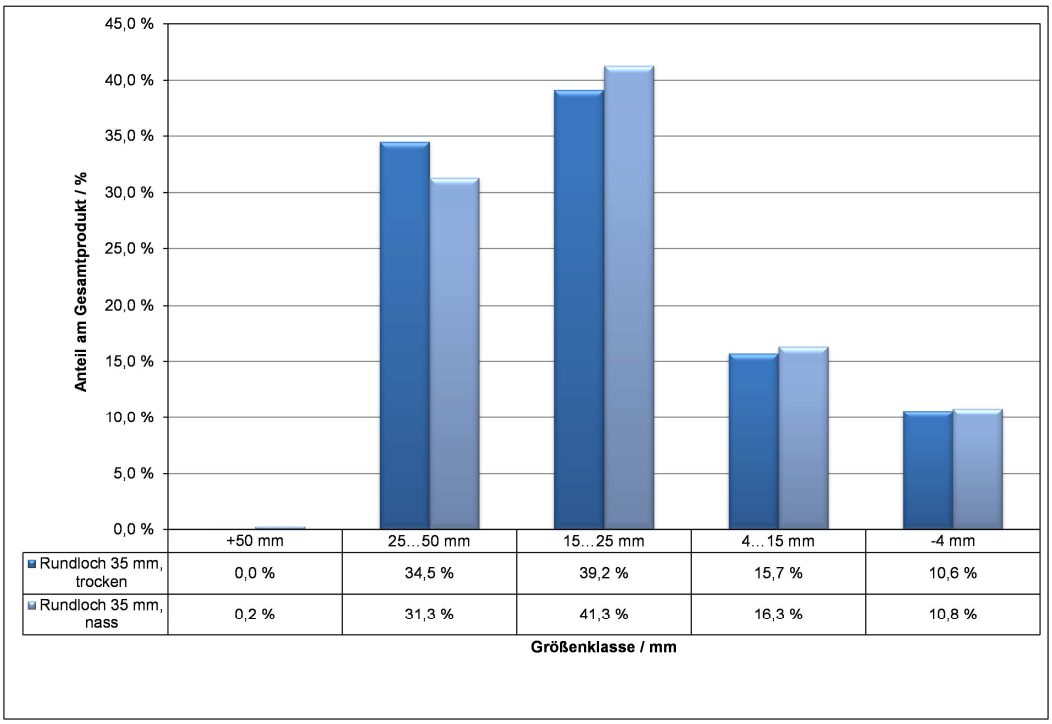
im Zerkleinerungsraum verbleiben. Somit erhöht sich die Beanspruchung für die Zerkleinerungswerkzeuge und die Standzeit der Maschine sinkt. Außerdem führt dieser Sachverhalt in einer Pilotanlage mit einer größeren Aufgabemenge zu einer Konzentrierung dieser Bauteile im Zerkleinerungsraum. Größere Bodensiebweiten bedeuten gleichzeitig höhere Durchsätze, so wurde für die Vorzerkleinerungseinheit der Pilotanlage die Möglichkeit der Verwendung drei verschiedener Austragsroste vorgesehen. Die kleinste Bodensiebweite sollte dabei 30 mm betragen.



	+50 mm	25…50 mm	15…25 mm	4…15 mm	-4 mm
Rundloch 50 mm	2,0 %	42,9 %	34,9 %	13,0 %	7,1 %
Rundloch 35 mm	0,0 %	34,5 %	39,2 %	15,7 %	10,6 %
Rundloch 20 mm	0,0 %	2,6 %	46,5 %	30,1 %	20,8 %
Rundloch (50+20) mm	0,0 %	0,7 %	46,2 %	31,1 %	21,9 %

Abbildung 11: Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente des Gesamtzerkleinerungsproduktes bei der Vorzerkleinerung mit der Radialspalt-RS mit Wendemessern und Zwangszuführung unter Variation der Maschenweite des Austragsrostes

Wie oben erläutert wurden diese Versuche mit Batteriezellen ohne Elektrolytlösung durchgeführt. Zur Evaluierung des Unterschiedes zu realen, elektrolythaltigen Batteriezellen, wurden die gleichen Rundzellen mit einer Flüssigkeit befüllt, die eine elektrolytähnliche Viskosität aufwies. Die Zerkleinerung dieser Zellen in der Radialspalt-RS mit Wendemessern bei einem Austragsrost mit der Siebweite 35 mm zeigte keine signifikanten Unterschiede in der Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente (siehe Abbildung 12).



	+50 mm	25…50 mm	15…25 mm	4…15 mm	-4 mm
Rundloch 35 mm, trocken	0,0 %	34,5 %	39,2 %	15,7 %	10,6 %
Rundloch 35 mm, nass	0,2 %	31,3 %	41,3 %	16,3 %	10,8 %

Abbildung 12: Einfluss der Flüssigkeitsbefüllung der Rundzellen auf die Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente des Gesamtzerkleinerungsproduktes

Es ist jedoch zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht in die Porenstruktur der Elektrodenbeschichtungen gezogen werden konnte und das Quellverhalten des Binders – und somit seine Elastizität – sich bei verschiedenen Flüssigkeiten unterschiedlich verhält. Zudem sind die Grenzflächenwechselwirkungen verschiedener Flüssigkeiten unterschiedlich. Dieser Effekt resultiert in einer unterschiedlichen Benetzung und der unterschiedlichen Ausbildung von Flüssigkeitsbrückenbindungen, so dass die Ergebnisse aus Abbildung 12 am realen System bestätigt werden müssten.

Die Versuche zur Aufschlusszerkleinerung wurden mit einer Messerschneidmühle 28/40 RO durchgeführt. Die verwendete Messerschneidmühle im Technikum von HA verfügt über eine angeschlossene Sichtung mittels Kompaktsichter und Feinentstaubung. Aufgrund der Partikelgrößen der Beschichtungsmaterialien (< 30 µm) ist eine nachgeschaltete Entstaubung notwendig. Die Vorzerkleinerung erfolgte mit der Radialspalt-RS mit Wendemessern und Zwangszuführung. Zwischen diesen Zerkleinerungsschritten wurden zum Schutz der Aufschlusszerkleinerungsmaschine die massiven eisenhaltigen Fragmente mittels eines Magnetscheiders entfernt. Ein, der Aufschlusszerkleinerung nachgeschalteter, Kompaktsichter teilt das Zerkleinerungsprodukt der Messerschneidmühle in Leicht- und Schwergut. Im Leichtgut finden sich vorwiegend Fragmente der Separatorfolie und Beschichtungspartikel. Fragmente der Substratfolien aus Kupfer und Aluminium werden größtenteils in das Schwergut abgeschieden. Die Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente ist in Abbildung 13 aufgetragen.

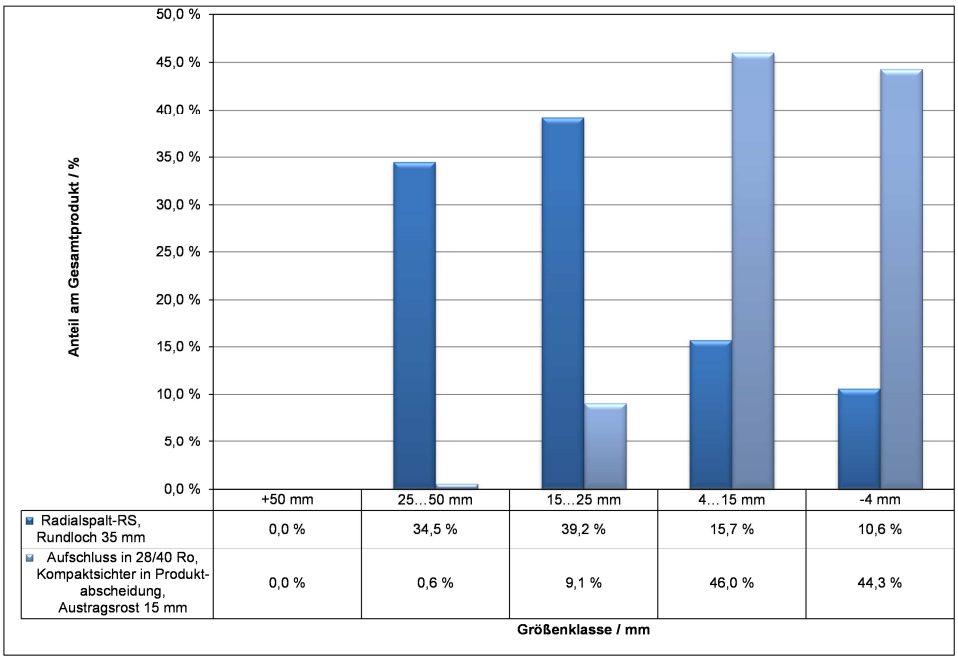


Abbildung 13: Größenverteilung der Zerkleinerungsfragmente des Gesamtzerkleinerungsproduktes bei der Aufschlusszerkleinerung

Durch die Begrenzung des Oberkorns mittels der Austragsrostmaschenweite von 15 mm finden sich im Zerkleinerungsprodukt fast ausschließlich Fragmente und Partikel < 15 mm. Ebenfalls wird hier ein deutlicher Abtrag der Beschichtung von den Substratfolien beobachtet, sodass die Beschichtungsbestandteile zu einem großen Teil bereits frei vorliegen.

Ein weiterer Versuch zur Aufschlusszerkleinerung diente der Betrachtung des Ausbringens der Separatorfolie im Sichtvorgang. Dazu wurden in der Messerschneidmühle mit angeschlossenem Kompaktsichter und in der Radialspalt-RS Lithium-Ionen Batteriezellen zerkleinert. Die Fraktion 12 - 20 mm des Zerkleinerungsproduktes der Radialspalt-RS wurde in einem Zickzacksichter aufgetrennt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

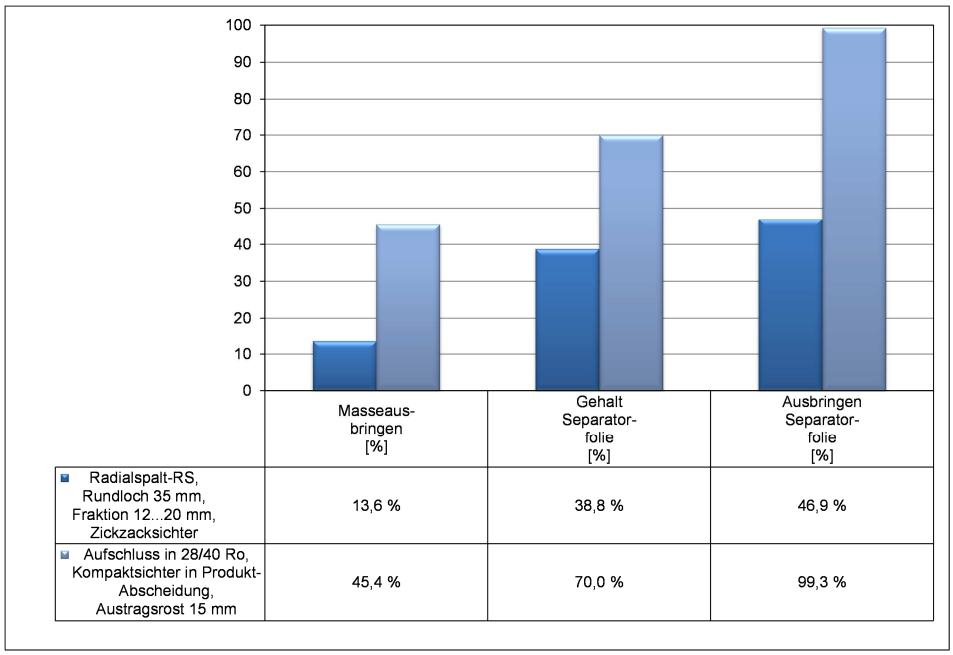


Abbildung 14: Einfluss der Aufschlusszerkleinerung auf die Abtrennung der Separatorfolie im Steiggut eines Sichters

Das Ausbringen der Separatorfolie im Steiggut des Sichters ist bei der Aufschlusszerkleinerung mittels Messerschneidmühle und angeschlossenem Kompaktsichter deutlich höher. Aus der Sicht dieser Ergebnisse und der Abmaße des Aufgabegutes der Vorzerkleinerung ist ein zweiter Zerkleinerungsschritt unbedingt erforderlich. Die Aufschlusszerkleinerung führt zu einer verbesserten Trennwirkung der nachgeschalteten Stromsortierung. Für diese sind allerdings hohe Gasvolumenströme erforderlich (ca. 700 m3/h). Würde dieses Verfahren ebenfalls unter Inertgas betrieben, würde dies zu einem hohen Aufwand für die Gaskreislaufführung und Gasaufbereitung führen. Aus dieser Sicht ist es vorteilhaft, wenn die leichtentzündlichen Elektrolytbestandteile direkt nach der Vorzerkleinerung aus dem Zerkleinerungsprodukt entfernt werden.

Zur Validierung der Ergebnisse und zur Generierung von Ergebnissen entlang der Prozesskette wurden Ende Februar 2013 Pilotversuche mit Vorzerkleinerung von realen Batteriezellen, Trocknung und Rückgewinnung des Elektrolyten, sowie Aufschlusszerkleinerung der getrockneten Fragmente mit anschließender Luftsichtung in einem Kompaktsichter durchgeführt. Der Versuchsaufbau zur Aufschlusszerkleinerung und gekoppelter Luftsichtung ist in Abbildung 15 zu sehen. Die Vorzerkleinerung der entladenen Batteriezellen erfolgte im mobilen Schredder unter Inertgas bei Electrocycling. Die Trocknung der entstandenen Batteriefragmente wurde von Solvay Fluor in Hannover in einem Vakuumtrockenschrank mit einem überlagernden Stickstoffstrom durchgeführt. Zum Schutz der Aufschlusszerkleinerung wurden magnetische Bestandteile der getrockneten Fragmente mittels Handmagneten entfernt. Die Versuche zur Aufschlusszerkleinerung und Luftsichtung wurden mit einer Messerschneidmühle 28/40 RO und einem Kompaktsichter mit Feinentstaubung der HAAG bei Variation der Austragsrostweite durchgeführt. Dieser Versuchsaufbau wurde zur Durchführung nach Goslar zu Electrocycling transportiert, da dort die räumliche Abtrennung zur Eingrenzung der Partikelemission gegeben ist.

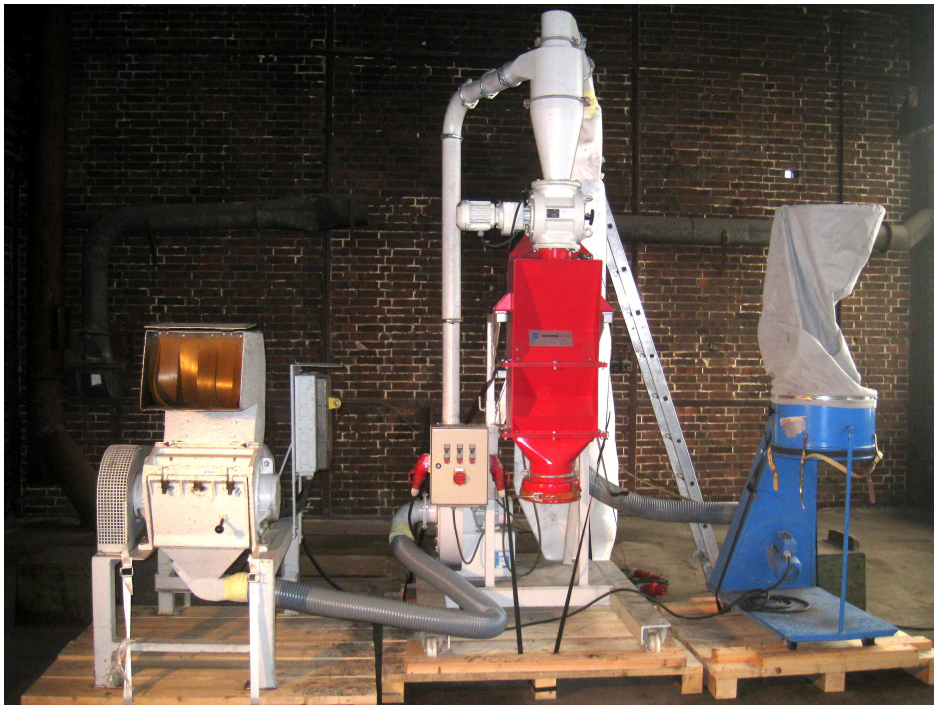


Abbildung 15: Versuchsaufbau zur Aufschlusszerkleinerung mit angeschlossener Luftsichtung

P 3.2.3 Vorzerkleinerungsversuche mit Batteriemodulen

Versuche zur Vorzerkleinerung von Batteriemodulen wurden mit dem mobilen Schredder bei Electrocycling durchgeführt. Die Zerkleinerung von Modulen eines Batteriesystems eines Hybridfahrzeuges war schnell und es zeigte sich ein gutes Zerkleinerungsbild. Durch die Verwendung eines Austragsrostes wurde das Zerkleinerungsbild noch verbessert.

P 3.2.4 Aufschlussanalyse und Bewertung

Die erwähnten Pilotversuche wurden mittels Siebanalyse (iPAT) und Inductively Coupled Plasma (RL) analysiert. Die Partikelgrößenverteilung des Steig- und des Sinkgutes bei einer Austragsrostweite von 10 mm ist in Abbildung 16 dargestellt. Während im Sinkgut große Anteile Partikelgrößen > 1 mm zu finden sind, besitzt das Steiggut große Anteile der kleineren Partikelgrößen. Die Beschichtungsbestandteile gehen zusammen mit der leichten Separatorfolie in das Steiggut über. Die Fragmente der Stromsammlerfolien, sowie Fragmente der Gehäusebestandteile finden sich im Sinkgut. Diese Folienfragmente liegen nahezu frei von Beschichtungsmaterialien vor. Analysen mittels Inductively Coupled Plasma bestätigen, dass die Verunreinigungen mit Kupfer und Aluminium in der im Steiggut ausgebrachten Fraktion < 200 µm, also der Fraktion, die anschließend hydrometallurgisch aufgearbeitet werden soll, zwischen 1-2 % liegen. Diese Verunreinigungen sind für die weitere Prozessierung unproblematisch. Zur Bestimmung der Restbeschichtung auf den Stromsammlerfolien wurde eine Analysemethode entwickelt. Dabei werden die Dichten beschichteter und unbeschichteter Metallfolien gemessen. Nach einem Zerkleinerungsversuch kann durch den linearen Zusammenhang zwischen Dichte und Beschichtungsanteil die Restbeschichtung der Stromsammlerfolien durch Messung der Dichte mittels Pyknometer bestimmt werden.

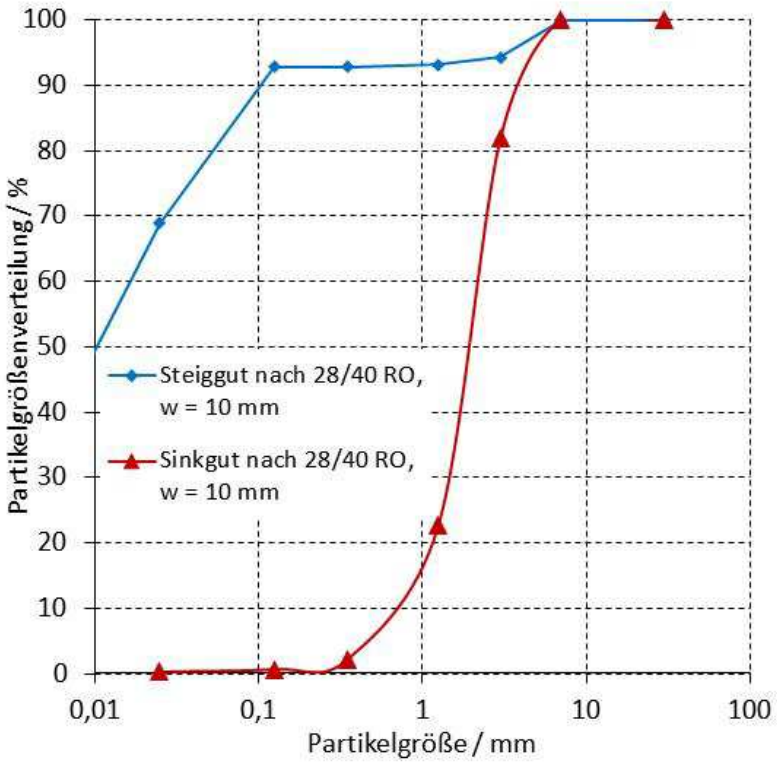


Abbildung 16: Partikelgrößenverteilungen des Sink- und Steiggutes des Kompaktsichters der Pilotversuche

P 3.3 Festlegung der Vorgaben für die Konstruktion der Zerkleinerungseinrichtung

In diesem Arbeitsschritt werden die Erkenntnisse aus den Arbeitsschritten P 3.2 und P 3.1 ausgewertet und Vorgaben für die Konstruktion der Zerkleinerungseinrichtung festgelegt. Diese Vorgaben sind in den Pflichtenheften zur Konstruktion der Vorzerkleinerungseinheit (Abbildung 17) und der Aufschlusszerkleinerungseinheit (Abbildung 18) dargestellt.

Lithorec II, AP P3; Pflichtenheft Vorzerkleinerungsmaschine		
	Einheit	**Pflichtenheft**
Produktspezifische Kriterien (INPUT)		
Entladene Lithiumionen-Batteriezellen und -module	-	Batchweise Zerkleinerung unter Inertgasatmosphäre
Minimale Größe Aufgabestücke	mm	300 x 200 x 5 (Pouchzelle)
Maximale Größe Aufgabestücke	mm	437 x 290 x 288 (Batteriemodul)
Minimale Masse Aufgabestücke	kg	0,3 (Pouchzelle)
Maximale Masse Aufgabestücke	kg	31 (Batteriemodul)
Produktspezifische Kriterien (OUTPUT)		
Nenn-Durchsatzleistung	kg/h	100
Maschinenleistung Minimum	%	-100
Maschinenleistung Maximum	%	+100
Stückgrößen des Zerkleinerungsprodukts (3 Varianten Austragsroste)	mm	≤ 30 x 30,≤ 40 x 40, ≤ 50 x 50
Zulässige Verformung des Zerkleinerungsprodukts		so, dass keine Verbindungen/Einschlüsse beschichteter Elektroden entstehen
Elektrolytausschleusung		Elektrolyt wird mit Zerkleinerungsprodukt ausgetragen
Maschinentechnische Spezifikationskriterien		
Betriebsweise		trocken (kein Einsatz von Flüssigkeiten)
Bauweise		drucklos
Zuführung des Aufgabeguts		ohne undefinierten Gasaustausch; Übergabe in Zerkleinerungsraum erst, wenn maximale Sauerstoffkonzentration in Schleuse erreicht/ unterschritten
Abtransport des Zerkleinerungsprodukts und Übergabe an den folgenden Trocknungsprozess		modularer Aufbau von VZM und Trockner; gasdichte Übergabe über Steigschnecke o.ä. Fördereinrichtung in Vorlagebehälter für Trockner (Abwurfhöhe mind. 3 m); Möglichkeit zur gelegentlichen Ausschleusung von Material aus Förderer in Gebinde prüfen.
Rotor der Vorzerkleinerungsmaschine muss reversierbar sein	ja/nein	ja
Vorzerkleinerungsmaschine muss in gefülltem Zustand anfahrbar sein	ja/nein	ja
Beim Einbau von Motoren/Sensorik/Aktorik ist darauf zu achten, dass diese leicht zugänglich/austauschbar und bedienbar sind.	ja/nein	ja
Zulässiger Zeitaufwand für den Ein- und Ausbau der Austragsroste	h	1
Messstellen zum temporärem Anschluss von Gasanalytik		**Festlegung der Stellen nach Vorlage des ersten Konstruktionsentwurfes**
Systemtechnik		
Aufstellung		In Halle
Maximale Höhe Einwurf über Fussboden	mm	3000
Maximale Länge einschließlich Einhausung	mm	6000
Maximale Breite einschließlich Einhausung	mm	6000
Verkehrslast DIN45-1	KN/mm²	75
Sicherheits- und Gesundheitsanforderungen		
Inertisierung/Einhausung		Vermeidung von zündfähiger Atmosphäre, Gewährleisten der Beschickung der Zerkleinerungseinheit, von Umrüst-, Reparatur- und Wartungsarbeiten, Vermeidung von Gas- und Partikelaustausch mit Umgebung
Inertgas		Stickstoff bzw. Argon, steht betreiberseitig zur Verfügung
Kreisgasführung/-aufbereitung		nicht Bestandteil des Lieferumfangs
Maximale Sauerstoffkonzentration	%	3
Sicherheitsanforderungen		nach Maschinenrichtlinie 2006/42/EG
Ex-Schutz		nach ATEX-Richtlinie 94/9/EG
Zoneneinteilung für Ex-Schutz		interhalb Zone 0, außerhalb keine Zone
Schallemission nach DIN 45 635		<85dB(A)
Löscheinrichtung		C-Anschluss für Löschwasser vorsehen, Aktivierung aber noch nicht entschieden
Betriebsbedingungen		
Aufstellungsort		Goslar, Deutschland
Höhe über Meeresspiegel (NN)	m	217
Umgebungstemperatur	℃	von 35℃ bis -20℃
Luftfeuchtigkeit	%	76 - 93
Schichtbetrieb		1 Schichtig
Betriebstage pro Jahr	Tage	250
Elektrische Ausführung		
Netzform		TN-S
Betriebsspannung		380-415 V, 50 Hz
Neutralleiter		belastbar
Schutzart Motore		keine Anforderungen
Schutzart Ventile		keine Anforderungen
Qualitätsspezifikationen		
QM		DIN ISO 9001
Werkstoffe		
produktberührte Teile:		Normalstahl
prozessgasberührte Teile:		Normalstahl
nicht produktberührte Teile:		Normalstahl
Schaltschrank:		Normalstahl
Oberflächenbehandlung		
produktberührte Flächen:		unbehandelt
prozessgasberührte Flächen:		unbehandelt
nicht produktberührte Flächen:		unbehandelt
Normalstahl- Teile außen:		Grund- und Strukturdecklackierung nach RAL, ethanolbeständig
Lackierung		
Maschinen, Blechteile		RAL 7035 (lichtgrau)
Stahlbauteile		RAL 7035 (lichtgrau)
Motore, Getriebemotore und Getriebe:		RAL 5002 (ultramarinblau)
Schaltschrank:		RAL 7035 (lichtgrau)
Zulieferteile, z.B. Armaturen und Sensoren:		Herstellerlackierung
lose Teile, z.B. Schrauben und Fittings:		keine Lackierung
Dokumentationen		
3- fach in deutscher Sprache auf CD- ROM im PDF-Format, bestehend aus:		
		Einbauerklärungen
		Bedienungs- und Wartungsanleitung
		Ersatzteilliste/Ersatzteilzeichnungen für Anlagenkomponenten
		Anlagenbeschreibung
		elektrische Einschaltfolge
		R & I- Schema
		Displaybeschreibung
		MSR- Liste
		Schaltplan
		SPS- Programmausdruck

Abbildung 17: Pflichtenheft zur Konstruktion der Vorzerkleinerungseinheit

Lithorec II, AP P3; Pflichtenheft Aufschlusszerkleinerungsmaschine		
	Einheit	**Pflichtenheft**
Produktspezifische Kriterien (INPUT)		
Aufgabematerial	-	Vorzerkleinerte Lithium-Ionenbatterien, mittels Trocknung frei von leichtentzündlichen Bestandteilen und HF-Bildnern, magnetische Bestandteile durch Magnetscheidung abgetrennt
Minimale Größe Aufgabe	mm	< 1
Maximale Größe Aufgabe	mm	50
Produktspezifische Kriterien (OUTPUT)		
Nenn-Durchsatzleistung	kg/h	100
Maschinenleistung Minimum	kg/h	
Maschinenleistung Maximum	kg/h	
Partikelgrößen des Zerkleinerungsprodukts (3 Varianten Austragsroste)	mm	≤ 5, ≤ 10, ≤ 15
Maschinentechnische Spezifikationskriterien		
Betriebsweise		trocken
Bauweise		drucklos
Zerkleinerungsprinzip		Messerschneidmühle analog 28/40 Ro
Prozess-/Transportgas		Luft
Zuführung des Aufgabeguts		Luftstromförderung, Umluft für Materialaustrag nutzen
Abtransport des Zerkleinerungsprodukts und Übergabe an den folgenden Sichtprozess		Luftstromförderung zu Sichter
Rotor der Maschine muss reversierbar sein	ja/nein	nein
Maschine muss in gefülltem Zustand anfahrbar sein	ja/nein	ja
Zulässiger Zeitaufwand für den Ein- und Ausbau der Austragsroste	h	0,5
Zulässiger Zeitaufwand für den Ein- und Ausbau der	h	1
Systemtechnik		
Aufstellung		In Halle
Maximale Höhe Einwurf über Fussboden	mm	wie Vorzerkleinerung
Maximale Länge	mm	wie Vorzerkleinerung
Maximale Breite	mm	wie Vorzerkleinerung
Verkehrslast DIN45-1	KN/mm²	75
Sicherheits- und Gesundheitsanforderungen		
Ex-Schutz		nach ATEX-Richtlinie 94/9/EG
Zoneneinteilung für Ex-Schutz		keine Zone innerhalb bzw. außerhalb der Maschine
Schallemission nach DIN 45 635	dB(A)	keine besonderen Anforderungen
Betriebsbedingungen		
Aufstellungsort		Goslar, Deutschland
Höhe über Meeresspiegel (NN)	m	217
Umgebungstemperatur	℃	von 35℃ bis -20℃
Luftfeuchtigkeit	%	76 - 93
Schichtbetrieb		1 Schichtig
Betriebstage pro Jahr	Tage	250
Elektrische Ausführung		
Netzform		TN-S
Betriebsspannung		380-415 V, 50 Hz
Neutralleiter		belastbar
Schutzart Motore		keine Anforderungen
Schutzart Ventile		keine Anforderungen
Qualitätsspezifikationen		
QM		DIN ISO 9001
Werkstoffe		
produktberührte Teile:		Normalstahl
prozessgasberührte Teile:		Normalstahl
nicht produktberührte Teile:		Normalstahl
Schaltschrank:		Normalstahl
Oberflächenbehandlung		
produktberührte Flächen:		unbehandelt
prozessgasberührte Flächen:		unbehandelt
nicht produktberührte Flächen:		unbehandelt
Normalstahl- Teile außen:		Grund- und Strukturdecklackierung nach RAL, ethanolbeständig
Lackierung		
Maschinen, Blechteile		RAL 7035 (lichtgrau)
Stahlbauteile		RAL 7035 (lichtgrau)
Motore, Getriebemotore und Getriebe:		RAL 5002 (ultramarinblau)
Schaltschrank:		RAL 7035 (lichtgrau)
Zulieferteile, z.B. Armaturen und Sensoren:		Herstellerlackierung
lose Teile, z.B. Schrauben und Fittings:		keine Lackierung
Dokumentationen		
3- fach in deutscher Sprache auf CD- ROM im PDF-Format, bestehend aus:		
		Einbauerklärungen
		Bedienungs- und Wartungsanleitung
		Ersatzteilliste/Ersatzteilzeichnungen für Anlagenkomponenten
		Anlagenbeschreibung
		elektrische Einschaltfolge
		R & I- Schema
		MSR- Liste
		Schaltplan

Abbildung 18: Pflichtenheft zur Konstruktion der Aufschlusszerkleinerungseinheit

P 3.4 Entwicklung und Konstruktion eines inertisierbaren Prototyps der Zerkleinerungseinrichtung mit Möglichkeit zur Kreislaufführung von Inertgas

Die Konstruktion der Vorzerkleinerungseinheit ist abgeschlossen und in einem Schnitt in Abbildung 19 zu sehen.

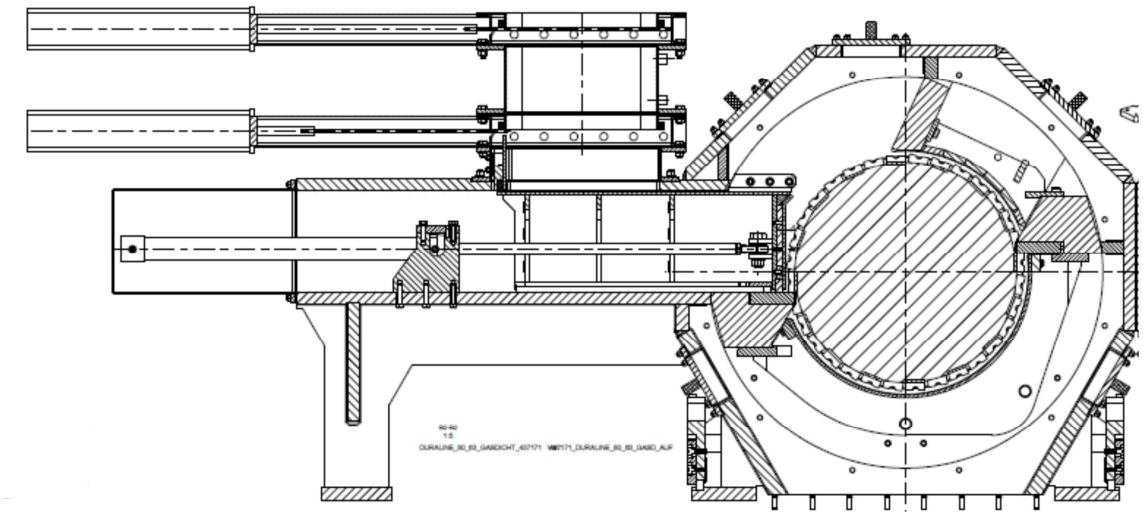


Abbildung 19: Schnittansicht der Vorzerkleinerungseinheit

Auf Grundlage der Ergebnisse der Versuche zur Auswahl der Vorzerkleinerungsmaschine erfolgte eine Neukonstruktion einer Ein-Wellen-Radialspalt-Rotorschere mit Zwangszuführung. Diese wurde mit einem gasdichten Gehäuse ausgestattet, das durch die Verwendung eines Hydraulikantriebes und somit den Verzicht auf eine Wellendurchführung keine potentiellen Leckagestellen aufweist. Die gasdichte Ausführung ermöglicht die Zerkleinerung unter Inertgas und somit die Vermeidung der Bildung von explosiven Gas-Luft-Gemischen. Zur Aufgabe ohne den Eintrag von Sauerstoff in den Zerkleinerungsraum wurde eine gasdichte Aufgabeschleuse konstruiert, die über zwei Flachschieber be- und entladen wird. Die Zwangszuführung schiebt das Aufgabegut nach Passieren der Schleuse gegen den Rotor, somit kann die Verweilzeit des Zerkleinerungsgutes verringert und ein gewünschter Durchsatz schneller erreicht werden.

Nach der Konstruktion und Abstimmung mit den beteiligten Projektpartnern Electrocycling, Solvay Fluor und iPAT erfolgte

- die Erstellung der Stücklisten
- die Festlegung von Zukaufteilen bzw. Baugruppen (z.B. Aufgabeschleuse, Hydraulikantrieb) und Klärung der Details mit den Zulieferern
- die Arbeitsvorbereitung
- der Start der Beschaffung und Fertigung der Bauteile.

Neben der Konstruktion wurde auch die Planung der Peripherie begonnen. Außerdem wurde auf Basis des Sicherheits- und Emissionsschutzkonzepts die Maschinensteuerung für die Vorzerkleinerungsmaschine entwickelt. Abbildung 20 zeigt die daraus resultierende MSR-Liste.

Bezeichnung	BMK	Hersteller	Liefer-umfang	Signal-Austausch		Anschlusswerte	Bemerkung	Unklar
				Signale von HAAG	Signale an HAAG-SPS			
Taktschleuse		Solids	HAAG					
Flachschieber 1	FS1	Solids	HAAG	DO Auf/Zu	Endlagen Auf/Zu		Endlagenüberwachung Reed-Kontakte	
Flachschieber 2	FS2	Solids	HAAG	DO Auf/Zu	Endlagen Auf/Zu		Endlagenüberwachung Reed-Kontakte	
Ventil 1	V1	?	HAAG	DO Auf/Zu			Inertisierung-Ventil (Einlass)	
Ventil 4	V4	?	HAAG	DO Auf/Zu			Inertisierung-Ventil (Auslass)	
Ventil 7	V7	?	HAAG	DO Auf/Zu			Umgebungsluft-Ventil	
Abgas-Gebläse	M5	?	HAAG	Ein/Aus		?		Anschlussdaten?
$C(O_2)$	QIRC/O2	?	HAAG		AI (4-20mA)			
Trockner								
Ventil 3	V3		HAAG	DO Auf/Zu			Inertisierung-Ventil	
Vakuumschieber	VS1		-	DO Auf/Zu	Endlagen Auf/Zu, Fehler			Von HAAG gesteuert?
Vakuumschieber	VS2		-	DO Auf/Zu	Endlagen Auf/Zu, Fehler			Von HAAG gesteuert?
Ventil	V6		-	DO Auf/Zu				Von HAAG gesteuert?
Füllstand	LIR		-		HH (Alarm) evtl. auch H (Voralarm)			
Antrieb	M4		-		DI Antrieb läuft			Von HAAG gesteuert?
Vakuum-Erzeugung	M6		-		DI Antrieb läuft			Von HAAG gesteuert?
Rohrschnecke	M3	Trennso	HAAG	Ein/Aus	DI Schanzklappe, DI Drehzahlwächter	2,2kW, 4,7A		
Abgas-Gebläse	M2					2,2KW FU	Regelung $p_ü$ PIC von Mühle, FU?	Anschlussdaten?
Ventil 5 (Drehklappen)	V5		HAAG				Redundant Drehklappen da DN80	Definition Drehklappen?
Mühle								
Hydr. Motor	M1	Rexroth	HAAG			Pumpe 90kW, Öltankheizung 0,67kW	SPIDER Kommunikationsmodul	
Motor-Druck	PIR		HAAG		AI (4-20mA) oder über BUS		Wert aus dem SPIDER	
Mühle-Druck	PIC		HAAG		AI (4-20mA)		$p_ü$ = -5mbar (Regelung durch M2)	
Mühle-Temperatur	TI		HAAG		AI (PT100->4-20mA)			
Mühle-$C(O_2)$	QIRC/O2		HAAG		AI (4-20mA)		Evtl. redundant	
Mühle-C(CO)	QIRC/CO		HAAG		AI (4-20mA)		Hohe Kosten ca. 25.000,-	Alternative?
Pusher (Hydraulik)	-	LOG	HAAG			Pumpe 2,2kW, Kühler 0,055kW (1-phasig)		Siehe Fragenkatalog
V2 - Durchfluss N_2	V2						Inertisierung-Ventil	
Durchfluss-Regelventil	FIC	Schubert & Salzer	HAAG	Sollwert 4-20mA, evtl. DO Start			(Durchfluss 20..100 m³/h)	
Durchfluss FC05	FIC	ETA	HAAG		4-20mA (Durchfluss m³/h)		(Durchfluss 20..100 m³/h)	

Abbildung 20: MSR-Liste für die Vorzerkleinerungsmaschine

Für die Aufschlusszerkleinerung wurde eine Messerschneidmühle 40/ 63 RO geplant und ausgelegt. Der Fertigungsstart sollte so erfolgen, dass eine Lieferung zum Standort der Pilotanlage in Goslar im Juni 2014 möglich ist.

Jedoch führten große Probleme in der wirtschaftlichen Umsetzung anderer Prozessschritte zu einem Stopp aller Arbeiten für die Pilotanlage per 06.02.2014. Da die nachfolgenden Verfahrensschritte in der Pilotanlage nicht realisiert wurden, war die Realisierung des Anteils von Hosokawa Alpine aus technischer und wirtschaftlicher nicht mehr sinnvoll.

F 6.4 Entwicklung eines Verfahrens zur Trennung von Anodenmaterial vom Kathodenmaterial

Im Rahmen des Aufbereitungsverfahrens von Lithium-Ionen-Batterien entsteht eine Mischung der auf den Kathoden und Anoden vorliegenden pulverförmigen Beschichtungsmaterialien sowie von Kathodenverbünden und Anodenverbünden. Letztere lassen sich relativ einfach durch Siebung oder Sichtung mit einem statischen Sichter von den pulverförmigen Materialien trennen. Die Trennung der Pulver untereinander jedoch stellt eine technologische Herausforderung dar.

a. Trennung der pulverförmigen Materialien durch Sichtung

Während die Kathodenbeschichtungen weitgehend aus Lithiumverbindungen bestehen, auf deren Rückgewinnung das Verfahren zielt, bestehen die Anodenbeschichtungen größtenteils aus Graphit. Um die hydrometallurgische Aufbereitung der lithiumhaltigen Verbindungen zu vereinfachen, sollte der Graphit abgetrennt werden. Dabei wurde nach wirtschaftlichen Alternativen zu einer Filtration gesucht. Eine genaue Quantifizierung kann erst nach Vorliegen der zu trennenden Mischung aus dem Prozess vorgenommen werden. Die erarbeiteten Methoden können dabei direkt angewendet werden.

Bei der Sichtung erfolgt eine Trennung nach der Partikelgeschwindigkeit, die infolge der Wirkung einer Schleppkraft durch eine Fluidströmung und einer Feldkraft auf die Partikel auftritt. Bei gröberen Partikeln erfolgt die Trennung im Allgemeinen im Erdschwerefeld sowie bei turbulenter Umströmung mit Luft.

Die Trennung feiner Partikel erfordert höhere Feldkräfte, weshalb auf die Zentrifugalkraft zurückgegriffen wird. Bei geringen Feinheiten kann man von einer laminaren Umströmung der Partikel ausgehen. Das Trennmerkmal kann somit als das Produkt aus der Partikelgröße x_P und der Wurzel der Stoffdichte ρ_P definiert werden: $x_P\sqrt{\rho_P}$

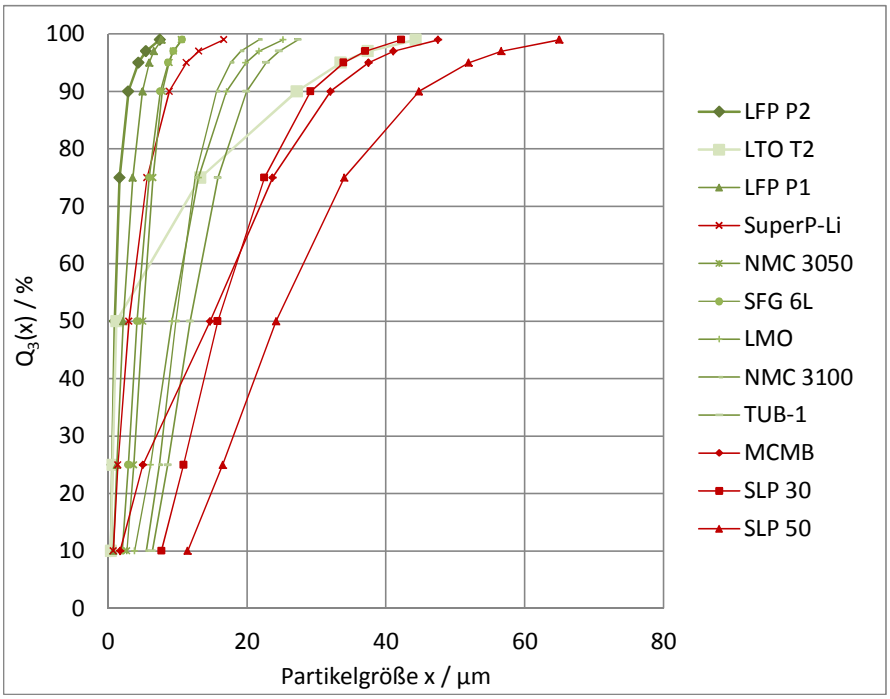
Charakterisierung der Beschichtungsmaterialien

An den durch das IPAT zur Verfügung gestellten Beschichtungsmaterialien wurden folgendeGrößen gemessen:

- Partikelgrößenverteilung (Malvern Mastersizer)
- Sphärizität (Sysmex FPIA 3000)
- Stoffdichte (Pycnometer Micromeritics)

Die Partikelgrößenverteilung sowie die Verteilung des Trennmerkmals ($x_P\sqrt{\rho_P}$) wurden für alle Beschichtungsmaterialien in Diagrammen dargestellt (Abbildung 21). Es wird deutlich, dass es in einigen Fällen Überdeckungen gibt. Insbesondere die Verteilungen der Graphite SLP30 und MCMB sowie der NMC und LMO überdecken sich über weite Bereiche. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Trennung der Materialien der Kathodenbeschichtung vom Graphit durch Sichten nicht vollständig erfolgen kann. Im besten Fall ist eine Abreicherung des Graphits vorstellbar.

a)



b)

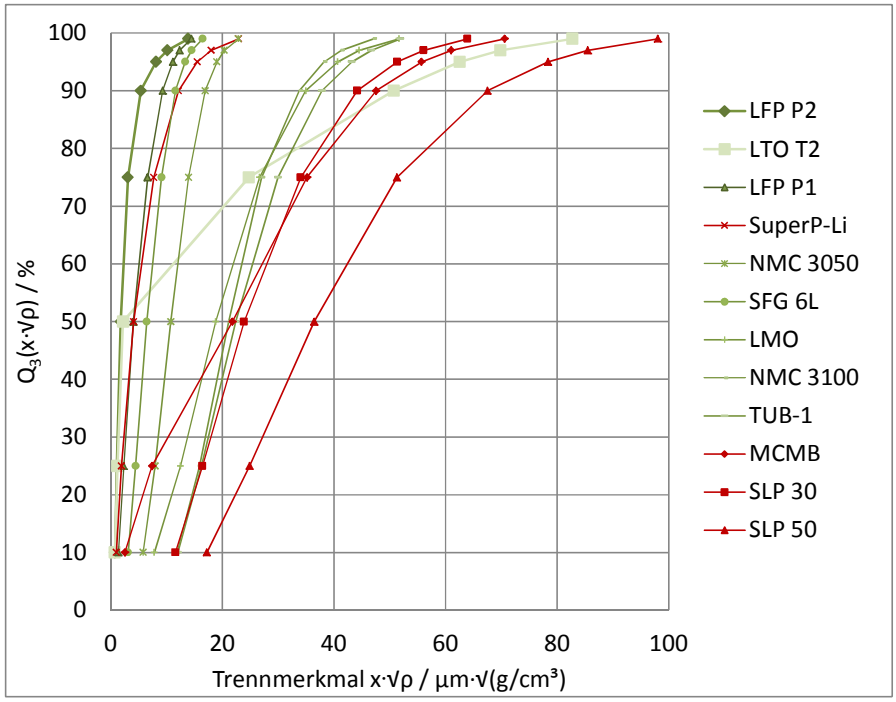


Abbildung 21: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen (a) sowie der Verteilungen des Trennmerkmals ($x_P\sqrt{\rho_P}$) (b) der Beschichtungsmaterialien

Sichtversuche mit Graphit und LMO

In einem nächsten Schritt wurden Sichtversuche mit dem Laborsichter PicoSplit mit einem konstanten Luftvolumenstrom von 8 m³/h durchgeführt. Dabei kamen die reinen Beschichtungsmaterialien (SLP 30, MCMB, LMO) zum Einsatz, die lediglich in geringen Mengen (50 ml) zur Verfügung standen. Für jedes Beschichtungsmaterial wurden bei drei verschiedenen Drehzahlen die Trenngradkurven ermittelt und über der Partikelgröße aufgetragen (Abbildung 22).

Aufgrund der Auswertung der Kurven kann abgeschätzt werden, dass bei einer Sichtung mit der geringsten Drehzahl eine Abreicherung des Graphits um mindestens 50 % bei sehr hohem LMO-Ausbringen im Feingut (ca. 93 %) möglich wären.

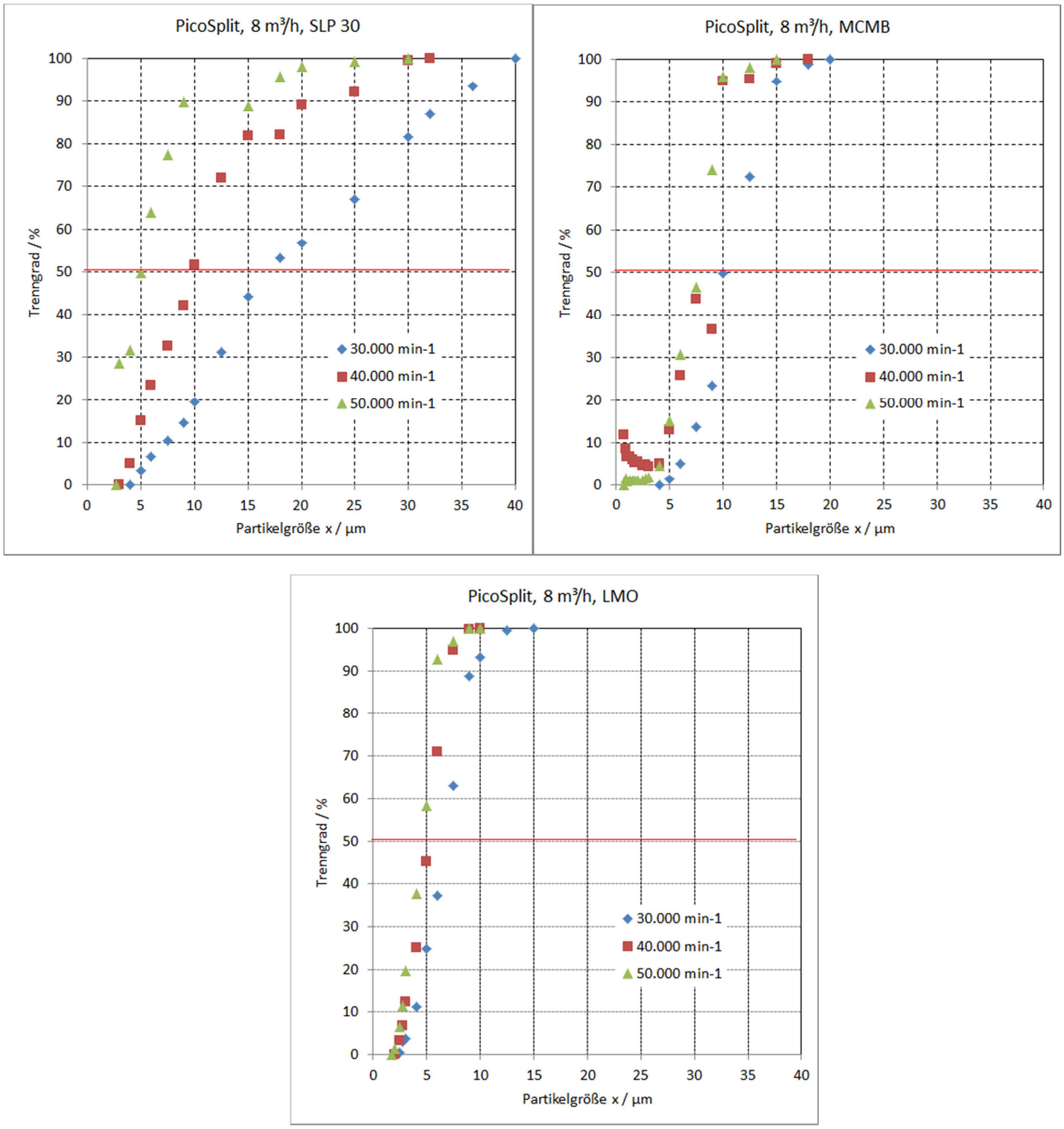


Abbildung 22: Trenngradkurven der Graphite SLP30 und MCMB sowie des LMO mit dem Laborsichter PicoSplit bei 30.000, 40.000 und 50.000 min-1sowie jeweils 8 m³/h

Sichtversuche mit dem Graphit MCMB, LFP sowie einer Mischung

Nachdem von den Materialien MCMB (Graphit) und LFP (beinhaltet auch 4 % Leitruß) etwas größere Mengen zur Verfügung gestellt wurden, erfolgten Sichtversuche mit beiden Materialien sowie mit einer Mischung LFP:MCMB = 62:38 % mit dem Sichter 50 ATP bei einem konstanten Luftvolumenstrom von 50 m³/h. Dabei wurde wiederum die Sichterdrehzahl in drei Schritten variiert.

Um die Mischung aus LFP und MCMB herzustellen, wurden die Pulver im gewählten Mischungsverhältnis (LFP: 2400 g, MCMB: 1654 g) in einen Mischer der Bauart Hosokawa Micron 020-FFB-50 eingebracht und für 25 min bei maximaler Drehzahl gemischt.

Für die beiden reinen Materialien sowie die Mischung wurden die Trenngradkurven für jede Drehzahl ermittelt und in Diagrammen über der Partikelgröße dargestellt (Abbildung 23).

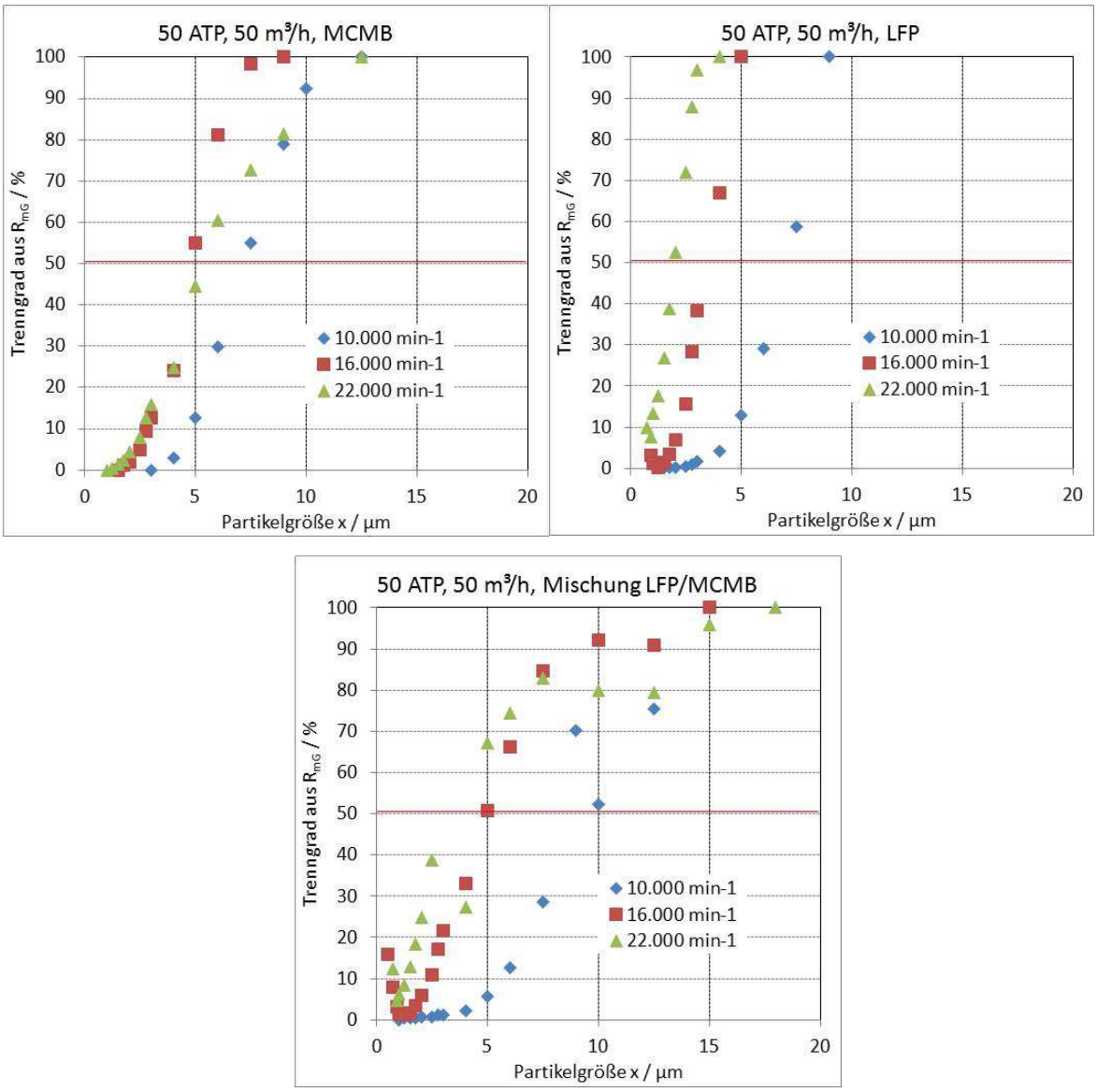


Abbildung 23: Trenngradkurven der Reinkomponenten MCMB (Graphit) und LFP sowie einer Mischung der Komponenten mit dem Sichter 50 ATP bei 10.000, 16.000 und 22.000 min-1 sowie bei jeweils 50 m³/h

Für die Mischung wurden bei jeder Sichterdrehzahl die Gehalte an LiFePO4 im jeweiligen Fein- und Grobgut mittels Veraschung ermittelt und das LiFePO4-Ausbringen errechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Berechnung des $LiFePO_4$- und MCMB-Ausbringens in Abhängigkeit von der Sichterdrehzahl (50 ATP, 50 m³/h; Bestimmung der Gehalte mittels Veraschung 950 ℃, 240 min durch TUBS-iPAT)

Sichter-drehzahl	Masseaus-trag/ %		Gehalt an $LiFePO_4$ / % (Veraschung 950 ℃, 240 min)		Gehalt an MCMB / % (Veraschung 950 ℃, 240 min)		Ausbringen $LiFePO_4$ / %		Ausbringen MCMB / %	
	Feingut	Grobgut	Feingut	Grobgut	Feingut	Grobgut	Feingut	Grobgut	Feingut	Grobgut
10.000	65,3	34,7	88,9	10,7	11,1	89,3	93,6	6,0	19,1	81,5
16.000	49,5	50,5	89,5	34,1	10,5	65,9	71,4	27,8	13,7	87,5
22.000	38,5	61,5	85,7	45,8	14,3	54,2	53,2	45,5	14,5	87,7

Bereits anhand der Trenngradkurven der beiden reinen Materialien werden Überdeckungen der Bereiche deutlich. Der größte Unterschied zwischen den Kurven beider Materialien zeigt sich bei einer Drehzahl von 22.000 min^{-1}. Dennoch nimmt bei den Trennversuchen mit der Mischung mit wachsender Drehzahl das LiFePO4-Ausbringen im Feingut ab und im Grobgut zu. Die MCMB-Gehalte im Feingut verändern sich dagegen nur unwesentlich mit Veränderung der Drehzahl.

Die beste Trennung des Gemisches wird bei einer Drehzahl von 10.000 min-1 erreicht. Einem hohen Gehalt an LiFePO4 steht im Feingut ein hohes LiFePO4-Ausbringen gegenüber (Abbildung 24).

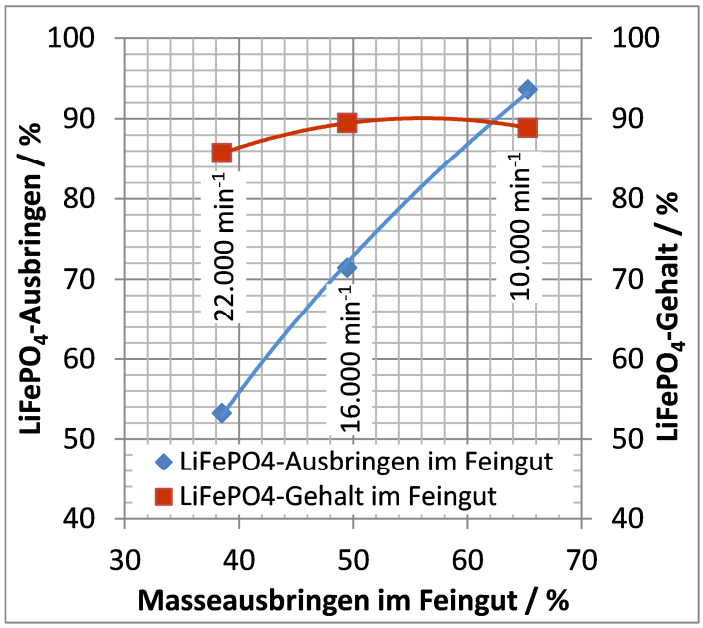


Abbildung 24: Trennung von LFP und MCMB mit dem Sichter 50 ATP bei 10.000, 16.000 und 22.000 min-1 sowie bei jeweils 50 m³/h, $LiFePO_4$-Ausbringen und -Gehalt im Feingut in Abhängigkeit vom Masseausbringen im Feingut

Ergebnisbewertung der zur Trennung der pulverförmigen Materialien durch Sichtung

In den Untersuchungen wurde betrachtet, inwiefern sich die Sichtung für eine Trennung der Kathodenmaterialien von den Graphiten eignet. Geht man davon aus, dass die Pulver nach dem Recycling ein ähnliches Verhalten wie die Primärmaterialien besitzen, erscheint eine Abreicherung des Graphits im Gemisch um mindestens 50 % mittels Sichtung realisierbar. Dabei ist jedoch mit Verlusten an Kathodenmaterialien zu rechnen.

Eine genaue Quantifizierung kann erst nach Vorliegen der zu trennenden Mischung aus dem Prozess vorgenommen werden, da die dort real vorliegenden Agglomeratgrößenverteilungen entscheidend sind. Durch den in der Elektrode verwendeten Binder, dessen Anteil und die Beanspruchung im Zerkleinerungsprozess resultiert eine Agglomeratgröße, die je nach Recyclingcharge unterschiedlich sein kann. Diese Variationen sind im Gesamtprozess zu berücksichtigen. Die erarbeiteten Methoden können dabei direkt angewendet werden.

b. Trennung von Kathodenverbünden und Anodenverbünden

Auf Grund der geschilderten Ergebnisse dieses Arbeitspakets erklärte sich Hosokawa Alpine bereit, weitere Untersuchungen zu verfahrenstechnischen Alternativen voranzutreiben und die trockene Trennung von Kathodenverbünden und Anodenverbünden zu untersuchen. Dazu wurden die Sichtung – optimiert durch Verkugelung der Elektrodenfolien und Elektrodenverbünde – sowie die automatische Klaubung nach optischen Trennmerkmalen untersucht.

Optimierung der Sichtung durch vorausgehende Verkugelung des Aufgabematerials

Ziel der Versuche war es, durch eine Kompaktierung und Verringerung der Stückgrößenklasse, eine bessere Trennung der Metallfolien zu erlangen. Des Weiteren war zu untersuchen, ob die Beschichtungsmaterialien durch die Beanspruchung gelöst werden können. Es wurden mehrere gut verkugelte Produkte anschließend durch einem Labor-Zickzack-Sichter geführt.

Auswertung eines ausgewählten Versuches

Es war keine ausreichende Anreicherung durch Sichten möglich. Hintergrund sind die Klassenbreiten. Der vielversprechendste Versuch wird im Folgenden ausgewertet (Abbildung 25). Dabei werden auch klassierte Fraktionen separat betrachtet. Die gewählten Maschinenparameter waren: n=6000min^{-1}, Siebaustrag bei 3mm, Plattenschlagwerk.

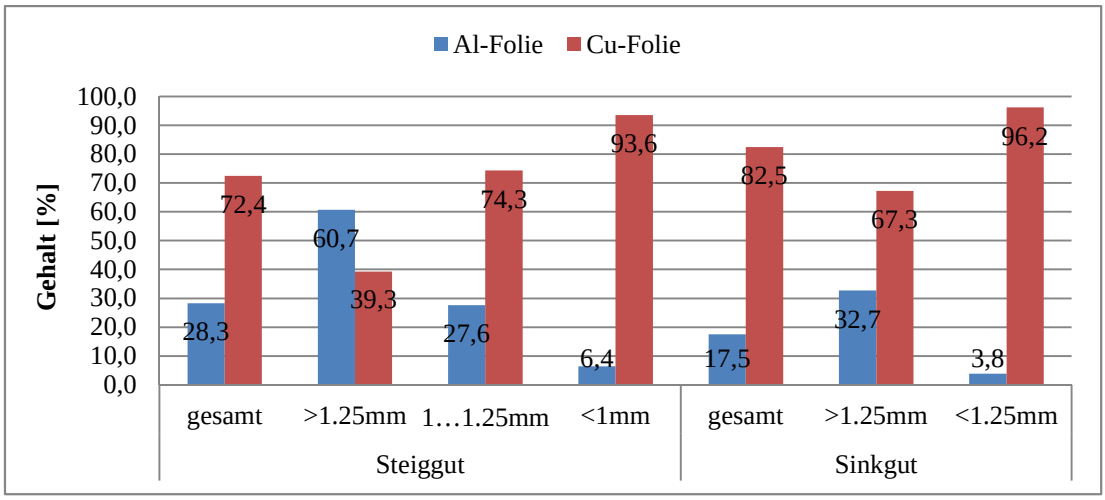


Abbildung 25: Auswertung des 2. Durchganges mit dem Sinkgut

Die höchste Konzentration der Kupferfolie wurde dabei mit einer Luftgeschwindigkeit von 4,34 m/s erreicht. Es war in einem Bereich kleiner 1,25 mm im Sinkgut möglich eine Cu-Konzentration von 96.2% zu realisieren. In der Abbildung 26 ist die untersuchte Probe links dargestellt. Für die Auswertung wurde das Produkt drei Mal geteilt. Der Anteil an

Aluminiumfolie ist erkennbar gering. Die maximale Konzentration an Aluminiumfolie liegt mit 60,7% deutlich unter der maximalen Konzentration der Kupferfolie. Diese wurde bei gleicher Geschwindigkeit im Steiggut bei >1,25 mm erreicht. Der analysierte Anteil dieser Fraktion ist in der Abbildung 26 rechts zu erkennen und wurde einmal geteilt. Um die Kupferfolie sauber trennen zu können, ist ein sehr enger Partikelgrößenbereich notwendig, der sehr schwer realisierbar ist. Bei möglichst reiner Kupferrückgewinnung mit diesem Verfahren, sind die Verluste der Metallfolien groß. Eine reine Gewinnung der Aluminiumfolie scheint nicht machbar. Des Weiteren steigt mit zunehmender Beanspruchung, um kleinere, kompaktere Folienstücke zu bekommen, auch der Verschleiß der Maschine.

Abbildung 26: Maximaler Gehalt an Kupfer- und Aluminiumfolie

Bei den Verkugelungsversuchen mit beschichteten Metallfolien ist durch eine nachfolgende Trennung keine Anreicherung möglich. Bei der Beanspruchung löst sich ein großer Teil der LFP-Beschichtung. Generell löst sich die Beschichtung während des Verkugelungsvorganges von der Aluminiumfolie. Ausnahme bildet die Beanspruchung mit dem Plattenschläger. Durch die hohe Anzahl der Schläger ist die Beanspruchung sehr groß. Dadurch kommt es auch zu Einschlüssen der LFP-Beschichtung. Dagegen löst sich die Graphitbeschichtung auch bei den Verkugelungsversuchen nur schwer von der Kupferfolie. Zur Verkugelung kommt es mit beschichteten Metallfolien nur bedingt. Eine gewisse Kompaktierung findet aber statt.

Automatische Klaubung nach optischen Trennmerkmalen

Die Klaubung eines heterogenen Aufgabematerials beruht beispielsweise auf der Auswertung der farblichen Unterschiede der Bestandteile. Diese werden mithilfe einer CCD-Kamera erkannt. Dabei ist der Scanbereich beleuchtet, um die Farben zu identifizieren. Ein Ausblassystem entfernt die vorher als Fehlmaterial eingestellte Farbe. Der Prozessablauf ist anhand der Abbildung 27 zu verfolgen.

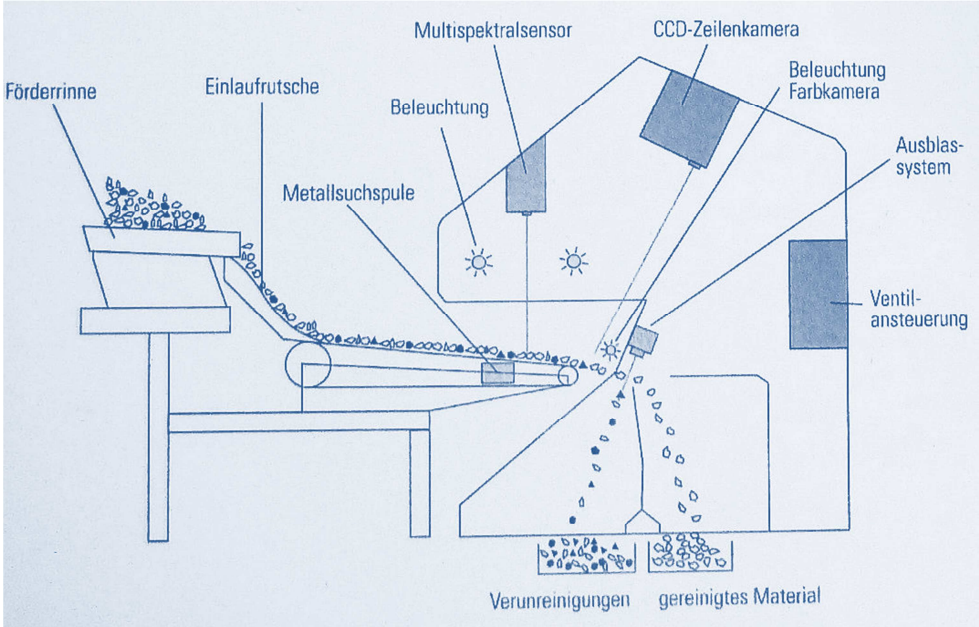


Abbildung 27: Optisches Trennverfahren nach S+S (Quelle: Prospekt „All about PET“, S+S Separation and Sorting Technology GmbH)

Im Rahmen des Projekts wurden orientierende Versuche bei der Fa. S+S Separation and Sorting Technology GmbH durchgeführt. Als Versuchsmaterial wurde ein eigens hergestelltes Gemisch aus Aluminium- und Kupferfolie genutzt, von dem somit die Zusammensetzung genau bekannt war. Die Aufgabe erfolgte über eine Vibrationsförderrinne, um eine Verteilung des Aufgabegutes über die Breite zu garantieren und eine Überlagerung der Teilchen zu verhindern. Die Einlaufrutsche ermöglichte eine einheitliche Geschwindigkeit aller Teilchen, unabhängig von ihrer Form, Gewicht und Oberflächenbeschaffenheit. Über die CCD-Kamera wurden die Farben der Teilchen am Ende der Einlaufrutsche analysiert. Optisch kann jede Farbe erkannt werden, mit Ausnahme von Schwarz. Durch die lokale Angabe des als Verunreinigung betrachteten Materials wurden gezielt Druckventile aktiviert. Mit entsprechender Zeitverzögerung wurde das Material so von der natürlichen Flugbahn in der Luft abgelenkt und in einem separaten Behälter aufgefangen. Der Luftdruck, mit dem das als verunreinigt gekennzeichnete Material in diesen Versuchen ausgeblasen wurde, betrug 6 bar.

Die untere Grenze des trennbaren Partikelgrößenbereiches bei diesem Verfahren liegt bei 4 mm. Bei kleineren Teilchen steigt der Anteil des wertvollen Materials in der verunreinigten Fraktion. Bei dem Vorgang des Ausblasens werden auch Teilchen der akzeptierten Fraktion aussortiert. Aus diesem Grund ist ein zweiter Sortierschritt mit der verunreinigten Fraktion ratsam.

Die Trennung erfolgt zweistufig. Im ersten Durchgang werden die Kupferbestandteile ausgeblasen. Es entsteht eine Aluminium- und eine Kupferfraktion. Die ausgeblasene Kupferfraktion wird einem weiteren Durchgang zugeführt. Bei diesem wird das Aluminium als Fehlanteil ausgeblasen.

Das Ergebnis des ersten Durchgangs ist in der Abbildung 28 dargestellt. Bei diesem werden die Kupferbestandteile ausgeblasen. Schon nach diesem Durchgang ist eine Kupferkonzentration von 97.5% erreicht worden. Auch der Gehalt des Aluminiums in der durchgelassenen Fraktion ist mit 93.1% vielversprechend. Da die Metallfolien für die

Wiederverwendung in möglichst reiner Form vorliegen müssen, dient der zweite Durchgang zur Optimierung.

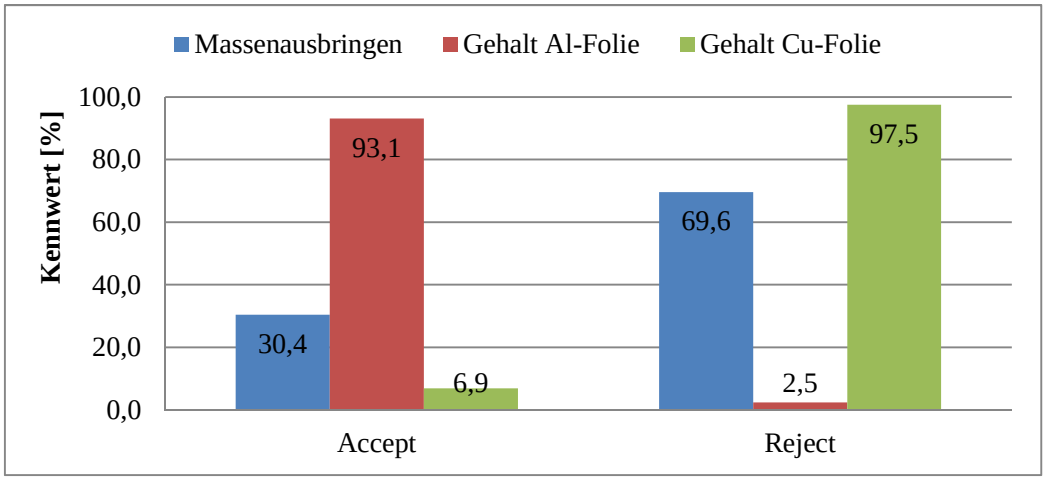


Abbildung 28: Erster Durchgang: Accept Al-Folie

Für den zweiten Durchgang wird die ausgeblasene kupferhaltige Fraktion mit der Aluminiumverunreinigung erneut aufgegeben. Bei diesem Durchlauf wird das Aluminium ausgeblasen. Aus der Abbildung 29 ist zu entnehmen, dass eine Kupferkonzentration von fast 100% erreicht wurde.

Bei den Versuchen zur optischen Trennung handelt es sich um Tastversuche mit einem künstlichen Aufgabegut. Die Machbarkeit muss mit dem realen Aufgabematerial (zerkleinert, gereinigt) überprüft werden.

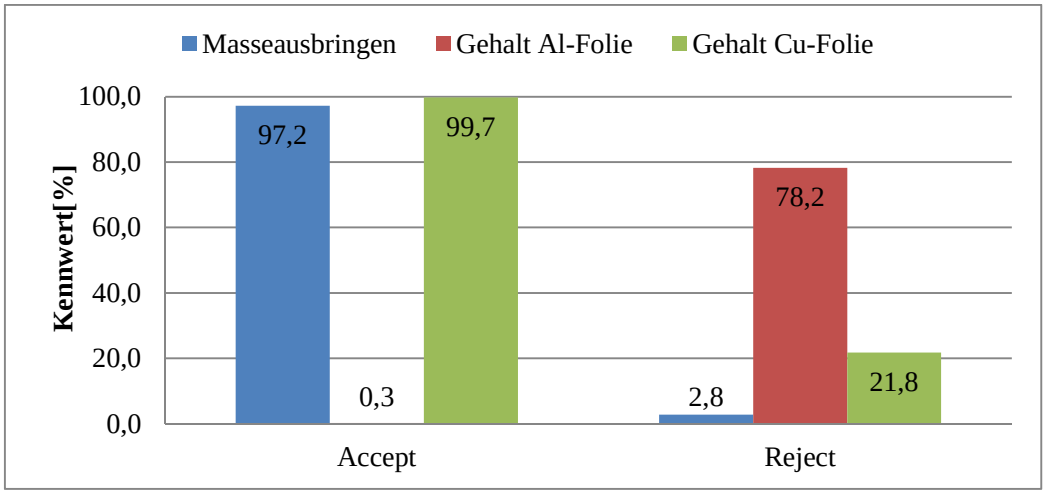


Abbildung 29: Zweiter Durchgang Reject-Fraktion: Accept Cu-Folie

Erkenntnisse für die Anreicherung

Das Windsichten eignet sich, um den Großteil des Separators von den Metallfolien zu trennen. Weiterhin ist es möglich einen Anteil der abgelösten Aktivmaterialien abzuscheiden. Für weitere Anreicherungen anderer Bestandteile eignet sich das Sichtverfahren nicht, weder für die Trennung blanker, noch beschichteter Metallfolien. Ursache sind die Dichte- und Dickeverhältnisse der Metallfolien, die sich ausgleichen. Eine Trennung kompaktierter Metallfolien ist nur innerhalb sehr kleiner Klassengrenzen möglich und damit nicht empfehlenswert.

Die Ergebnisse der Klaubung nach optischen Trennmerkmalen waren sehr vielversprechend. Folgende Gehalte sind erreicht worden:

- c_{Cu} = 99.7 Gew.-%
- c_{Al} = 93.1 Gew.-%

Da die Eigenschaften der Metallfolien vor der Anreicherung bezüglich Größe und Form noch unklar sind, ist eine Machbarkeit mit einem realen Zerkleinerungsprodukt noch einmal zu überprüfen. Die Trennbarkeit über optische Verfahren wurde jedoch nachgewiesen.

Ausblick zu weiteren Verfahren

Anhand theoretischer Überlegungen, sollten folgende Verfahren für eine Wiederanreicherung der Metallfolien in Betracht gezogen werden:

- **Wirbelstromsortierung**

Da die Unterschiede zwischen Kupfer und Aluminium hinsichtlich ihrer Dichte und Leitfähigkeit recht deutlich sind, liegt die Vermutung nahe, dass eine Trennung mithilfe der Wirbelstromscheidung erfolgreich sein kann. Bei näherer Betrachtung der Trennmerkmale, ist jedoch auch bei diesem Verfahren eine sehr kleine Klassenbreite vonnöten, um eine Trennung zu realisieren. Damit ist auch dieses Verfahren für die Trennung von Kupfer und Aluminium ungeeignet

- **Schwimm-Sink-Sortierung**

Mithilfe geeigneter Schwerstoffe ist es möglich die Trübedichte in Bereiche der Aluminiumdichte und höher zu bringen. Die Wirtschaftlichkeit bezüglich der Schwerstoffwiedergewinnung und Abreinigung der Metallfolien ist zu klären.

3 Angaben zu den Personalkosten/-ausgaben

Alle Arbeiten wurden durch aus dem Personalbestand finanzierten Beschäftigten abgewickelt. Insgesamt waren 11 Mitarbeiter von Hosokawa Alpine beteiligt. Es wurden keine befristeten oder unbefristeten Arbeitsverträge für die Bearbeitung des Projekts geschlossen.

4 Investitionen

Aufgrund der Tatsache, dass die Pilotanlage nicht realisiert wurde, wurden keine Investitionen getätigt.

Augsburg,

Ort, Datum | Unterschrift Hosokawa Alpine AG

Anhang 1

Tabelle 2: Bewertungsmatrix zur Zerkleinerungseinheit

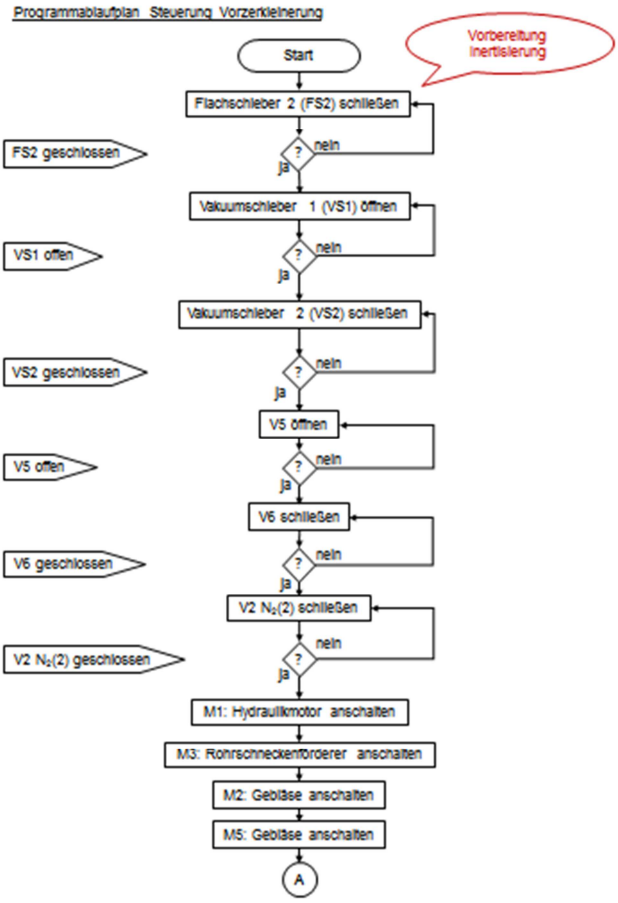
Bauart	Beanspruchungsart	Anwendung	Bemerkung
Translationsschere	• Scherung	• Großstückige, dickwandige Stahl und NE-Metalle • Kabelschrotte • Sperrmüll	• Der gesamte Zellenquerschnitt wird geschert, daher keine Trennung der Gehäuse vom Folienmaterial • Keine Freilegung der Oberfläche der Metallfolien, damit werden Aktivmaterial und Elektrolyt nicht freigelegt
Rotorschere	• Scherung	• Vor-, Grob-, Mittelzerkleinerung für Sperrmüll, NE-Metallschrotte, Holz- und Bioabfälle, Kunststoff- und Gummiabfälle (Altreifen), Altakten, Pappe, Papier	• Begrenzung der oberen Stückgröße durch Austragsrost möglich • Zwangsaufgabe möglich
Radialspalt-Rotorsch. (0,5…>20m/s)			• Zerkleinerung durch Werkzeuge auf den Rotoren in Wechselwirkung mit Stator
Axialspalt-Rotorsch. (<0,5m/s)			• Zerkleinerung durch ineinander greifende Rotorscheiben • Einzug durch Rotorwerkzeuge
Rotorschneider (z.B . Messerschneidmühle) (5…>20m/s)	• Schneid- und Scherbeanspruchung • Reißbeanspruchung bei großem Spalt	• Kunststoff- und Gummiabfälle, Lebensmittel- und Holzindustrie, Kabelschrott	• Begrenzung oberer Korngröße durch Austragsrost möglich • Zwangsaufgabe möglich • Verschleißkritisch
Rotorreißer	• Zug, Biegung, Torsion (Reißen)	• Vor und Aufschlusszerkleinerung	• Begrenzung des Oberkorns durch Austragsrost möglich • Anpassungsmöglichkeit der Zerkleinerungs-werkzeuge in Abhängigkeit vom Zerkleinerungsgut • Materialkompaktierung ist zu beachten
langsam laufend		• Vorzerkleinerung von Pkw- und Aluminiumschrott, Sperrmüll, Holzabfällen	• Geeignetes Zerkleinerungswerkzeug wählen

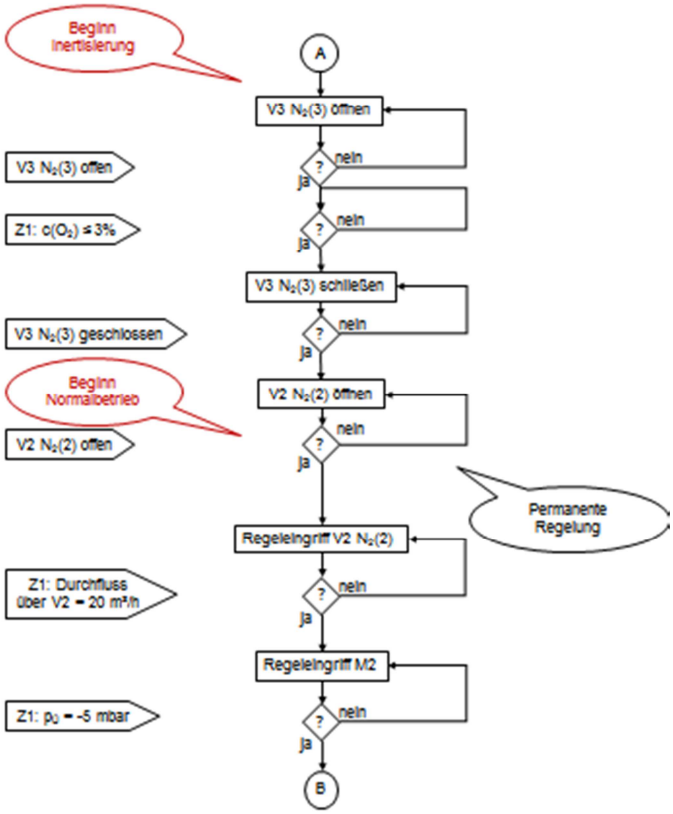
0,5…>5m/s			
schnell laufend **5…>50m/s**		• Vor- und Aufschlusszerkleinerung von Pkw-, Metall- und Elektronikschrott, Hausmüll, Textilien, Holzabfällen	• Zerkleinerung mit geeigneten Schlagelementen (Hammerreißer/Shredder)
Brecher	• Druck, Prall, Zug	• Zerkleinerung spröder mineralischer Werkstoffe	• Ungeeignet für Stoffe mit duktilem Verhalten

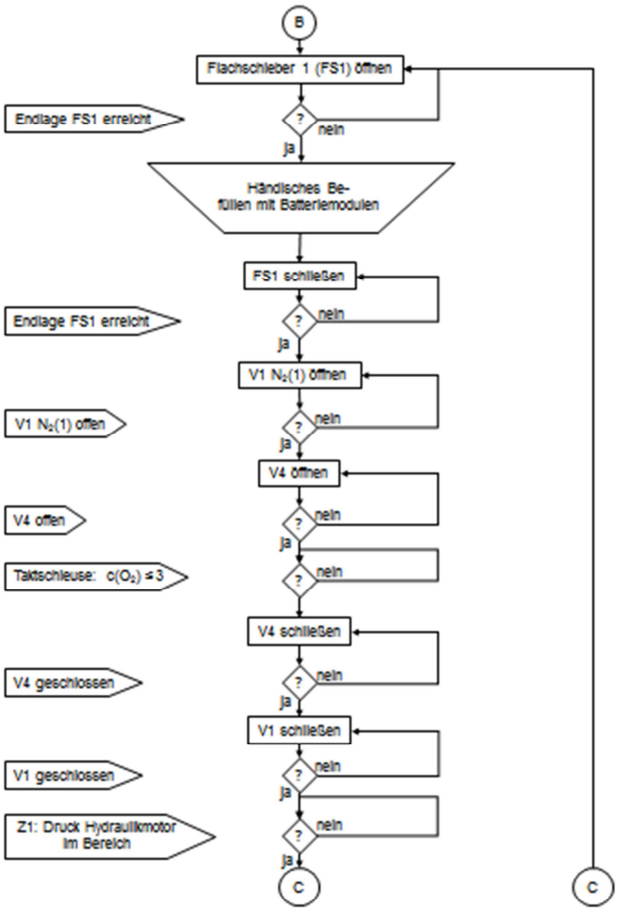
Tabelle 3: Entscheidungsmatrix zur Zerkleinerungseinheit

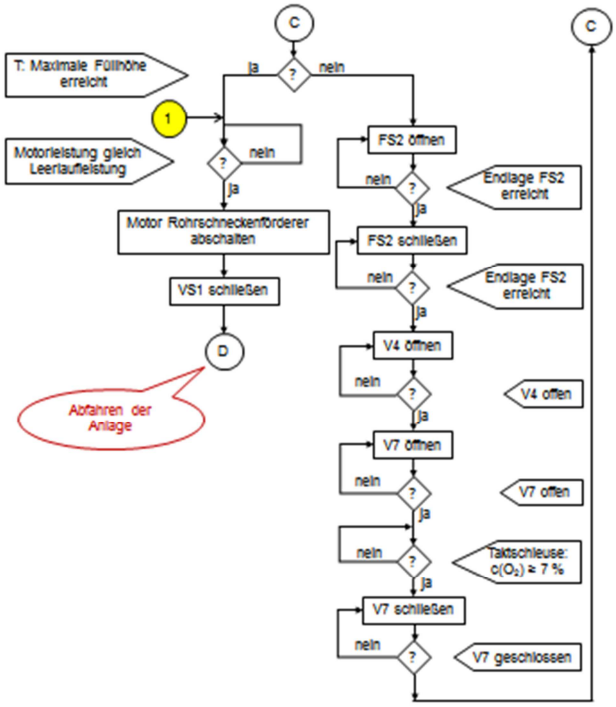
Maschinenart	**Eignung für Vorzerkleinerung**	**Eignung für Aufschlusszerkleinerung**
Translationsschere	bedingt geeignet	Ungeeignet
Rotorschere **Radialspalt-Rotorscheren (0,5…>20m/s)** **Axialspalt-Rotorscheren (<0,5m/s)**	 gut geeignet gut geeignet	 bedingt geeignet bedingt geeignet
Rotorschneider **schnelllaufend (5…>20m/s)**	ungeeignet	gut geeignet (kritisch: Verschleiß)
Rotorreißer **langsam laufend (0,5…>5m/s)** **schnell laufend (5…>50m/s)**	 bedingt geeignet bedingt geeignet	 ungeeignet gut geeignet (kritisch: Kompaktierung, Materialeinschlüsse)
Brecher	ungeeignet	ungeeignet

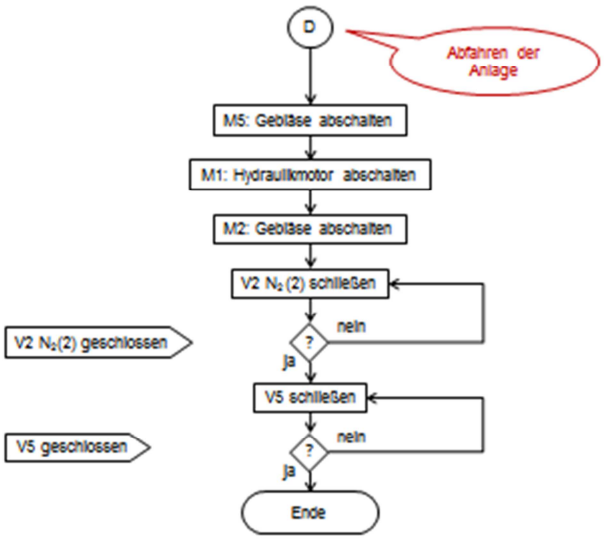
Anhang 2

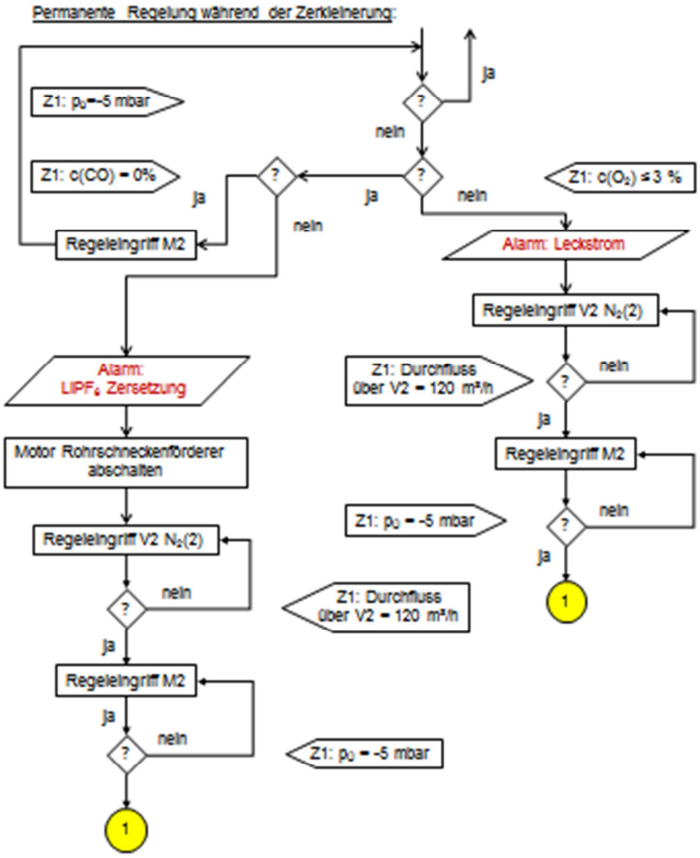

Programmablaufplan Steuerung Vorzerkleinerung
Start
Vorbereitung Inertisierung
Flachschieber 2 (FS2) schließen
FS2 geschlossen
nein
ja
Vakuumschieber 1 (VS1) öffnen
VS1 offen
Vakuumschieber 2 (VS2) schließen
VS2 geschlossen
V5 öffnen
V5 offen
V6 schließen
V6 geschlossen
V2 N2(2) schließen
V2 N2(2) geschlossen
M1: Hydraulikmotor anschalten
M3: Rohrschneckenförderer anschalten
M2: Gebläse anschalten
M5: Gebläse anschalten
A


Beginn Inertisierung
A
V3 N2(3) öffnen
V3 N2(3) offen
Z1: c(O2) ≤ 3%
V3 N2(3) schließen
V3 N2(3) geschlossen
Beginn Normalbetrieb
V2 N2(2) öffnen
V2 N2(2) offen
Permanente Regelung
Regeleingriff V2 N2(2)
Z1: Durchfluss über V2 = 20 m³/h
Regeleingriff M2
Z1: p0 = -5 mbar
nein
ja
B


B
Flachschieber 1 (FS1) öffnen
Endlage FS1 erreicht
?
nein
ja
Händisches Be-
füllen mit Batteriemodulen
FS1 schließen
Endlage FS1 erreicht
?
nein
ja
V1 N₂(1) öffnen
V1 N₂(1) offen
?
nein
ja
V4 öffnen
V4 offen
?
nein
ja
Taktschleuse: c(O₂) ≤ 3
?
nein
V4 schließen
V4 geschlossen
?
nein
ja
V1 schließen
V1 geschlossen
?
nein
ja
Z1: Druck Hydraulikmotor
im Bereich
?
nein
ja
C
C


C
C
T: Maximale Füllhöhe
erreicht
ja
?
nein
1
Motorleistung gleich
Leerlaufleistung
?
nein
ja
Motor Rohrschneckenförderer
abschalten
VS1 schließen
D
Abfahren der
Anlage
FS2 öffnen
nein
?
Endlage FS2
erreicht
ja
FS2 schließen
nein
?
Endlage FS2
erreicht
ja
V4 öffnen
nein
?
V4 offen
ja
V7 öffnen
nein
?
V7 offen
ja
nein
?
Taktschleuse:
c(O₂) ≥ 7 %
ja
V7 schließen
nein
?
V7 geschlossen


D
Abfahren der Anlage
M5: Gebläse abschalten
M1: Hydraulikmotor abschalten
M2: Gebläse abschalten
V2 N₂ (2) schließen
nein
V2 N₂(2) geschlossen
?
ja
V5 schließen
nein
V5 geschlossen
?
ja
Ende


Permanente Regelung während der Zerkleinerung:
ja
Z1: p_U=-5 mbar
?
nein
Z1: c(CO) = 0%
?
ja
?
ja
nein
Z1: c(O₂) ≤ 3 %
nein
Regeleingriff M2
Alarm: Leckstrom
Regeleingriff V2 N₂(2)
Alarm: LiPF₆ Zersetzung
Z1: Durchfluss über V2 = 120 m³/h
nein
?
ja
Motor Rohrschneckenförderer abschalten
Regeleingriff M2
Z1: p_U = -5 mbar
nein
?
ja
Regeleingriff V2 N₂(2)
1
nein
?
Z1: Durchfluss über V2 = 120 m³/h
ja
Regeleingriff M2
ja
nein
?
Z1: p_U = -5 mbar
1

Electrocycling GmbH

Abschlussbericht

Schlussbericht der Electrocycling GmbH für das Forschungsprojekt Lithorec II

ZE: Electrocycling GmbH	Förderkennzeichen: 16EM1021
Vorhabenbezeichnung: **Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – Lithorec II**	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2012 – 31.12.2015	

Im Folgenden werden die wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse an Hand der Arbeitspakete beschrieben, in denen die Electrocycling GmbH (ECG) wesentlich beteiligt war.

P1 – Demontage von EV- Batterien

P1.1: Demontageversuche zur Demontagestrukturierung

Die ECG hat mit Beginn des Forschungsprojektes von den Projektpartner Audi und VW verschiedene Batterien und Batteriesysteme erhalten. Dabei handelt es sich um Batterien aus Hybridanwendungen und von reinen Elektrofahrzeugen. Die verschiedenen Batterien wurden demontiert, die einzelnen Arbeitsschritte dokumentiert und anschließend für die einzelnen Batterien Demontageanweisungen erstellt. Auf Basis der Demontageanweisungen werden die Mitarbeiter für die unterschiedlichen Batterien geschult. Eine besondere Aufmerksamkeit bei den Schulungen liegt auf der elektrischen Gefährdung. Eine frühzeitige Entladung der Batterien, wie in F2/P2 untersucht, erhöht die Sicherheit für die Mitarbeiter. Alle erstellten Demontageanweisungen wurden dem Projektpartner IWF zur Unterstützung seiner Aufgaben im Projektteil F1 zur Verfügung gestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Bauformen und Konstruktionen der Batterien erfolgt die Demontage im Projekt ausschließlich manuell unter Zuhilfenahme von geeigneten Werkzeugen. Dies resultiert auch daher, dass es sich hauptsächlich um Batterien aus Prototypen und Vorserienfahrzeugen handelt. Die Einrichtung von maschinengestützten Demontage (hybrider Arbeitsplatz) wurde untersucht. Im Ergebnis dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass eine Demontage/Zerlegung von Batteriesystemen aus der Elektromobilität nur manuell durchgeführt werden kann. Die untersuchten/demontierten Batteriesysteme stammten von verschiedenen Fahrzeug oder Batterieherstellern aber auch aus verschiedenen Anwendungen. Da sich die Batteriesysteme in Ihrer Konstruktion dem Anwendungsfall (verschiedene Fahrzeugmodell) anpassen müssen, ist zu erkennen, dass das einheitliche Batteriesystem (noch) nicht gibt. Will man den Prozess der Zerlegung/Demontage von Batteriesystemen aus der Elektromobilität effizienter gestalten, sind vor allem sicherheitsrelevante und ergonomische Aspekte der Arbeitsplatzgestaltung weiterzuentwickeln. Hier sind aus unserer Sicht geeignete und sichere Werkzeuge und persönliche Schutzausrüstungen zu nennen, die ein Arbeiten unter Spannung (AuS) erlauben. Der zweite wichtige Punkt für die Steigerung der Produktivität bei der Demontage von Batteriesystemen ist die Gestaltung der Zerlegplätze. Bei der Demontage findet das Objektprinzip Verwendung, d.h. die verschiedenen Tätigkeiten finden an einer Station, also an einem Objekt statt. Für den Zerleger ist

ein umlaufender optimaler Zugang wichtig. Ebenfalls ist es wichtig, dem Zerleger die Möglichkeit zu geben, die Arbeitshöhe variable zu gestalten.

Im Jahr 2014 wurden weitere Batteriesysteme demontiert. Dabei wurden verstärkt Systeme von Fahrzeugherstellern verarbeitet die nicht am Konsortium beteiligt sind. Ziel ist es Kenntnisse von Verbindungsstrukturen und Bauausführung möglichst vieler unterschiedlicher Batterien zu erlangen um diese bei der Ausführung der Demontagelinie zu berücksichtigen. So fanden sich Batteriesysteme welche nur unter erheblichen Aufwand zu demontieren waren. Ein Batteriesystem ist so gebaut, dass der Werker von außen keinen lösbaren (z.B. Schrauben, Nieten oder Klebeverbindungen) Zugang zum inneren der Batterie hat. Das Gehäuse der Batterie ist komplett in einem rundum verschweißten Edelstahlgehäuse untergebracht. Ein sicheres Abschalten ist nicht möglich, ebenso wie geeignete Vorbereitung zu einer sicheren Entladung des Batteriesystems. Das bedeutet eine besondere Gefährdung für den Zerleger, da beim Öffnen der Batterie mit Schneit Werkzeugen die Zellen bereits beschädigt werden können. Die Zellen selbst und damit das gesamte Innere des Batteriesystems sind mit einer Isolierenden, transparenten Paste ausgefüllt. Diese behindert das weitere Zerlegen und erschwert weitere Aufbereitungsschritte. Eine andere Variante eines Batteriesystems zeigt in ihrem Aufbau gegenüber dem bisher bekannten Systemen nach dem Öffnen großflächige Module mit vielen Hundert einzeln bestückten und verschalteten Zellen. Diese lassen sich nicht einfach von der Grundplatte entfernen, da diese stoffschlüssig mit der Grundplatte verbunden sind. Ferner sind auch diese Zellen mit der schon bekannten transparenten Paste zu einer Höhe von einem Drittel der Zellen vergossen. Diese Systeme stammten von Volumenerstellern der Automobilindustrie.

Zum sicheren Umgang, der sicheren Demontage und auch für die Entladung wurden 3 Elektrofachkräfte und ein Projekt-Ingenieur durch ein externes Unternehmen zur AuS- befähigter Person ausgebildet. (AuS – Arbeiten unter Spannung). Die praktische Ausbildung fand an vorhandenen Batteriesystemen aus dem Projekt statt und war dadurch sehr praxisnah.

P1.2: Entwurf des Demontagesystems mit Auslegung der Demontagestationen

Die bis jetzt zur Verfügung stehenden und durch manuelle Demontage untersuchten Batteriesysteme sind von einer einheitlichen Struktur weit entfernt. Erste in Serie befindliche kleine Batteriesysteme (aus Hybridfahrzeugen) eines Automobilherstellers zeigen einen nahezu einheitlichen Aufbau. Nach derzeitigen Erkenntnissen sind im Projektzeitraum zunächst “Insel-Arbeitsplätze“ nötig, um den Demontageanforderungen der Batteriesysteme gerecht zu werden. Auf solchen Inseln sind gerade die „großen“ Batteriesysteme rundum zugänglich. Weiterhin müssen durch die Größe einzelner Bauteile zwei Mitarbeiter an einem großen Batteriesystem arbeiten können. Bei kleineren Batteriesystemen wie sie in Hybridfahrzeugen zum Einsatz kommen ist es möglich, diese auf einer Demontagelinie mit mehreren Arbeitsplätzen zu zerlegen. Die Batteriezellen sind in den meisten untersuchten Batterien zu Zellpaketen oder „Stacks“ von 6 bis 18 Zellen gepackt. In Hybridbatterien befinden sich ca. 4 Stacks und in Batteriesystemen aus Elektrofahrzeugen bis zu 20 Stacks.

Bei der Inseldemontage wie auch der Demontage in einer Linie wird mindestens bis auf Stack-Ebene demontiert. Die nachfolgende Zerkleinerung in F3/P3 ist so ausgelegt, dass die Stacks ohne weitere Demontage in die einzelnen Zellen verarbeitet werden können.

Unabhängig davon kann eine vollständige Separierung der einzelnen Zellen vorteilhaft für die Zerkleinerung und nachfolgende Aufbereitung sein. Aus diesem Grund wird die weitere Zerlegung der Zellblöcke bis zur Zellebene mittels eines lernfähigen Roboters erprobt. Erste Aufstellungspläne für eine Demotagelinie sind skizziert.

Die Spannung von nicht entladenen Stacks liegt in der Regel unter 60 Volt. Somit besteht keine Gefährdung für die Mitarbeiter, so dass auch ohne elektrotechnische Ausbildung diese Blöcke bis auf Zellebene zerlegt werden können.

Die Festlegung der Ablaufform und erste Grobplanung des Demontagesystems mit den entsprechenden Demontageschritten sind durchgeführt. Die Zerlegeinrichtungen sind in den Aufstellungsplan für eine neue Halle integriert. Das Demontagesystem für Voll-EV-Batterien sieht eine Einzelplatzdemontage vor; das Demontagesystem für HEV-Batterien sieht eine Einzelplatzdemontage vor, die bei erhöhten Stückzahlen auf eine Linie erweitert werden kann. Es findet eine asynchron intermittierende Verkettung zwischen Entladung und Demontage statt. Die Materialzuführung und -Abführung erfolgt zentralisiert.

Die Feinplanung und Auswahl der Elemente für die Arbeitsstationen wurde begonnen. Die Aufgabe erfolgt im Falle der Voll-EV-Batterien mit Hilfe eines Gabelstaplers und im Falle der HEV-Batterien entweder manuell oder mit Hilfe eines Gabelstaplers. Die Demontage der Voll-EV-Batterien erfolgt auf einem mobilen Demontagetisch/-wagen, so dass die Batterie von der Entladestation zur Demontagestation transportiert werden kann. HEV-Batterien werden auf einem Rollenband demontiert, welches die Batterien von der Entladung zur Demontagestation transportiert. Die Demontage erfolgt manuell mit Hilfe von Handwerkzeugen.

P1.3: Aufbau und Inbetriebnahme von Demontagestationen, bzw. Demontagelinien zur Verarbeitung von EV- Energiespeichern

Der aus P1.1. und P1.2. entwickelte Demontagewagen ist zum Ende des Projektjahres 2013 als ersten Prototyp durchkonstruiert worden. Die Fertigung wurde noch im Dezember 2013 begonnen. Der erste Einsatz ist für Januar 2014 geplant. Dabei wird eine fortwährende Modifizierung durch die in der praktischen Anwendung gewonnen Erkenntnisse stattfinden (s. Bild 1).

Bild 1: Demontagewagen für „große“ Batteriesysteme *(Quelle ECG)*

Der Demontagetisch/-wagen für Voll- EV- Batteriesysteme wurde durch unsere Werkstatt und nötigen Lieferanten im Januar 2014 fertig gestellt und in der Demontage erfolgreich eingesetzt. Ein Weiterer wurde noch im Frühjahr 2014 gebaut und ist ebenfalls im Einsatz.

P1.4: Pilotbetrieb der Demontageanlage

Der Pilotbetrieb wurde aus Gründen von technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht gestartet.

F2 – Entladung von Batteriezellen

F2.2: Sicherheitstechnische Bewertung und Versuchsvorbereitung der Evaluation alternativer Entladungsmechanismen

Im Projektzeitraum wurden von Projektpartnern Hybridbatterien (Gewicht ca. 45 kg) und einzelne Zellen, die in eine elektrisch leitfähigen Flüssigkeit getaucht waren, angeliefert. Die Verweilzeit der Zellen und Batterien in der Flüssigkeit betrug bis zu mehrere Wochen. Ziel dieser Versuche war es eine alternative Entlademöglichkeit zu finden und darüber hinaus für beschädigte oder unsichere Batterien eine Transportlösung zu entwickeln. Beim Eintauchen der geladenen Batterien in eine leitfähige Flüssigkeit (meist Salzwasser) finden verschiedene Prozesse statt. Sichtbar ist eine starke Korrosion der metallischen Bauteile von Batteriesystem oder nur Zelle. Zu beobachten war auch, dass durch die starke Korrosion die Berstscheiben (Sicherheitseinrichtung am Zellgehäuse) durchkorrodiert sind. Dadurch gelangt Elektrolyt aus der Zelle in das Salzwasser, was eine spätere Entsorgung erschwert und zu besonderer Gefährdung der Umwelt und Mitarbeiter führen kann. Vor allem die Demontage wird durch die Korrosion stark erschwert, da die Korrosion zu einer Materialausdehnung führt und Werkzeuge nicht oder nur noch schwer passen.

Im Projektjahr 2013 wurde ein größer angelegter Entladungsversuch von Batteriezellen und Stacks durchgeführt. Die Zellen wurden in Salzwasser Lösungen getaucht und ca. 3 Monate gelagert. Bei Zerkleinerungsversuchen mit diesen Zellen wurden teilweise noch Restladungen gefunden. Ursache für eine nicht vollständige Entladung einzelner Zellen und Stacks kann die starke Korrosion an den Polen der Zellen sein welche den Stromfluss unterbrechen. Diese Art der Entladung mittels Eintauchen in Salzwasser ist nach Erkenntnis nicht praktikabel.

P2 – Entladung von EV-Energiespeichern auf Systemeben unter Rückgewinnung der Restentladung

P2.1: Entwicklung und Aufbau eines Annahme- und Lagerkonzeptes für Verwerter unter Berücksichtigung aller Sicherheitsanforderungen

Die für das Projekt angelieferten Batteriesysteme oder Zellen werden über das vorhandene Warenwirtschaftssystem erfasst. Hierfür wurden Anpassungen in dem bestehenden Warenwirtschaftssystem vorgenommen. Die angelieferten Inputmaterialien werden erfasst, das Gewicht bestimmt und mit einem Barcode versehen. Dieser Barcode beinhaltet alle verfügbaren Informationen über das angelieferte Material (Herkunft, Kunde, etc.). Mit dem angewandten Lagerkonzept und der Datenerfassung lassen sich zukünftig auch weitere Informationen von der Anlieferung bis zum Recyclingprozess übertragen. Ein Beispiel kann das Alter oder die Nutzungsdauer der Batteriesysteme sein, sofern die „Altbatterie“ oder der Lieferant diese Informationen liefert. ECG hat für die Lagerung von Batteriezellen und Zellblöcken flüssigkeitsdichte stapelbare Polypropylen-Stapelboxen mit Deckel angeschafft. Diese sind mit Flurförderfahrzeugen zu bewegen und können bis zu fünffach übereinander gestapelt werden. Weiterhin sind Gefahrstofflager Container für die Lagerung außerhalb von Gebäuden angeschafft worden (siehe Bild 2). Die Eignung beider Lagersysteme wird im Laufe des Projektes weiter untersucht und bewertet. Eine solche Lagerung ist für praktikabel bewertet worden. Solche Container können zusätzlich mit Brandmeldeanlagen ausgerüstet, oder gar klimatisiert sein. Diese zusätzlichen Einrichtungen sind aber mit sehr hohen Investitionen verbunden und daher nur wenig in der Praxis anwendbar. ECG empfiehlt aus Gründen der nicht zu kalkulierenden Brandgefahr, die Lagerung in genügendem Abstand (mind. 20 m) von Sachwerten zu gestalten.

Bild 2: Lagercontainer für die Lagerung von Batteriesystemen oder Zellen *(Quelle ECG)*

Gegen Ende des Projektjahres 2013 sind zwei weitere Gefahrstoffcontainer mit 30 % mehr Lagerkapazität angeschafft worden, um die Batteriesysteme nach Annahme bis zur Verarbeitung zwischenzulagern bzw. entladene Zellen bis zur Verarbeitung sicher zu lagern. Zum Thema „sichere Lagerung von Batteriezellen“ wurde ein Workshop bei einem Unternehmen für Brandschutztechnik besucht. Dabei konnten neue Erkenntnisse zur Lagerung und auch sicherheitstechnische Maßnahmen für den Demontageprozess gewonnen werden. Diese technischen Maßnahmen sollen in den Entwicklungsprozess zur Lagerung und Demontage einfließen.

P2.4: Entwicklung einer Anlage zur Entladung von gebrauchten Batteriezellen

Hierzu sind durch ECG Versuche durchgeführt worden, wie man mit zunächst einfachen Verbrauchern und elektrischen Schaltungen Batteriezellen entladen kann.

Im Projektjahr 2013 wurden am Markt verfügbare Entladesysteme zur Entladung kompletter Batteriesysteme getestet. So konnte ein Anbieter gefunden werden, welcher ein Voll-EV-system in ca. 1 Stunde vollständig entladen hat. Die Anschaffungskosten betragen ca. 16.000 €. Der Nachteil ist, dass die Energie der Batterie nur in Wärme umgewandelt werden kann. Daher wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut elenia und der I+ME nach Lösungen zur Entladung und Rückeinspeisung der elektrischen Energie in das Netz gesucht. Das Institut elenia hat gemeinsam mit ECG ein geeignetes Gerät ausgewählt. Dieses Gerät war beim Institut elenia im Einatz.

Nach einer Entladung sind grundsätzlich Batteriesysteme, Stacks oder einzelne Zellen mittels einer Drahtbrücke elektrisch kurz zuschließen. Bei Messungen von entladenen Batterien und Zellen konnte eine gewisse Erholung festgestellt werden (Regenerationsversuche) und vor allem bei kompletten Batteriesystemen mit mehreren hundert Zellen können erhebliche Spannungen regenerieren, welche eine hohe elektrische Gefährdung darstellen. Diagramm 1 zeigt den Verlauf der Regeneration eines Batteriesystems.

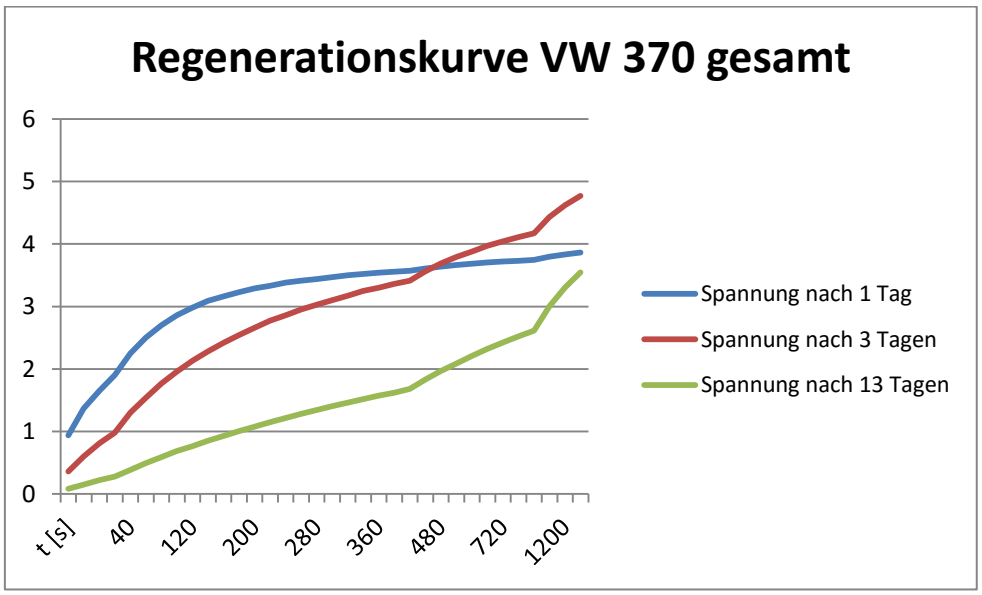


Diagramm 1 – Auswertung eines Regenerationsversuches *(Quelle ECG)*

Der Versuch, der im Diagramm 1 dargestellt wird, zeigt einen Regenerationsverlauf mit einer Last von 250 W und einem elektrisch Widerstand von 1 Ohm.

Im Projektjahr 2014 wurden die bei der Zerlegung angefallenen Zellen durch einen neuen Versuchsaufbau entladen. Dabei eine eine elektrische Schaltung entwickelt und aufgebaut worden,

welche die Zellen in einer Reihenschaltung daran hindert, sich bei unterschiedlichen Ladungszuständen Energie aus anderen Zellen zu generieren, welche einen höheren Ladungszustand besitzen. Dadurch wird verhindert, dass Zellen nach ihrer Entladung in umgekehrter Polarität geladen werden und dadurch einen Widerstand in der Reihenschaltung bilden. Hierdurch kann es nicht zu einer thermischen Gefährdung ausgehend von solchen Ereignissen kommen. Damit ist die bei der Entladung vorhandene Brandgefahr zum großen Teil gebannt. Trotzdem sollten Zellen bei einer Tiefenentladung thermisch überwacht werden. Eine Herausforderung besteht noch darin, leistungsfähige Halbleiter zu finden, welche eine größere Anzahl an zu entladenen Zellen zulässt. Bild 3 zeigt den Aufbau der Entladeeinheit und Grafik 4 eine einfache Darstellung der elektrischen Schaltung.

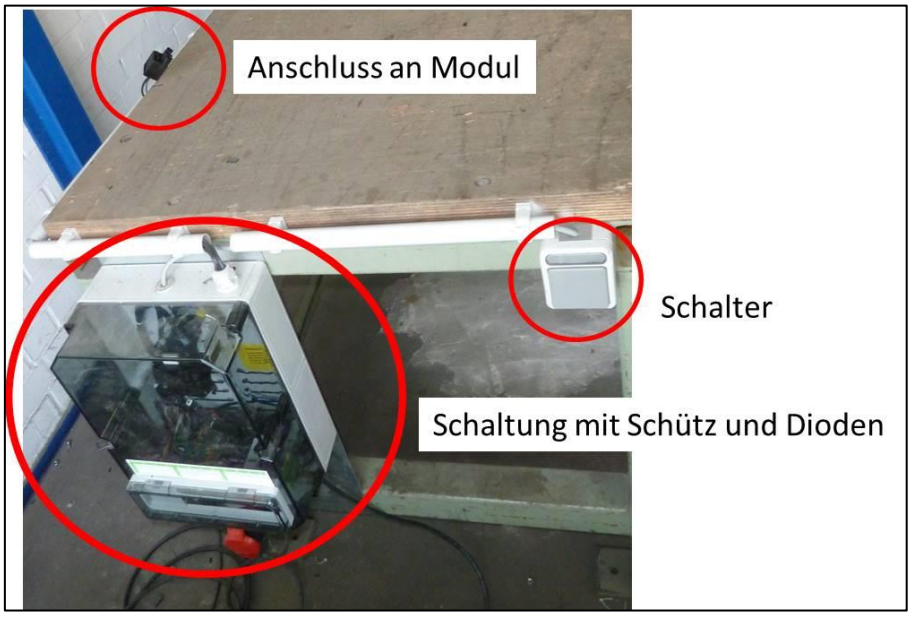
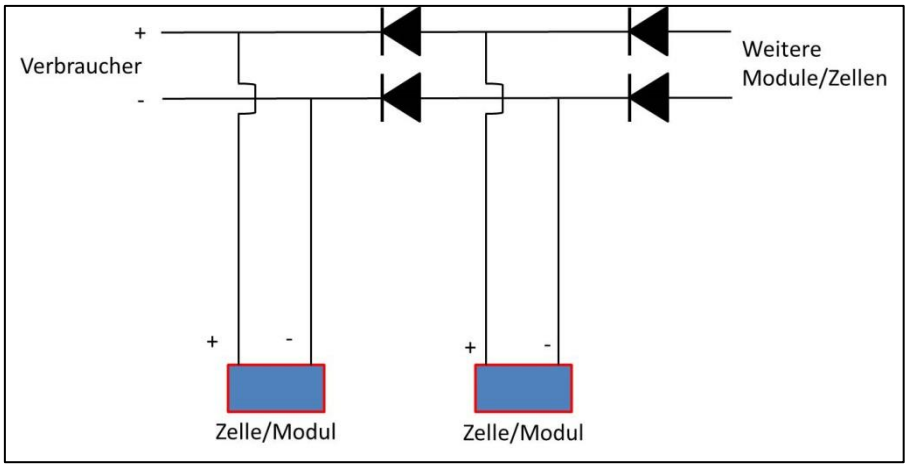


Bild 3: Arbeitsplatz zur Entladung von Batteriezellen *(Quelle ECG)*

Die bei der Entladung verfügbare elektrische Energie wurde zum Teil für Raumheizungszwecke genutzt oder über Widerstände verbraucht.



Grafik 1: Prinzip der elektrischen Schaltung zur Entladung von Batteriezellen (Quelle ECG)

P2.6: Aufbau von Entladungskapazitäten für 100.000 Batteriezellen pro Jahr – Aufbau der Zellentladung

Der Aufbau dieser Entladestation wurde aus technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht durchgeführt.

P2.9: Pilotbetrieb der Systementladung

Der Pilotbetrieb wurde aus technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht durchgeführt.

P2.11: Auswertung der Ergebnisse des Pilotbetriebes

s. 2.9

F3 – Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen – Gefahrenpotential

Allgemein ist im Berichtszeitraum die Erkenntnis gewachsen, dass der Umgang, vor allem aber die Zerkleinerung ein erhebliches Gefahrenpotential mit sich bringt!

F3.4: Entwicklung materialspezifischer Sicherheitsmaßnahmen (Elektrolytsysteme) und eines Konzeptes zur sicheren ortsfesten und mobilen Zerkleinerung von Batteriezellen

ECG hat gemeinsam mit VW ein Konzept entwickelt welches ermöglicht, Batteriezellen in einer mobilen Zerkleinerungsanlage zu Shreddern. Im Berichtszeitraum wurde begonnen, diese Anlage zu bauen. Die Anlage wurde im Frühjahr 2013 fertig gestellt und in Betrieb genommen. Sie stellt damit nach jetzigem Stand eine erste sichere Zerkleinerungsmaschine für Batterien dar.

Der „mobile Shredder“ (Bild 4) wurde im Projekt mehrfach eingesetzt. Die Steuerung der Anlage wurde nochmals auf die Bedingungen und Handhabung bei der Zerkleinerung angepasst. Die Anlage steht im Projekt zur sicheren Zerkleinerung von Zellen zur Verfügung und zerkleinert sicher entladene Zellen. Weiterhin wurden mit dem „mobilen Shredder“ Untersuchungen durchgeführt, in wie weit definierte Ladungszustände von Batteriezellen noch sicher zu zerkleinern sind. Untersucht wurden Batteriezellen mit verschiedenen Ladungszuständen, Umgebungstemperaturen und Temperaturen der Zellen. Die Erkenntnisse bilden eine wichtige Grundlage für den Bau einer Pilotanlage und den späteren sicheren Betrieb.

Bild 4: mobiler Shredder *(Quelle ECG)*

Im Projektjahr 2014 wurde mit dem mobilen Shredder gemeinsam mit VW und IPAT Zerkleinerungsversuche von Zellen mit zuvor definiertem Ladezustand durchgeführt. Als weitere Variation wurden die Zellen gekühlt und mit unterschiedlichen Zelltemperaturen verarbeitet. Ziel dieser Untersuchungen war es herauszufinden bei welchen Ladezuständen und welcher Temperatur es noch zu Reaktionen im Shreddergut kommt und welche Emissionen dabei entstehen. .

Bild 5: Zerkleinerungsprodukt (Li- Zellen) des mobilen Shredders *(Quelle ECG)*

Auch wenn angestrebt wird, die Zellen vor der Verarbeitung zu entladen, so ist vor allem bei beschädigten Zellen der Ladezustand nicht immer eindeutig festzustellen. Bei Untersuchungen an beschädigten Zellen wurde keine Spannung von außen gemessen. Trotzdem kam es bei der Zer-

kleinerung zu unkontrollierten, erheblichen Gasemission aus dem Zerfall der Zellfragmente. Solche Ereignisse sind aus vergangenen Versuchen bekannt, aber bewusst herbei geführt worden. Neu ist, dass das Messen der elektrischen Spannung von außen keine eindeutige Aussage trifft, ob eine Zelle wirklich entladen ist. **Das bedeutet ein erhebliches Sicherheitsrisiko für den Lithorec-Prozess.**

Ergebnisse der Versuche ergaben dass eine Restladung von bis zu 30 % keine Reaktion im Shreddergut hervorbrachte und damit unkritisch eingestuft wird. Durch ein Kühlung der Zellen bis auf -60 °C mit Trockeneis konnte der Ladezustand der Zellen noch 10 -20 % erhöht werden, ohne eine heftige Reaktion bei der Zerkleinerung zu erhalten.

P3 – Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen

P3.1: Finalisierung des Pflichtenheftes bei besonderer Berücksichtigung der Gefährdungen durch die Freisetzung von Gefahrstoffen

ECG hat gemeinsam mit HA und IPAT unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse aus Technikumsversuchen das Pflichtenheft ergänzt. Die bei der Zerkleinerung entstehenden Gefährdungen und Emissionen wurden dabei besonders berücksichtigt.

Das Pflichtenheft wurde in 2013 abgeschlossen.

P3.2: Versuche zur Evaluierung der maschinellen Verarbeitung/ Zerkleinerung der Batteriesysteme auf möglichst hoher Ebene

Während des Projektzeitraumes wurde eine Reihe von Zerkleinerungsversuche im Technikum der ECG mit Batteriezellen durchgeführt. Dabei sind das Zerkleinerungsverhalten unter bestimmten Werkzeugbeanspruchungen durch die Zerkleinerungsmaschinen untersucht worden. Durch den mehrschichtigen Aufbau der Batteriezellen ist eine schneidende Beanspruchung die geeignete Zerkleinerungsvariante, welche sowohl für die ortsfeste als auch für die mobile Zerkleinerung gewählt wird.

In einer zweiten Zerkleinerungsstufe mittels Schneidmühle sind die Zellfragmente weiter aufgeschlossen und unter Laborbedingungen mechanisch aufbereitet worden. Dabei wurde das Material durch Siebung, Sichtung und Dichtesortierung getrennt. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass bereits durch die zweite Zerkleinerung das gewünschte Aktivmaterial in der Graphitmatrix weitestgehend von den Anoden- und Kathodenoberflächen sowie vom Separator abgetrennt wurde. Diese Graphitmatrix ist anschließend durch CM auf Verunreinigungen mit Kupfer oder Aluminium untersucht worden. Die ersten Ergebnisse waren in dieser Hinsicht zufriedenstellend.

Die Untersuchungsergebnisse sind im Projektjahr 2013 in die Konstruktion der Pilotanlage eingeflossen.

P3.3: Festlegung der Vorgaben für die Konstruktion der Zerkleinerungseinrichtung

Die Vorgaben für die Konstruktion der Zerkleinerungseinrichtung sind im Projektjahr 2013 weitestgehend erfolgt. Zu diesem Arbeitspaket gab es einen regen Informationsaustausch mit den beteiligten Projektpartnern sowie einige gegenseitige Besuche mit Diskussion der angefertigten Konstruktionszeichnungen.

P3.4: Entwicklung und Konstruktion eines inertisierbaren Prototyps der Zerkleinerungseinrichtung mit Möglichkeit zur Kreislaufführung von Inertgas

Die Konstruktion wurde im Wesentlichen durch HA erstellt. Es gab im Projektjahr 2013 einige Termine zum Austausch über Details der Konstruktion. Hierbei waren besonders die Erfahrungen des Anlagenbetreibers ECG gefragt.

P3.5: Aufbau und Inbetriebnahme der Zerkleinerungseinrichtung für mindestens 100.000 Batteriezellen pro Jahr, Untersuchung des Einflusses der Zerkleinerungsparameter

Wegen nicht kalkulierbaren technischen Risiken, besonders der noch unbekannten chemischen Gefährdung, wurde der Aufbau dieser Pilotanlage nicht durchgeführt. Ebenfalls war im Projektverlauf nicht klar, inwieweit genügend Batteriesysteme für den Betrieb der Pilotanlage auf dem Markt zur Verfügung stehen, was zu einem hohen wirtschaftlichen Risiko führte.

P3.6: Entwicklung von Lösungen zur chemischen und elektrischen Deaktivierung von beschädigten Zellen

Eine Deaktivierung von Zellen mittels elektr. leitfähiger Lösungen ist kein praktikabler Ansatz und sollte nur dann angewendet werden, wenn von den Zellen durch inneren oder äußeren Defekt eine Gefahr ausgeht. Dann kann durch leitfähige Flüssigkeiten der Zelle ein Teil ihrer Energie genommen werden. Im Vordergrund dieser Maßnahme steht aber die Flüssigkeit, welche thermische Energie zum Teil aufnehmen kann und somit das Gefahrenpotential defekter Zellen verringert.

P3.7: Entwicklung und Bau eines mobilen Shredders zur mobilen Deaktivierung von Batteriezellen

Gemeinsam mit VW wurden die technischen Rahmenbedingungen für die Auslegung und Konstruktion des mobilen Shredders erarbeitet. Für die technische Umsetzung wurden folgende Schwerpunkte festgelegt:

- Antriebsleistung der Zerkleinerungseinheit angepasst an die zu zerkleinernden Zellen/Zellblöcke
- Bauform und Größe für die Integration in ein Fahrzeug zum mobilen Einsatz
- Netzunabhängiger Betrieb durch Versorgung mit Stromaggregat
- Entnahme des Auffangbehälters und Eignung als Transportbehälter für Gefahrgut
- Art der Inertisierung
- Emissionsschutz - Auswahl und Auslegung der Aktivkohleeinheit

Unter den genannten Gesichtspunkten wurde gemeinsam mit einem erfahrenen Anlagenbauer die Projektierung und Konstruktion vorgenommen. Die Fertigstellung des mobilen Shredders und erste Inbetriebnahme Versuche wurden Ende Januar 2013 durchgeführt.

P3.8: Pilotbetrieb mit Batteriezellen und –Modulen verschiedener Geometrie, Bauform, Hüllmaterialien und Zellinhaltsstoffen

Mit dem mobilen Shredder wurde erfolgreich eine Reihe von Zerkleinerungsversuchen mit Batteriezellen durchgeführt. Die gewonnen Erkenntnisse flossen in die Auslegung und Projektierung der geplanten Pilotanlage ein. Ebenfalls konnten mit dem mobilen Shredder eine Reihe von Grenzversuchen durchgeführt werden, welche die besonderen chemischen und thermischen Gefährdungen bei der Zerkleinerung von Batteriezellen aufzeigen. In den Grenzversuchen wurden gemeinsam mit dem IPAT Messungen der entstehenden Zerfallsprodukte im Abgas des mobilen Zerkleinerer durchgeführt.

F5 – Verunreinigungsarme Aufbereitung von Batteriezellen und Batteriesystem

F5.2: Klassierung/Trennung der Wertstoffe für unterschiedliche Binder-, Elektrolyt- und Batterieaktivmaterialsysteme, sowie Zerkleinerung und Auftrennung kompletter Batteriemodule mit anschließender Verunreinigungsanalyse

Wie schon in P3.2 beschrieben, hat ECG im Labormaßstab eine Trennung von Graphitmatrix/Aktivmaterial mit vorhandenen Sieb- und Sortierapparaten durchgeführt. Dabei konnte der Separator als Leichtgut sauber von dem Schwergut Aluminium und Kupfer mittels Zick-Zack-

Sichtung getrennt werden. Das „Schwarze Pulver“ welches eine Mischung von Graphit und Aktivmaterialien darstellt wurde zuvor durch Siebung abgetrennt. Dieses Material ist durch den Projektpartner RL auf seine Verunreinigung und die Einsatzfähigkeit in der nachfolgenden Aufbereitung analysiert und zunächst für geeignet bewertet worden. **Später wurde die Eignung aber widerlegt, da sich im Aktivmaterial Fluor anreichert, welches zu einer Gefährdung der verfügbaren Anlagentechnik führt.**

P5 – Aufbereitung der Zellfragmente

P5.1: Versuche und Pilotskalierung des Trocknungsofens

Von der Anschaffung eines Trockenofens wurde abgesehen. Im Projektzeitraum war es nicht möglich, die Trocknungskinetik bzw. den Feuchtegehalt in den Zellfragmenten genau zu bestimmen.

ECG hat alternativ durch Anbohren der Zellen einen Großteil der Elektrolytlösemittel aus den Zellen entnehmen können. Die angebohrten Zellen wurden anschließend in einem mineralischen Granulat unter normaler Atmosphäre weiter getrocknet. Die so getrockneten Zellen boten bisher ausreichend Masse für weitere Aufbereitungsversuche. Nach weiteren Versuchen mit diesem „luftgetrockneten Material“ ist allerdings festzustellen, dass die Restfeuchte im Material die Laborversuche erschweren. Fest steht aber, dass eine Trocknung der Zellfragmente nur mit einem Eintrag an Wärmeenergie möglich ist. Hierzu wurden durch die Projektpartner weitergehende Versuche zur Trocknung durchgeführt.

P5.2: Versuche der Pilotskalierung des Schwergutaustrages

Nach einer ersten Zerkleinerungsstufe, in welcher die Zellen grob zerkleinert und damit geöffnet werden, sind die aus Eisen bestehenden Schraubkontakte und ggf. Hüllmaterialien aus Eisen durch eine Magnetseparation aussortierbar. Dabei sind zwei Varianten möglich, die Überbandmagnetscheidung oder die Magnetscheidung an einer Magnettrommel. Nach Untersuchung der zerkleinerten Zellfragmente und Ihre Kornform wurde für die Magnetseparierung eine Magnettrommel als geeignet angesehen und in eine Pilotanlage eingeplant.

Der Schwergutaustrag nach einer 2. Zerkleinerung ist sowohl in Technikumsversuchen bei ECG als auch gemeinsam bei Versuchen im Technikum von HA untersucht worden. In beiden Versuchen kam man zu der Erkenntnis, einen Zick-Zack-Sichter als geeignete Apparatur in den späteren Pilotbetrieb für den Schwergutaustrag zu integrieren.

P5.3: Versuche und Pilotskalierung von Sortierung/Klassierung: Siebung/Sichtung/Lufttrennherd

Wie schon in P3.2 und F5.2 beschrieben, konnte durch eine Verkettung von 1 Zerkleinerung – Sortierung von Schwergut – 2.Zerkleinerung – Siebung – Sichtung – Sortierung auf Lufttrennherd eine Prozesskette im Labormaßstab dargestellt werden. Die Ergebnisse der Versuche sind dokumentiert.

P5.5: Realisierung der Pilotanlage und ganzheitliche Versuche mit der Sortier-/Klassier-Straße für 100.000 Zellen pro Jahr

Dieser Projektteil wurde technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht durchgeführt.

P5.6.1: Forschungsbetrieb mit zerkleinerten Batteriezellen und -modulen verschiedener Geometrien, Bauformen, Hüllmaterialien in Zellinhaltsstoffe

Dieser Projektteil wurde technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht durchgeführt.

P5.6.2: Pilotbetrieb mit zerkleinerten Batteriezellen und -modulen verschiedener Geometrien, Bauformen, Hüllmaterialien in Zellinhaltsstoffe

Dieser Projektteil wurde technischen und wirtschaftlichen Risiken nicht durchgeführt.

Ü1: Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung der Prozesse der Pilotanlage

Für die Auslegung der Antriebsleistung des mobilen Shredders und Wahl des geeigneten Stromaggregates sind im Vorfeld Zerkleinerungsversuche unter Beobachtung er Stromaufnahme durchgeführt worden.

Die bei der Zerkleinerung von Modulen und Zellen nötige Energie bzw. Leistungsaufnahme Zerkleinerungswerkszeuge ist bei mehreren Zerkleinerungsversuchen gemeinsam mit dem Projektpartner IWF ermittelt und dokumentiert worden.

Volkswagen AG

Abschlussbericht

FuE-Programm "Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität" des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)

Abschlussbericht

Vorhabenbezeichnung:

Recycling von Lithium-Ionen Batterien - LithoRec II

Laufzeit des Vorhabens:

vom: 01. Juli 2012 bis: 30. Juni 2015

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Volkswagen AG	16EM1027

Inhaltsverzeichnis

1. Executive Summary 3

2. Zielstellung des Verbundprojektes 4

3. Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse im Verbundprojekt 5

3.1 AP P1 Demontage von EV-Energiespeichern 5

3.2 AP P2 Entladung von EV-Energiespeichern auf Systemebene unter Rückgewinnung der Restladung 5

3.3 AP F3 Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen – Gefahrenpotential 6

1. Executive Summary

Im Rahmen der gesetzlichen Herstellerverantwortung hat Volkswagen die Aufgabe, Rückgabemöglichkeiten und das Recycling von Traktionsbatterien aus e-Fahrzeugen sicherzustellen. Mit dem Fortschreiten der Elektrifizierung und der vermehrten Markteinführung dieser Fahrzeuge wurde in den vergangenen Jahren deutlich, dass im Bereich des Recyclings von Li-Ionen Batterien viel Potential in der Entwicklung ökologischer und ökonomischer Recyclingverfahren liegt.

Im Verbundvorhaben LithoRec II war es Ziel, aufbauend auf das erfolgreich abgeschlossene Projekt LithoRec I, ein Verfahren zum ökologischen und ökonomischen Recycling von Li-Ionen Batterien zu entwickeln und dieses in einer Pilotierung umzusetzen. Als aktiver Projektpartner war Volkswagen maßgeblich an den Arbeitspaketen „Entladung, Demontage und sichere Zerkleinerung“ beteiligt. Die Basis für die genannten Arbeitspakete bildet das Experten-Know-how von Volkswagen im Bereich von Li-Ionen Batterien sowie die Bereitstellung von Li-Ionen Batterien aus elektrifizierten Fahrzeugprojekten. So war im Projekt die Möglichkeit eines optimalen Wissenstransfers sichergestellt.

Die von Volkswagen in den Arbeitspaketen geplanten Vorhaben, konnten in vollem Umfang erfolgreich abgearbeitet werden. Durch die Expertise und die maßgebliche Unterstützung im Arbeitspaket zur Demontage von Batteriesystemen konnten reproduzierbare Demontageschritte durch unterschiedliche Zerlegestudien in Abhängigkeit des Batteriedesigns gewährleistet werden. Die festgelegten Demontageschritte stellen die Basis für weitere Arbeiten innerhalb des Projektes und einer späteren geplanten Versuchsanlage dar. Im Arbeitspaket Entladung wurden gemeinsam mit den universitären Instituten wie auch den industriellen Partnern Anforderungen aufgenommen und Strategien festgelegt, um den Entladungsprozess sicher und effizient zu gestalten und einer geplanten Rückspeisung der in den Batterien enthaltenen Restenergie näher zu kommen.

Die Entwicklung einer mobilen Zerkleinerungseinheit durch Volkswagen und die Bereitstellung der Einheit im Projekt haben umfangreiche Erkenntnisse zu den Gefahren des Zerkleinerungsprozesses sowie den notwendigen Vorarbeiten, wie z.B. der Entladung, geliefert. Die Resultate aus der Untersuchung der Gefahrenpotenziale im Arbeitspaket Zerkleinerung stellen die Grundlage der Anforderungen an die Auslegung einer geplanten Pilotanlage dar. Durch diverse Zerkleinerungstests konnten Optimierungspotentiale, sowohl in der Auslegung der mobilen Zerkleinerungseinheit als auch im generellen prozessualen Ablauf des Zerkleinerungsvorgangs, identifiziert und umgesetzt werden. Diese Faktoren enthalten auch Aspekte der Arbeitssicherheit und des Arbeitsschutzes. Die von Volkswagen entwickelte mobile Einheit stellt somit einen wichtigen Meilenstein im LithoRec II Projekt dar. Zudem erwies sich die Einheit als wertvolles Instrument zur Herstellung von Versuchsmaterial für weitere Arbeitspakete.

Im vorgesehenen Projektzeitraum konnte das Ziel des Verbundvorhabens, die Umsetzung einer Pilotanlage nicht realisiert werden. Wirtschaftliche Faktoren führten zu dieser Entscheidung.

Innerhalb der Verlängerungsphase von LithoRec II planen die Projektpartner den Aufbau einer Demonstrationsanlage für das Recycling von Li-Ionen Batterien im kleineren Maßstab. Volkswagen wirkt in dieser Phase unterstützend durch sein Expertenwissen im Umgang mit Li-Ionen Batterien und die Verfügbarkeit von Batterien aus aktuellen Fahrzeugprojekten. Zudem wird die mobile Zerkleinerungseinheit von Volkswagen als wichtiger Bestandteil der Demonstrationsanlage zur Verfügung gestellt.

2. Zielstellung des Verbundprojektes

Verantwortung für Umwelt und Gesellschaft zu übernehmen, entspricht dem unternehmerischen Selbstverständnis der Volkswagen AG. Das schließt Nachhaltigkeit in allen Teilen der automobilen Wertschöpfungskette ein.[1] Hier bietet sich durch die Teilnahme am BMU geförderten LithoRec Projekt die Möglichkeit, ein werkstoffliches Recycling von Li-Ionen Batterien mit hoher Recyclingeffizienz, mitzugestalten.

Die im abgeschlossenen Projekt LithoRec I konzeptionierten Recyclingverfahren sollen im Folgeprojekt LithoRec II weiterentwickelt werden. Im Rahmen des beantragten Projektes sollen die erarbeiteten Prozesse der Demontage bis zur Abtrennung und Aufreinigung der Aktivmaterialien weiter erforscht werden. Der Fokus des Projektes liegt dabei auf dem Recycling der Zellinhaltsstoffe, insbesondere werden die Rückgewinnung des Elektrolyten und der Einfluss von unterschiedlichen Materialien und Verunreinigungen auf die Recyclingprozesse untersucht. Hierbei soll eine technische sowie ökonomische Machbarkeit der gesamten Prozesskette nachgewiesen und optimiert werden. Das gemeinsame Ziel ist die Realisierung eines nachhaltigen Recyclingprozesses mit Umsetzung in einer Pilotanlage, welche eine hohe Recyclingeffizienz bei möglichst allen Materialien aufweist.

Das Projekt ist in einen Forschungsteil (AP F), einen Pilotierungsteil (AP P) mit jeweils 7 Arbeitspaketen und einen übergreifenden Teil (AP Ü) mit 3 Arbeitspaketen gegliedert. Die Beteiligung der Volkswagen AG innerhalb des LithoRec II Projektes liegt in den Bereichen Demontage der Batterien (AP P1), Entladung der Batterien (AP P2) und der sicheren Zerkleinerung der Batteriezellen und Batteriesysteme (AP P3) sowie dem entsprechenden Forschungspaket (AP F3). Als Basis der genannten Arbeitspakete stellt Volkswagen sein Expertenwissen im Bereich von Li-Ionen Batterien bereit und unterstützt das Verbundvorhaben durch die Bereitstellung von Batterien aus elektrifizierten Fahrzeugprojekten.

[1] http://www.volkswagenag.com/content/vwcorp/content/de/misc/ir/Konzertleitlinien.html

3. Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse im Verbundprojekt

3.1 AP P1 Demontage von EV-Energiespeichern

Bestandteil des Arbeitspaketes P1 ist die Entwicklung von Strategien und Lösungen einer praktikablen Demontage von EV-Speichermedien. Aufbauend hierauf ist es Ziel, anhand der geplanten Demontagestudien die Konzeptionierung und Auslegung eines Demontagesystems zu unterstützen. Zur Realisierung dieser Ziele hat Volkswagen alle relevanten Batteriesysteme aus BEV, PHEV und HEV Projekten für Untersuchungen und Demontagestudien zur Verfügung gestellt. Um einen optimalen Know-how Transfer und ein sicheres, gefahrloses Arbeiten aller beteiligten Projektpartner (Electrocycling, IPAT, IWF, elenia) zu gewährleisten, wurden alle Zerlegeversuche durch speziell ausgebildete Volkswagen Mitarbeiter durchgeführt und/ oder begleitet. So konnten wichtige Fragestellungen und mögliche Gefahrenquellen (elektrisch und chemisch) direkt am Beispiel diskutiert und weitere Strategien entwickelt werden. Entsprechend kann ein späteres gefahrenloses bzw. gefahrenminimiertes demontieren von Batteriesystemen erfolgen. Zusätzlich konnte eine lückenlose Dokumentation der unterschiedlichen Zerlegestudien auch mit Blick auf die Demontagetiefe, die Demontagereihenfolge und ein zu entwickelndes Demontagesystem gewährleistet werden. Durch die umfangreiche Erfahrung aus der bei Volkswagen vollständig oder teilweise erfolgenden Inhouse Fertigung war / ist es schon im Vorfeld möglich auf wichtige Punkte bzw. einzelne, einzuhaltende Schritte während der Zerlegung der zur Verfügung gestellten Batteriesysteme hinzuweisen.

Die Zerlegetiefe wurde je nach Anspruch auf Modul- bzw. Zellebene festgelegt. Zusätzlich wurden während der durchgeführten manuellen Demontage weitere für das Projekt notwendige Sicherheitsanforderungen erkannt, analysiert und für weitere Versuche umgesetzt.

Die demontierten Batterieeinheiten, wie auch komplett vorliegende Batteriesysteme wurden den Projektteilnehmern für deren geplante Projektbeiträge in den weiteren Arbeitspaketen zur Verfügung gestellt.

3.2 AP P2 Entladung von EV-Energiespeichern auf Systemebene unter Rückgewinnung der Restladung

Ausgehend von der Notwendigkeit der Entladung der Speichersysteme vor der Einbringung in die weitere Prozesskette beteiligt sich die Volkswagen AG am Arbeitspaket P2. Hierbei steht die Einbringung der Expertise von VW im Fokus.

Innerhalb dieses Prozessschrittes unterstützt Volkswagen bei der Analyse des Batteriemanagements (BMS) durch einen schon in LithoRec I entwickelten Adapter. Darüber hinaus unterstützen VW-Experten seit Projektbeginn beteiligte Projektpartner bei der Entwicklung von Strategien zum Auslesen und zur Analyse der Batteriedaten. Hierzu wurden durch Volkswagen die mittlerweile im Markt verfügbaren Serien-Batteriesysteme zur Verfügung

gestellt. Weiter wurde zur Herstellung einer Kommunikation mit den genannten Batteriesystemen die Belegung der Stecker durch Volkswagen an die Projektpartner übergeben.

Wie angestrebt wurde im Zuge der Annahme von Batterien eine Systematik durch einen Dienstleister (Lion Engineering) im Auftrag der Volkswagen AG entwickelt. Anhand der Systematik soll ein sicherheitsgemäßer Versand, von der Annahme der Batterien bis hin zum Verlauf einzelner Stoffströme im Recycling dokumentiert werden. Eine ordnungsgemäße Übergabe von relevanten Daten an den Batterieverwerter könnte so in Zukunft generell sichergestellt werden. Da sich während der Projektlaufzeit gegen den Bau der geplanten Pilotanlage entschieden wurde, kam diese Systematik nicht zum Einsatz.

3.3 AP F3 Sichere Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen – Gefahrenpotential

Entwicklung materialspezifischer Sicherheitsmaßnahmen und eines Konzeptes zur sicheren, ortsfesten sowie mobilen Zerkleinerung von Batteriezellen.

Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer mobilen Zerkleinerungseinheit

Ziel dieses Paketes ist die Erarbeitung und Umsetzung der sicherheitstechnischen Grundlagen für ein Konzept einer mobilen Zerkleinerungsmaschine für Zellen und Modulen aus Li-Ionen Traktionsbatterien. Die sichere maschinelle Zerkleinerung bildet die Grundlage für eine effiziente und nachhaltige Aufarbeitung. Das Zerkleinerungsgut soll so optimiert werden, dass die erhaltenen Fragmente, die für nachgeschaltete Prozesse bestmögliche Handhabbarkeit bieten. Vorbereitend zu einem gezielten Aufschluss der Batteriezellen wurde in AP F3 eine detaillierte Betrachtung möglicher Gefahren während einer maschinellen Zerkleinerung der Zellen durchgeführt.

Die mobile Einheit kann der Gefahrenreduktion am Unfallort und bei denkbaren Szenarien von Unfällen in Produktion, Lagern und Sammelstellen dienen. Darüber hinaus stellt auch ein Einsatz einer mobilen Zerkleinerungseinheit an Entwicklungsstandorten zur Überführung von Prototypen- und Serienbatterien in eine sicher und einfach zu transportierende Form, durch das Schreddern der Batterien, einen nicht zu vernachlässigenden Aspekt dar. Damit ist die Möglichkeit geschaffen worden, eine Reduzierung von Gefahren in Szenarien sicherzustellen, in welchen z.B. Batterien vorliegen, die nach geltenden Richtlinien nicht transportfähig bzw. nur unter großem Aufwand zu transportieren sind.

Die Volkswagen AG hat entsprechend die Entwicklung und den Bau einer mobilen Schreddereinheit beauftragt (nicht Bestandteil des Förderprojektes). Die mobile Zerkleinerungseinheit ist in Abbildung 1 dargestellt. Diese wurde Mitte Januar 2013 fertiggestellt und konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Im zugrundeliegenden Projektzeitraum wurde die mobile Zerkleinerungseinheit einer ausgedehnten Nutzung unterzogen. Es wurde die

Möglichkeit geschaffen, für alle Projektpartner nach Bedarf Probenmaterial zu generieren und gezielt für deren Versuche bereitzustellen.

Abbildung 1: mobiler Schredder von Volkswagen

Freisetzungsversuche von defekten Batteriezellen

Zum geplanten Vorhaben einer sicheren Zerkleinerung von Batteriezellen wurden durch den Bereich der Sicherheitschemie der Volkswagen AG erste Versuche im Labor zur Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) aus zerstörten und gezielt entzündeten Batteriezellen durchgeführt. In den Sicherheitsdatenblättern wird auf die Zersetzungsreaktion des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphates ($LiPF_6$) wie auch des Elektrolyten hingewiesen. Lithiumhexafluorophosphat ist hygroskopisch und bildet in Gegenwart von Wasser Flusssäure (HF). Bei intensiven Belastungsversuchen der Zellen konnte keine Bildung von Fluorwasserstoff nachgewiesen werden. Ebenfalls wurde keine Zersetzung des Elektrolyten bei Zellen mit einer langfristigen intensiven Nutzung festgestellt. Für diese Untersuchung wurde eine Zelle für etwa 2000 Zyklen mit hoher Ladungs- Entladungsgeschwindigkeit belastet und unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Glovebox vorsichtig geöffnet. Es konnte kein Austritt des Elektrolyten beobachtet werden. Im Anschluss wurde die geöffnete Zelle kurz der Atmosphäre ausgesetzt und in eine Verpackung überführt. Die Analyse der HF-Konzentration wurde mit einem Dräger-Röhrchen nach etwa 15 Minuten durchgeführt. Dabei konnten keine Hinweise auf freigesetzte Flusssäure gefunden werden.

Konsequenzen für den Arbeitsschutz

Wird eine Zelle beschädigt und Elektrolyt läuft aus, so muss keine akute Gefahr durch HF-Bildung bestehen. Dieses gilt unabhängig von Alter und Gebrauch der Zelle. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass HF sich erst bei längerem Kontakt (mehrere Tage) des Elektrolyten mit Luftfeuchtigkeit bilden kann. Resultierende Konsequenz ist, den Elektrolyten bei einer Freisetzung unverzüglich mit Bindemittel aufzunehmen.

Grundlegende Anforderungen an eine sichere Zerkleinerung

Die mobile Schreddereinheit wurde so ausgelegt, dass neben einer möglichen Mobilität eine sichere Zerkleinerung der Batteriezellen aber auch kompletter Batteriemodule gewährleistet werden kann. Diese wurde hierzu druckstoßfest und weitestgehend gasdicht ausgelegt. Um unerwünschte Nebenreaktion, z.B. Zerfall des Leitsalzes ($LiPF_6$), während des Zerkleinerns auszuschließen bzw. zu minimieren, wird die Zerkleinerungseinheit mit Stickstoff als Inertgas betrieben. Gleichzeitig wird der Sauerstoffgehalt während der Zerkleinerung bei < 5 % gehalten. Durch diese Betriebsweise kann die Ausbildung zündfähiger Gemische mit Elektrolytbestandteilen unterbunden werden.

Durch das Aufbrechen der Batteriezellen beim Schreddern besteht die Gefahr einer Anreicherung der Atmosphäre im Schredder sowohl mit gesundheitsschädlichen Gasen als auch Stäuben. Eine sichere Entnahme des zerkleinerten Materials am Ende des Zerkleinerungsvorgangs wird durch eine Entfrachtung der im Schredder enthaltenen Atmosphäre vor dem Öffnen über Aktivkohlefilter sichergestellt.

Um eine möglichst flexible Handhabung des zerkleinerten Batteriematerials zu gewährleisten wurden als Vorlage Kunststofffässer gewählt, die gleichzeitig die erforderlichen Transport- und Lagerungsanforderungen des Inhalts erfüllen. So besteht die Möglichkeit das Schreddergut direkt nach der Zerkleinerung sicher einem geeigneten Verwertungsprozess (z.B. LithoRec) zuzuführen.

Gezielte Zerkleinerungsversuche

Nach Inbetriebnahme wurde der mobile Schredder beim Projektpartner Electrocycling verortet und dem Projekt für gezielte Zerkleinerungsversuche zur Verfügung gestellt. Der Betrieb erfolgte aus Sicherheitsgründen nur durch eingewiesenes Personal (Volkswagen, Electrocycling).

Vor der eigentlichen Nutzung wurden alle grundlegenden Anforderungen, die im Vorfeld an eine sichere Zerkleinerung von Batteriezellen definiert wurden, überprüft. Zu diesem Zweck wurde mit einer kleinen Anzahl an Batteriezellen begonnen. Nachfolgend wurde eine Vielzahl an Zerkleinerungsversuchen durchgeführt und alle vorher definierten Funktionen und Anforderungen an den Shredder verifiziert. Während des Testbetriebs wurde Verbesserungspotential an der Zerkleinerungseinheit erkannt und umgesetzt.

Anhand der Versuche und der maschinell vorgegebenen Bedienungssequenz wurde ein generelles Ablaufschema für den Betrieb der mobilen Zerkleinerungseinheit festgelegt. Die Zerkleinerungsversuche wurden so geplant, dass das erhaltene Schreddergut schon in diesem Stadium den nachgelagerten Prozessen des LithoRec-Projektes zur Verfügung gestellt werden konnte. Auf dieser Grundlage war es möglich erste wertvolle Erfahrungen in Bezug auf die Durchführbarkeit der einzelnen Prozessbausteine mit Blick auf die gesamte Prozesskette (Pre-Pilotkampagne) zu sammeln.

Um mögliche Gefahren während des Zerkleinerungsvorgangs erkennbar zu machen, sind gezielte Messungen durch den zuständigen Bereich „Sicherheitschemie“ der Volkswagen AG als auch durch das Institut für Partikeltechnik der TU-Braunschweig erfolgt. Die Messungen der Volkswagen Sicherheitschemie zeigten an, dass die Werte bei Standardbetrieb des Schredders die Arbeitsplatzgrenzwerte (Tabelle 1) weit unterschreiten. Entsprechend kann eine Gefährdung des Bedieners während des Standardbetriebs ausgeschlossen werden.

Tabelle 1: Ergebnisse der personenbezogenen, stationären Messung

Gefahrstoff	**Messergebnis (ME) [mg/m^3]**	**Grenzwert (GW)**	**Art**	**Stoffindex (I = ME/GW)**
Einatembarer Staub	< 0,7258	10	AGW	0,04
CO	< 3,49	35	AGW	0,05
Mn und Mn-Derivate	0,0006	0,5	AGW	< 0,01
Ni und Ni-Verbindungen	0,0078	0,5	INT	0,02
Co	0,0016	0,1	INT	0,02
Zn und Zn-Derivate	0,0042	2	DFG	< 0,01

Zur Ableitung möglicher weiterer Gefahren während und nach der Zerkleinerung geladener Zellen, wurden gezielt Schredderversuche mit geladenen und teilgeladenen Zellen durchgeführt. Darüber hinaus sind weitere Untersuchungen unter variablen Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Kühlung durchgeführt worden. Grundsätzlich zeigte sich, dass die elektrische Ladung keinen Einfluss auf die mechanische Wirkung des Shredders hat. Wie die Versuche jedoch gezeigt haben, ist der Ladezustand der Zellen entscheidend für eine sichere Durchführung der Zerkleinerung. Während des Prozesses mit geladenen Zellen kommt es durch die Umwandlung der elektrischen Energie in thermische Energie durch z.B. Kurzschlüsse mitunter zu einer thermischen Aktivierung der Zersetzung von Zellinhaltsstoffen. Vorrangig kann es zu einer Zersetzung des Leitsalzes ($LiPF_6$) kommen, welches in Gegenwart von Wasser (Luftfeuchte) über Intermediate Fluorwasserstoff ausbildet.

Durch Messungen mit Fluorwasserstoff-sensitiven Dräger-Röhrchen und FTIR-Messungen durch das IPAT wurde diese Annahme bestätigen. Zusätzlich liegt bei Temperatureintrag, durch z.B. Kurzschlüsse oder Sonneneinstrahlung ein erhöhter Dampfdruck der Einzelkomponenten des Elektrolyten vor. Die gleichen Ereignisse waren mitunter auch nach Beendigung des Schredderns in den zerkleinerten Zellfragmenten zu beobachten. Eine detaillierte Untersuchung zu den auftretenden Verbindungen und Zerfallsprodukten erfolgte durch die TU-Braunschweig und die WWMU.

Zur Bestimmung einer prozessierbaren Ladungsobergrenze wurden Zellen mit unterschiedlichen Ladungszuständen zerkleinert. Als tolerierbar erwies sich ein Ladungszustand von 30 % (abhängig vom Leistungsinhalt der Zelle). Zusätzlich wurden Versuche mit vorher tiefgefrorenen (- 60°C), geladenen Zellen durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die vorher beobachteten Reaktionen nur zeitlich verschoben erfolgen und durch die tiefere Temperatur keine direkte Reduzierung der chemischen Gefahr erfolgt.
Basierend auf den genannten Ergebnissen sollte eine Zerkleinerung der Batteriezelle soweit möglich immer im entladenen Zustand durchgeführt werden. Um das Handling des Schreddergutes so sicher wie möglich zu gestalten, wurde das Flammverhalten untersucht und der Flammpunkt des frisch zerkleinerten Materials bestimmt. Das Schreddergut zeigte auch nach vermehrter Entzündung durch eine externe Zündquelle keinen selbstständigen Erhalt des Abbrands, unter der Prämisse des vorliegenden Elektrolytgemisches der verwendeten Batteriezellen der Volkswagen AG.

Aus den Ergebnissen abgeleitete Sicherheits- und Arbeitsschutzmaßnahmen

Grundsätzlich liegen während des Handlings der Batterien / Module / Zellen und dem anschließenden Zerkleinerungsprozesses folgende potentielle Gefahren vor:

Elektrische Gefahr
- Kurzschlüsse und Stromschläge während Demontage und Entladung
- mögliche Umpolung beim Tiefentladen
- Restentladung bei Zerkleinerung führt zu Kurzschlüssen
- Restentladung bei/ nach Zerkleinerung führt zu Temperaturanstieg im Zerkleinerungsraum und Zerkleinerungsgut

Brand- und Explosionsgefahr
- flüssige und gasförmige Elektrolytbestandteile bilden mit Sauerstoff eine entzündliche Atmosphäre
- Entstehung von Bränden führt zu hohen Temperaturen und aktiviert chemische Reaktionen
- Druckanstieg durch Gasentwicklung

Chemische Gefahr
- Zersetzung von Leitsalz → Bildung von Fluorwasserstoff
- Bildung von CO bei erhöhtem Energieeintrag
- Zersetzungsprodukte aus Elektrolyt
- Emissionswerte und Arbeitsplatzgrenzwerte durch Elektrolyt
- Staubentwicklung durch Elektrodenbeschichtung z.B. $LiNMCO_2$

Maßnahmen für den Arbeitsschutz:

Für das Arbeiten an Hochvoltbatteriesystemen sind grundsätzlich die erforderlichen Ausbildungsstände, persönliche Schutzausrüstung sowie Werkzeuge und Ausrüstung sicherzustellen.

Um die beschriebene Brand- und Explosionsgefahr sowie die chemischen Gefahren während und nach dem Schreddervorgang weitestgehend zu eliminieren, erfolgt ein Zerkleinern nur mit vollständig entladenen und kurzgeschlossenen Batteriezellen oder Batteriemodulen. Somit ist jegliche durch die elektrische Ladung auftretende Zündquelle ausgeschlossen. Zusätzlich ist wie oben beschrieben eine generelle Gefährdung durch Gase oder Stäube während des standardmäßigen Schredderbetriebs durch dessen Funktionsweise weitestgehend ausgeschlossen. Die persönliche Schutzausrüstung sollte an die beschriebenen Gefahren angepasst werden.

Neben dem eigentlichen Einsatzfokus der mobilen Zerkleinerungseinheit konnten die durch den Betrieb vielfältig gewonnenen Erkenntnisse einen wesentlichen Beitrag zur abschließenden Auslegung und Konzeptionierung der geplanten stationären Zerkleinerungs- und Aufbereitungsanlage im LithoRec II Projekt beitragen. Ausgehend von den erhalten Ergebnissen konnten Definitionen und Parameter zur Auslegung der geplanten stationären Anlage festgelegt werden. Die Entwicklung der mobilen Einheit stellt somit einen wichtigen Meilenstein im LithoRec II Projekt dar.

AUDI AG

Abschlussbericht

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Audi

Abschlussbericht

LithoRec-II

Recycling von Lithium-Ionen Batterien

Zuwendungsempfänger: **AUDI AG**	Förderkennzeichen: **16EM1028**
Projektleiter des Teilvorhabens: **Uwe Heil** **I/EG-X1** **AUDI AG**	 Tel.: +49 841 / 89 91120 Email: uwe.heil@audi.de
Laufzeit des Vorhabens (Bewilligungszeitraum): von: **01.07.2012** bis: **30.06.2015**	

Inhaltsverzeichnis

1. Kurze Darstellung 1
1.1. Aufgabenstellung 1
1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 3
1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens 4
1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 6
2. Eingehende Darstellung 9
2.1. Erzielte Ergebnisse 9
2.2. Voraussichtlicher Nutzen 13
2.3. Veröffentlichungen 14

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der unterschiedlichen internationalen Emissionsrichtlinien bis 2020 1
Abbildung 2: Ziel und Struktur des Projekts LithoRec-II 5
Abbildung 3: Traktionsbatterie des Audi Q5 Hybrid 9
Abbildung 4: Darstellung Konzept Demontagelinie von Elektrocycling 10
Abbildung 5: HV Batterie Zerkleinerungsanlage: Mobileshredder von VW 11
Abbildung 6: Q5 HV-Batteriemodul und zerkleinertes Material 11

1. Kurze Darstellung

1.1. Aufgabenstellung

Die Entwicklung der Mobilität der Zukunft wird von unterschiedlichen Trends maßgeblich beeinflusst. Neben den zunehmenden Mobilitätsansprüchen und der fortschreitenden Urbanisierung in den Wachstumsmärkten, die eine effektivere Vernetzung der unterschiedlichen Verkehrsteilnehmer und Mobilitätsträger in den Ballungsräumen erfordert, steht die über den Klimawandel und die Begrenzung der fossilen Energieträger forcierte Reduzierung des CO_2-Ausstoßes im Zentrum der Bemühungen.

Die weltweiten CO_2-Flottenziele stellen hohe Herausforderungen an alle Bereiche der Fahrzeugentwicklung. In der nachfolgenden Abbildung 1 sind die unterschiedlichen Anforderungen für Verbrennungsmotoren bis zum Jahr 2020 aufgeführt, die seitens der Regierungen in den zurückliegenden Jahren vorgebeben wurden. Gerade bei den Dieselmotoren sind in Nordamerika sowie in China noch weitere Zuwächse bei den Marktanteilen abzusehen, so dass über eine gezielte Weiterentwicklung in diesem Bereich ein positiver Effekt zur weiteren Emissionsreduzierung erwartet wird.

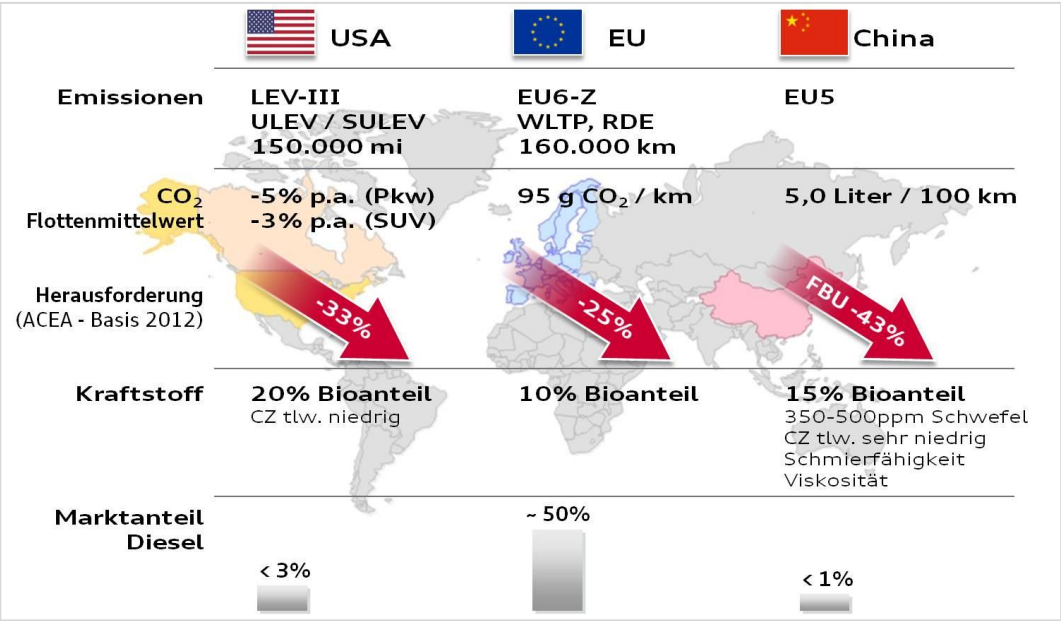


Abbildung 1: Übersicht der unterschiedlichen internationalen Emissionsrichtlinien bis 2020

Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt, die Treibhausgasemissionen in Deutschland bis zum Jahr 2030 um 55% zu reduzieren. Damit soll ein wesentlicher Beitrag zur Bewältigung des Klimawandels und dessen Folgen für die Gesellschaft geleistet werden. Dem Verkehrssektor kommt dabei eine zentrale Rolle zu, repräsentiert dieser doch mit ca. 28% einen maßgeblichen Anteil am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland. Elektromobilität bietet die Chance, den CO_2-Ausstoß ohne Mobilitätseinschränkung und unter Beibehaltung des Wohlstands zu reduzieren.

Über elektrische Fahrzeuge kann die bisher primär auf den Verbrennungsmotor gestützte Mobilität zur Nullemissions-Mobilität weiterentwickelt werden. Gleichzeitig beinhalten die im Rahmen der Elektromobilität verfolgten Lösungsansätze, die dazu beitragen sollen die aus den zunehmenden Mobilitätsansprüchen resultierenden Emissionen zu reduzieren, wegen der zu bewältigenden Hürden, hohe Kosten und viele Risiken. Dabei müssen nicht nur die eigentlichen Fahr- und Komfortleistungen des Fahrzeugs betrachtet werden. In zunehmendem Maße müssen Ursprung und Verbleib der mit der Herstellung und dem Einsatz des Fahrzeugs verbundenen Materialien und Rohstoffe berücksichtigt werden. Für die Elektromobilität bedeutet dies, dass das mit der Nullemissions-Mobilität verknüpfte, positive Image nur dann aufrecht erhalten werden kann, wenn am Ende des Lebenszyklus der Fahrzeuge ein effektives Recycling der eingesetzten Materialien stattfindet und die recycelten Materialien Primärrohstoffe in der Neuproduktion von Traktionsbatterien substituieren.
Darüber hinaus kann das Recycling die geostrategische Abhängigkeit von Rohstoffen verringern. Das hier vorgestellte Verbundprojekt LithoRec-II hat zum Ziel, die bereits im Vorgängerprojekt LithoRec-I konzeptionierten und entwickelten Recyclingverfahren weiter zu entwickeln und im Pilotmaßstab umzusetzen. Des Weiteren sollen sowohl die technische als auch die ökonomische Machbarkeit der gesamten Prozesskette nachgewiesen und weitere Optimierungspotentiale identifiziert werden. Hierbei hat die Maximierung der Recyclingquote einen hohen Stellenwert. Da zukünftig verschiedene Batteriematerialien in Fahrzeugbatterien eingesetzt werden, liegt ein zweiter Fokus des Projekts auf der Flexibilisierung der Verfahrensschritte und auf dem Einfluss von Verunreinigungen auf die Sekundärrohstoffe und den daraus hergestellten Batteriematerialien.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt LithoRec-II kann im breiten Stil auf den Ergebnissen eines zurückliegenden öffentlich geförderten Vorgängerprojekts aufbauen und diese weiterentwickeln. Von 2009 bis 2011 wurden bereits über das Verbundprojekt LithoRec-I erste Untersuchungen und Arbeiten zur Identifikation möglicher Verfahrenswege für das Recycling von Traktionsbatterien erfolgreich umgesetzt. Neben der Planung, der Demontage der Batteriesysteme und ersten Überlegungen zur weitreichenden Automatisierbarkeit der Demontageschritte, wurden auch Verfahren zum Zerlegen der Zellen und zum Abtrennen der Aktivmaterialien untersucht. Über LithoRec-I konnten erste Automatisierungsoptionen für den Demontageprozess identifiziert werden. Zudem wurden wichtige Erkenntnisse im Bereich des Zerlege- und Rückgewinnungsprozesses gewonnen, auf denen LithoRec-II als Nachfolgeprojekt aufsetzen konnte.

LithoRec-II bezieht sich in seiner Zielsetzung vollumfänglich auf förderpolitische Ziele, die sich aus den Klimaschutzzielen der Bundesregierung ableiten lassen. Im Zentrum stehen hierbei die Bestrebungen zur Verringerung der CO_2-Emissionen und weiterer lokaler Schadstoffemissionen. Der Erfolg einer weitreichenden Elektrifizierung des Verkehrs als emissionsarme bzw. emissionsfreie Lösung für die Bewältigung der unterschiedlichen Mobilitätsansprüche ist dabei unmittelbar mit der Verfügbarkeit von notwendigen Rohstoffen und Materialien aus Primär- und Sekundärquellen (Recycling) verbunden, wobei für Deutschland als rohstoffarmes Land das Recycling eine besondere Rolle einnimmt. In der Roadmap der Nationalen Plattform für Elektromobilität wird als zentraler Schritt der Nachweis der Machbarkeit des Recyclings im Pilotmaßstab über die gesamte Recyclingkette hinweg gefordert. LithoRec-II hat diesen Ansatz aufgegriffen und sich bei Planung und Organisation des Projekts an folgenden förderpolitischen Zielen orientiert:

- Untersuchungen zum sicheren Transport und zur Deaktivierung von Altbatterien
- Fortführung der Forschungsarbeiten zum hydrometallurgischen Recyclingverfahren an der bestehenden Pilotanlage
- Aufbau von Pilotanlagen und Forschung zu Demontage- und Trennverfahren für Li-Ionen-Batterien
- Studien zur modellgestützten Analyse und Bewertung der Prozesse sowie zur Gestaltung des übergeordneten Recyclingsystems
- Untersuchungen zur Rückgewinnung weiterer Materialien (neben Lithium) aus Batterien

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Insgesamt acht Unternehmen, zwei Universitäten mit insgesamt sechs Instituten sowie vier assoziierte Projektpartner waren an LithoRec-II beteiligt. Dabei baut das Projekt auf dem vom BMU von 2009 bis 2011 geforderten Forschungsprojekt „LithoRec“ auf, im Folgenden LithoRec I genannt. Aus dem etablierten LithoRec-I-Konsortium tragen maßgeblich die Industriepartner Chemetall (CM), Electrocycling (ECG), Volkswagen (VW), Audi (AUDI), I+ME ACTIA (I+ME) und H.C. Starck (HCST) sowie die universitären Partner TU Braunschweig (mit den Instituten ICTV, iPAT, IWF, elenia, AIP) und WWU Münster (mit dem Institut MEET) den neuen Projektantrag. Die Expertise wird ergänzt durch die Industriepartner Solvay Fluor (SFLU) im Bereich der Elektrolytaufbereitung und Hosokawa Alpine (HA) im Bereich der Maschinengestaltung und -auslegung für die mechanische Aufbereitung.
Für die erfolgreiche Umsetzung und die Erreichung der Projektziele wurde das Vorhaben in einen separaten Forschungsteil, einen Pilotierungsteil sowie einen übergreifenden Teil untergliedert. Der Forschungsbereich widmete sich der materialspezifischen, detaillierten Untersuchung einzelner Teilprozesse entlang der Wertschöpfungskette des Batteriesystemrecyclings. Hier wurde vertieft auf in LithoRec-I identifizierte, die Gesamtrecyclingquote entscheidend beeinflussende Prozessschritte und deren Kopplung mit materialspezifischen Fragestellungen eingegangen. Demgegenüber wurden im Pilotbereich prozesstechnische Fragen behandelt und beantwortet. Als Ergebnis dieses Bereichs sollte eine Pilotanlage zur Untersuchung und Weiterentwicklung der Recyclingprozesse in einem nach oben weiter skalierbaren Maßstab entstehen. Die Pilotanlage sollte für zwei Fahrzeugbatteriesysteme pro Tag ausgelegt werden, was etwa 100.000 Zellen pro Jahr entspricht. Ohne die Ergebnisse des Projekts vorweg nehmen zu wollen sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass sich die Projektpartner im Laufe des Projekts gegen den Aufbau einer Pilotanlage im Rahmen von LithoRec-II entschieden haben. Die Gründe hierfür sowie die weiteren Überlegungen zur Pilotanlage sind in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführt.

Abbildung 2: Ziel und Struktur des Projekts LithoRec-II

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im LithoRec-I-Projekt wurden mehrere Verfahrenswege zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien aus Traktionsbatterien evaluiert. Die Planung der Demontage der Batteriesysteme in LithoRec I umfasste neben der reinen Systemplanung auch erste Untersuchungen bezüglich der Automatisierbarkeit der Demontageschritte wie z.B. die prototypische Realisierung eines Greifersystems zur Entnahme von Batteriezellen.

Prozesse zum Zerlegen der Zellen und zum Abtrennen der Aktivmaterialien von den Metallfolien wurden im Labor, Prozesse bezüglich des Schredderns der Zellen zusätzlich auch im Technikumsmaßstab etabliert und untersucht. Zur hydrometallurgischen Aufbereitung separierter Beschichtungspulver aus Lithium-Ionen-Batterien wurde von CM bereits in LithoRec I eine Pilotanlage realisiert.

Ökologische und ökonomische Bilanzen auf Basis der im Labor oder im Technikumsmaßstab durchgeführten Untersuchungen zeigten positive Ergebnisse. Zur Auftrennung der Batteriesysteme bis auf die Ebene des eingesetzten kathodischen Aktivmaterialpulvers wurde ein schlüssiges Konzept entwickelt, das in Laborapparaturen sehr gute Ergebnisse zeigte, dessen Realisierung in Form einer Batterie-Aufbereitungsanlage im Pilotmaßstab jedoch noch aussteht.

Sämtliche erarbeiteten Prozesse, angefangen von der Demontage bis hin zur Abtrennung und Aufreinigung der Aktivmaterialien, sollen daher im Rahmen des hier beantragten Projekts LithoRec II weitergehend erforscht und in einer Pilotanlage umgesetzt werden. Der Fokus soll dabei nicht nur auf Lithium und die Übergangsmetalle, sondern auch auf die Rückgewinnung des Elektrolyts gelegt werden. In der geplanten Pilotanlage soll gezeigt werden, wie das komplette Recyclingsystem mit hohem Automatisierungsgrad in der Praxis umgesetzt werden kann. Notwendige Sicherheitsaspekte und die Handhabbarkeit der Komponenten werden adressiert, so dass eine schnelle industrielle Umsetzung erfolgen kann, wenn die zukünftig zu verarbeitenden Batterien in größerer Menge zur Verfügung stehen. In der Pilotanlage werden die entwickelten Verfahren begleitend unter ökonomischen und ökologischen Aspekten optimiert, so dass eine gleichzeitige Bewertung sowohl der Wirtschaftlichkeit als auch der Umweltfreundlichkeit möglich ist.

Die meisten konventionellen Verfahren zum Batterierecycling richten den Fokus auf die Rückgewinnung der Wertmetalle Kobalt und Nickel durch ein im Wesentlichen

pyrometallurgisches Verfahren, das mit hydrometallurgischen Verfahren kombiniert werden muss. Die Rückgewinnung eines signifikanten Anteils an Lithium ist mit diesen Verfahren nur mit extrem hohem Aufwand möglich.

In LithoRec I konnte hingegen von iPAT, CM und ECG ein Verfahren entwickelt werden, in welchem auf mechanischem und hydrometallurgischem Wege (Auslaugen und anschließendes Ausfallen des Lithiums) je nach Aktivmaterial 85 bis teilweise über 95% des Lithiums wiedergewonnen werden kann. Ein weiterer Vorteil des „LithoRec-Prozesses“ ist, dass die zurückgewonnenen Materialien im Labormaßstab nachgewiesenermaßen Batteriequalität aufweisen und somit ein geschlossener Kreislauf der strategisch wichtigen Batterierohstoffe erfolgt. So wurde von CM aus Lithiumeisenphosphat Lithiumhydroxid und von HCST aus Lithiumnickelmangankobaltoxid (NCM) wieder neues NCM in Batteriequalität hergestellt.

Die Automatisierung der Demontage von Lithium-Ionen-Batteriesystemen wurde ebenfalls in LithoRec I theoretisch untersucht. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass einzelne Demontageschritte wie z.B. die Entnahme der Batteriezellen ein ausgeprägtes Automatisierungspotenzial aufweisen. Ferner wurde beispielhaft ein Greifer zur Zellhandhabung mit integrierter Zustandsbestimmung (Spannungsmessung und Innenwiderstandsbestimmung) entwickelt. Eine durchgängige Automatisierung der Demontagesequenzen von Batteriesystemen ist jedoch aufgrund der Umgebungsbedingungen in Demontagefabriken, der Variantenvielfalt bzw. fehlender Standardisierung der Systeme und der Qualifikationsvoraussetzungen wahrscheinlich nicht realisierbar. Bei der maschinellen Zerlegung, insbesondere der Zerkleinerung von Batteriesystemen, -zellen und - elektroden, treten – abhängig vom Aufbereitungsverfahren – Verunreinigungen in den zurückgewonnenen Aktivmaterialien auf, die Probleme bei der Synthese neuer Aktivmaterialien bereiten können.

So zeigten sich in LithoRec I bei der Synthese von LNCMO mit verunreinigten Lösungen, die nennenswerte Mengen von Aluminium enthielten, Prozessschwierigkeiten: Das im hydrometallurgischen Prozess bei der Übergangsmetallabtrennung mitgefällte Aluminiumhydroxid führte zum Verkleben der sphärischen Übergangsmetallhydroxid-Partikel, die nach der Kalzination stark aggregiert vorlagen und ohne Zerstörung der vorher gezielt eingestellten Morphologie nicht mehr aufzumahlen waren. Zudem zeigte sich eine verunreinigungsbedingte Veränderung der Partikelmorphologie nach der erneuten Ausfällung aus verunreinigten Übergangsmetallsalzlösungen.

Des Weiteren wurden in LithoRec I neue Ansätze zur Elektrolytrückgewinnung (Lösungsmittel und Leitsalz) identifiziert. Erste Erfolge zeigten sich auf den Wegen der Unterdruck-Kondensation (iPAT) und der Extraktion mittels überkritischem Kohlenstoffdioxid im kleinsten Labormaßstab (WWUM). Parallel befasste sich SFLU mit der Entwicklung fluorierter Lösemittelzusätze für sekundäre Lithium-Ionen-Batterien. Diese Arbeiten resultierten in der Vergangenheit bereits in der Installation und dem Betrieb einer Versuchsanlage zur Herstellung von Monofluorethylencarbonat (F1EC). Der Rohstoff für die Herstellung von F1EC ist Ethylencarbonat, aus welchem das Elektrolytlosungsmittel zu großen Teilen besteht. SFLU sieht im Batterierecycling daher einen potentiell attraktiven Zugang zu Ethylencarbonat, wodurch eine stoffliche Nutzung des Elektrolyts ermöglicht werden kann.

Erste ökologische Bewertungen geben einen Überblick über die vollständige Prozesskette (Cradle-to-grave) von Lithium-Ionen Batterien. Im Rahmen der beiden gerade abgeschlossenen BMU-geförderten Projekte LIBRI und LithoRec wurden die Recyclingtechnologien für Lithium-Ionen-Batterien nach ISO 14040/14044 mit kritischer Nachprüfung eines unabhängigen Gutachters ökologisch bewertet (LCA Oko-Institut e.V.). Die potentielle Wirtschaftlichkeit des Recyclings großer Mengen Lithium-Ionen-EV-Altbatterien konnte in LithoRec I nachgewiesen werden. Zur prozessspezifischen und systemanalytischen Betrachtung der Recyclinganlage hinsichtlich Energiebedarf und Umweltwirkungen liegen derzeit keine Erkenntnisse vor.

Um die Entwicklungen in einen größeren, nach oben gut skalierbaren Maßstab umzusetzen und die Verfahren technisch und wirtschaftlich weiter zu entwickeln, soll von den beteiligten Partnern eine gemeinsame Forschungsanlage im Pilotmaßstab zur mechanischen Zerkleinerung und zur Aufbereitung von Batteriematerialien sowie zur Rückgewinnung des Elektrolyten errichtet werden. Diese Anlage wird schon während des Testbetriebes das nachhaltige Recycling von in Deutschland anfallenden Batterien sichern und die Bereitstellung ausreichender Aktivmaterialmengen zum Testbetrieb der hydrometallurgischen Pilotanlage der CM sowie zur testweisen Weiterverarbeitung der resultierenden Übergangsmetallsalzlösungen zu Aktivmaterialien bei HCST gewährleisten.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Erzielte Ergebnisse

Die AUDI AG hat sich im Projekt Lithorec-II gemäß der in der Vorhabenbeschreibung festgelegten Aufgabenplanung auf die passive Begleitung der einzelnen Arbeitspakete beschränkt. Für das Arbeitspaket P1 hat Audi zur Vorbereitung und Durchführung von Demontage- und Zerkleinerungsversuchen mehrere Q5-Hybrid-Batterien (vgl. hierzu Abbildung 3) gesammelt und bereitgestellt. Die Batterien wurden vor der Demontage aus den Fahrzeugen entsprechend den Prüfvorgaben untersucht. Anschließend erfolgte eine Untersuchung hinsichtlich Beschädigungen. Wichtige Prüfkriterien zum sicheren Umgang und Transport der HV-Batterien wurden festgelegt. Insbesondere sind wesentliche Arbeitsschritte zur Vorbereitung des Transportes der Lithium-Ionen-Batterie erstellt worden. Die ausgebauten Batterien wurden an den Projektpartner Electrocycling geliefert und dort entsprechend demontiert und zerkleinert. Eletrocycling hat basierend auf den Erfahrungen aus den Demontageversuchen ein Konzept für eine Demontagelinie entwickelt (vgl. hierzu Abbildung 4).

System AUDI Q5 Hybrid (Serie)
- einfacher Aufbau
- leicht zugänglich
- Unterstützung durch Roboter möglich
- Arbeitsaufwand manuell 0,75 M-Std.

Abbildung 3: Traktionsbatterie des Audi Q5 Hybrid

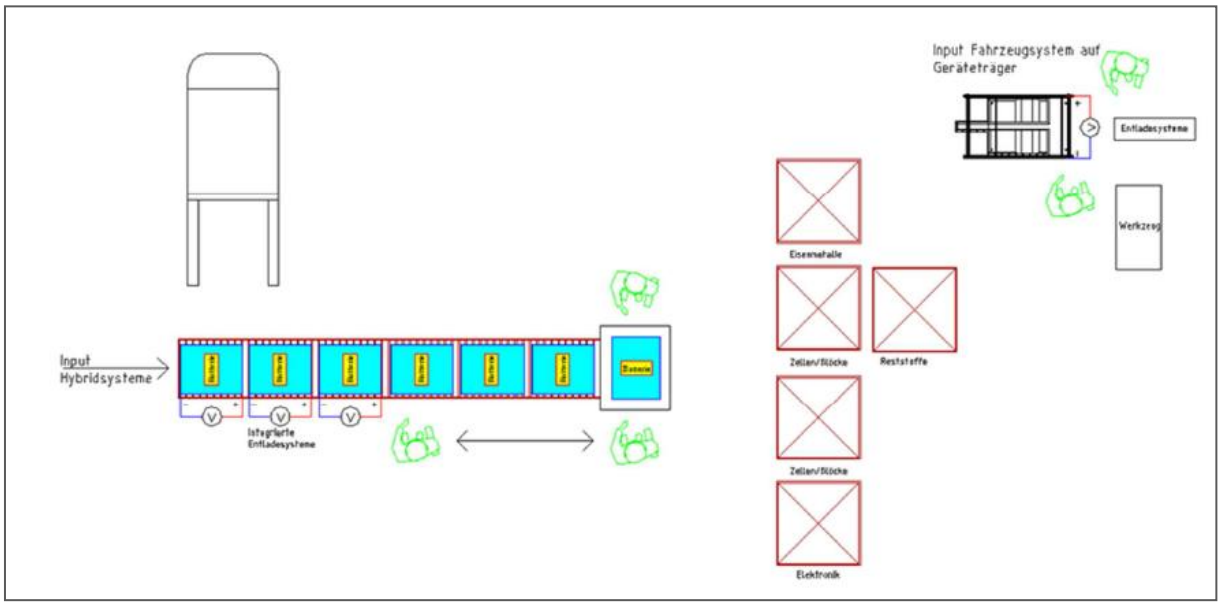


Abbildung 4: Darstellung Konzept Demontagelinie von Elektrocycling

Die Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im Arbeitspaket P3 zur sicheren Zerkleinerung von Batteriezellen und Batteriesystemen eingebracht. Hierbei ging es zum einen um die Entwicklung, den Bau und die Inbetriebnahme einer mobilen Zerkleinerungseinheit, zum anderen um Freisetzungsversuche von defekten Batteriezellen. Ziel dieses Pakets war die Erarbeitung und Umsetzung sicherheitstechnischer Grundlagen für die Konzeption einer mobilen Zerkleinerungsmaschine für Zellen und Modulen aus Li-Ionen Traktionsbatterien. Die sichere maschinelle Zerkleinerung bildet die Grundlage für eine effiziente und nachhaltige Aufarbeitung.

Grundmotivation zur Konzeption einer mobilen Einheit war die Reduktion von Gefahren an Unfallorten aber auch bei Unfällen in der Produktion, in Lagern oder Sammelstellen. Die Möglichkeit, Gefährdungspotentiale durch schnelles Schreddern der Batterien zu beseitigen, stellte auch für den möglichen Einsatz an Entwicklungsstandorten einen wesentlichen Aspekt dar, lassen sich doch Szenarien nicht ausschließen, in denen Batterien nach geltenden Richtlinien nicht transportfähig bzw. nur unter großem Aufwand zu transportieren sind. Die VOLKSWAGEN AG hatte deswegen – außerhalb des Projekts Lithorec-II –den Bau einer mobilen Schreddereinheit beauftragt (vgl. hierzu Abbildung 5). Die Anlage konnte während der Projektlaufzeit von Lithorec-II einer ausgedehnten Nutzung unterzogen werden, indem für alle Verbundpartner nach Bedarf Probenmaterial generiert und gezielt für deren Versuche bereitgestellt wurde (vgl. hierzu Abbildung 6).

Abbildung 5: HV Batterie Zerkleinerungsanlage: Mobileshredder von VW

Abbildung 6: Q5 HV-Batteriemodul und zerkleinertes Material

Zum geplanten Vorhaben einer sicheren Zerkleinerung von Batteriezellen wurden durch den Bereich der Sicherheitschemie der VW AG erste Versuche im Labor zur Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) aus zerstörten und gezielt entzündeten Batteriezellen durchgeführt. In den Sicherheitsdatenblättern wird auf die Zersetzungsreaktion des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphates (LiPF6) wie auch des Elektrolyten hingewiesen. Lithiumhexafluorophosphat ist hygroskopisch und bildet in Gegenwart von Wasser Flusssäure (HF). Bei intensiven Belastungsversuchen der Zellen konnte keine Bildung von Fluorwasserstoff nachgewiesen werden. Ebenfalls wurde keine Zersetzung des Elektrolyten bei Zellen mit einer langfristigen intensiven Nutzung festgestellt. Für diese Untersuchung wurde eine Zelle für etwa 2.000 Zyklen mit hoher Ladungs- Entladungsgeschwindigkeit belastet und unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Glovebox vorsichtig geöffnet. Es konnte kein Austritt des

Elektrolyten beobachtet werden. Im Anschluss wurde die geöffnete Zelle kurz der Atmosphäre ausgesetzt und in eine Verpackung überführt. Die Analyse der HF-Konzentration wurde mit einem Dräger-Röhrchen nach etwa 15 Minuten durchgeführt. Dabei konnten keine Hinweise auf freigesetzte Flusssäure gefunden werden. Mit Abschluss der Arbeiten wurde im Rahmen von P3.1 ein Sicherheits- und Emissionsschutzkonzept durch den Verbundpartner VW AG erstellt.

Ursprünglich war geplant, im Rahmen des Projekts eine Pilotanlage für den gesamten Recyclingprozess aufzubauen. Im Zuge des Projekttreffens im April 2014 hatten sich die Partner jedoch darauf geeinigt, die Arbeiten zur Errichtung einer Pilotanlage aus wirtschaftlichen und technischen Gründen zu unterbrechen. Hintergrund sind unbefriedigende Ergebnisse speziell bei der Trocknung des Shredderguts, was sich auch negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zum ganzheitlichen Recycling einschließlich der Rückgewinnung von Übergangsmetallen und Lithium auswirkt. Speziell die Rückgewinnung der Batterieflüssigkeit (Elektrolyt) hat sich als nicht rentabel erwiesen, da sich das entsprechende Prozedere hierfür als zu aufwendig und zu gefährlich erwiesen hat. Die Rentabilität der Rückgewinnung und Verwertung des Kathodenmaterials wiederum hängt sehr stark von den erreichbaren Verkaufspreisen ab. Problematisch bei der aktuellen Bewertung ist auch, dass mit einer ersten größeren Rücklaufwelle an Batterien aus Elektrofahrzeugen erst ab dem Jahr 2025 gerechnet werden kann. Aus heutiger Sicht sind die dann erreichbaren Marktpreise für die einzelnen freigelegten Rohstoffe wie Aluminium, Cobalt oder Kupfer noch nicht prognostizierbar. Bei einem Festhalten der Verbundpartner an den Arbeiten zur Pilotanlage ohne Reflexion der erkannten Schwachpunkte im Rahmen des Extraktionsprozesses wären substantielle Unwägbarkeiten und Risiken in die nachgelagerten Schritte der LithoRec-Prozesskette transferiert worden.

In Folge der Entscheidung zur Unterbrechung der Arbeiten an der Pilotanlage hatten sich die Partner darauf geeinigt, spezifische Teilelemente der Anlage näher zu betrachten und diese einer weiteren Prüfung zu unterziehen. Hierbei standen im aktuellen Berichtszeitraum Experimente zur Elektrolytentfernung auf Basis einer Flüssigextraktion im Zentrum der Bestrebungen. Am 18. Dezember 2014 fand ein Projekttreffen statt, bei dem die Ergebnisse der experimentellen Versuche vorgestellt wurden. Diese haben bei den Verbundpartnern zur Überzeugung geführt, dass mit einer Durchführung weiterer Versuche in größerem Maßstab die technische Umsetzbarkeit der aufgezeigten Extraktionsmethode verifiziert werden soll.

Die Rentabilität der Rückgewinnung und Verwertung des Kathodenmaterials steht und fällt aus Sicht der OEMs mit den zu erreichenden Verkaufspreisen. Hierbei erweist sich die unkonkrete Prognostizierbarkeit der Preise für die einzelnen freigelegten Rohstoffe wie Aluminium, Cobalt oder Kupfer zum Zeitpunkt der ersten größeren Rücklaufwelle an Batterien aus Elektrofahrzeugen ab dem Jahr 2025 als Hauptproblem.

Die Entscheidung gegen den Bau einer kompletten Pilotanlage im Rahmen des Projekts wirkte sich auch auf die Arbeiten im Rahmen von Arbeitspaket Ü1 „Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung“ aus, da keine Daten aus der Praxis für das Lifecycle-Assessment (LCA) während der Projektlaufzeit zur Verfügung standen. Mit einem Treffen des Öko-Instituts (ÖI) mit Vertretern des Lithorec-II Konsortiums sollten alternative Möglichkeiten besprochen werden. Das ÖI betonte den beschreibenden Charakter des LCA, bei dem getrennte Auswertungen der Wirkungskategorien Treibhausgaspotenzial, kumulierter Energieaufwand, Versauerungspotenzial, Eutrophierungspotenzial, Ozonbildungspotenzial sowie Verbrauch abiotischer Ressourcen vorgenommen werden. Eine detaillierte Darstellung des vorläufigen LCA findet sich im Gesamtbericht zum Projekt.

2.2. Voraussichtlicher Nutzen

Auch wenn keine durchgängige Pilotanlage im Rahmen des Projekts aufgebaut wurde, können die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten für den Inhalt und die erarbeiteten Ergebnisse aus dem Projekt als durchwegs positiv definiert werden. Aufbauend auf den Ergebnissen und Erfahrungen aus dem Projekt Lithorec-I konnten weitere wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die das Ziel zur Konzeption und Umsetzung einer umfassenden Recyclingstrategie weiter begünstigen werden.

Erste wichtige Automobilkonzerne vertreiben Hybridfahrzeuge oder Plugin-Hybridfahrzeuge auf Lithium-Ionen-Batteriebasis. Alle großen Automobilhersteller entwickeln derzeit ihre prototypischen Elektrofahrzeugmodelle bis zur Serienreife. Die Bundesregierung verfolgt konsequent die Ziele zum Klimaschutz und hat neben der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien einen Fokus auf die Förderung der Elektromobilität gesetzt. Um die Zulassungszahlen bei den Elektrofahrzeugen weiter steigern zu können, müssen bereits jetzt die zentra-

len unterstützenden Maßnahmen eingeleitet werden, um bei einer entsprechenden Durchdringung des Marktes mit Elektrofahrzeugen für die anfallenden Fragen zur Nachhaltigkeit dieses neuen Mobilitätskonzepts gewappnet zu sein.

Nach der Nutzungsphase müssen Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen nachhaltigen Entsorgungswegen zugeführt werden. Entsprechende Richtlinien und Verordnungen (z.B. 2006/66/EG, 2000/53/EG, 1013/2006/EG, umgesetzt in nationales Recht) verpflichten die Hersteller zur Behandlung der Traktionsbatterien. Das Verbundvorhaben LithoRec-II hat sämtliche Prozesse von der Demontage der Batterie über die Rückgewinnung aller wesentlichen Materialien bis zur Wiederverwertung für den ursprünglichen Einsatzzweck betrachtet, und hierbei wichtige Ergebnisse erarbeiten können. Im Vergleich mit partikularen Ansätzen zur Rückgewinnung einzelner, wirtschaftlich besonders interessanter Stoffe bietet der LithoRec-II-Ansatz den größeren ökologischen Nutzen und bessere Erfolgsaussichten.

Die beteiligten Verbundpartner sind stark an der tatsächlichen Umsetzung der Ergebnisse interessiert. Mit Abwicklung des Projekts stehen Lösungen für das Recycling von EV-Batterien im kommerziellen Maßstab zur Verfügung. Aufgrund des strikten internationalen Transportverbots für defekte Li-Ionen-Batteriezellen ist ein Konzept zur Deaktivierung und Neutralisierung solcher Zellen vor Ort notwendig. Durch das „Shreddern“ von defekten Zellen ist es möglich, diese in einen transportfähigen Zustand zu überführen. Nach Beendigung des Projekts kann der mobile Shredder an den unterschiedlichen Erprobungsstandorten zum Einsatz kommen.

2.3. Veröffentlichungen

Die AUDI AG hatte bedingt durch die vornehmlich begleitende Rolle im Projekt keine eigenen Veröffentlichungen bzw. Vorträge zu den Projektergebnissen eingeplant.

Solvay Fluor GmbH

Abschlussbericht

Schlussbericht

ZE: Solvay Fluor GmbH	Förderkennzeichen: 16EM1026
Vorhabenbezeichnung: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien - LithoRecII	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2012-30.06.2015	
Berichtszeitraum: 01.07.2012-30.06.2015	

1. Hintergrund und Aufgabenstellung

Das Projekt LithoRec II baut auf dem Projekt LithoRec auf, das im Zeitraum von 2009 bis 2011 unter finanzieller Förderung des BMU durchgeführt wurde. Im Rahme dieses Projekts wurden verschiedene Verfahrenswege zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien evaluiert. Der Fokus dieses Projektes lag auf der Demontage der Systeme sowie des Recyclings von Lithium und Übergangsmetallen während die Rückgewinnung von Elektrolytkomponenten nicht betrachtet wurde.

Die Zielstellung von LithoRec II war die Weiterentwicklung der in LithoRec erhaltenen Ansätze zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien unter Einbeziehung von Elektrolytkomponenten sowie deren Übertragung in den Pilotmaßstab. Das Projekt wurde in drei Bereiche gegliedert: Einen Forschungsbereich im Labormaßstab, in dem die grundlegenden Prozessschritte für einen Recyclingprozess erarbeitet werden sollten, einen Pilotierungsteil in dem eine Pilotanlage mit einer Jahreskapazität von 100.000 Zellen pro Jahr gebaut und betrieben werden sollte um prozesstechnische Fragen zum Recyclingprozess zu beantworten sowie einem übergeordneten Bereich, in dem eine ökologische und ökonomische Gesamtbetrachtung des Recyclingprozesses durchgeführt werden sollte.

Der Focus für Solvay Fluor lag dabei auf der Rückgewinnung von Elektrolytkomponenten sowie der damit verbundenen Prozessschritte. Außerdem sollte die Expertise von Solvay Fluor bei der Behandlung von Abgasströmen, die Fluorwasserstoff und andere flüchtige fluorierte Verbindungen enthalten im Betrieb der Pilotanlage mit eingebracht werden. Der Hauptfocus beim Recycling von Elektrolytkomponenten lag für Solvay Fluor auf dem Lösungsmittel Ethylencarbonat. Dies wird als Rohstoff zur Herstellung von F1EC (Monofluorethylencarbonat) verwendet, welches als Elektrolyt-Additiv in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird. Außerdem sollte untersucht werden inwiefern die

Rückgewinnung von $LiPF_6$, dem Elektrolytleitsalz, möglich ist. Zum Zeitpunkt des Projektbeginns gab es kein Verfahren, dass die Rückgewinnung dieser Komponenten berücksichtigte.

2. Aufgabenstellung für Solvay Fluor

2.1 Forschungsteil

Im Forschungsteil sollte sich Solvay Fluor in erster Linie in Zusammenarbeit mit dem ICTV auf die Entwicklung eines Prozesses zur Rückgewinnung von Elektrolytkomponenten konzentrieren. Folgende Arbeitspakete wurden von Solvay Fluor bearbeitet:

F 4 Rückgewinnung der Elektrolytlösungsmittel und des Leitsalzes

F 4.1 Abscheidung und Rückgewinnung der im Recyclingprozess freiwerdenden Elektrolytlösungsmittel (ICTV, SLFU)

Ziel des Arbeitspaket F 4.1 war die Realisierung einer Abscheidung von Elektrolytkomponenten aus einem Lösemittel-beladenen Abgasstrom. Die Rolle, die Solvay Fluor hierbei zukommen sollte, war die Realisierung einer solchen Abscheidung im Rahmen der geplanten Pilotanlage. Da aufgrund des unerwarteten Projektverlaufes vom Bau der Pilotanlage abgesehen wurde, ist dieses Arbeitspaket auf der Seite von Solvay Fluor nicht bearbeitet worden

F 4.2 Rückgewinnung der Elektrolytlösungsmittel und des Leitsalzes aus Schreddergut mit flüssigen Lösungsmitteln (ICTV, iPAT, SFLU)

Ziel des Arbeitspakets F 4.2 war die Entwicklung eines Extraktionsprozesses für Elektrolytlösemittel und Leitsalz. Zu Beginn des Projektes wurden bei Solvay Fluor Vorversuche zu einem solchen Verfahren durchgeführt. Hierzu wurde geschreddertes Batteriematerial, das von Electrocycling zur Verfügung gestellt wurde, mit Dimethylcarbonat extrahiert. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass ein solcher Prozess mit einem immensen energetischen Aufwand und Extraktionsmittelbedarf verbunden sein wird. Dies liegt darin begründet, das aufgrund der sehr geringen Schüttdichte des Batteriematerials (die Batteriezellen werden unter Inertgasatmosphäre geschreddert, wobei es zu einer Volumenexpansion um Faktor 7 und größer kommt) eine sehr große Menge Extraktionsmittel benötigt wird um eine vollständige Benetzung des Batteriematerials zu gewährleisten. Daraus ergibt sich ein Extrakt der die zu extrahierenden Stoffe in Konzentrationen im niedrigen, einstelligen Prozentbereich enthält. Durch die hohe Oberfläche des Schreddermaterials wird nach dem Extraktionsprozess viel Extraktionsmittel auf dem Schreddermaterial verbleiben (etwa die fünffache

Menge des ursprünglich enthaltenen Elektrolytgemisches). Dies muss anschließend über eine Trocknung entfernt werden.

Aufgrund dieses immensen Material- und Energieaufwand wurde im weiteren Verlauf des Projektes die direkte Trocknung des geschredderten Batteriematerials zur Entfernung der brennbaren, organischen Lösemittel anvisiert.

Im Rahmen eines Änderungsantrages wurde das Arbeitspaket F 4.2 durch ein neues Arbeitspaket F 4.7 ersetzt.

Arbeitspaket F 4.7 Rückgewinnung der Elektrolytlösemittel aus Schreddergut durch Trocknung und anschließender Kondensation

Um die Durchführbarkeit einer solchen Trocknung zu evaluieren, wurden in einem Rundkolben mit Destillationsbrücke 90 g geschredderte Batteriezellen in einem Ölbad bei 10 mbar auf 120 °C erhitzt. Hierbei konnte ein Masseverlust von ca. 10 g festgestellt werden. Dies entspricht dem zu erwartenden Gewichtsverlust, resultierend aus einer Verdampfung des Elektrolyts. Hiermit konnte die prinzipielle Durchführbarkeit eines Trocknungsprozesses zur Entfernung von Elektrolytlösemittel aus geschredderten Lithium-Ionen-Batterien gezeigt werden.

Zur Abbildung der gesamten Prozesskette des LithoRecII-Recyclingprozesses und zur Ermittlung des Einflusses der Trocknung auf den gesamten Recyclingprozess sollten von drei verschiedenen Batteriezelltypen jeweils dreimal drei Zellen geschreddert, getrocknet und anschließend zur weiteren Verarbeitung an die Firma Electrocycling übergeben werden. Für die Durchführung der Versuche wurde ein Vakuumtrockenschrank mit Stickstoffspülung verwendet. Das geschredderte Material wurde in eine PTFE-Wanne gegeben und bei einer Temperatur von 125°C, einem Druck von 100 mbar unter einem N_2-Trägergasstrom von 100 L/h getrocknet. Mit dieser Methode konnten in einem Zeitraum von drei Wochen jeweils zweimal drei geschredderte Zellen von zwei unterschiedlichen Zelltypen behandelt werden. Die Massenabnahme lag nach der Trocknung bei 15-18%. Diese entspricht dem Massenanteil, der für den Elektrolyt der verwendeten Zellen angenommen wird.

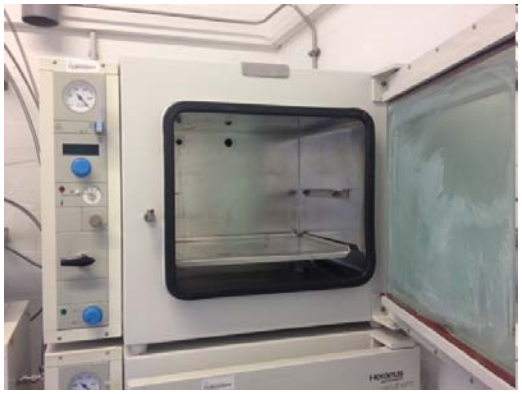


Abb.1: Vakummtrockenschrank (links), geschreddertes Batteriematerial in Vakuumtrockenschrank (rechts)

Die Trocknung mit der beschriebenen Methode nahm viel Zeit in Anspruch. Das Material musste für mindestens 24 h behandelt werden um eine Massenkonstanz zu erreichen. Zudem kam es immer wieder zu Problemen bedingt durch Kondensation von Ethylencarbonat in den Schlauchleitungen und in der Membranpumpe, die auch nach Installation einer Kühlfalle direkt am Vakuumanschluss des Trockenschranks nicht ganz vermieden werden konnten.

Die weiteren Versuche zur Nachzerkleinerung und zur Separation der Einzelbestandteile über mechanische Trennverfahren bei den Projektpartnern zeigten, dass die Trocknung eine geeignete Methode zur Vorbereitung des geschredderten Materials für die weiteren Prozessschritte darstellt.

Zur Übertragung des Trocknungskonzeptes in den Pilotmaßstab wurden verschiedene Ansätze diskutiert. Der technisch am wenigsten aufwändige und kostengünstigste Prozess zur Trocknung war aus Sicht von Solvay die Verwendung eines Schaufeltrockners. Um die Verwendung eines solchen Trockners für diesen Prozessschritt zu evaluieren wurde von der Firma AVA ein Testgerät mit einem Bruttovolumen von 10 L geliehen.

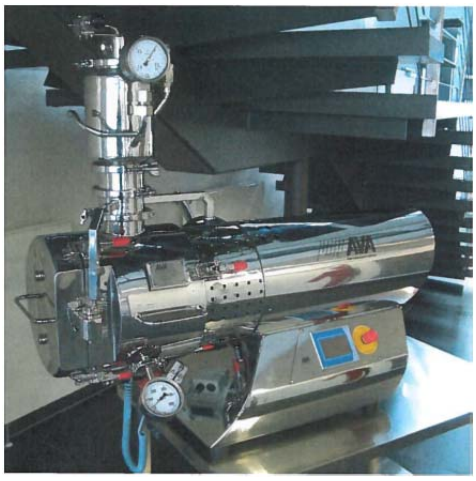


Abb. 2: AVA-Mischer HTL-VT 10

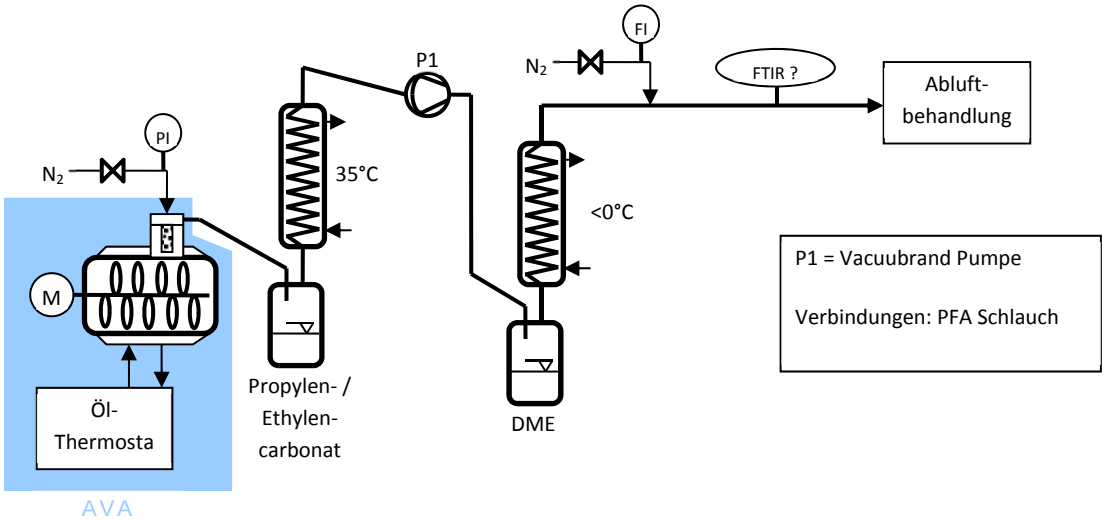


Abb. 3: Versuchsaufbau für Trocknungsversuch mit HTL-VT 10

In Abb. 3 ist der Versuchsaufbau zur Rückgewinnung der Elektrolytlösemittel dargestellt. An den Trockner ist eine Vakuumpumpe angeschlossen. Zwischen Trockner und Vakuumpumpe wurde ein Kondensator (Rückflusskühler) zur Abscheidung der Hochsieder zwischen geschaltet. Hinter der Pumpe folgte ein zweiter Rückflusskühler zur Abscheidung der leicht siedenden Lösungsmittel geschaltet. Die Abgase konnten wahlweise direkt in den Wäscher oder auf ein FT-IR geleitet werden.

Aufgrund des relativ geringen Abstands der Schaufeln und der automatischen Überlastungsabschaltung des Rührwerks war es erforderlich, größere nicht oder nur schwer verformbare Teile wie z.B. Schraubenmuttern aus dem Schreddergut auszusortieren (Abb. 5).

Abb. 4: Innenansicht der Trocknertrommel HTL-VT 10

Für den ersten Versuch wurden geschredderte Stacks bestehend aus kleinen Sanyo-Zellen (Gewicht pro Zelle ~ 450 g) verwendet. Das Aussortieren der störenden Metallteile wurde manuell durchgeführt. Hierzu wurde das Schreddergut in einem Abzug ausgebreitet und große Teile mittels einer Pinzette entnommen. Für die eigentlichen Trocknungsversuche ist dies störend, da das Schreddergut so in direkten Kontakt mit feuchter Umgebungsluft kommt, wodurch es zur Hydrolyse von $LiPF_6$ kommen kann. Außerdem verdunsten die leichtflüchtigen Carbonate aufgrund ihres hohen Dampfdrucks bereits zu einem großen Teil verdunsten.

Abb. 5: Aus Schreddergut aussortierte Metallteile

Nach Aussortieren der groben Metallteile wurde das Schreddergut in den Trockner gegeben. Der erste Kondensator zur Entfernung der Hochsieder wurde mit Leitungswasser betrieben. Der zweite Kondensator wurde mit einem Kryostaten bei 5°C betrieben.

Nach Einschalten des Rührwerk (25% der max. Drehzahl = 62 U/min) wurde der Trockner evakuiert (Betriebsdruck 40 mbar abs.). Nach ca 45 min wurde der Thermostat zugeschaltet. Die Temperatur wurde zunächst auf 80°C eingestellt. Bei dieser Temperatur wurde die Kondensation von einigen mL

einer farblosen Flüssigkeit im ersten Kühler beobachtet. Nachdem nach einigen Minuten die Kondenation abgenommen hatte, wurde die Temperatur des Trockners von 80°C auf 120°C erhöht.

Nach kurzer Zeit kam es zu einem Stillstand des Rührwerks der von einem plötzlichen Druckanstieg auf 900 mbar begleitet war. Durch mehrmaliges Betätigen des An/Aus-Schalters konnte das Rührwerk wieder in Gang gebracht werden. Hierbei fiel zeitgleich der Druck in der Trommel wieder ab. Die Ursache für das Verkanten des Rührwerks waren beim Sortieren übersehene massive Metallteile, die zwischen den Paddeln des Rührwerkes und der Trommelwandung verkeilten. Dadurch kam es zu einer Undichtigkeit an der Stopfbuchsenpackung, so dass Luft in die Trocknertrommel strömen konnte und das Vakuum so nicht mehr haltbar war. Durch den Eintritt von Luft konnte Luftfeuchtigkeit in den Trommelraum eindringen, was potentiell zu einer Hydrolyse des $LiPF_6$ führen könnte.

Es wurden insgesamt 3 Versuche auf diese Weise durchgeführt. In keinem dieser Versuche konnte der Trockner störungsfrei betrieben werden. Es konnte kein vollständig getrocknetes Material gewonnen werden.

Um ein Verkeilen durch Metallteile zwischen Paddel und Trocknertrommel zu verhindern sollten die Paddel mit PTFE-„Wischern“ modifiziert werden (Abb. 6).

Abb. 6: Mit PTFE-Platten modifizierte Paddel

Durch diese Wischer sollte die Lücke zwischen Paddel und Trockner geschlossen werden. Es wurden Versuche mit PTFE-Streifen in zwei verschiedenen Stärken durchgeführt. Beide führten dazu, dass der Trockner für etwa 5-6 Stunden stabil lief bis es dann doch zu Verklemmungen kam.

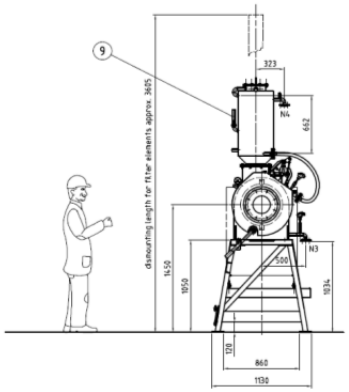
Nach 4 Woche wurden die Versuche erfolglos abgebrochen.

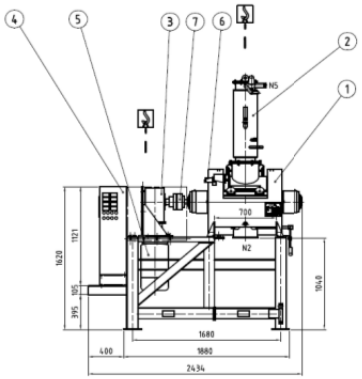
Versuche in 140 L Trockner

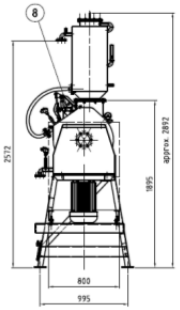
Für eine Entscheidung bezüglich der Umsetzung der Trocknung im Pilotbetrieb waren verlässliche Ergebnisse dringend notwendig. Aus diesem Grunde sollten die Versuche mit einem Trockner mit einem Bruttovolumen von 140 L wiederholt werden. Bei diesem Gerät sind Abstand der Rührwerkschaufeln zur Trocknerwandung deutlich größer, der Antrieb stärker und die Dimensionierung wesentlich näher an einer Pilotanlage, wodurch verlässlichere Aussagen bezüglich Trockenzeit u.a. getroffen werden können. Außerdem sollte das größere Fassungsvolumen die Erstellung von Kondensatmustern zur Untersuchung der Destillation ermöglichen.

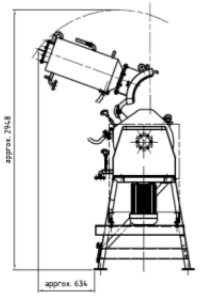
Versuchsaufbau

Für die Versuche wurde erneut ein Leihgerät der Firma AVA-Huep (AVA-Mischer HTC-VT 140) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Horizontal-Schaufeltrockner mit einem Bruttovolumen von 140 L. Der Trockner verfügt über eine Rührwelle mit 4 Schaufeln zur Durchmengung des Trockenguts. Die Welle ist über zwei Stopfbuchsenpackungen gedichtet und beidseitig gelagert. Auf der Trocknertrommel befindet sich ein Brüdenfilter mit Schlauchfilter, über den die Trocknertrommel evakuiert werden kann und die gebildeten Dämpfe abgezogen werden. Sowohl Trocknertrommel als auch Brüdenfilter können über einen Doppelmantel mittels eines Öl-Temperiergerätes (Tool-Temp TT-388/ 48 W) beheizt werden.





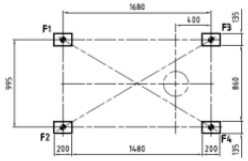


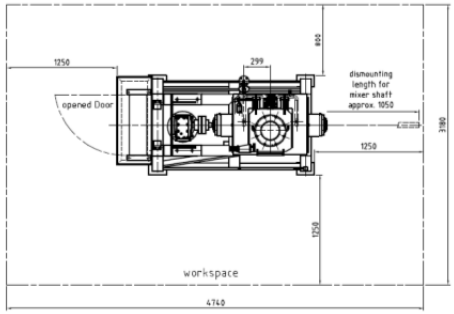


Nozzle Schedule

Nozzle No.	DN	PN	Description	Flange	Comment
N1	450x380	-	Feeding	-	
N2	350	-	Discharge	pipe #283	
N3	25	40	Thermal oil inlet	-	
N4	25	40	Thermal oil outlet	-	
N5	300	6	Vacuum connection	-	
N6	15	-	Air /N2 admission	G 1/2 "	

Foundation plan





ITEM	QTY	description
9	1	pressure control
8	1	position switch
7	1	coupling
6	1	interlocking magnet
5	1	motor 1kW
4	1	control system
3	1	gear
2	1	filter
1	1	mixer

Leergewicht Mischer / Weight mixer: 1200 kg

Foundation loads

	F1	F2	F3	F4
Static without product	3500 N	3500 N	2500 N	2500 N
Dynamic vertical	1400 N	1400 N	1000 N	1000 N
Dynamic horizontal transverse	1295 N	1295 N	925 N	925 N
Dynamic horizontal longtudinal	1050 N	1050 N	750 N	750 N

Diese Zeichnung darf ohne unsere ausdrückliche Zustimmung weder vervielfältigt noch Dritten zugänglich gemacht werden. Copyright by AVA Anlagentechnik Aufbereitung GmbH & Co. KG

Eine Reinzeichnung DIN EN ISO 13920 DIN ISO 2768 TH 72 - mK

				Name
8.				
7.				
6.				
5.				
4.				
3.				
2.				
1.	Aufnahmefehler	06.05.09	Ste	
Index	Änderungsbeschreibung	Datum	Name	

Datum / Name
gezeichnet 27.11.2008 MS
geprüft
Norm

AVA Anlagentechnik Aufbereitung GmbH & Co. KG
Schlosser DE-87-00-09-01-002.doc

Index
Artikel-Nr.
Projekt

Bezeichnung
Layout plan
HTC 140

Zeichnung-Nr.
000-001-000-019410 Rev. 1

Blatt
Blatt 1 von 1

Abb. 7: Schaufeltrockner HTC-VT 140 im Technikum AVA (links) und bei Solvay (rechts)

Für die Versuche zur Trocknung des Schreddergutes wurde das Leihgerät im Technikum von Solvay Fluor in Hannover aufgebaut. Der Gesamte Versuchsaufbau bestand aus dem Trockner, an dessen Vakuumanschluss am Brüdenfilter über einen PFA-Schlauch zwei in Reihe geschaltete Kühlfallen angeschlossen waren, welche zur Kondensation der organischen Lösemittel mittels eines Isopropanol/Trockeneisgemisches auf ca. -80°C gekühlt wurden.

Abb. 8: Kühlfallen zur Kondensation von Elektrolytlösemitteln

Auf der anderen Seite waren die Kühlfallen mittels eines PFA-Schlauches mit einer trockenlaufende Scrollpumpe (Edwards XDS 10) verbunden. Auf der Druckseite der Scrollpumpe war eine ebenfalls

mit Trockeneis gekühlte Gaswaschflasche angeschlossen. Der Abgasstrom wurde in die zentrale Abgasreinigung des Technikums geleitet.

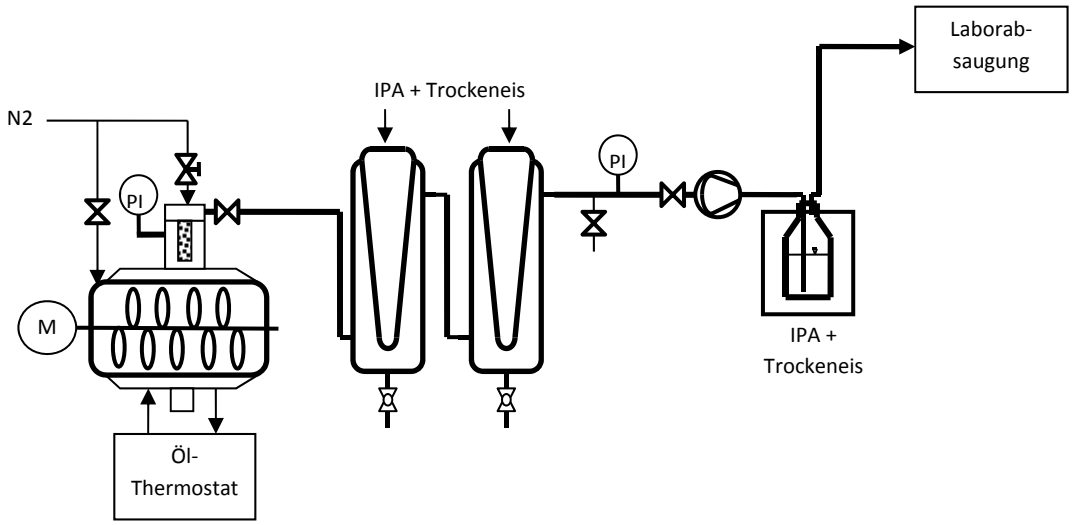


Abb. 9: Skizze Versuchsaufbau zur Trocknung mit HTC-VT 140

Versuchsparameter

Die Trocknung wurde im Unterdruck durchgeführt um eine weitgehende Entfernung der schwer siedenden organischen Lösemittel bei den zulässigen Temperaturen zu gewährleisten. Vor Inbetriebnahme des Trockners wurde ein Unterdrucktest durchgeführt. Zunächst konnte aufgrund einiger Leckstellen an den Stopfbuchsenpackungen und der Dichtfläche der Einfüllöffnung nur ein Unterdruck von -850 mbar erzielt werden. Nach Anziehen der Stopfbuchsenpackungen und Abdichten der Leckagen an der Dichtfläche konnte ein Unterdruck von bis -950 mbar bar erzielt werden.

Trocknungstemperatur: Aufgrund der begrenzten Zeit konnten keine Versuche zur Optimierung der Trockentemperatur durchgeführt werden. Deshalb wurde eine Trocknungstemperatur (Temperatur des Thermoöls in Doppelmantel) von 120°C gewählt, um sicherzustellen, dass es im Schreddergut nicht zu einem Aufschmelzen der Separatorfolien und somit zu einer Verklebung der Aktivmaterialien kommt, da dies in den Folgeschritten zur Trennung der Zellkomponenten zu Problemen führen könnte. Über ein Thermoelement wurde die Temperatur des Trockengutes aufgenommen.

Abb. 10: Kontaktfläche des Thermoelementes im Trockenraum

Versuchsdurchführung

Die Befüllung des Trockners erfolgte über eine Klappe, an der der Brüdenfilter angebracht war.

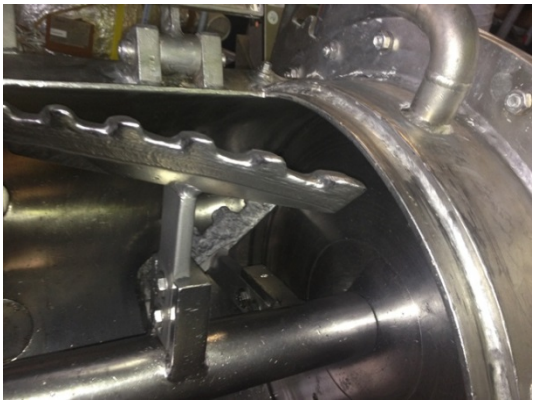


Abb. 11: Geöffneter Trockentrommel mit Rührerwelle und Paddel

Das zu trocknende Schreddergut war in einen PE-Sack abgefüllt, der sich zusätzlich in einem 60 Liter PE-Fass befand. Zur Befüllung des Trockners wurde der Sack aus dem Fass genommen und unter Verwendung einer Punktabsaugung geöffnet.

Abb. 12: Trommeltrockner mit geöffneter Einfüllöffnung und Punktabsaugung

Das geschredderte Material wurde unter Verwendung einer zweiten Punktabsaugung in den Tockner gefüllt und die Klappe wieder verschlossen.

Abb. 13: Geöffnete Einfüllöffnung mit Schreddergut im Trockenraum

Nach Inbetriebnahme des Rührwerks wurde die Trocknertrommel evakuiert und das Öltemperiergerät eingeschaltet. Der Trockner wurde für 5-8 Stunden betrieben.

Es konnten drei Versuche durchgeführt werden:

1. Versuch:

Geschreddertes Material:	Sanyo-Zellen/JCS-Zellen
Anfangsgewicht geschreddertes Material:	14.62 kg
Gewicht nach Trocknung	11.68 kg
Gewichtsverlust	2.94 kg = 20.1 %
Masse Kondensat	1.63 kg

Das Trockengut für den ersten Versuch war ein Gemisch aus geschredderten Sanyo- und JCS-Zellen, die sich in der Zusammensetzung der Kathodenmaterialien, des Elektrolyts sowie des grundlegenden Zellaufbaus unterscheiden.

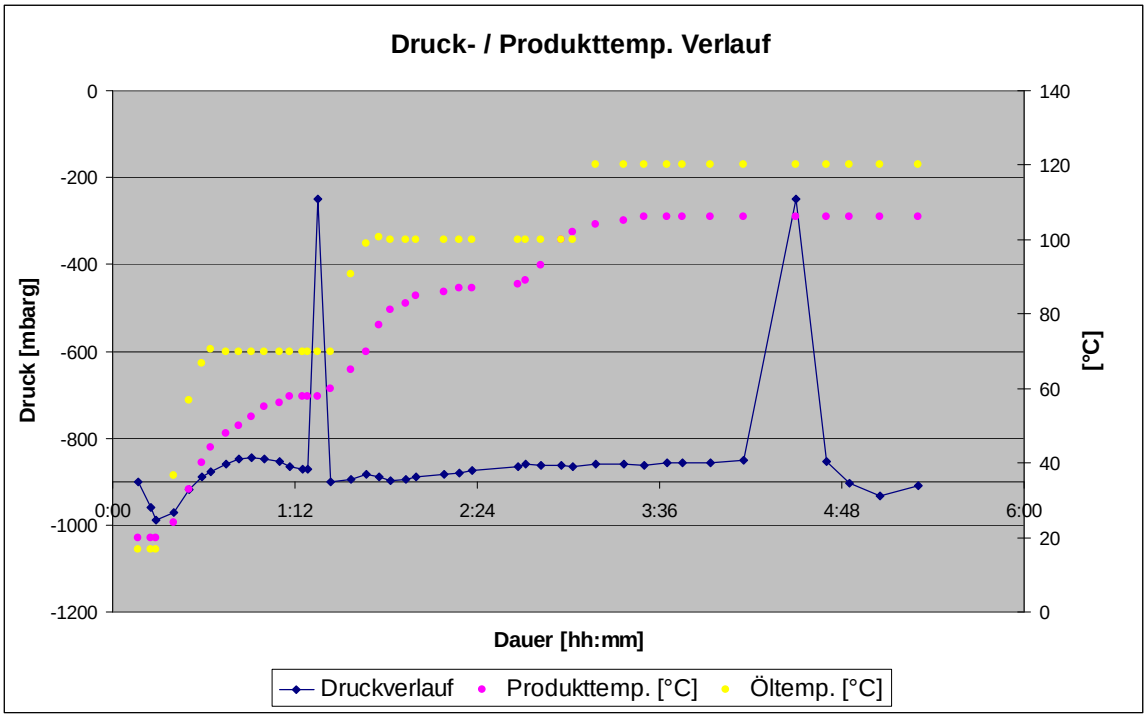


Abb. 14: Verlauf von Druck und Produkt-/Öltemperatur Versuch 1

Nach Einschalten der Vakuumpumpe war nach kurzer Zeit in den Kühlfallen die Kondensation der Lösemittel zu beobachten. In der ersten der beiden Kühlfallen konnte eine ausgeprägte Bildung von farblosen, plättchenförmigen Kristallen beobachtet werden.

Abb 15: Kühlfallen mit auskristallisiertem Elektrolyten

Mit voranschreitender Zeit kam es dann zum Bildung von flüssigem Kondensat. Nach Einschalten der Ölheizung nahm die Kondensation zu. Die Temperatur wurde im Verlauf der Trocknung schrittweise von 20°C über 70°C und 100°C auf 120°C Maximaltemperatur (jeweils die Vorlauftemperatur der Ölheizung) angehoben. Der Betrieb des Trockners wurde zur Entleerung der Kühlfallen unterbrochen. Hierzu wurde jeweils über einen Kugelhahn die Verbindung der Kühlfallen zum Trockner und zur Vakuumpumpe unterbrochen. Nach Belüften der Kühlfallen wurde das Kondensat abgelassen und zur

Analyse und weiteren Verarbeitung aufgefangen. Anschließend wurden zunächst die Kühlfallen durch Öffnen des Kugelventils zwischen Pumpe und Kühlfallen evakuiert und anschließend der Trockner durch Öffnen des Kugelhahns wieder in Betrieb genommen. Dies wurde zweimal während des Betriebs des Trockners und einmal nach Abschluss des Trocknungsversuchs wiederholt.

Das getrocknete Schreddergut wurde anschließend wieder in das PE-Faß überführt. Der Massenverlust durch den Trockenvorgang betrug 20.1%. Die äußere Erscheinung des Materials hatte sich deutlich verändert. Während vor dem Trocknungsprozess Folienteile mit einer Größe von bis zu 2 × 2 cm zu erkennen waren, auf deren Oberfläche feuchtes Aktivmaterial anhaftet, waren nach der Trocknung die Folien deutlich zerkleinert. Außerdem hatte sich ein großer Teil des Aktivmaterials von den Folien abgelöst und war augenscheinlich trocken, was sich auch in einer Staubbildung zeigte.

Das getrocknete Material wurde der TU Braunschweig zur Untersuchung der Partikelgrößenverteilung und der Restgehalte und Organik und $LiPF_6$ zur Verfügung gestellt.

2. Versuch:

Geschreddertes Material:	Sanyo-Zellen (24 Sanyo-Zellen, groß)
Anfangsgewicht geschreddertes Material:	16.38 kg
Gewicht nach Trocknung	14.56 kg
Massenverlust	1.82 kg = 11.1 %
Masse Kondensat	1.13 kg

Die Versuchsdurchführung des zweiten Versuchs gestaltete sich analog zur Durchführung von Versuch 1. Allerdings kam es zu Dichtigkeitsproblemen an der Einfüllklappe des Trockners wodurch ein geringeres Vakuum als in Versuch 1 erzielt wurde. Dies wird beim Vergleich der Druckverläufe des ersten und zweiten Trocknungsversuchs schnell deutlich.

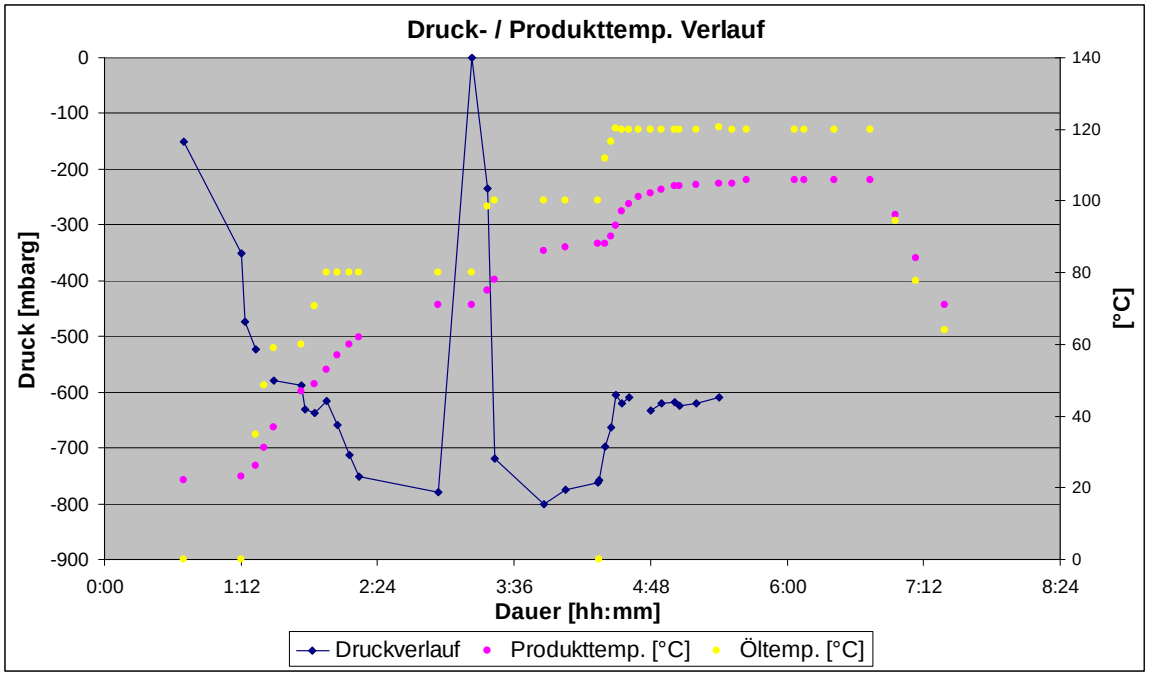


Abb. 16: Verlauf von Druck und Produkt-/Öltemperatur Versuch 2

Nach Öffnen des Trockners war zu erkennen, dass das Schreddergut noch einen erheblichen Anteil an Elektrolytlösemittel enthielt. Außerdem hatte sich oberhalb der Trocknertrommel an der Wandung des Übergangs zum Brüdenfilter eine massive Ablagerung gebildet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass dieser Teil der Anlage nicht aktiv beheizt wurde. Aufgrund des im Vergleich zu Versuch Nr. 1 deutlich höheren Drucks konnten so die hochsiedenden Verbindungen wie Ethylencarbonat, Cyclohexylbenzol u.ä. in diesem Bereich kondensieren und mit aufgewirbeltem Aktivmaterial einen pastösen Belag bilden. Der Massenverlust durch die Trocknung lag bei lediglich 11.1%.

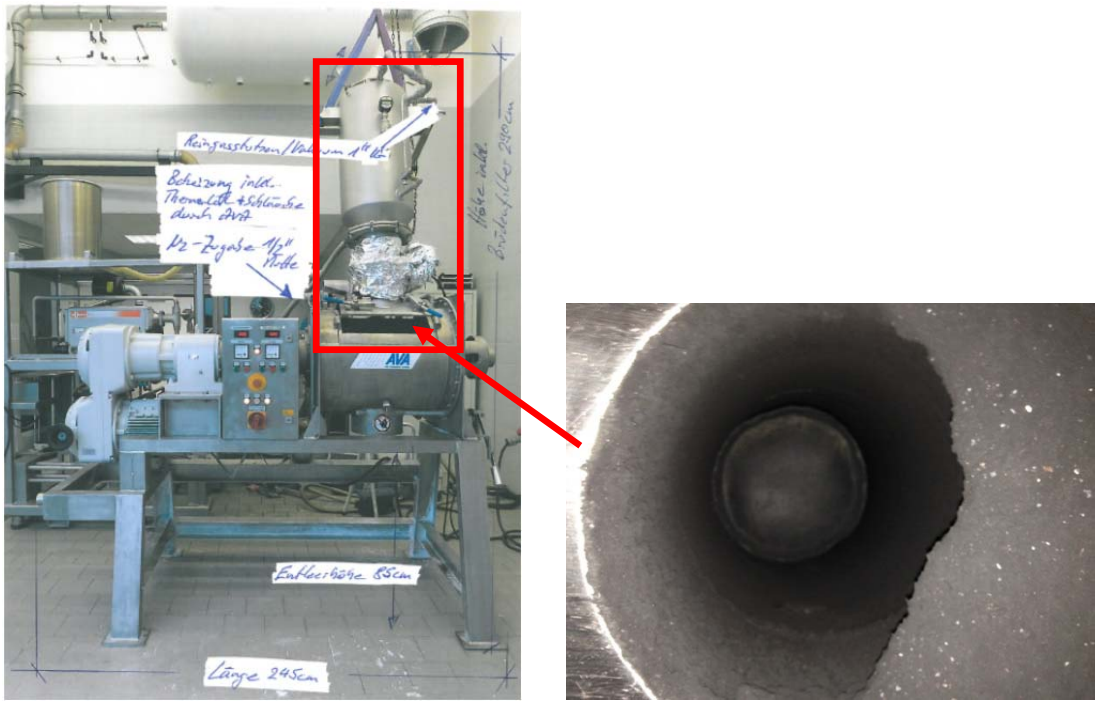


Abb. 17: Ablagerung in Übergang zum Brüdenfilter. Innendurchmesser: 200 mm.

Um im folgenden Versuch ein besseres Vakuum erzielen zu können, wurde die Silikondichtung, die zur Dichtung der Befüllungsöffnung dient, durch eine neue Dichtung ersetzt.

3. Versuch:

Geschreddertes Material:	JCS-Zellen (12 Zellen)
Anfangsgewicht geschreddertes Material:	11.46 kg
Gewicht nach Trocknung	9.88 kg
Massenverlust	1.58 kg = 13.8 %
Masse Kondensat	1.42 kg

Die Versuchsdurchführung des dritten Versuchs gestaltete sich analog zur der von Versuch 1 und 2. Im dritten Versuch konnte ein besseres Vakuum als im zweiten Versuch erzielt werden. Allerdings konnten dieses nicht über die gesamte Dauer des Versuches aufrechterhalten werden.

Wie im ersten Versuch konnte auch im dritten Versuch ein getrocknetes Schreddermaterial erhalten werden, dass augenscheinlich keine Lösungsmittel mehr enthält und zum Stauben neigte. Auch hier waren die Folienanteile erheblich zerkleinert und das Aktivmaterial war größtenteils von den Folien losgelöst worden. Das Material wurde in ein PE-Faß abgefüllt und der Firma Hosokawa-Alpine für Versuche zum Stofftransport mittels Förderschnecken übergeben.

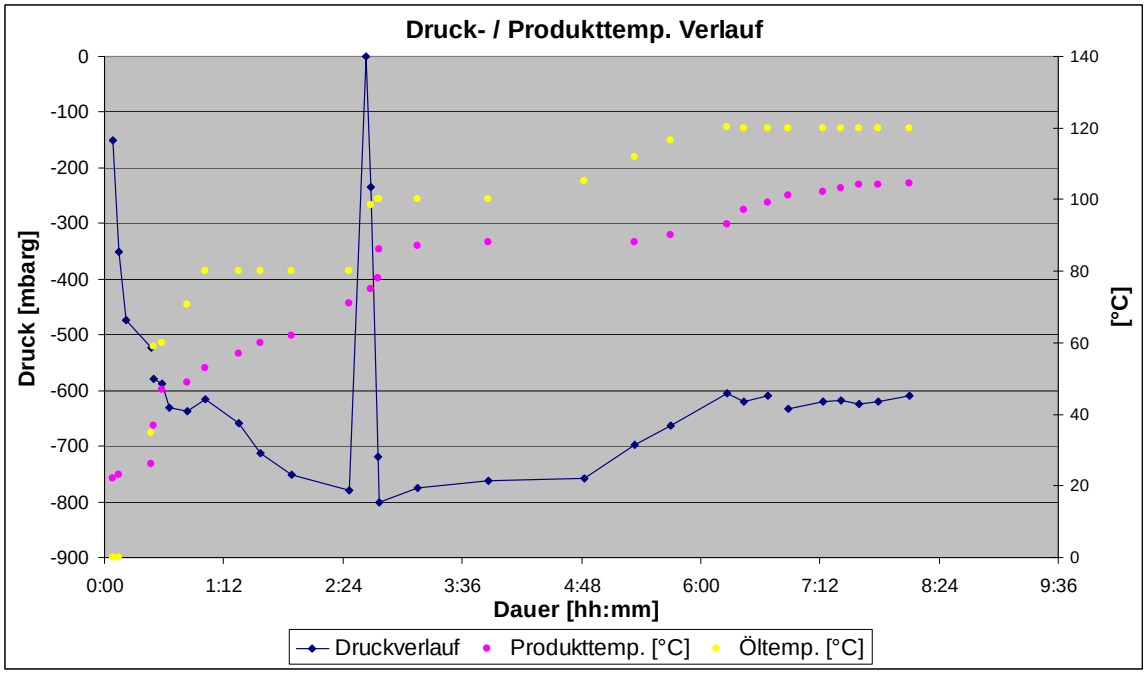


Abb. 18: Verlauf von Druck und Produkt-/Öltemperatur Versuch 3

Bei Betrachten der Ergebnisse aller drei Versuche fällt auf, dass das Verhältnis des Massenverlustes zur Masse des aufgefangenen Lösungsmittelgemisches bei den ersten beiden Versuchen bei 55 % bzw. 62 % beträgt, während das Verhältnis im dritten Versuch bei 90 % liegt. Da zur Kondensation der exakt gleiche Aufbau unter identischen Bedingungen verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass die sprunghafte Erhöhung des Verhältnisses von Massenabnahme zu Kondensat nicht auf eine bessere Kondensation sondern auf eine Verschleppung von festen Komponenten aus den ersten beiden Versuchen in den dritten Versuch zurückzuführen ist. Während der Demontage des Trockners konnte an der Wandung und dem Filterschlauch des Brüdenfilters eine recht starke Ablagerung von Aktivmaterial gefunden werden.

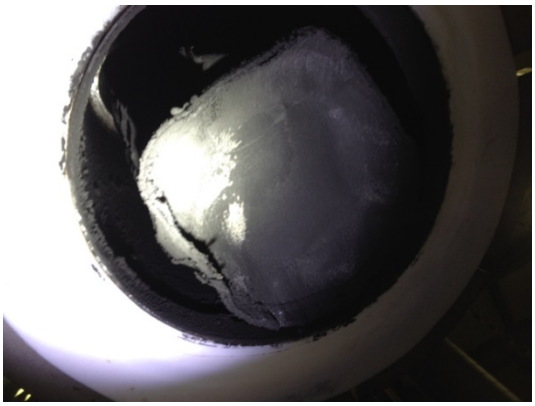


Abb. 19: Anbackungen am Schlauchfilter (Mitte) und an der Filterwand

Dies legt nahe, dass der im Vergleich zu den ersten beiden Versuchen geringere Massenverlust auf eine Verschleppung von Aktivmaterial in den dritten zurückzuführen ist. Die unzureichende Trocknung im zweiten Versuch könnte zu einer Ablagerung von feuchtem Aktivmaterial in schlecht einsehbaren Teilen des Brüdenfilters geführt haben, die sich im dritten Versuch aufgrund des niedrigeren Drucks und dadurch bedingten besseren Trocknung teilweise wieder gelöst haben und in die Trocknertrommel gerieselt sind.

Fazit zur Trocknung

Es konnte in den beschriebenen Versuchen gezeigt werden, dass einen Trocknung mittels eines Schaufeltrockners grundsätzlich möglich ist. Es ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse davon auszugehen, dass auch bei optimalen Bedingungen die Trockenzeiten nicht mehr als einen Trocknungsdurchgang pro Tagschicht (8 h) zulassen. Dies führt dazu, dass die Dimensionierung des Trockners für die Pilotanlage mit einer 3 m^3 Trocknentrommel für den anvisierten Durchsatz von 100 kg Batteriematerial pro Stunde (100 kg entsprechen bis zu 0.7 m^3) nicht ausreichend wäre und daher ein deutlich größeres Gerät verwendet werden muss (6-7 m^3). Dies wiederum würde zu deutlich höheren Investitionskosten für die Pilotanlage führen.

Kondensation

Nach Vereinigung aller Kondensat-Fraktionen wurden 4,18 kg Lösungsmittelgemisch erhalten. Die Zusammensetzung wurde mittels Gaschromatographie untersucht:

Substanz	**Anteil [%] (Flächenprozent, ohne Standard)**
Methanol	0.96
Ethanol	0.36
Dimethylcarbonat	41.96
Ethylmethylcarbonat	29.58
Diethylcarbonat	0.25
Ethylencarbonat	12.18
Propylencarbonat	9.12
Cyclohexylbenzol	2.83

Im GC-Spektrum ist zu erkennen, dass vor allem die leichtflüchtigen, linearen Carbonate erhalten werden. Der Anteil an hochsiedenden Carbonaten (Ethylencarbonat, Propylen-carbonat) liegt bei

21%. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Restmenge der cyclischen Carbonate in dem getrockneten Batteriematerial verbleiben.

F 4.3 Anlagenkonzept zur Reindarstellung und Auftrennung der Elektrolytlösungsmittel (ICTV, SFLU)

Entsprechend der Prozessänderung zur Entfernung der Elektrolytkomponenten von einer Extraktion zu einer direkten Trocknung des geschredderten Batteriematerials wurden im Kalenderjahr 2013 Versuche zur Trocknung mittels eines Schaufeltrockners durchgeführt (s.o.). Im Januar und Februar 2014 wurden Versuche zur Destillation des bei den Trocknungsversuchen erhaltenen Kondensates durchgeführt. Bei den Destillationen zeigte sich, dass prinzipiell eine Trennung von cyclischen und linearen Carbonaten möglich ist. Jedoch wurde nach erfolgter Destillation eine erhebliche Menge eines festen, bräunlichen Rückstandes erhalten, der ein Indiz für eine Zersetzungsreaktion innerhalb der Destillationsapparatur war. Außerdem konnte nach Abschiebern der Vakuumpumpe ein rapider Abfall des Unterdrucks beobachtet werden, der bei einer Destillation von stabilen Verbindungen nicht zu beobachten ist, und somit ebenfalls auf eine Zersetzung der enthaltenen Verbindungen hindeutet. Eine mögliche Ursache für diese Zersetzungsreaktion könnte in der Gegenwart von sauren Bestandteilen liegen, die sich während des Trocknungsprozesses aus $LiPF_6$ bilden (z.B. PF_5 und/oder POF_3) die eine Zersetzung der organischen Carbonate katalysieren könnten. Aufgrund der geringen Gesamtmenge des Erhaltenen Extraktes waren Versuche zur Feindestillation nicht möglich.

2.2 Pilotierungsteil

Ziel des Pilotierungsteils war es, die im Forschungsteil erhaltenen Ergebnisse in den Pilotmaßstab zu überführen. Wie auch im Forschungsteil lag der Fokus für Solvay Fluor auf dem Recycling von Elektrolytkomponenten das im Rahmen des Arbeitspaketes P4 realisiert werden sollte.

Auswirkung der Prozessänderung auf die weitere Prozesskette

Wie oben beschrieben, wurde im Forschungsteil im Rahmen der Trocknungsversuche getrocknetes Schreddergut erhalten. Dies Material ist den Partnern zur Untersuchung der weiteren Separations- und Rückgewinnungsschritte zur Verfügung gestellt worden. In Separationsversuchen, die bei Elektrocycling durchgeführt wurden, konnte Aktivmaterial gewonnen werden, welches Rockwood Lithium zur Verfügung gestellt wurde, um dies für erste Vorversuche zur hydrometallurgischen Aufarbeitung für eine Rückgewinnung von Lithium zu verwenden.

Die Analyse des erhaltenen Materials zeigte, dass das Aktivmaterial über einen Fluoridgehalt verfügt, der für das anvisierte Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium deutlich zu hoch ist und in der Pilotanlage zu erheblichen Korrosionsproblemen führen würde. Ferner weist das Material einen

Restgehalt an organischen Lösemitteln auf, der nicht kompatibel mit den verwendeten Reaktoren ist. Versuche seitens Rockwood Lithium, die Konzentationen an Fluorid und Organik auf ein akzeptables Maß zu reduzieren führten leider nicht zum gewünschten Ergebnis.

Des Weiteren wurde auf Basis der erhaltenen Ergebnisse eine wirtschaftliche Betrachtung des Prozesses durchgeführt, die ergab, dass die Elektrolytrückgewinnung für sich betrachtet aufgrund des hohen technischen Aufwands, der hierfür nötig ist, einen signifikanter Kostenfaktor für das Recycling darstellt. Außerdem machten die erzielten Ergebnisse bezüglich des Aktivmaterials die Verwendung des bereits installierten Lithiumrecyclingprozesses bei Rockwood Lithium unmöglich.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in 2014 ein zweiter Änderungsantrag gestellt, in dessen Rahmen die ursprünglich anvisierte Extraktion mittels organischer Lösemittel seitens dem ICTV detaillierter untersucht werden sollte. Trotz des deutlich höheren technischen Aufwands für diesen Prozess wurde hierin die Chance gesehen, die von Rockwood Lithium anvisierte Lithium-Extraktion zu realisieren, da durch den Extraktionsprozess mit organischen Lösemitteln aufgrund der guten Löslichkeit in organischen Carbonaten ein deutlich niedrigerer Gehalt an Fluorid erzielt werden sollte (bei der Trocknung verbleibt ein Teil des zersetzten $LiPF_6$ als LiF im Schreddergut). Außerdem sollte durch die Verwendung von leicht flüchtigem Dimethylcarbonat eine sehr niedrige Konzentration von Ethylencarbonat und anderen schwerer flüchtigen Komponenten erzielt werden als durch die direkte Trocknung. Auf dem Aktivmaterial verbleibendes Extraktionsmittels sollte bedingt durch seinen relativ niedrigen Siedepunkt leicht zu entfernen sein und damit eine signifikant geringere Belastung mit organischen Lösemitteln im Aktivmaterial erreicht werden.

Die am ICTV durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass die Extraktion mittels organischer Carbonate tatsächlich eine deutliche Reduktion des Fluoridgehaltes erzielen konnten, jedoch lag dieser immer noch deutlich über der akzeptablen Höchstmenge für den Lithium-Rückgewinnungs-prozess. Erst durch eine mehrfache Extraktion mittels organischer Carbonate gefolgt von einer wässrigen Extraktion konnte ein Material erhalten werden, dessen Fluoridgehalt nah an einen akzeptablen Wert heranreicht.

Auf Basis dieser Ergebnisse und aufgrund einer erneuten wirtschaftlichen Betrachtung wurde von den beteiligten Industriepartnern die gemeinsame Entscheidung getroffen, zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht in eine Pilotanlage zu investieren.

Aufgrund der negativen Entscheidung zum Bau der Pilotanlage blieben folgende Arbeitspakete unbearbeitet:

P 4 Rückgewinnung der Elektrolytlösemittel und des Leitsalzes im Pilotmaßstab

P 6 Hochreine Rückgewinnung partikulärer Beschichtungskomponenten von den zerkleinerten Elektrodensubstraten

Ü1 Datenerfassung und Prozessmodellierung zur Analyse und Bewertung der Prozesse der Pilotanlage

Westfälische Wilhelms- Universität Münster

Abschlussbericht

16 21. Sep. 2016

Abschlusbericht zu LithoRec II

(Beantwortung in Stichworten genügt nicht)

ZE: Westfälische Wilhelms-Universität Münster	Förderkennzeichen: 16EM1025
Vorhabenbezeichnung: LithoRec II - Recycling von Lithium-Ionen-Batterien	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2012 bis 30.06.2015	
Berichtszeitraum: 01.07.2012 bis 31.12.2015	

Der Zwischenbericht soll zu folgenden Punkten/Fragen kurzgefasste Angaben enthalten:

F 3.2: Evaluierung der Gefahren, die von Zersetzungsprodukten gealterter Batterie-Elektrolyte ausgehen.

F 4.4 Rückgewinnung der Elektrolytlösungsmittel und des Leitsalzes mittels überkritischer CO_2-Extraktion.

F 4.5 Extraktion der Elektrolytlösungsmittel in Abhängigkeit von Lösemittelmischung, Additiven und Alterung des Elektrolyten durch Zyklisierung.

F 4.6 Vergleich der Verfahren zur Lösungsmittel und Leitsalzrückgewinnung

Methoden zur Wiederverwertung des Anodenmaterials (Graphit)

21. Sep. 2016

Arbeitspaket F3.2 : Evaluierung der Gefahren, die von Zersetzungsprodukten gealterter Batterie-Elektrolyte ausgehen

Methodenentwicklung zur Elektrolytanalyse

Die Methodenentwicklungen zur Elektrolytcharakterisierung wurden abgeschlossen. Weiterhin wurde bereits der Elektrolyt vollständig grundcharakterisiert. Zusätzlich konnte die unbekannte Komponente als BF_4^- identifiziert werden.

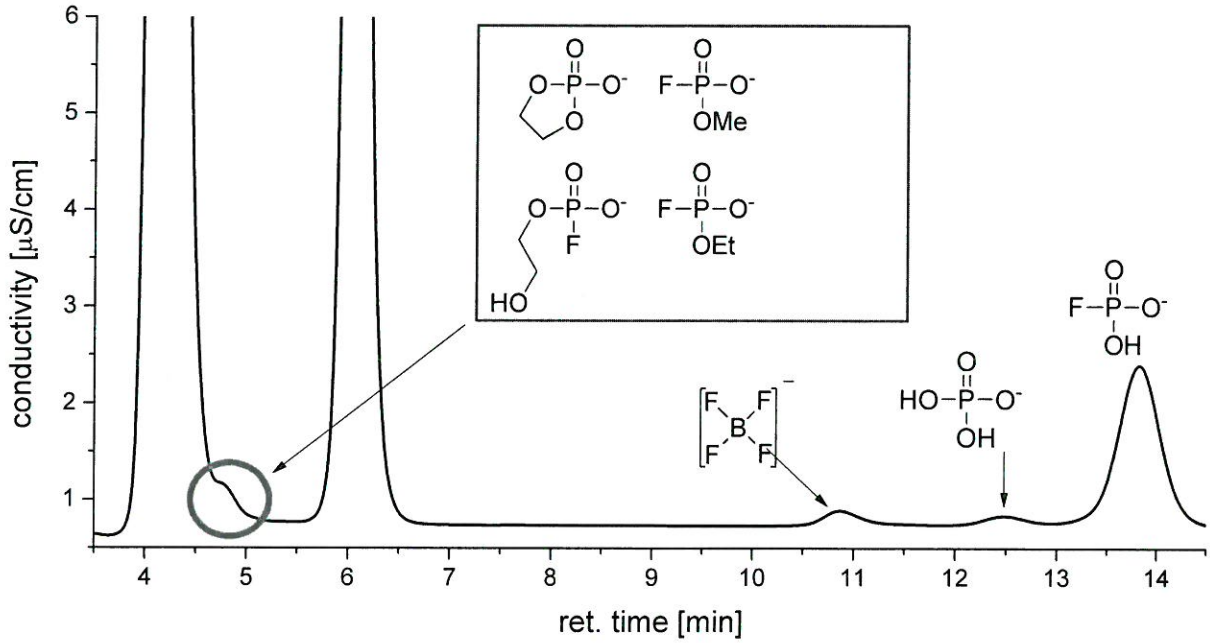


Abbildung 1: IC Chromatogramm mit der Übersicht der gefundenen Verbindungen

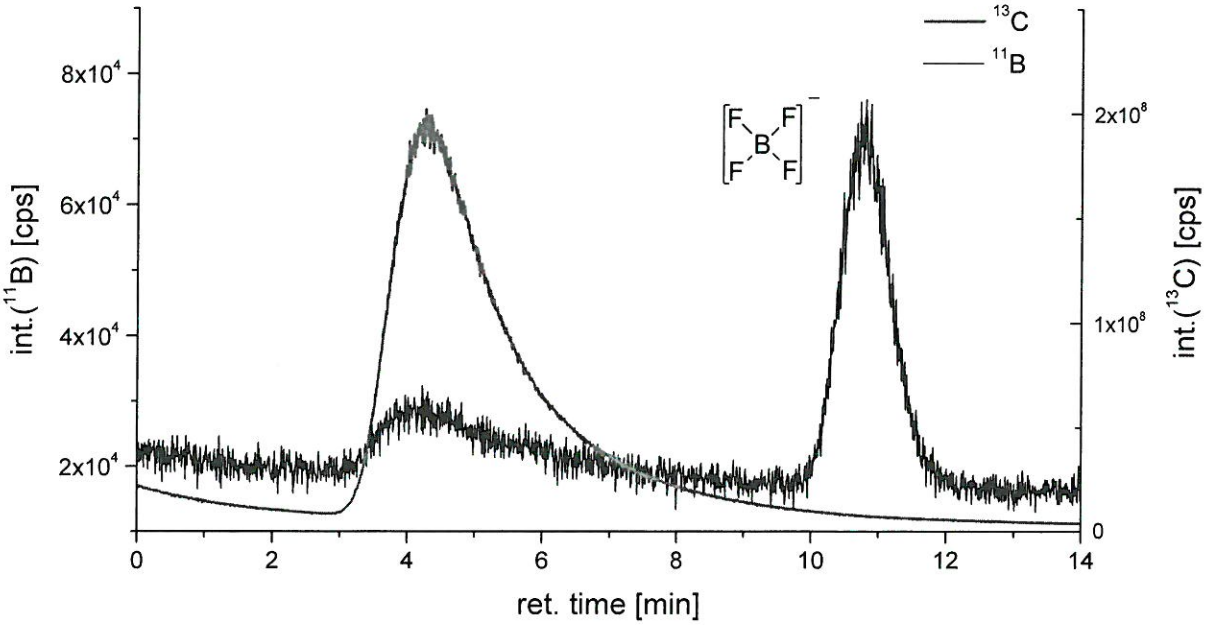


Abbildung 2: Bor und Kohlenstoff aus der IC/ICP-MS Messung

21. Sep. 2016

Die ist in mehrerer Hinsicht interessant, da bislang nur Elektrolyte mit einer Leitsalzkomponente vorgekommen sind. Abhängig von der Konzentration kann dies Auswirkungen auf den Rückgewinnungsprozess haben. Die Konzentration von BF_4^- in den ersten Proben war 121 mg/L.

21. Sep. 2016

Lagerungsversuche und Elektrolytanalyse

Das Schreddern von Lithium Ionen Zellen ist einer der ersten Schritte im Batterierecyclingprozess. Die während dieses Vorganges freigesetzten Stoffe stellen dabei einen großen Risikofaktor für Mensch und Umwelt dar. Vor diesem Hintergrund wurden Gasproben unmittelbar nach dem Schreddern entnommen und mittels Gaschromatographischer Methoden untersucht. Darüber hinaus wurden Lagerungsversuche unternommen um zu analysieren inwiefern sich toxische Substanzen in der Gasphase anreichern können. Dieses Szenario ist z.B. dann möglich wenn das geschredderte Gut transportiert werden muss. Als Lagerungsbehälter wurden jeweils drei Weißblech- und drei Plastikdosen untersucht. Durch die Septen wurden Gasproben entnommen, die direkt mittels GC-MS überprüft wurden. Neben gaschromatographischen Untersuchungen der entstehenden Dämpfe wurde auch die gesamte Elektrolytkomponente mittels Mikrowellenextraktion und Acetonitril als Extraktionsmittel extrahiert und das Extrakt mit GC-MS, IC-ESI/MS und ICP-OES analysiert. Diese Messreihe wurde nach 2 Monaten und nach 5,5 Monaten wiederholt. Die Dosen wurden in der Zwischenzeit in einem mit dem Hausabzug verbundenen brandfesten Sicherheitsschrank gelagert.

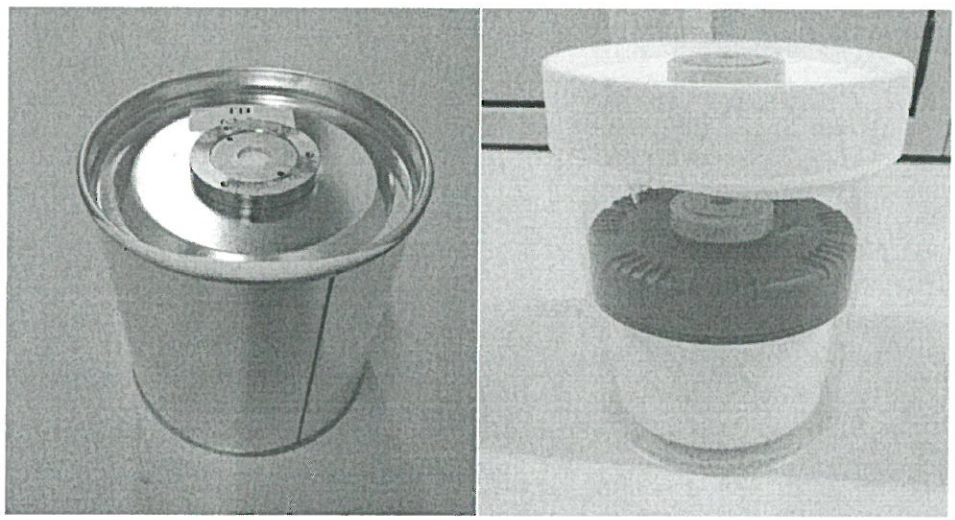


Abbildung 3: 3a (links): Mit Schredder-Gut gefüllte Weißblechdose mit eingebautem Septum (Teflonbeschichtet) zur Entnahme von Gasproben. Abbildung 3b (rechts): Zwei Plastikdosen ineinander (PP in PMP), um zu prüfen, ob flüchtige Bestandteile des Schredder-Gutes aus

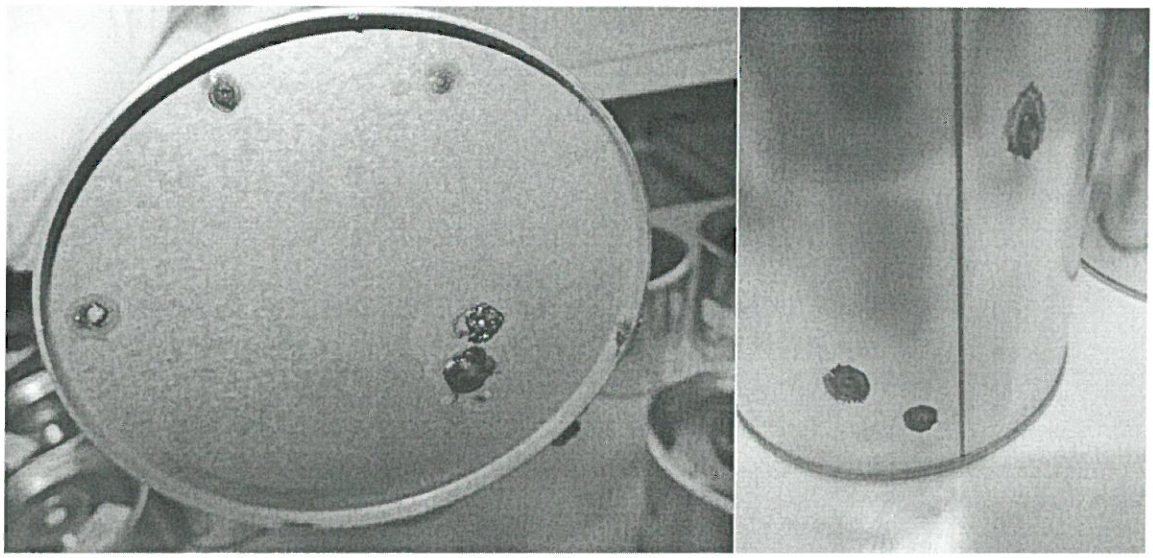


Abbildung 4: Weißblechdosen mit Schredder-Gut nach 2 Monaten Lagerung. „Feuchte" Roststellen sind deutlich sichtbar

21. Sep. 2016

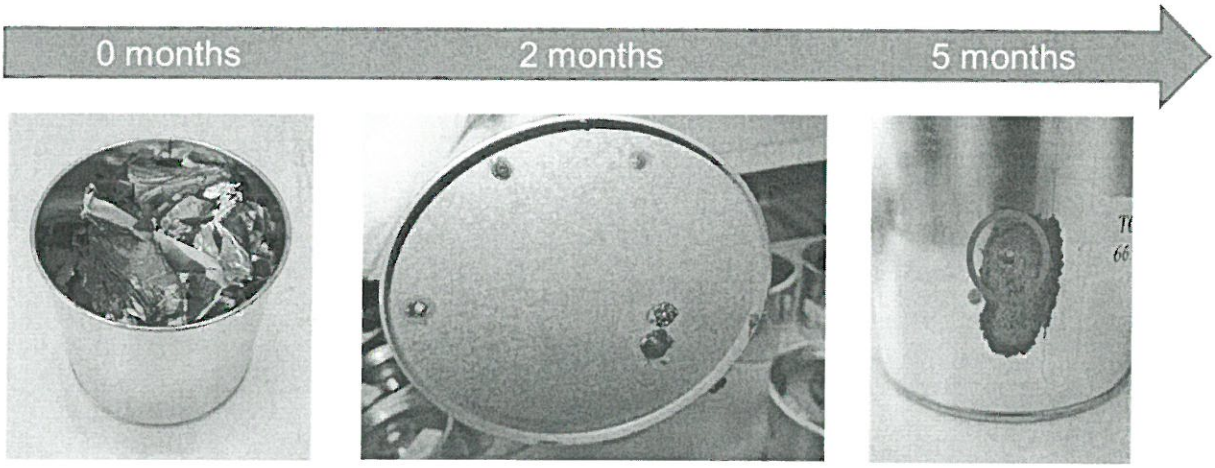


Abbildung 5: Weißblechdosen mit Schredder-Gut nach 5,5 Monaten Lagerung

Wie aus den Abbildungen hervorgeht, unterliegen die Weißblechdosen während der Lagerung starker Korrosion (Abbildung 4 und Abbildung 5). Großflächige Roststellen sind nach wenigen Wochen erkennbar, Elektrolytreste treten an diesen Stellen aus („feuchte" Stellen). Nach 5,5 Monaten wies ein Behälter ein deutliches Loch auf (Abbildung 5). Alle Plastikdosen blieben in 5,5 Monaten optisch unversehrt.

Weitere Untersuchungen der Dosen erbrachten unter anderem folgende Ergebnisse: flüchtige Bestandteile des Schredder-Gutes, in erster Linie DMC und EMC, aber auch DEC, EC und Cyclohexylbenzol entweichen aus den Plastikdosen. Das Schredder-Gut enthält neben Resten des Leitsalzes $LiPF_6$ auch dessen Zersetzungsprodukte in nicht unwesentlichen Konzentrationen, wie zum Beispiel Flusssäure, Phosphorsäure, aber auch Alkylphosphate wie zum Beispiel PFO(OH)(OMe) oder PFO(OH)(OEt).

Die Elektrolytextraktion wurde mittels CO_2 als Extraktionsmittel sowohl an Schredder-Gut als auch kommerziell erhältlichen 18650er Zellen durchgeführt. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse aufgeführt.

Das Schredder-Gut bestand aus maschinell zerkleinerten 25 Ah NMC/graphit Zellen, die aus einem kommerziell erhältlichen Elektrofahrzeug stammen. Die Zerkleinerung fand unter einer Stickstoffatmosphäre statt, wurde unmittelbar nach dem Schreddern verpackt und dann für die Extraktionsversuche und Analysen verwendet.

21. Sep. 2016

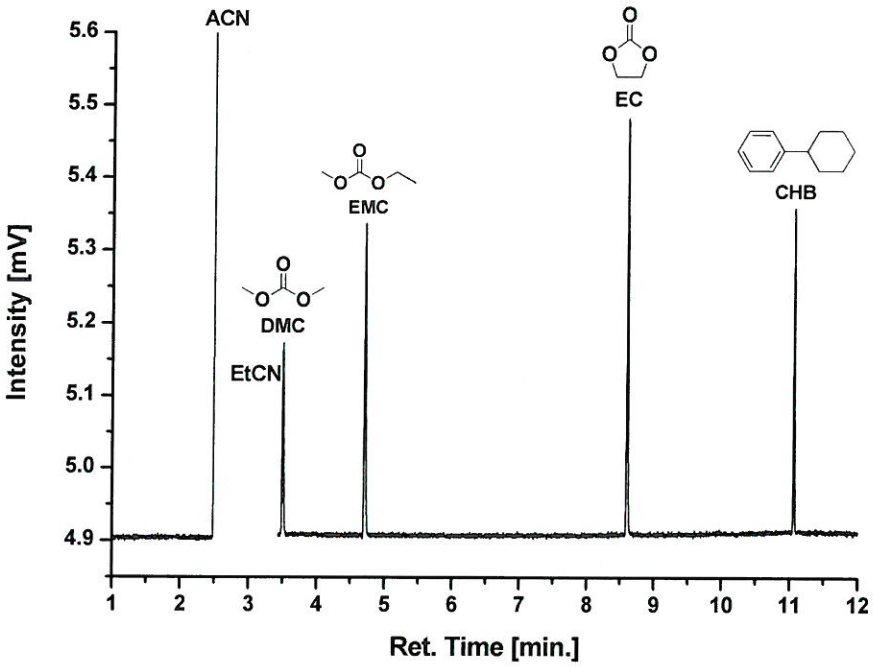


Abbildung 6: GC Messung der Extraktion (Schredder-Gut)

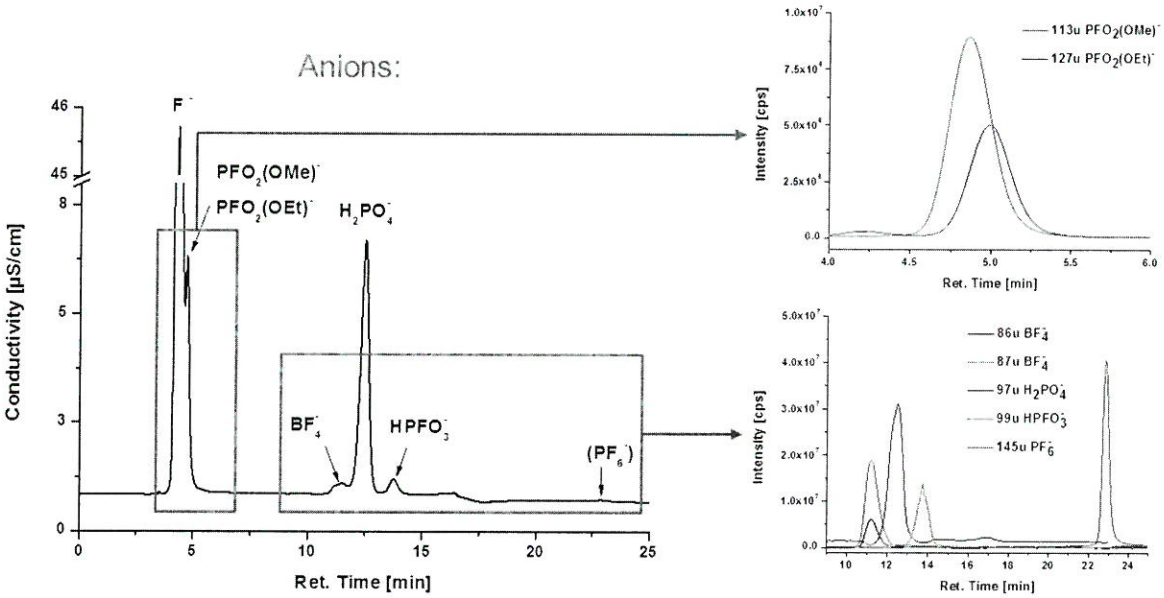


Abbildung 7: IC Messung der Extraktion (Schredder-Gut)

Die oben gezeigten Abbildungen zeigen die Ergebnisse der gaschromatographischen (Abbildung 6) und ionenchromatographischen (Abbildung 7) Untersuchungen. In der Abbildung 6 sieht am die flüchtigen Bestandteile des Schredder-Guts, wobei hier keine Zersetzungsprodukte gefunden wurden. Die Bestandteile des Elektrolyten konnten aber klar nachgewiesen werden. Diese Bestandteile wurden ebenfalls quantifiziert.

In Abbildung 7 sind die ionischen Bestandteile der extrahierten Elektrolytkomponente des Schredder-Guts gezeigt. Auffällig hierbei ist die geringe Konzentration des Leitsalzes, wobei neben Lithium auch keine weiteren Kationen detektiert werden konnten. Darüber hinaus konnten Zersetzungsprodukte des Leitsalzes in Interaktion mit den organischen Karbonaten festgestellt werden. Dies zeigt, dass bei

21. Sep. 2016

der Extraktion sämtliche Bestandteile des Elektrolyten erfasst werden, wobei für die vollständige Erfassung des Leitsalzes noch ein Co-Solvens notwendig ist (aktuelle Wiederfindung von 79%). Dies ist der Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Aufgrund der Inhomogenität des Schredder-Guts wurden zusätzlich 18650er Zellen verwendet, um die Effizienz der Extraktion zu bestimmen. Diese Zellen wurden geöffnet und dann direkt extrahiert.

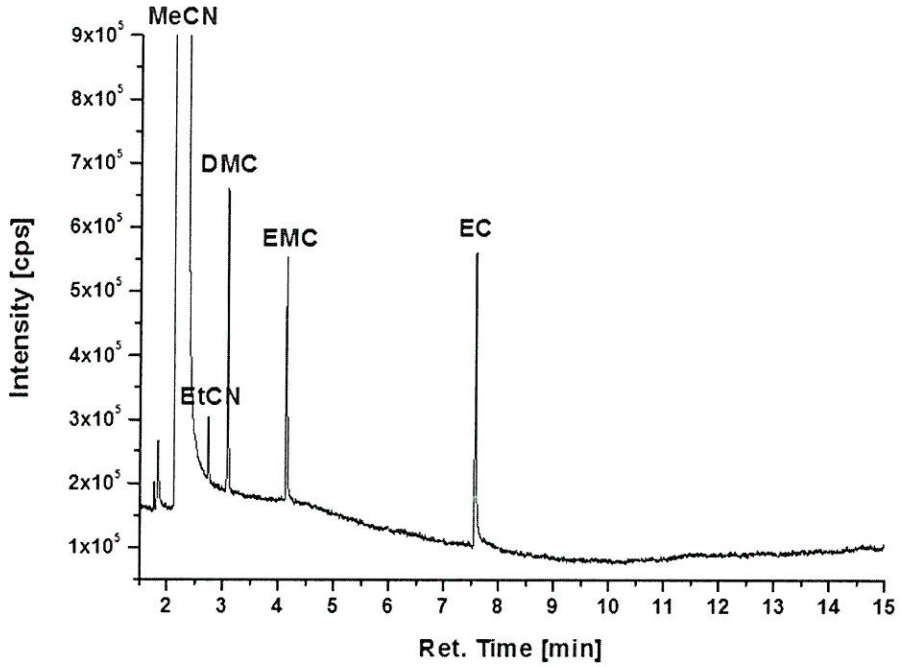


Abbildung 8: GC Messung der Extraktion (18650er Zellen)

Abbildung 8 zeigt die flüchtigen Bestandteile der Zellen. Auch hier konnten alle flüchtigen Bestandteile detektiert werden.

Abbildung 9 bzw. Abbildung 10 zeigt die gefundenen ionischen Bestandteile bzw. die Alkylphoshate. Im Gegensatz zu den Messungen mit dem Schredder-Gut konnten hier die Standardabweichung stark verbessert werden. (unter 3 %). Auch hier sollen im Anschluss noch Experimenten mit verschiedenen Co-Lösungsmitteln durchgeführt werden, um die Ausbeute an Leitsalz zu erhöhen.

21. Sep. 2016

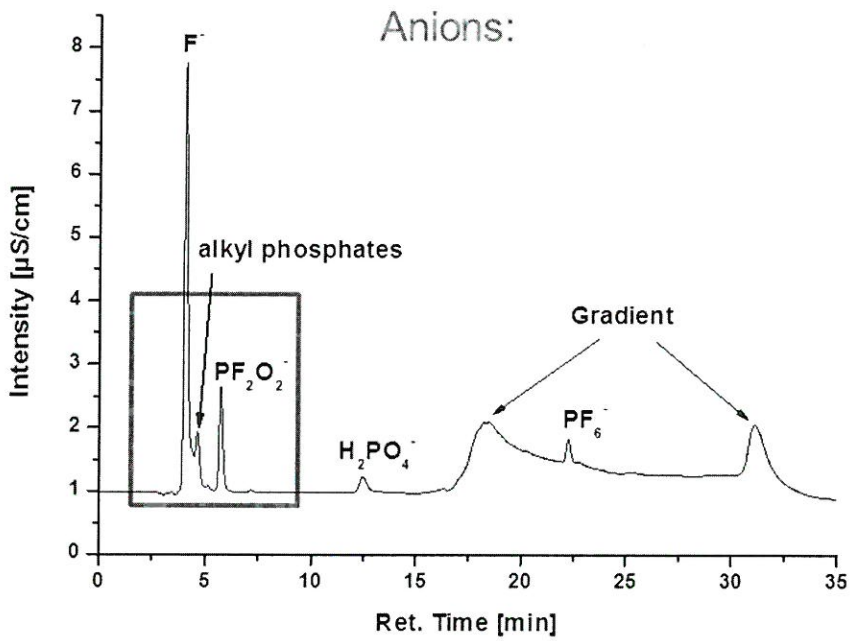


Abbildung 9: IC Messung der Extraktion (18650er Zellen)

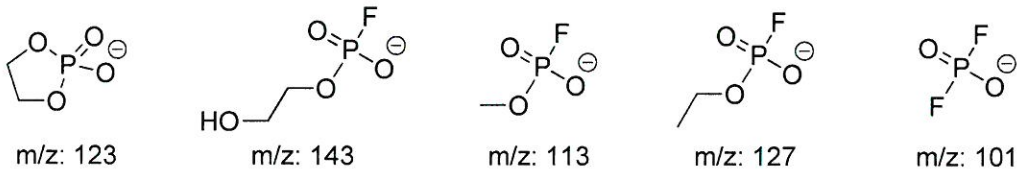


Abbildung 10: Identifizierte Alkylphosphate während IC Messung der Extraktion (18650er Zellen)

21. Sep. 2016

Extraktionsmethoden und Einschätzung des Gefahrenpotenzials

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Ergebnissen bezüglich der Lagerungsversuche von geschreddertem Batteriematerial in Weißblech- und Plastikdosen, der Detektion von Alkylfluorophosphaten mittels IC-ESI-MS und der Einstufung des Gefahrenpotentials wurden weitere Experimente diesen Materials mit HS-GC-MS durchgeführt. Die Anwendung der im MEET Batterieforschungszentrum der WWU Münster durch Weber et al.[1] entwickelten GC-MS Methode zur Identifikation von nicht ionischen Fluoroalkylphosphaten führte zur Detektion von Dimethylfluorophosphat (DMFP), Ethylmethylfluorophosphat (EMFP) und Diethylfluorophosphat (DEFP). Abbildung 11 zeigt ein Chromatogramm (aufgenommen mit HS-GC-MS) des Schredder-Gutes nach 20 Monaten Lagerung. Hautsächlich wurden die bereits im Projekt aus diesen Zellen bekannten Hauptbestandteile des Elektrolyten, DMC, EMC, EC und CHB detektiert. Zusätzlich ist DEC, welches durch eine Umesterung aus DMC oder EMC entstehen kann, identifiziert worden. Des Weiteren sind für bestimmte Verbindungen entsprechende Retentionszeiten in Form vom spezifischen m/z abgebildet, was in Verbindung mit dem Vergleich der Retentionszeiten externer Standards zur eindeutigen Identifikation von DMFP, EMFP und DEFP führte. DMFP und DEFP (für EMFP stand kein externer Standard zur Verfügung) konnten durch lineare Regression quantifiziert werden. Dazu wurden verschiedene Konzentrationen zum Schredder-Gut hinzugegeben und somit das Verfahren der Standard-Addition angewendet. Jede Konzentration wurde in drei unabhängigen Messungen bestimmt. In Abbildung 12 sind die entsprechenden Daten für DMFP abgebildet. Die relativ hohen Standardabweichungen der einzelnen Konzentrationen ergeben sich durch die Inhomogenität der Schredder-Gut Proben, die wie bereits im vorherigen Zwischenbericht beschrieben, mit dem eher für industrielle Maßstäbe ausgerichteten mobilen Schredder erzielt wurden. Die durch den Korrelationskoeffizienten R^2 beschriebene Linearität von 0.997 für DMFP und 0.996 für DEFP führt jedoch zu zweifelsfreien Ergebnissen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. DMFP und DEFP wurden über jeweils drei unabhängige Proben zu (1.1 ± 0.1) mg/kg, beziehungsweise (1.0 ± 0.2) mg/kg bestimmt.

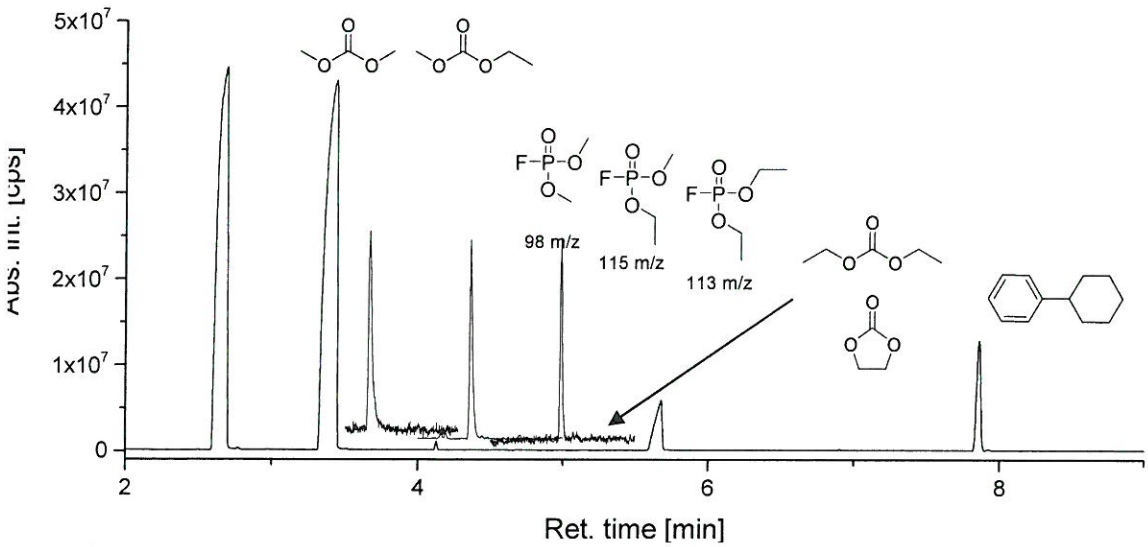


Abbildung 11: Chromatogramm (HS-GC-MS) mit zusätzlicher Darstellung der Einzelionen-betrachtung (98 m/z, 115 m/z, 113 m/z) zur Detektion der entsprechenden Fluoroalkylphosphate.

21. Sep. 2016

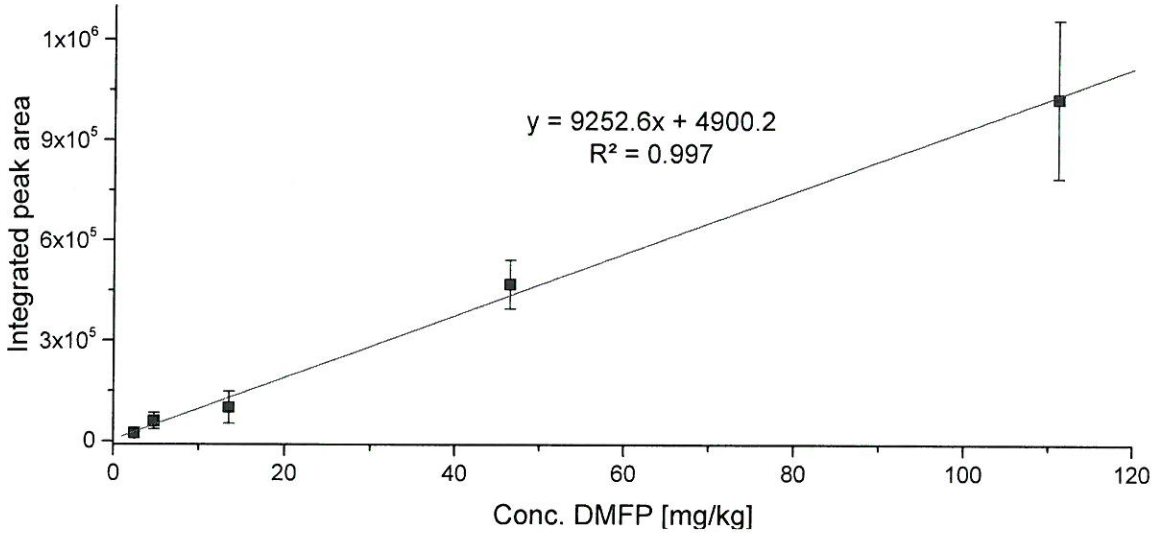


Abbildung 12: Linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration von DMFP und der integrierten Signalfläche. Die Bestimmungen erfolgten durch Standardaddition zum Schredder-Gut. Es wurden je drei unabhängige Messungen pro Konzentration und Probe durchgeführt. Die Konzentration von DMFP wurde durch die so erhaltene Geradengleichung bestimmt. Auf gleiche Weise wurde auch DEFP quantifiziert.

Bei den detektierten Alkylfluorophosphaten handelt es sich um gefährliche Verbindungen. Die LC50 Werte für eine Maus, die diese beiden Verbindungen inhaliert, liegen für DMFP bei 290 mg/m^3/10 min und für DEFP bei 500 mg/m^3/10 min.[2] Dieser Wert würde für unsere Schredder-Gut Proben also nur erreicht werden, wenn das gesamte DMFP und DEFP aus 290 kg, bzw. 500 kg des Materials gleichzeitig freigesetzt werden würde. DMFP, EMFP und DEFP konnten des Weiteren nur bei HS-GC-MS Probenvorbereitung von 150 °C detektiert werden. Werden die Proben aus dem Kopfvolumen der Dosen bei Raumtemperatur entnommen, lassen sich mit der angewendeten Methode keine Alkylfluorophosphate nachweisen. Die Nachweisgrenzen für DMFP und DEFP wurden zu 80 µg/kg bzw. 220 µg/kg bestimmt. Diese toxikologisch sehr bedenklichen Substanzen werden also in erster Linie unter Wärmeeinwirkung aus dem geschredderten Batteriematerial freigesetzt.

Abschließend lässt sich sagen, dass eine gewisse Bedenklichkeit bezüglich giftiger Alkylfluorophosphate also weiterhin gegeben ist, aufgrund der geringen Konzentrationen sind diese aber bei normalem Betrieb vernachlässigbar. Während eines Unfalls oder Brandes sähe die Situation jedoch weitaus bedenklicher aus.

Arbeitspaket F4.4 – F4.6: Rückgewinnung der Elektrolytlösungsmittel und des Leitsalzes

Die Methoden bezüglich der Rückgewinnung des Elektrolyten durch Extraktion mit CO_2 wurden weiter entwickelt. Dabei wurden insbesondere der Einfluss von Druck, Temperatur, Extraktionszeit und Lösemittel Beimischung untersucht. Gearbeitet wurde mit NMC basierten 2.2 Ah Panasonic CGR 18650 CH Zellen. Die folgenden Ergebnisse werden momentan veröffentlicht.[3]

Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf der extrahierten Elektrolytmenge bei zwei verschiedenen Extraktionsbedingungen. Zum einen wurde mit überkritischem CO_2 bei 300 bar und 40 °C extrahiert, zum anderen mit flüssigem CO_2, also bei 60 bar und 25 °C. In beiden Fällen ohne die Beimischung von zusätzlichem Lösemittel.

21. Sep. 2016

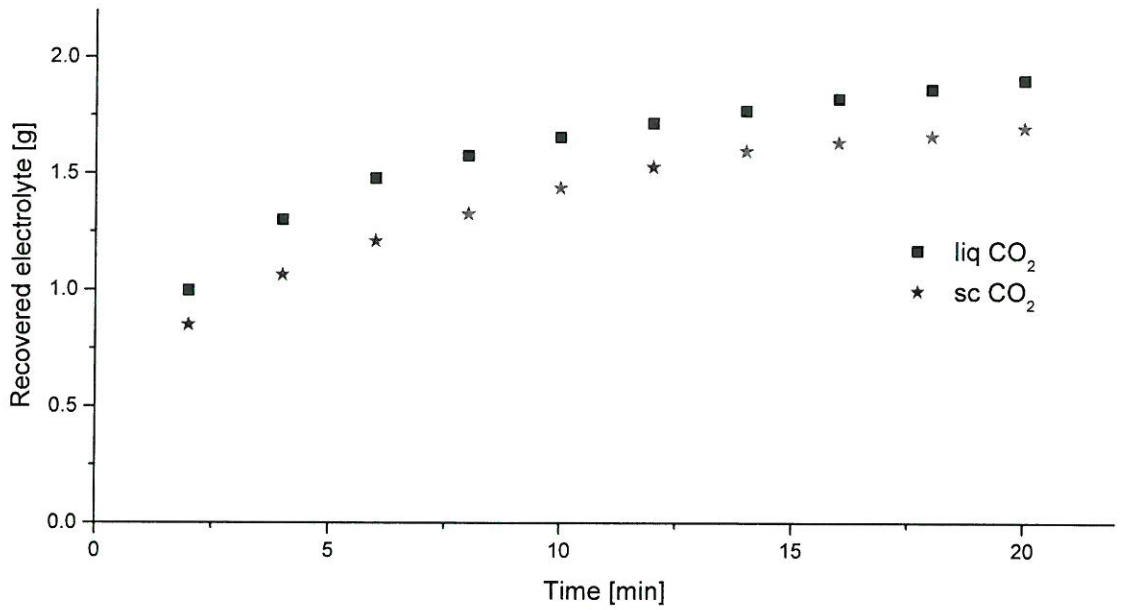


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der extrahierten Elektrolytmenge aus kommerziellen formierten 18650 Zellen erzielt durch überkritische (300 bar, 40 °C; rote Sterne) und flüssige (60 bar, 25 °C; schwarze Quadrate) CO2 Extraktion.

Es ist eindeutig erkennbar, dass in beiden Fällen ein großer Anteil des Extraktes bereits nach sehr kurzer Zeit gewonnen werden kann. Im weiteren Verlauf nähern sich beide Kurven einem Grenzwert an, der jedoch nicht der Gesamtelektrolytmenge pro Zelle entspricht. Diese wurde durch ein Trocknungsexperiment zu (3.76 ± 0.19) g bestimmt. Durch die Extraktion mit flüssigem CO_2 lässt sich von Beginn an mehr Elektrolyt zurückgewinnen. In Abbildung 4 sind jeweils die ersten drei Datenpunkte aus Abbildung 3 bezüglich ihrer Zusammensetzung dargestellt. Die organischen Carbonate wurden mittels GC-MS quantifiziert. Die Analyse der Extrakte mittels IC ergab, dass das Leitsalz $LiPF_6$ unter diesen Bedingungen nur in Spuren extrahiert werden konnte.

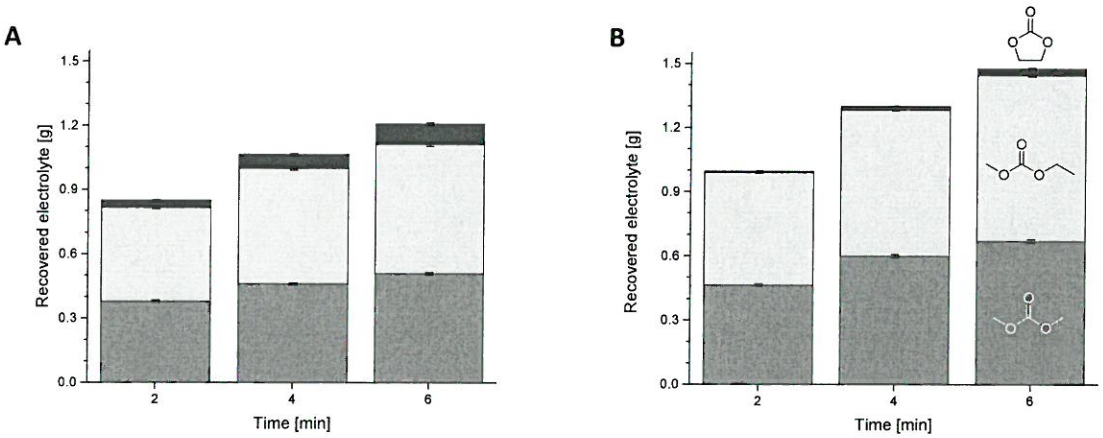


Abbildung 14: Zusammensetzungen der extrahierten Elektrolyte aus kommerziellen formierten 18650 Zellen erhalten durch überkritische (A) und flüssige (B) CO2 Extraktion für die ersten drei Daten Punkte von Abbildung 13. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC-MS. Blau, oben: EC; gelb, Mitte: EMC; violett, unten: DMC.

Die höheren Extrakt Mengen, die durch flüssiges CO_2 (B) verglichen mit überkritischem CO_2 (A) gewonnen werden konnten, sind einzig begründet in der besseren Extraktion der linearen Carbonate DMC und EMC. EC konnte durch überkritisches CO_2 besser extrahiert werden, verglichen mit den linearen Carbonaten jedoch nur in geringen Mengen.

21. Sep. 2016

Um die Gesamtausbeuten zu erhöhen und die Extraktion von EC und insbesondere dem Leitsalz $LiPF_6$ zu verbessern, wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen dem CO_2 verschiedene organische Lösemittel beigemischt wurden. Als CO_2 Basis wurden flüssige Bedingungen gewählt (60 bar, 25 °C), da damit bisher insgesamt die besten Gesamtausbeuten erzielt wurden. Des Weiteren würden sich flüssige CO_2 Bedingungen verglichen mit überkritischen Bedingungen wirtschaftlicher darstellen lassen, da sowohl Druck, als auch Temperatur niedriger sind.

Abbildung 15 zeigt den zeitlichen Verlauf der Extrakt Mengen unter Beimischung von jeweils 0.5 mL/min ACN, DEC und einem ACN/PC-Gemisch. Nach 30 Minuten Equilibrierphase ohne Lösemittel, sondern nur mit CO_2, wurde jeweils 2 Minuten im Durchfluss und anschließend 5 Minuten statisch, ohne Durchfluss, wiederum in diesem Fall mit Lösemittel extrahiert. Das ganze wurde 15 Mal wiederholt. Abschließend wurde nochmal 20 Minuten ausschließlich mit CO_2 extrahiert.

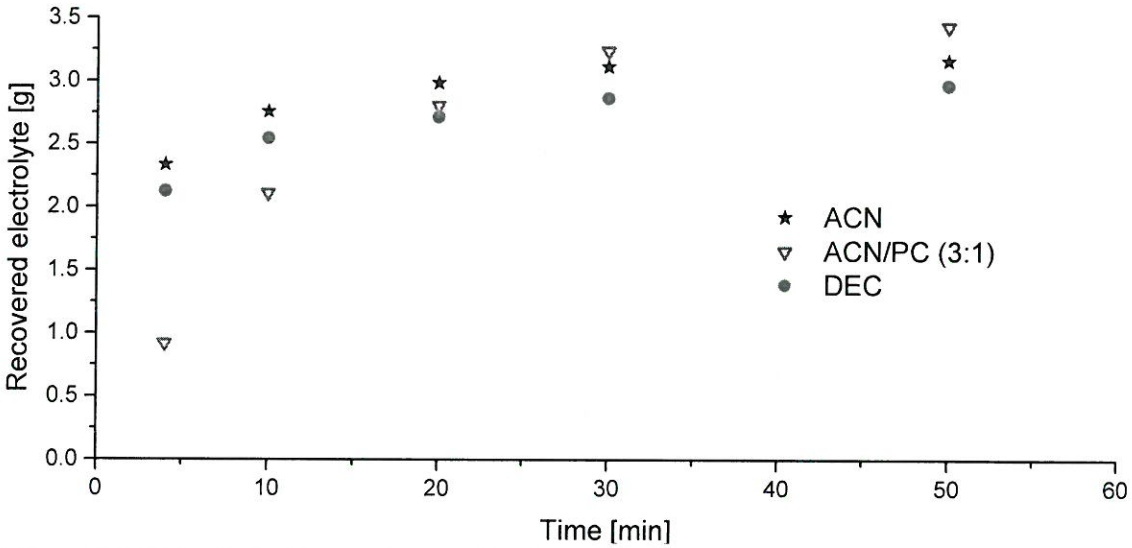


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der extrahierten Elektrolytmenge aus kommerziellen formierten 18650 Zellen erzielt durch Extraktion mit flüssigem (60 bar, 25 °C; schwarze Quadrate) CO2 und 0.5 mL/min Lösemittelbeimischung. Schwarze Sterne: ACN; violette Dreiecke: ACN/PC, 3:1; rote Kreise: DEC.

Die Ergebnisse, die mit ACN und DEC erzielt wurden, ähneln sich stark. Bereits nach wenigen Minuten werden große Mengen Elektrolyt zurück gewonnen. ACN zeigt in diesem Vergleich die besseren Ausbeuten als DEC. Im Gemisch mit PC ist die Extraktion zu Beginn träger, über den betrachteten Zeitraum ergeben sich somit aber die besten Gesamtausbeuten.

21. Sep. 2016

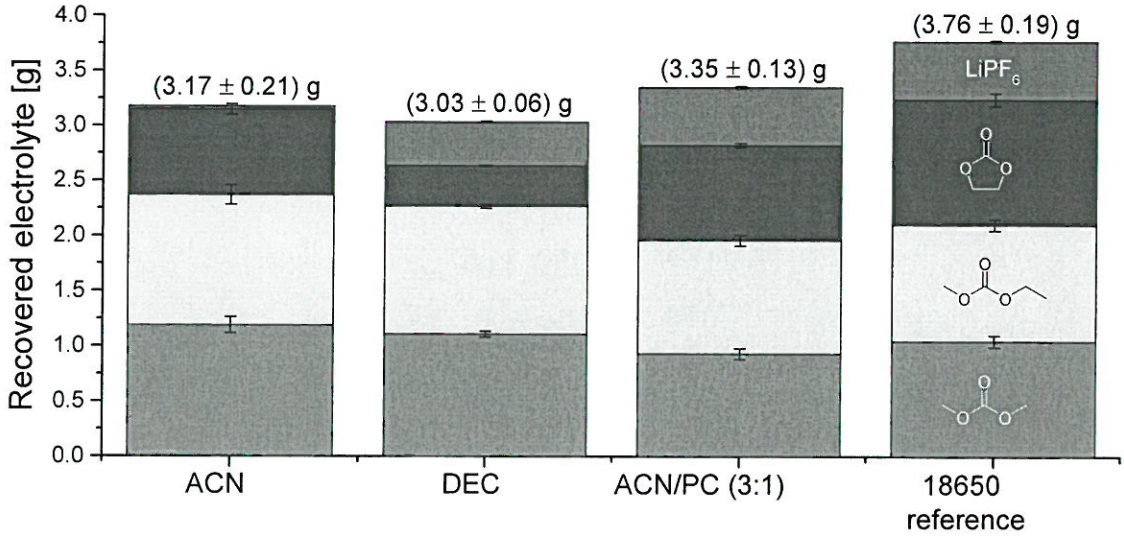


Abbildung 16: Mengen und Zusammensetzungen (bestimmt mit GC-MS und IC) der extrahierten Elektrolyte aus kommerziellen formierten 18650 Zellen, erhalten durch Extraktion mit flüssigem CO_2 und 0.5 mL/min Lösemittel Beimischung. Es wurde 30 Minuten mit Lösemittel und anschließend 20 Minuten ohne Lösemittel, nur mit CO_2 extrahiert. Rot, oben: $LiPF_6$; blau, zweites von oben: EC; gelb, Mitte: EMC; violett, unten: DMC.

In Abbildung 16 sind die Mengen und Zusammensetzungen der extrahierten Elektrolyte abgebildet, die mit der beschriebenen angewendeten Methode nach 50 Minuten erhalten werden konnten. Die linearen Carbonate konnten in allen drei Fällen quantitativ (innerhalb der Fehlergrenzen) extrahiert werden. Ebenfalls wurde das Leitsalz extrahiert. Die insgesamt höhere Ausbeute im Experiment mit ACN/PC ist einzig begründet in der höheren Konzentrationen der polaren Elektrolytbestandteile, nämlich EC und $LiPF_6$.

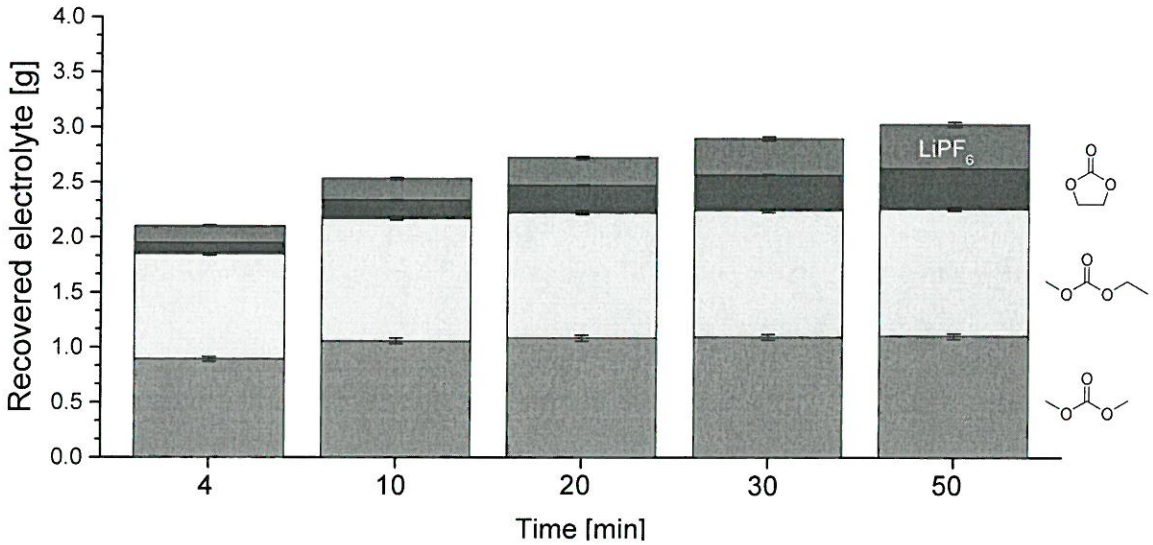


Abbildung 17: Zusammensetzungen der extrahierten Elektrolyte aus kommerziellen formierten 18650 Zellen erhalten durch Extraktion mit flüssigem CO_2 und 0.5 mL/min DEC (Abbildung 5). Die Quantifizierung erfolgte mittels GC-MS. Rot, oben: $LiPF_6$; blau, zweites von oben: EC; gelb, Mitte: EMC; violett, unten: DMC.

Abbildung 17 beschreibt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Zusammensetzungen nach bestimmter Extraktionszeit für das Experiment mit flüssigem CO_2 und DEC Beimischung. Es wird einmal mehr bestätigt, dass die linearen Carbonate bereits nach kurzen Extraktionszeiten in hohen Mengen erhalten werden. Nach 10 Minuten ist die Extraktion bereits nahezu quantitativ. EC und $LiPF_6$ benötigen mehr Zeit.

21. Sep. 2016

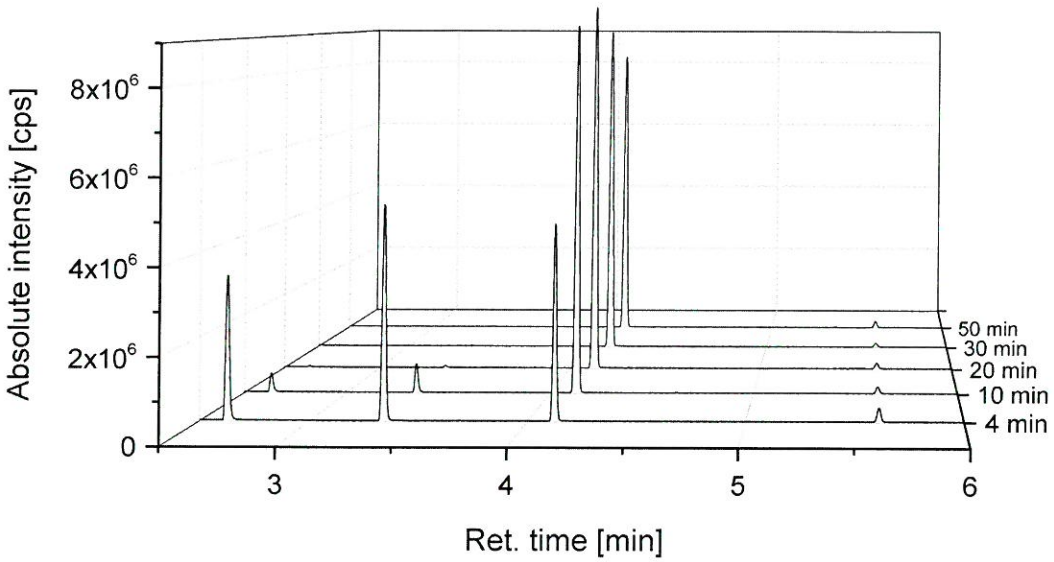


Abbildung 18: Chromatogramme (GC-MS) der einzelnen Fraktionen der zeitlich aufgelösten Experimente aus Abbildung 15 und Abbildung 17.

Abbildung 18 zeigt die Chromatogramme (GC-MS), die der Darstellung von Abbildung 17 zu Grunde liegen. Es sind nun jedoch die einzelnen Fraktionen abgebildet und nicht die Gesamtmengen. Die relativ gleichmäßige Verteilung von EC lässt sich schön ablesen. Des Weiteren wird einmal mehr deutlich, dass DMC und EMC überwiegend schon nach vier Minuten extrahiert wurden.

Abschließend lässt sich sagen, dass der Elektrolyt aus den untersuchten 18650 Zellen mit optimierten Extraktionsbedingen (flüssiges CO_2, Lösemittelbeimischung) nahezu quantitativ zurück gewonnen werden kann. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Elektrolyte aus beliebigen Lithium-Ionen-Zellen Gemischen während des Recyclings durch Extraktion mit flüssigem CO_2 und Lösemittelbeimischung quantitativ zurück erhalten werden könnten. Je nach Zelltyp/Gemisch müsste lediglich die Zusammensetzung der beigemischten Lösemittel angepasst werden.

21. Sep. 2016

Methoden zum Recycling von Graphit

Im Anschluss an die Versuchsreihen zur Elektrolytrückgewinnung entstand die Möglichkeit das zurückgebliebene Anodenmaterial auf seine Wiederverwertbarkeit hin zu untersuchen. Da nahezu die gesamte Elektrolytmenge aus dem Schredder-Gut entfernt werden kann, ist vermutlich nur ein geringer Mehraufwand erforderlich um auch Graphit zu recyceln. Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sind kein Bestandteil des Arbeitspakets.

Im Falle einer erfolgreichen Rückführung in den Wertstoffkreislauf ließe sich damit die Gesamtverwertungsquote um weitere ca. 25% steigern. Als Materialquelle für die nachfolgend beschriebenen Versuche diente dabei die kommerziell erhältliche Panasonic CGR18650CH Li-ion MH12210 Zelle, die bereits für die Elektrolytextraktionsversuche verwendet wurde. Um die Auswirkungen des Alterungszustandes auf die Leistungsfähigkeit des Graphits nach dem Recycling beurteilen zu können, wurde ein Teil der Zellen durch kontinuierliches Zyklisieren bei 0,44 A Ladestrom und 2,2 A Entladestrom (bei 20°C) auf einen Wert von 70% SOH gebracht (gealtert), während ein weiterer Teil der Zellen unzyklisiert blieb (nicht gealtert). Die Zellen wurden paarweise mit drei verschiedenen Methoden behandelt:

1. Ohne Extraktion, Thermische Behandlung bei 1000°C
2. Elektrolytextraktion mit flüssigem CO_2 und Acetonitril als Zusatzlösungsmittel, Thermische Behandlung bei 1000°C
3. Elektrolytextraktion mit überkritischem CO_2, Thermische Behandlung bei 1000°C

Während der Vorbereitung wurden die Zellen über einen Widerstand tiefentladen und in einer mit Helium gefüllten Glovebox geöffnet. Die Elektrolytexktraktion erfolgte analog zu der bereits beschriebenen Herangehensweise. Nachfolgend wurden die nach den Verfahren 2 und 3 extrahierte sowie Zellen die keiner Elektrolytextraktion unterzogen wurden zerlegt und die Elektroden voneinander getrennt. Die Elektrodenbeschichtung der negativen Elektrode wurde Abkratzen von der Stromsammlerfolie gelöst und in einem Grafittiegel aufgefangen. Die insgesamt 6 Tiegel wurden unter Luftausschluss bei 1000°C in einem Ofen erhitzt mit dem Ziel den Binder, der die Kohlenstoffpartikel zusammenhält, zu zersetzen. Darüber hinaus bestand dabei die Absicht die Oberflächenbeschaffenheit wiederherzustellen in dem die durch die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle gebildete Schicht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten (sog. SEI) thermisch zersetzt wird. Bei Proben, die keine Elektrolytextraktion durchlaufen haben, wurde erwartet, dass die flüchtigen Elektrolytbestandteile entfernt werden, während die verbleibenden nichtflüchtigen Komponenten, die vorwiegend aus Abbauprodukten des Leitsalzes Lithium Hexafluorophosphat bestehen, zurückbleiben. Diese Abbauprodukte ähneln in ihrer Zusammensetzung den der in der SEI vorkommenden Komponenten, sodass im günstigsten Fall ein positiver Einfluss auf die erneute SEI Formierung in einer recycelten Zelle erzielt werden kann.

21. Sep. 2016

Im Anschluss an die thermische Behandlung der Proben wurden Rasterlektronenmikroskopaufnahmen angefertigt um die Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen. Die Abbildung 19 zeigt die entsprechenden Aufnahmen für gealterte Proben. Im Bildabschnitt a) ist vergleichsweise die Oberfläche der negativen Elektrode dargestellt nach der Elektrodenseparation. Im Abschnitt b) ist die Aufnahme einer Probe nach einer thermischen Behandlung und ohne Elektrolytextraktion gezeigt. Es sind kristallartige Strukturen zu erkennen die sich in ihrer Erscheinung vom Graphit deutlich unterscheiden. Mittels einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie wurde eine elementspezifische Analyse durchgeführt und die fraglichen Strukturen als Phosphor- und Sauerstoffhaltig nachgewiesen (Bildabschnitt c). Dies legt den Schluss nahe, dass es sich dabei um Zersetzungsprodukte des Leitsalzes handelt. Die beiden übrigen Proben, die einer Elektrolytextraktion unterzogen wurden, zeigen keine restlichen Bestandteile des Leitsalzes, welches im Einklang mit der gezeigten Effektivität der beiden Extraktionsmethoden steht (d, e). Ein ähnliches Bild ergibt sich für nicht gealterte Proben und wird hier nicht näher erläutert.

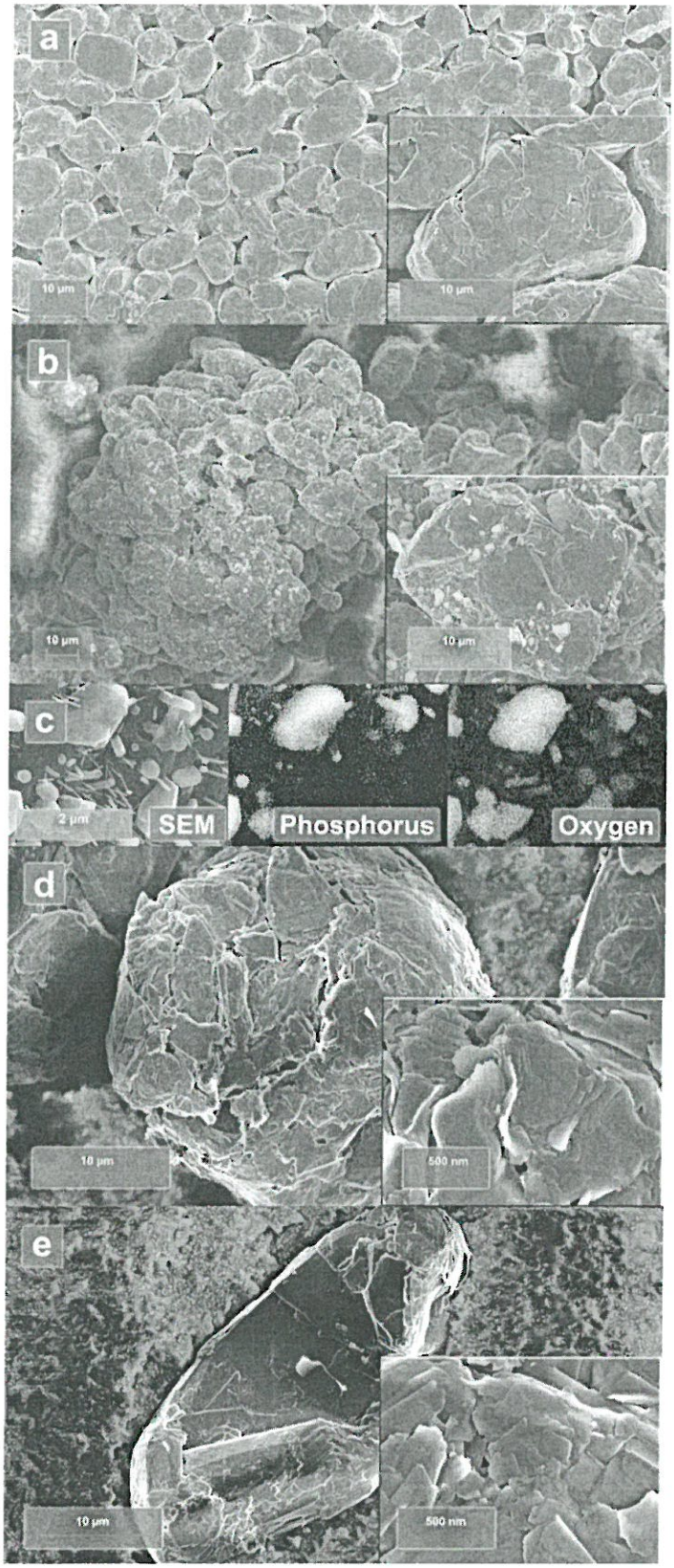


Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von gealterten Graphitproben: Elektrodenoberfläche nach der Separation der Elektroden (a); Thermische Behandlung von Graphit ohne Elektrolytextraktion (b); Thermische Behandlung nach einer Elektrolytextraktion mit flüssigem CO_2 und Acetonitril (d); Thermische Behandlung nach einer Elektrolytextraktion mit überkritischem CO_2 (e). Energiedispersive Röntgenspektroskopieaufnahme der im Bildabschnitt (b) gezeigten Partikel (c)

21. Sep. 2016

Der Grad der Verunreinigung der untersuchten Proben wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma quantifiziert (ICP-MS). Dabei wurden die an Hand von Rasterelektronenmikroskop gemachten Annahmen nochmals bestätigt. Dabei ist der Anteil von Lithium, Phosphor in den beiden Proben, die nicht extrahiert wurden vergleichsweise hoch (non-ex. 100%/70% SOH). Wobei die gealterte Probe non-ex. (70% SOH) zusätzlich einen Anteil an Übergangsmetallen Nickel, Cobalt und Mangan aufweist, der auf die Verunreinigung durch das Kathodenmaterial beim Trennen der Elektroden hinweist. Bei extrahierten Proben sind die gemessenen Konzentrationen bewegen sich im Bereich der Bestimmungsgrenzen, weshalb die Proben als frei von Verunreinigungen angesehen werden können. Eine Übersicht der gemessenen Elemente und Konzentrationen ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Massenspektrometrieanalyse (ICP-MS) der untersuchten Proben. Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sind aufgeführt.

	Konzentration / (ppb)				
Probe (SOH)	^{7}Li	^{31}P	^{55}Mn	^{58}Ni	^{59}Co
non-ex. (100%)	676.68± 6.7	1128.24± 25.5	8.41±0.3		1.81±0.1
non-ex. (70%)	450.83± 5.4	786.37± 4.9	39.08±0.8	29.93±0.3	35.10±0.5
$liqCO_2$ (100%)		5.59±0.4	0.47±0.5	2.66±0.0	
$liqCO_2$ (70%)		3.99±0.4	0.04±0.0		
$scCO_2$ (100%)	0.48±0.0	5.64±0.5		1.70±0.3	
$scCO_2$ (70%)	0.55±0.0	3.47±0.1	1.19±0.1	4.33±0.1	
	^{7}Li	^{31}P	^{55}Mn	^{58}Ni	^{59}Co
LOD [µg]	0.068	0.326	0.042	0.057	0.002
LOQ [µg]	0.226	1.086	0.141	0.190	0.005

Der Einfluss der thermischen Behandlung wurde mittels einer thermischgravimetrischen Analyse untersucht. Das entsprechende Diagramm ist in Abbildung 20 aufgeführt. Dazu wurde das Elektrodenmaterial (Graphit) aus gealterten (rote Linie) und nicht gealterten (schwarze Linie) Panasonic CGR18650CH Li-ion MH12210 Zellen als Probenmaterial verwendet. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen verlauf, wobei die gealterte Probe mehr an Gewicht verliert was dafür spricht dass der Anteil SEI, die zwischen 150°C und 400°C zersetzt wird bei dieser Probe höher ist. Dies ist zu erwarten. Der deutliche Gewichtseinbruch zu Beginn der Messung zwischen 20°C und 150°C ist auf die Verdampfung flüchtiger Komponenten und Leitsalzzersetzung zurückzuführen.

21. Sep. 2016

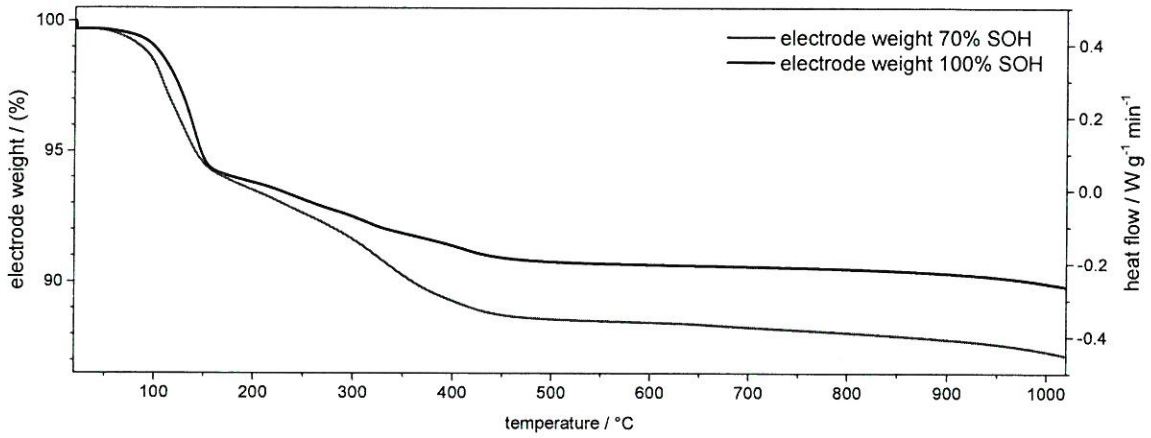


Abbildung 20: Thermischgravimetrische Analyse des Elektrodenmaterials (Graphit) aus einer Panasonic CGR18650CH Li-ion MH12210 Zelle ohne Extraktion. Die schwarze Linie zeigt den Gewichtsverlauf der nicht gealterten Probe (100% SOH). Die rote Linie zeigt den Verlauf der gealterten Probe (70% SOH).

Die Gewichtsabnahme bei Temperaturen höher als 400°C ist auf die Zersetzung funktioneller Gruppen an der Graphitoberfläche zurückzuführen. (Siehe Abbildung 21) Homogene Oberflächenbeschaffenheit gilt als Voraussetzung für eine effektive SEI Bildung. [4]

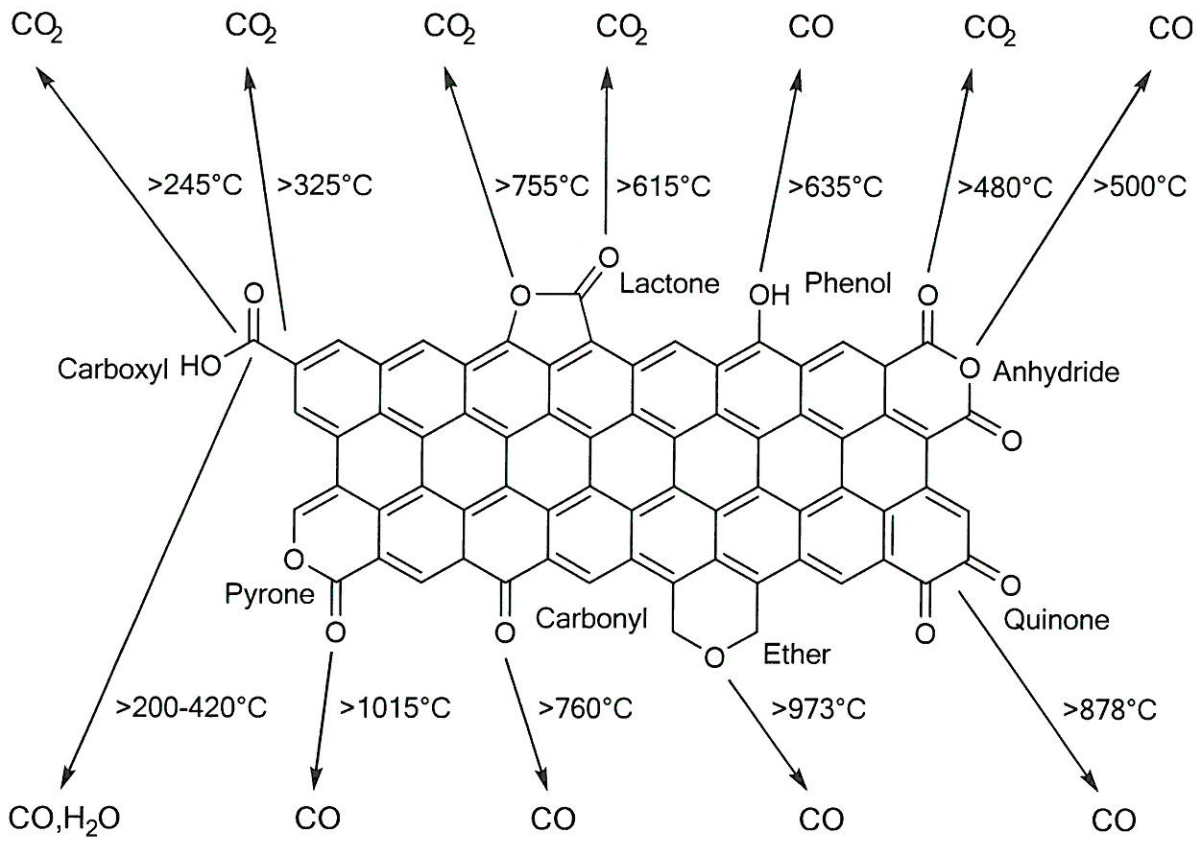


Abbildung 21: Zersetzungstemperaturen und -produkte spezifischer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Graphitoberfläche. [4]

Der hohe Druck, der bei CO_2 Extraktion entsteht führt möglicherweise zu strukturellen Veränderungen innerhalb der Graphitstruktur. Eine Abnahme der Kristallinität führt zu einer höheren Oberfläche und geringerer elektrochemischen Kapazität. Beide Effekte sind unerwünscht in einer Lithium Ionen Zelle. Um die Auswirkungen der beiden angewendeten Extraktionsverfahren auf die Kristallinität des Graphits zu untersuchen, wurden Raman-Messungen durchgeführt. Dank dieser

21. Sep. 2016

Methode ist es möglich Rückschlüsse auf defekte Stellen im (ansonsten perfekt geordnetem Graphitgitter) zu messen. In Abbildung 22 sind die Raman-Spektren aller Proben in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Die Bestimmung der Kristallinität erfolgt dabei durch den Vergleich der Peaks D und G. [5] Es ist dabei ersichtlich, dass die Intensität des Peaks D mit dem steigenden Druck zunimmt, d. h. die Graphitstruktur zunehmend zerstört wird.

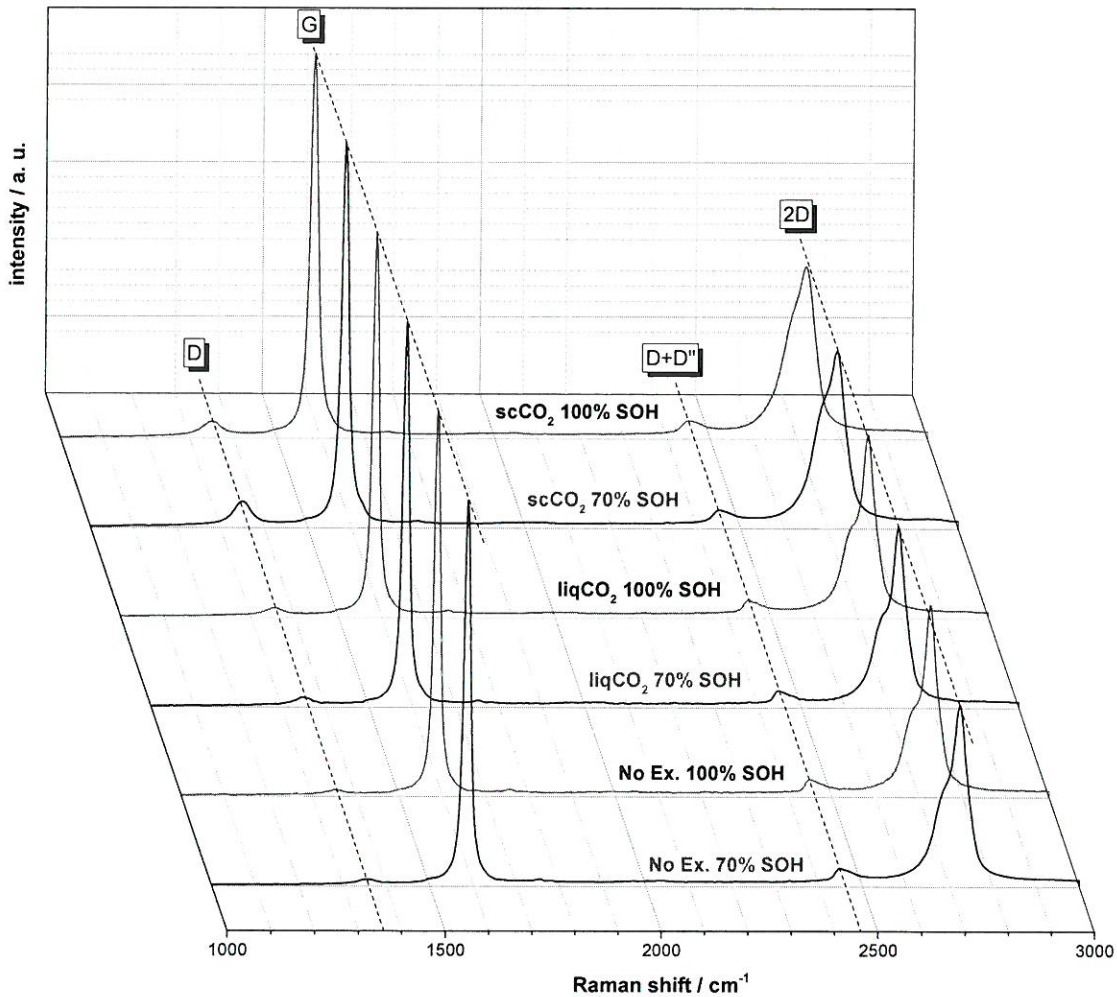


Abbildung 22: Raman-Spektren der untersuchten Graphitproben.

Die genaue Dimension der kristallinen Bereiche im Graphit lässt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der Peaks D und G berechnen. Zugrunde gelegt wurde die folgende Beziehung: [5]

$$L_a(nm) = (2.4 * 10^{-10})\lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

Wobei λ_l die verwendete Laserwellenlänge ist, die bei den Messungen 532 nm betrug. L_a ist die kalkulierte Ausdehnung der kristallinen Bereiche im Graphit. Eine Übersicht der experimentell bestimmten Werten für L_a findet sich in Tabelle 2.

21. Sep. 2016

Tabelle 2: Integrierte Flächen der Peaks D und G gezeigt in Abbildung 22, ihr Verhältnis und die Kristallasudehnung L_a der untersuchten Graphitproben

	D		G		$\frac{I_D}{I_G}$ ratio	L_a (nm)
Sample	Peak area	FWHM	Peak area	FWHM		
non-ex. 100%SOH	40.36	42.10	2280.57	17.49	0.0177	1086
non-ex. 70%SOH	57.95	48.83	2409.91	18.42	0.0240	800
liqCO_2 100% SOH	70.43	41.77	2324.59	17.63	0.0303	635
liqCO_2 70% SOH	79.58	42.12	2345.00	17.84	0.0339	567
scCO_2 100% SOH	189.87	47.81	2754.28	21.15	0.0689	279
scCO_2 70% SOH	293.28	44.38	2669.57	19.92	0.1099	175

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, nehmen die Kristallgrößen von 1086 nm (Ohne CO_2 Extraktion) auf 175 nm (Extraktion mit überkritischem CO_2) ab. Demzufolge müssen die Auswirkungen auf die elektrochemische Leistung untersucht werden.

Elektrochemische Leistung von Graphit

In Abbildung 23 ist der Verlauf der elektrochemischen Entladekapazität der thermisch behandelten Proben ohne Elektrolytextraktion (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH), die bei 1000°C thermisch behandelt wurden, dargestellt. Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit.

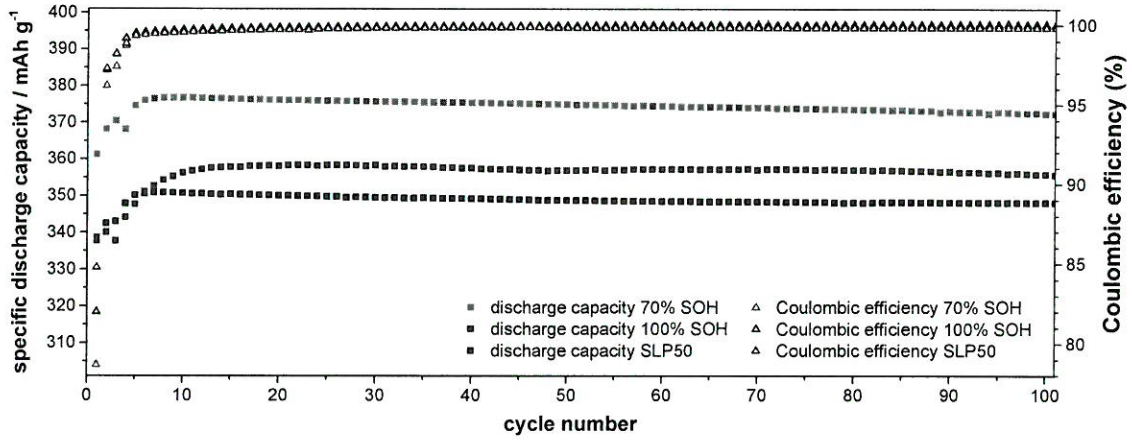


Abbildung 23: Elektrochemische Entladekapazität der Graphitproben ohne Elektrolytextraktion, thermisch behandelt bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH). Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit. Bestimmt nach dem Ladeverfahren CCCV (constant current constant voltage) in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit metallischem Lithium als Referenz- und Gegenelektrode. SelectiLyte™ LP47 (1 M Lithium hexafluorophosphate in EC:DEC 3:7) wurde als Elektrolyt verwendet. Ladeschlusspotenzial lag bei 0.02 V vs. Li/Li^+, Entladeschlusspotenzial lag bei 1.5 V vs. Li/Li^+. Der spezifische Ladestrom lag bei 186 mA g^{-1} (ausgenommen die ersten drei Zyklen mit 37 mA g^{-1} zum Zweck der Formierung).

Es ist ersichtlich, dass die gealterte Probe in ihrer Entladekapazität die Referenz deutlich übersteigt (375 mAh g^{-1} vs. 358 mAh g^{-1}). Die Probe, die nicht gealtert wurde (100% SOH) liegt deutlich darunter (358 mAh g^{-1}). Die höhere Leistungsfähigkeit vom gealterten Graphit überrascht, die Ursachen dafür müssen noch eingehend geklärt werden.

In Abbildung 24 ist der Verlauf der elektrochemischen Entladekapazität der thermisch behandelten Proben nach der flüssig-CO_2-Elektrolytextraktion mit anschließender thermischer Behandlung bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH). Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit. In diesem Fall übertreffen beide Proben den referenzwert deutlich. Die gealterte Probe zeigt auch hier eine etwas höhere Entladekapazität von 380 mAh g^{-1}.

21. Sep. 2016

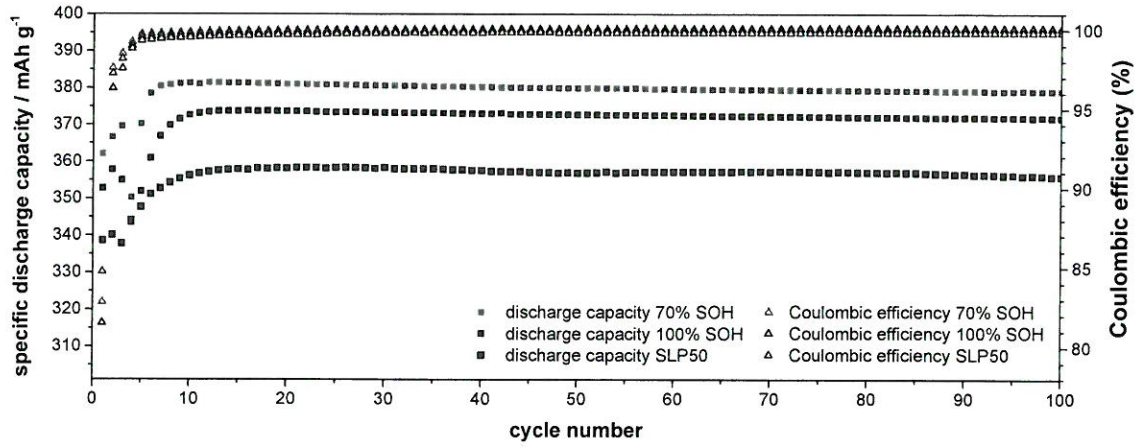


Abbildung 24: Elektrochemische Entladekapazität der Graphitproben nach der flüssig-CO_2-Elektrolytextraktion mit anschließender thermischer Behandlung bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH). Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit. Bestimmt nach dem Ladeverfahren CCCV (constant current constant voltage) in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit metallischem Lithium als Referenz- und Gegenelektrode. SelectiLyte™ LP47 (1 M Lithium hexafluorophosphate in EC:DEC 3:7) wurde als Elektrolyt verwendet. Ladeschlusspotenzial lag bei 0.02 V vs. Li/Li^+, Entladeschlusspotenzial lag bei 1.5 V vs. Li/Li^+. Der spezifische Ladestrom lag bei 186 mA g^{-1} (ausgenommen die ersten drei Zyklen mit 37 mA g^{-1} zum Zweck der Formierung).

In Abbildung 25 ist der Verlauf der elektrochemischen Entladekapazität der Graphitproben nach der Elektrolytextraktion mittels überkritischem CO_2 mit anschließender thermischer Behandlung bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH). Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit. Auch hier bleibt der Trend zur besseren Leistungsfähigkeit der gealterten Probe bestehen, allerdings erreichen beide Proben nicht den Referenzwert. Zudem zeigt die nicht gealterte Probe ein instabiles Zyklisierverhalten, was auf die strukturellen Veränderungen durch den Einfluss des überkritischen CO_2 während der Extraktion zurückgeführt werden kann.

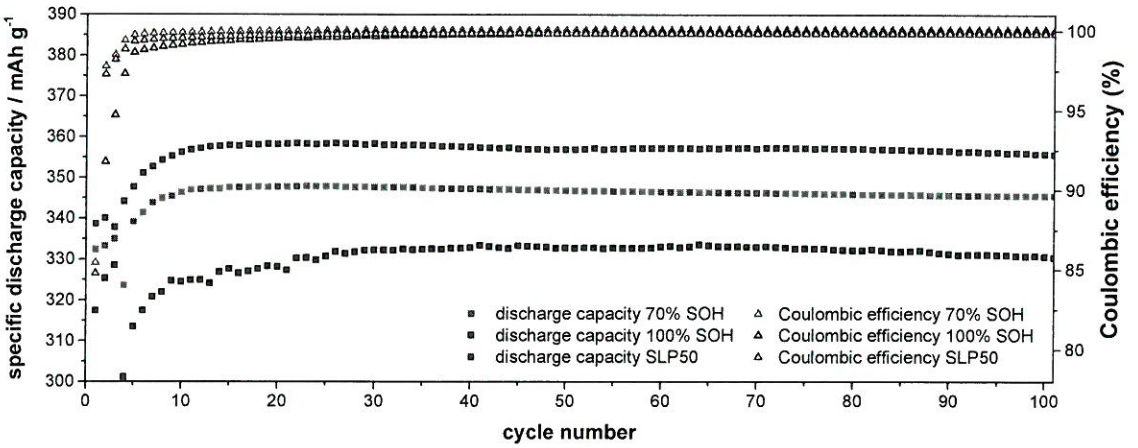


Abbildung 25: Elektrochemische Entladekapazität der Graphitproben nach der Elektrolytextraktion mittels überkritischem CO_2 mit anschließender thermischer Behandlung bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH). Blaue Messwerte beziehen sich auf die Referenz hergestellt aus einem nicht recycelten Graphit. Bestimmt nach dem Ladeverfahren CCCV (constant current constant voltage) in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit metallischem Lithium als Referenz- und Gegenelektrode. SelectiLyte™ LP47 (1 M Lithium hexafluorophosphate in EC:DEC 3:7) wurde als Elektrolyt verwendet. Ladeschlusspotenzial lag bei 0.02 V vs. Li/Li^+, Entladeschlusspotenzial lag bei 1.5 V vs. Li/Li^+. Der spezifische Ladestrom lag bei 186 mA g^{-1} (ausgenommen die ersten drei Zyklen mit 37 mA g^{-1} zum Zweck der Formierung).

21. Sep. 2016

Tabelle 3: Übersicht über die mittleren Entladekapazitäten und Coulombsche Effizienz im ersten und zweiten Zyklus aus Abbildung 23, Abbildung 24 und Abbildung 25.

Probe	Entladekapazität (ø)	Coulombsche Effizienz	
		1. Zyklus	2. Zyklus
non-ex. 100% SOH	348.8±1.9 mAh g^{-1}	78.7±1.2	99.9±0.1
non-ex. 70% SOH	375.0±1.0 mAh g^{-1}	82.0±1.4	99.9±0.1
liqCO_2 100% SOH	372.7±2.5 mAh g^{-1}	81.6±3.1	99.9±0.1
liqCO_2 70% SOH	379.9±4.4 mAh g^{-1}	82.9±0.9	99.9±0.1
scCO_2 100% SOH	332.7±0.3 mAh g^{-1}	56.1±1.8	99.8±0.1
scCO_2 70% SOH	346.8±7.8 mAh g^{-1}	85.4±0.5	99.9±0.1
benchmark	357.6±1.4 mAh g^{-1}	84.8±0.8	99.9±0.1

Elektrochemische Leistung von wiederverwertetem Elektrodenmaterial in einer Vollzelle

Auf Grundlage der zuvor gezeigten Ergebnisse wurde im Folgenden das Verhalten der wiederverwerteten Elektrodenmaterialien in einer Lithium-Ionen Vollzelle untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Graphitprobe mit der besten Leistung (liqCO_2 70%/100% SOH) in Kombination mit dem im Rahmen des LithoRec-I-Projekts gewonnenen Kathodenmaterials $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ untersucht. Die entsprechenden Leistungsdaten werden in Abbildung 26 gezeigt.

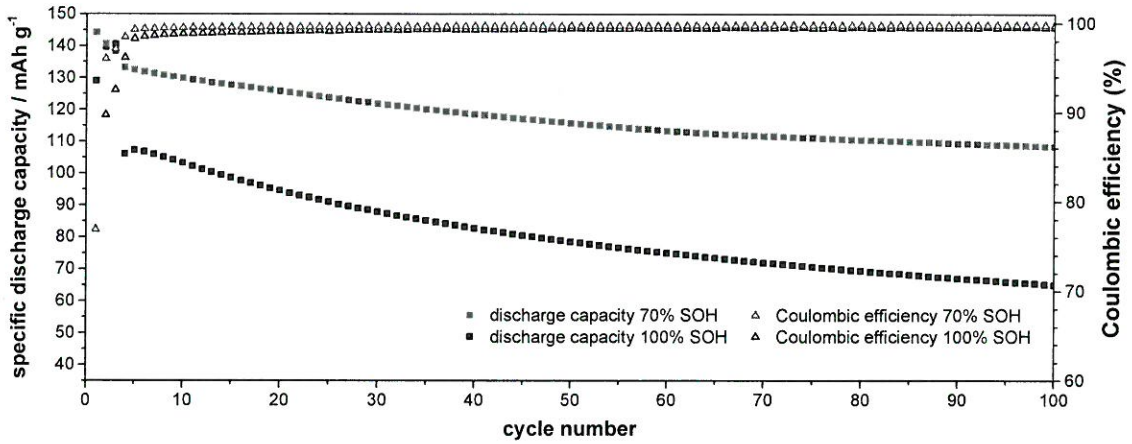


Abbildung 26: Elektrochemische Entladekapazität der Vollzellen mit Graphit (nach der Elektrolytextraktion mittels flüssigem CO_2 mit anschließender thermischer Behandlung bei 1000°C (rot – gealtert, 70% SOH; schwarz – nicht gealtert, 100% SOH)) als Anode und recyceltem $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$.als Kathode. Bestimmt nach dem Ladeverfahren CCCV (constant current constant voltage) in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit metallischem Lithium als Referenzelektrode. SelectiLyte™ LP47 (1 M Lithium hexafluorophosphate in EC:DEC 3:7) wurde als Elektrolyt verwendet. Ladeschlussspannung lag bei 4.25 V, Entladeschlussspannung lag bei 1.7 V. Der spezifische Ladestrom lag bei 150 mA g^{-1} (ausgenommen die ersten drei Zyklen mit 30 mA g^{-1} zum Zweck der Formierung).

Im Einklang mit dem bereits zuvor beobachteten Trend zu höherer Entladekapazität bei gealterten Proben gegenüber den nicht gealterten Graphitproben, ist dieser auch bei Vollzellen deutlich erkennbar. So werden 108.4 mAh g^{-1} im 50. Zyklus erreicht wenn gealterter Graphit als Anodenmaterial verwendet wird (70% SOH) Im Vergleich zu liefert die nicht gealterte Probe nur 64.9 mAh g^{-1}.

21. Sep. 2016

Schlussfolgerungen

Aus den beschriebenen Ergebnissen lässt sich schließen, dass nahezu die gesamte Elektrolytmenge (89.1±3.4gew%) aus einer standardisierten Lithium Ionen Zelle (18650 Format) einschließlich des Leitsalzes extrahiert werden kann. Dieser Schritt ist neben der Rückgewinnung der Hauptbestandteile des Elektrolyten auch notwendig um das Material von toxischen Zersetzungsprodukten zu befreien. Als solche wurden die Organophosphate Dimethylfluorophosphat (DMFP), Ethylmethylfluorophosphat (EMFP) und Diethylfluorophosphat (DEFP) identifiziert.

Im Weiteren wurde gezeigt, dass metallische, korrosionsanfällige Materialien nicht geeignet sind um das Schredder-Gut aufzufangen und aufzubewahren. Diese Erkenntnis sollte bei der technischen Auslegung der Recyclinganlage berücksichtigt werden, da hoher Verschleiß der einzelnen Bauteile droht. Insbesondere sind der Schredder und die Schneidmühle zu schützen.

Im Letzten Teil des Berichts wurde gezeigt, dass das in Kombination mit der CO2 Extraktion anfallende Graphitmaterial ohne besonderen Mehraufwand und ohne Leistungseinbußen wiederverwertet werden kann. Die Anwendung von flüssigem CO_2 ist hierbei dem überkritischen CO_2 vorzuziehen. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass Konzept einer vollwertig wiederverwerteten Lithium Ionen Zelle realisiert werden kann.

Literatur

1. W. Weber, V. Kraft, M. Grützke, M. Winter and S. Nowak, *J. Chromatogr. A* 2015, **1394**, 128-136.
2. S. D. Silver, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 1948, **30**, 307-311.
3. M. Grützke, X. Mönnighoff, F. Horsthemke, V. Kraft, M. Winter and S. Nowak, *RSC Adv.*, 2015, **accepted**.
4. J. Collins, G. Gourdin, M. Foster and D. Qu, *Carbon*, 2015, **92**, 193-244.
5. A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Nat Nano*, 2013, **8**, 235-246.

Rockwood Lithium GmbH

Abschlussbericht

FuE-Programm "Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität" des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB)	
Abschlussbericht	
Vorhabenbezeichnung: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – LithoRec II	
Laufzeit des Vorhabens: vom: 01.07.2012.....	bis: 30.06.2015.....
Zuwendungsempfänger: Rockwood Lithium GmbH	Förderkennzeichen: 16EM1019

1. Aufgabenstellung, Voraussetzungen, Ablauf

Das Verbundprojekt hatte zum Ziel, die in LithoRec 1 konzipierten und entwickelten Recyclingverfahren weiter zu entwickeln, im Pilotmaßstab umzusetzen sowie die technische und ökonomische Machbarkeit der gesamten Prozesskette nachzuweisen und zu verbessern. Da zukünftig verschiedene Batteriematerialien in Fahrzeugbatterien eingesetzt werden, sollte besonders auf die Flexibilisierung der Verfahrensschritte und auf den Einfluss von Verunreinigungen auf die Sekundärrohstoffe und die daraus hergestellten Batteriematerialien geachtet werden.

In diesem Zusammenhang war es die Hauptaufgabe von Rockwood Lithium (RL), die hydrometallurgischen Teilprozesse zur Extraktion und Aufreinigung des Lithiums aus dem Schwarzen Pulver zu optimieren. Darüber hinaus hatte RL das Projektmanagement für das Gesamtvorhaben wahrgenommen.

Das Projekt ist direkt mit dem Erfolg der Transformation der Mobilität mit Verbrennungsmotoren zum elektrischen Antrieb verknüpft. Ökologisch vorteilhaft ist die Elektromobilität, wenn der Strommix stark in Richtung erneuerbare Energien verschoben wird. Das Elektrofahrzeug ist aber erst dann ökologisch akzeptabel, wenn auch das Fahrzeug und insbesondere die Batterie einem ordnungsgemäßen und sinnvollen Recycling unterworfen wird. Die entsprechenden Recyclingprozesse sollen in dem Verbundprojekt entwickelt werden. Grundvoraussetzung für eine zukünftige Realisierung des Recyclings sind aber wirtschaftliche Verfahren. Müssen die Fahrzeughersteller das Recycling finanzieren, verteuert sich das Elektrofahrzeug und die Transformation verlangsamt sich. Generell besteht die Recyclingkette aus mehreren Einzelverfahrensschritten. Manche sind selbsttragend, manche nicht, jedoch für die nachfolgenden Schritte notwendig. Die Recyclingkette insgesamt, d.h. vom Ausbau der Batterie bis zur hydrometallurgischen Wiedergewinnung der Aktivmaterialien, muss wirtschaftlich sein.

Das Projekt gliederte sich daher in einen Forschungsteil, einen Pilotierungsteil und übergeordneten Arbeitspaketen. Im Forschungsteil werden einzelne Prozessschritte detailliert untersucht und verbessert. Im Pilotierungsteil sollte es um die praktische Umsetzung der entwickelten Verfahren und im letzteren Teil wird beispielsweise die ökologische und ökonomische Vorteilhaftigkeit ausgewiesen.

Der wissenschaftliche und technische Stand, an den angeknüpft wurde, ergibt sich direkt aus dem Vorgängerprojekt LithoRec 1. In diesen Vorarbeiten wurde quasi technisches Neuland betreten und Verfahren teilweise neu entwickelt. Es wurden auch einige Patente als Resultat der Entwicklungen angemeldet.

2. Eingehende Darstellung

Im Laufe der Projektabwicklung wurden Prozessänderungen in den vorgelagerten Schritten vorgenommen, die massiven Einfluss auf das Eigenschaftsprofil des Schwarzen Pulvers hatten. RL musste daraufhin die in LithoRec 1 entwickelten Prozesse anpassen. Die beiden geplanten Prozessschritte thermische Zersetzung des Binders und mechanische Abtrennung der Elektrodenbeschichtung entfielen.

Die Änderungen im Einzelnen:

In einem Meeting unter Teilnahme aller relevanten Partner wurden 2013 die vorliegenden Versuchsergebnisse und ausgearbeiteten Prozesse bewertet.

1.) Die im Antrag vorgesehene Extraktion des Elektrolyten hatte sich in ersten Versuchen als nicht rentabel gezeigt (extrem hoher Verbrauch an Extraktionsmittel, dadurch geringe Extraktkonzentrationen und sehr aufwendige Destillation). Im Anschluss an die Extraktion ist das Schreddermaterial sehr hoch mit organischen Lösungsmitteln beladen. Das Extraktionsmittel muss deshalb in einem folgenden Schritt durch eine Trocknung vom Schreddergut entfernt und zur Rückgewinnung kondensiert werden. Daher wurde beschlossen, die Elektrolytextraktion für die technische Realisierung ausschließlich durch eine Vakuumtrocknung durchzuführen.
2.) In Versuchen im Technikumsmaßstab wurde nachgewiesen, dass sich das Aktivmaterial bereits durch die mechanische Beanspruchung in der Zerkleinerung weitgehend von den Stromsammlerfolien löst. Die Zerkleinerungsprodukte lassen sich durch konventionelle Sicht- und Klassierprozesse mit gutem Ergebnis in Kupfer und Aluminiumfolien als Schwergut und dem Aktivmaterial (zusammen mit den Separatorfolienresten) als Leichtgut separieren. Daher wurde festgelegt, auf eine thermische Zersetzung (Ofen) des polymeren Binders als Vorbereitung der Abtrennung der Elektrodenbeschichtungen und die anschließende mechanische Abtrennung (Luftstrahlseparator) der Elektrodenbeschichtungen zu verzichten (schließlich ist die Beschichtung bereits fast vollständig von der Folie abgetrennt).

Durch die Beschlüsse änderten sich wesentliche Randbedingungen des Gesamtkonzepts und entsprechende Anpassungsmaßnahmen wurden notwendig.

a.) Im Gegensatz zur Extraktion, die prinzipiell das Leitsalz inklusive der Lösungsmittel vollständig entfernt, zersetzt sich während der Trocknung das Leitsalz $LiPF_6$ u.a. zu Lithiumfluorid, das im Aktivmaterial verbleibt. Die Anwesenheit fluoridhaltiger Leitsalzkomponenten in der hydrometallurgischen Aufarbeitung des Aktivmaterials führt allerdings zur Bildung von toxischem, sehr aggressiv reagierendem Fluorwasserstoffgas (HF).

b.) Das separierte Aktivmaterial enthält durch den Wegfall der bei höheren Temperaturen geplanten thermischen Binderzersetzung darüber hinaus noch organische Bestandteile, die in dem zweiten hydrometallurgischen Schritt, der EDBM, zur Schädigung der Membranen führen würden. Ohne nahezu vollständige Aufreinigung der Organik kann die EDBM-Anlage nicht schadlos betrieben werden.

Um die beschriebenen Probleme zu lösen wurden im Änderungsantrag folgende neu spezifizierte Arbeitsschritte für RL definiert:

1.) Es soll versucht werden, die fluorhaltigen Materialien vor dem Säureaufschluss abzutrennen.
2.) Bestimmte ionische Verunreinigungen müssen entfernt werden.
3.) Die nach Trocknung noch im Aktivmaterial verbliebenen organischen Bestandteile müssen von der Lithiumlösung abgetrennt werden. Sollte das nicht möglich sein, wird ein Fällungsprozess anstelle der EDBM-Technologie entwickelt.
4.) Die technische und wirtschaftliche Machbarkeit soll zunächst im kleineren Maßstab nachgewiesen werden. Hierfür werden Versuche im Labor und Technikum von Rockwood Lithium durchgeführt. Im Anschluss wird ein Scale-up der oben genannten Prozesse durchgeführt.

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt:

AS P6.1
Parameterstudie und Auslegung einer Anlage zur hochsortenreinen Rückgewinnung von Beschichtungskomponenten und Stromsammlerfolien

Die am iPAT im Rahmen des Vorgängerprojekts erarbeiteten Ergebnisse aus den Versuchen zur thermischen Zersetzung des Binders und Trennung des Aktivmaterials von den Stromsammlerfolien mit einem Luftstrahlsieb bildeten die Grundlage für das erste Teilprozess-Modell (Drehrohrofen) im Rahmen des Basic-Engineering für die geplante Pilot-Anlage. Die für diverse Temperaturen ermittelten Umsatzgrad-Zeit-Kurven dienten als Basis zur Abschätzung der erforderlichen Verweilzeiten und somit zur Auslegung des Drehrohrofens. Die Suche nach einem geeigneten Werkstoff für einen Drehrohrofen, der sowohl die notwendige Hochtemperatur-Beständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit gegenüber HF aufweist, führte zunächst nicht zu einem befriedigenden Ergebnis.

Zur Bestimmung der Durchsatz-Menge eines Drehrohrofens wurden die wesentlichen Parameter wie Umdrehungsgeschwindigkeit, Durchmesser, Füllgrad, sowie die Neigungswinkel von Ofenachse und Festbettoberfläche berücksichtigt. Mit der vorgegebenen jährlichen Durchsatzmenge von 100.000 Zellen pro Jahr sowie der erforderlichen Verweilzeit aus den kinetischen Daten wurde eine erste Ofen-Dimensionierung durchgeführt.

In Anlehnung an Modelle in der Literatur für den Drehrohrofen konnte eine iterative Abschätzung der mittleren Temperaturverläufe über die Ofenlänge berechnet werden. Die ofen- und stoffspezifischen Parameter des Models wurden noch nicht optimiert. Die Wärmebilanzen sollten als Bewertungsgrundlage im Vorfeld von Ofenversuchen dienen, sowie zur Abschätzung des erforderlichen Energiebedarfs und als Basis zur Auslegung angrenzender Prozesse genutzt werden. Durch die oben beschriebenen beschlossenen Änderungen im Jahre 2013 entfielen die Prozessstufen Ofen und Luftstrahlseparation, so dass die Arbeiten zu diesen Arbeitsschritten von RL nicht zu Ende geführt wurden.

AS F7.1
Identifizierung des Einflusses von metallischen Verunreinigungen, insbesondere Aluminium und Kupfer

RL hatte die entsprechenden Kathodenmaterialien NMC und LFP mit Kupfer und Aluminium dotiert und die Zusammensetzung mit FES, AAS und ICP analysiert.

Aufgrund der Ergebnisse der mechanischen Aufarbeitung aus LithoRec 1 konnte mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Kupfer- und Aluminiumgehalte bei Realmaterialien auf jeden Fall (worst case) unter 5 Gew.% liegen.

Zur Festlegung der Separations- und Klassierparameter von Aktivmaterial und Schwergut wurden Versuche durchgeführt, um maximal tolerierbare Verunreinigungen an Aluminium und Kupfer zu bestimmen. In den Versuchen wurde daher reines Aktivmaterial zunächst mit jeweils 5% Aluminium und Kupfer verunreinigt und der Extraktionsprozess durchgeführt.

Beim NMC-Prozess konnte kein signifikanter Einfluss im Vergleich zu geringeren Cu/Al-Kontaminationen festgestellt werden. Aufgrund einer zu erwartenden Wasserstoff-Freisetzung muss der Aluminiumgehalt aber unterhalb von ca.1% bleiben, um eine Explosionsgefahr aufgrund der Knallgasatmosphäre mit Sicherheit auszuschließen.

Anders sieht der Einfluss beim LFP aus. In dem aus der Lösung ausgefällten Eisenphosphat des Versuchs mit den hohen Kontaminationen wurden hohe Lithiumgehalte gemessen, die bei geringeren Kontaminationen nicht auftraten. Diese Verluste (Eisenphosphat wird entsorgt) sind aus wirtschaftlicher

Sicht nicht tolerierbar. Gleichzeitig ist die verbleibende Lithiumsulfatlösung stärker als normal mit Al, Cu, Fe und PO_4 verunreinigt, so dass eine weitere Aufarbeitung nötig werden würde. Wir gehen davon aus, dass die Kupferverunreinigung die Zersetzung von Wasserstoffperoxid, welches im Extraktionsschritt als Reaktionsbeschleuniger eingesetzt wird, katalysiert. Bei höheren Kupfergehalten könnte eine Erhöhung des H_2O_2-Überschusses die Lithiumverluste reduzieren und eine sauberere Lithiumsulfatlösung produzieren.

AS F7.2
Prozessierbarkeit spezifischer Aktivmaterialklassen

Die Zerkleinerungsversuche und weitere Vorversuche haben gezeigt, dass eine vollständige Trennung der Bestandteile der Batteriezellen vor der Übergabe in den Prozessteil Hydrometallurgie nicht möglich sein wird. Die Ausgangsmaterialien (= Aktivmaterialien) für den hydrometallurgischen Prozess enthalten eine relevante Menge an Begleitstoffen (Graphit, lineare und cyclische Carbonate, Lithiumfluorid, Al, Cu etc.).

Die Extraktion von Lithiumeisenphosphat (LFP, Frischware) wurde hinsichtlich der Mengen eingesetzter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid abschließend optimiert. Es konnte reproduzierend gezeigt werden, dass der Einsatz minimaler Überschüsse an Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid für die Extraktionsreaktion ausreicht. Dabei sind keine Verluste bezüglich der Lithiumrückgewinnungsquote zu verzeichnen. Die Rückgewinnung von Lithium in Form einer nur noch im ppm-Bereich mit Eisen und Phosphat verunreinigten Lithiumsulfatlösung ist durch gezielte Einstellung der Reaktionsparameter gegeben.

In diesem Zusammenhang konnte weiterhin erarbeitet werden, dass die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionswärme für die Umsetzung ausreicht, sodass während der Extraktion auf zusätzliche Energiezufuhr verzichtet werden kann.

Die Optimierung der Waschschritte des Extraktionsrückstands zur Rückgewinnung anhaftender Lithiumsulfatlösung erfolgte innerhalb mehrerer Reihenversuche, sodass alle notwendigen Prozessschritte zum Erreichen einer Lithium-Rückgewinnungsquote von 95% definiert sind.

Diese sehr guten Ergebnisse wurden für eine Patentanmeldung genutzt.

Bei der Rückgewinnung von Lithium aus den verschiedenen Kathodenmaterialien fallen während der Aufarbeitung innerhalb der diversen Prozessschritte Feststoffe an, die vom wässrigen Medium vor der weiteren Aufarbeitung der Lösung abgetrennt werden müssen.

Hierbei ist eine möglichst schnelle Abtrennung der Feststoffe von besonderer Wichtigkeit, um im späteren Pilotbetrieb eine maximale Raum-/Zeitausbeute zu gewährleisten. Das Filtrationsverhalten der jeweiligen Rückstände und Zwischenprodukte ist naturgemäß aufgrund der unterschiedlichen Partikelbeschaffenheit sehr unterschiedlich. Im Falle von NMC und NCA fällt beispielsweise direkt nach der sauren, wasserstoffvermittelten Extraktion, das einer Komplettverlösung des Aktivmaterials entspricht, ein relativ grobpartikulärer Rückstand aus Graphit, metallischem Kupfer und Aluminiumrückständen an.

Im Vergleich hierzu fällt bei der Extraktion von LFP, das quasi einer Verlösung des Aktivmaterials mit simultaner Fällung von Eisenphosphat entspricht, ein sehr voluminöses amorphes Eisenphosphat in Mischung mit Graphit und Kupfer- sowie Aluminiumrückständen an. Das Eisenphosphat fällt somit nicht in grobkristalliner, und somit ggf. leicht filtrierbarer Form an, sondern als schwer filtrierbarer Niederschlag.

Während der weiteren Aufarbeitung der Extraktionslösungen müssen weitere ionische Verunreinigungen bzw. Wertstoffe wie z.B. Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan zunächst über klassische Methoden abgetrennt werden. Hierbei fallen amorphe, d.h. nicht kristalline schwer filtrierbare Hydroxidniederschläge an, die vom wässrigen, lithium-haltigen Medium abgetrennt werden müssen.

Bei der Filtration kommt es neben der Filtrationsgeschwindigkeit auf eine möglichst vollständige Trennung der verschiedenen Medien (fest/flüssig) an. Des Weiteren ist es von entscheidender Bedeutung, das die verschiedenen Feststoffe noch auf dem Filtertuch mit Wasser gewaschen werden können, um die Lithiumausbeute durch Verdrängung der Restfeuchtigkeit im Filterkuchen durch vollentsalztes Wasser zu erhöhen.

Daher wurden im Labor verschiedene Filtertücher bei den jeweils anfallenden Rückständen erprobt und die entsprechenden Filtrationsleistungen (Volumen Filtrat pro Zeiteinheit) bestimmt. Die Versuche wurden bei verschiedenen Unter- und Überdrücken durchgeführt. Die Vollständigkeit der Filtration hinsichtlich der fest/flüssig-Trennung wurde zunächst rein qualitativ (sensorisch) durchgeführt.

Mittels der durchgeführten Versuche konnten letztendlich für alle notwendigen Filtrations- und Waschschritte Filtertücher zur optimalen Filtration und Waschung im Labormaßstab vorausgewählt werden. Alle getesteten Filtertücher können sowohl in der im Technikum verfügbaren Kammerfilterpresse, als auch während des geplanten Pilotbetriebes im Werk Langelsheim eingesetzt werden.

AS F7.5
Rückgewinnung von Lithium aus nichtmetallischen, anodischen Aktivmaterialien

Das hydrometallurgische Recycling von Lithium aus sekundären Lithiumionenbatterien findet im Normalfall mit Zellen im entladenen Zustand statt. In entladenen Zellen befindet sich das Lithium theoretisch vollständig in der Kathode, die Anode enthält jedoch einen Anteil irreversibel gebundenen Lithiums bzw. im Fall nicht vollständiger Entladung interkaliertes Lithium im Graphit. Da der Aufwand für die Entladung möglichst gering gehalten werden soll bzw. auch nicht vollständig entladene Zellen in den Recyclingstrom gelangen können, wurde in diesem Arbeitspaket geprüft, ob das Lithiummetall aus den Anoden in die Lösung in ionischem Zustand übergeht.

Das iPAT konnte Anodenmaterialien aus geladenen Zellen, d.h. Graphit mit interkaliertem Lithium, in Mustermengen der Fa. Rockwood Lithium zur Verfügung stellen.

Im ersten Schritt wurde der Lithiumgehalt in dem schwarzen Pulver mittels ICP analysiert. Der typische Lithiumgehalt einer Batteriezelle konnte tatsächlich nahezu vollständig im gelieferten Anodenmaterial detektiert werden, d.h. die Ausgangszelle war vollständig geladen.

Im Anschluss wurde im Labor versucht, mit dem unveränderten Aufschluss aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid das metallische Lithium in Lösung zu bringen. Die Versuche liefen problemlos ab und in der nachfolgenden Analytik konnte gezeigt werden, dass ca. 80% des Lithiuminventars in die Lösung übergeht. Dieser Wert ist bereits relativ hoch, wird sich aber voraussichtlich durch spätere Optimierungsarbeiten noch deutlich steigern lassen.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass auch das im Anodenmaterial gebundene Lithium für das Recycling mit dem entwickelten Prozess prinzipiell genutzt werden kann.

AS F7.7 zusammen mit AS F7.8
Verfahrensentwicklung zur Abreicherung von Aluminium aus Übergangsmetallsalzlösungen – Solventextraktion, Ionenaustausch und Fällung

Als Modellsystem für die innerhalb dieser AS anstehenden Versuche wurde NCA aufgrund des hohen intrinsischen Aluminiumgehalts eingesetzt.

Das Material wurde unter reduktiven Bedingungen im sauren Medium aufgeschlossen und Aluminium bei einem pH-Wert von 4,5 bis auf etwa 90 % des ursprünglichen Gehalts durch Fällung als Hydroxid abgereichert.

Die Extraktionslösung wurde vorgereinigt. Hierzu wurde zunächst Aluminium durch Hydroxidfällung abgereichert. Anschließend wurde der pH-Wert drastisch erhöht und die Schwermetalle (Nickel und Kobalt) sowie restliches Aluminium aus der erhaltenen Lithiumnickelkobaltsulfatlösung durch Hydroxidfällung in stark basischem Medium gefällt. Durch mehrmaliges Waschen mit VE-Wasser wurde der Lithiumgehalt in dem Hydroxidniederschlag abgereichert.

In einem Projektgespräch zwischen HCST und RL wurde nach Bewertung der Vor- und Nachteile festgelegt, dass RL die Übergangsmetalle zusammen mit Aluminium komplett bei einem pH-Wert von 10 ausfällt und abfiltriert. Das restfeuchte Material wird zur Aufarbeitung an den Projektpartner HCST, der bereits über Expertise für die Aufgabe verfügte, versandt. Die bisher vorgesehene zweistufige Fällung aus der Lösung bzw. die alternative Abtrennung durch Solventextraktion und Ionenaustausch würde damit für RL entfallen. Die Aluminium-Abreicherung durch Kristallisation ebenso.

Im Anschluss wurde die vereinbarte Komplettfällung von RL problemlos im Labor durchgeführt und HCST die entsprechenden Übergangsmetallhydroxidschlämme übergeben. HCST berichtete über positiv verlaufende Aufarbeitungsversuche zur Lithiumrückgewinnung über einen Waschprozess und zur Aluminiumabtrennung durch Fällung und Filtration.

AS F7.9
Verfahrensentwicklung zur Abreicherung von Aluminium aus Übergangsmetallsalzlösungen – Kristallisation

Aus der vorgereinigten (Feststoffentfernung und erste Aluminiumfällung) Lithiumnickelkobaltsulfatlösung wurden die Übergangsmetalle Nickel und Kobalt sowie das restliche Aluminium nachfolgend als Nickelkobaltaluminiumhydroxid gefällt und der Niederschlag zur Entfernung anhaftender Lithiumsulfatlösung gründlich mit VE-Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Hydroxid mittels Schwefelsäure unter reduktiven Bedingungen derart in Lösung gebracht, dass die erhaltene Lösung einen neutralen bis schwach sauren pH-Wert aufwies.

Mittels Kühlkristallisation wurde versucht, das entsprechende Nickel-, Kobalt- oder Mischsulfat zu kristallisieren. Allerdings konnte die Bildung des gewünschten kristallinen (möglichst aluminiumfreien) Produkts nicht beobachtet werden.

Kühlkristallisationen können im industriellen Bereich immer dann näher betrachtet werden, wenn eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der zu reinigenden Salze im vorliegenden System gegeben ist, d.h. die Löslichkeit im warmen/heißen Lösungsmittel besonders groß und in der Kälte besonders niedrig ist. Diese notwendige Temperaturabhängigkeit liegt im hier vorliegenden System offensichtlich nicht vor.

Aufgrund des oben beschriebenen Sachverhalts wurden erste orientierende Versuche zur Verdampfungskristallisation durchgeführt. Hierzu wurde das Lösungsmittel (Wasser) langsam aus einer Nickelkobaltaluminiumsulfatlösung durch Verdampfung entfernt. Das gewünschte kristalline Nickelkobaltsulfat konnte in hydratisierter (Kristallwasser enthaltend) Form isoliert werden. Der Aluminiumgehalt konnte durch Verdampfungskristallisation nochmals um 90 % reduziert werden.

Ziel der Versuche war es, die Eignung der beiden klassischen Kristallisationsmethoden (Kühl- und Vakuumkristallisation) für das hier zu betrachtende System gegenüberzustellen.

Die Versuche zeigten, dass zur Reinigung der Übergangsmetallsulfatlösungen das Hauptaugenmerk auf die Vakuumkristallisation gelegt werden muss.

Nach der gemeinsam mit HCST vereinbarten Komplettfällung des Aluminiums zusammen mit den Übergangsmetallen wurde dieser Arbeitsschritt jedoch nicht weiter verfolgt und im Zusammenhang des Änderungsantrags gestrichen.

AS F7.13
Untersuchungen zum Einfluss von Fluoridverbindungen auf die hydrometallurgische Extraktion

Dieser Arbeitsschritt wurde aufgrund der veränderten vorgelagerten Schritte in einem Änderungsantrag neu definiert.

Nach der Eingangsanalytik hinsichtlich des Fluorid-Gehalts wurde die HF-Entwicklung während des sauren Aufschlusses zunächst mittels Dräger®-Teströhrchen verfolgt. Es wurde festgestellt, dass die HF-Entstehung kontinuierlich über einen längeren Zeitraum (worst case) erfolgte. Hierbei handelte es sich um erste orientierende Versuche zur Abschätzung des Gefahrenpotentials durch die Freisetzung von HF. Diese Messung war nur lokal und temporär möglich und ließ somit kaum Rückschlüsse über den Verlauf der HF-Entwicklung sowie die Gesamtmenge an in die Gasphase freigesetztem HF zu.

Aufgrund der durch die veränderten Prozesse neu hinzugekommenen Werkstoffproblematik bei der Beaufschlagung mit HF mussten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, um die HF-Entwicklung während der Extraktion des Aktivmaterials zu verfolgen. Die Untersuchungen hatten zum Ziel, Aussagen über mögliche Freisetzungsmengen und -geschwindigkeiten (Kinetik) zu treffen. Hierzu wurden Aktivmaterialproben, die vom iPAT aus realen NMC/NCA-Zellen hergestellt wurden, zunächst innerhalb der Eingangsanalytik (ICP), aber insbesondere auch hinsichtlich des Fluorid-Gehalts (freie Form mit IC) untersucht. Die ICP bescheinigte eine typische Kationen-Zusammensetzung, der Wert an freiem Fluorid im Pulver ergab einen Gewichtsanteil von 1,9%.

Für die Versuche im Labor in Frankfurt wurde die mobile FTIR-Messapparatur des iPAT an die Extraktionsapparatur angeschlossen. Die Versuche wurden gemeinsam mit dem iPAT in den Labors von RL durchgeführt. Mit der FTIR-Apparatur kann die freigesetzte HF-Menge bis auf etwa 1 ppm genau bestimmt werden. Um die Reaktion möglichst ungestört ablaufen zu lassen, wurde ein nicht-infrarot aktiver Stickstoffdurchfluss eingestellt und die Sonde direkt über der Flüssigkeitsoberfläche platziert. Der HF-Gehalt stellte sich nach Reaktionsbeginn auf ca. 1,5 mg/m³ ein, nach Erwärmung stieg dieser Wert auf ca. 4 mg/m³ an und verharrte auch nach Reaktionsabschluss auf diesem Niveau.

Aufgrund der nicht nachlassenden HF-Freisetzung war die Gesamtfreisetzung an HF nicht exakt bestimmbar. Genauso wenig konnte aufgrund der Schleppgasabführung eine zu erwartende Aufkonzentration von HF im Gasraum des Reaktors bestimmt werden.

AS F7.14
Entfernung von Fluorid aus NMC-haltigen realem Aktivmaterial

Dieser Arbeitsschritt wurde aufgrund der veränderten vorgelagerten Schritte in einem Änderungsantrag neu definiert.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden zunächst Literaturrecherchen zur Thematik der HF-Entfernung aus wässrigen Lösungen durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass der Einsatz von Ca-Salzen und Silikaten als Fluoridfänger vielversprechend war. Die Wirkungsweise beruht darauf, dass

HF sofort während der Entstehung durch Bildung schwerlöslicher Calciumfluoride bzw. Silikate gebunden wird und somit nicht in die Gasphase übergeht. In diesem Zusammenhang wurden mehrere Extraktionsversuche mit Zusatz von Calciumchlorid und speziell für diese Anwendung in der Literatur beschriebenes Silikat eingesetzt. Die Versuche wurden mit beiden HF-Fängern jeweils einzeln als auch in Kombination durchgeführt. Die HF-Entwicklung wurde im Rahmen dieser orientierenden Versuche mittels Dräger-Röhrchen verfolgt.

Als ggf. maximal zu akzeptierender Grenzwert wurde eine Konzentration von etwa 2-5 ppm HF in der Gasphase für die Pilotierungsphase als mögliche Arbeitshypothese angesetzt. Die Versuche haben gezeigt, dass dieser Grenzwertbereich von 2-5 ppm auch bei höchst möglicher Zugabemenge der HF-Fänger (Begrenzung durch Viskositätszunahme des Extraktionsansatzes) nicht eingehalten werden konnte. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass die eingesetzten HF-Fänger zwar bei hoher HF-Freisetzungsrate gute HF-Abreicherungen bis in den ppm-Bereich ermöglichen. Befindet man sich allerdings bereits im ppm-Bereich, so ist eine weitere Abreicherung mit dieser Methode nicht möglich.

Nachdem der Ansatz des Fluor-Scavenging misslang wurde versucht, das im Aktivmaterial enthaltene Fluor mittels einer wässrigen Lösung abzureichern. Hierzu wurden entsprechende Laborversuche mit realem Batteriematerial, das vom iPAT separiert wurde, durchgeführt. Vor Durchführung der Versuche wurde das schwarze Pulver auf den Gehalt an freiem Fluorid untersucht. Die Wassermenge und die Anzahl der Extraktionswiederholungen wurden im Versuchsablauf variiert. Die Extrakte wurden anschließend mittels Ionenchromatographie auf den Fluoridgehalt analysiert. Leider zeigte sich, dass aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des Lithiumfluorids keine ausreichende Fluorabreicherung des Aktivmaterials erzielt werden konnte.

Als Ergebnis muss festgestellt werden, dass sämtliche Versuche zur Fluorabreicherung aus dem Aktivmaterialpulver nicht erfolgreich waren. Dieses war auch ein Grund, warum im April 2014 beschlossen wurde, die Entwicklungsarbeiten des ICTV der TU Braunschweig zu forcieren und zu versuchen, den Elektrolyten (Leitsalz plus Lösungsmittel) mit einem leichtsiedenden organischen Carbonat auszuwaschen und so die Zersetzung des Leitsalzes (und die folgende HF-Freisetzung in der Hydrometallurgie) zu vermeiden

AS F7.15

Reduzierung des Gehalts an organischen Verbindungen innerhalb der hydrometallurgischen Prozesskette

Dieser Arbeitsschritt wurde aufgrund der veränderten vorgelagerten Schritte in einem Änderungsantrag neu definiert.

Die über die hydrometallurgische Aufarbeitung zurückgewonnene Lithiumsulfat-Lösung muss vor der Prozessierung mittels EDBM zur Gewinnung einer hochreinen Lithiumhydroxid-Lösung bestimmte Anforderungen erfüllen. Insbesondere die Standzeit der bipolaren Membranen der EDBM hängt stark von der Verunreinigungssignatur der aufgegebenen Lithiumsulfat-Lösung ab.

Die nach Extraktion und Hydroxidfällungen erhaltenen Lithiumsulfat-Lösungen weisen bereits eine hohe Reinheit hinsichtlich noch enthaltener Schwermetalle und organischer Verunreinigungen (z.B. Elektrolytlösungsmittel) auf. Restliche organische Verunreinigungen und Schwermetallverunreinigungen müssen vor der EDBM aber noch weiter, bis in den einstelligen ppm-Bereich reduziert werden. Für die Entfernung der Schwermetallionen wurden hierzu bereits zahlreiche Ionenaustauscherversuche mit verschiedenen Harzen unter verschiedenen physikalischen Bedingungen (z.B. Temperatur, Bettvolumengeschwindigkeit) durchgeführt. Organische Verunreinigungen sind in Abhängigkeit der Konzentration sowohl für Ionenaustauscherharze als auch für bipolare Membranen bzgl. der Standzeit als kritisch einzuschätzen. Deshalb ist es sinnvoll, organische Verunreinigungen vor der Entfernung der Schwermetalle (mittels Ionenaustauscher) auf das notwendige Minimum zu reduzieren.

Als klassische und vielfach positiv erprobte Möglichkeit zur Reduzierung von organischen Verbindungen, die großtechnisch in großem Umfang Anwendung findet, ist die Behandlung wässriger Lösungen mit Aktivkohle. Aktivkohle wirkt in diesem Fall als Adsorptionsmittel für die organischen Verunreinigungen. Da Aktivkohle je nach Qualität unterschiedliche Gehalte an löslichen Salzen enthält, ist auch aus diesem Grund die Reihenfolge der Aufarbeitung (Aktivkohle → Ionenaustausch → EDBM) sinnvoll.

Zur Reduzierung organischer Verunreinigungen wurden im oben beschriebenen Zusammenhang verschiedene Lithiumsulfat-Lösungen, die aus LFP, NMC und NCA zurückgewonnen wurden, mittels Aktivkohle behandelt. Für die Versuche wurden die folgenden Parameter, die einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und -vollständigkeit haben, untersucht:

- Menge Aktivkohle bezogen auf die Menge der organischen Verunreinigung
- Dauer der Adsorption
- Art der Aktivkohle

Zur Verfolgung des Erfolgs der Reduzierung organischer Verunreinigungen wurden die unbehandelten Lithiumsulfat-Lösungen mittels TOC-Analyse (total organic carbon) auf die Menge der organischen Verunreinigungen hin untersucht. Der Vergleich des TOC-Werts mit der aktivkohle-behandelten Lösung lässt sofort den Erfolg der Behandlung erkennen. Des Weiteren wurden ICP-Analysen der Lösungen vor und nach der Behandlung durchgeführt, um zu sehen, welcher Eintrag an Fremdionen aus der Aktivkohle in die Lithiumsulfat-Lösung stattgefunden hat.

Als Ergebnis ließ sich feststellen, dass eine Reduzierung der organischen Verunreinigungen mittels Aktivkohle möglich ist. Die Ergebnisse zeigen, dass je nach gewählten Bedingungen die Reduzierung auch bis zu einem Grenzwert im ppm-Bereich möglich ist. Im Rahmen dieses Themas sind weitere optimierende Versuche zur Reduzierung des Gehalts an organischen Verunreinigungen geplant, um eine möglichst hohe Standzeit der bipolaren Membranen der EDBM zu gewährleisten.

Der Gehalt an ionischen Verunreinigungen hat sich während der Aktivkohlebehandlung nur geringfügig erhöht. Eine Einschränkung für die weiteren Prozessschritte wird von dieser Seite nicht gesehen.

Neben der bereits erprobten Reduktion der organischen Verunreinigungen aus der Lithiumsulfatlösung mittels Aktivkohle wurde als weitere Methode ausprobiert, die gelösten organischen Verbindungen mit OH-Radikalen oxidativ umzusetzen. Die Bildung dieser hochreaktiven Radikale erfolgt an, als Anode geschalteten, Diamant-Elektroden aus der Zersetzung von Wasser. Als Oxidationsprodukt aus der organischen Verbindung/Verunreinigung mit den OH-Radikalen werden stabile organische Residuen und letztendlich bei vollständiger Umsetzung Kohlendioxid und Wasser gebildet. Diese Methode eignet sich prinzipiell auch in Kombination mit einer Aktivkohlebehandlung.

Organische Verunreinigungen konnten in den Versuchen tatsächlich reduziert werden, was durch die Analyse des TOC nachgewiesen wurde, jedoch erhöhte sich dadurch der analytisch nachweisbare Gehalt an anorganischem Kohlenstoff. Dieser ist jedoch grundsätzlich abfiltrierbar oder kann anderweitig entfernt werden. Die Methode kann als grundlegend geeignet eingestuft werden.

Die Abreicherung von organischen Verunreinigungen muss aber zusätzlich unbedingt in Abhängigkeit der jeweiligen Substanzen betrachtet werden und nicht nur aufgrund des TOC-Gehalts. Aufgrund der bisher auftretenden Zersetzung des Elektrolyten durch Alterung bzw. Prozessierung in eine Vielzahl von organischen, teilweise sehr problematischen Fluor-Phosphor-Verbindungen, müssen diese Stoffe gesondert verfolgt werden, was einen sehr hohen Aufwand darstellt. Hinzu kommt die Problematik, dass je nach Rezeptur des Elektrolyten von verschiedenen Herstellern (Rezeptur wird generell nicht mitgeteilt) verschiedenste organische Verunreinigungen auftreten können. Die Versuchsreihen müssen unter dem Aspekt der qualitativen organischen Verunreinigungen als Voraussetzung für einen Einsatz im Pilotbetrieb fortgeführt werden.

F7.16 Reduzierung des Gehalts an ionischen Verunreinigungen

Generell ist der Ionenaustausch (IX) das Verfahren der Wahl zur Abreicherung ionischer Verunreinigungen. Das RL Verfahren sieht einen EDBM-Prozess vor, so dass eine hohe Abreicherung insbesondere von Härtebildnern sichergestellt sein muss. Es wurden hier speziell Versuche durchgeführt, um den IX-Prozess zu verbessern. Performancefragen und die Festlegung von wichtigen Parametern für ein Scale-up in den Pilotmaßstab standen im Vordergrund. Insbesondere wurden Informationen erarbeitet, die eine Dimensionierung der Ionenaustauscher ermöglichen. Es wurden die Durchbruchzeiten in Abhängigkeit der Durchflussgeschwindigkeit bestimmt, so dass ein akzeptabler Arbeitsbereich für den Betrieb im Technikum und im größeren Maßstab bestimmbar ist. Zur Parameterbestimmung wurden in der Regel ICP-Analysen durchgeführt. Für die Umsetzung wurden auch die Regenerationsmöglichkeiten und Regenerationszeiten von verschiedenen IX-Harzen bestimmt.

AS F7.17
Ermittlung von thermischen Gefahrenpotentialen als Voraussetzung des Scale-ups

Dieser Arbeitsschritt wurde aufgrund der veränderten vorgelagerten Schritte in einem Änderungsantrag neu definiert.

In Vorbereitung auf die geplanten Pilotierungsversuche am Produktionsstandort Langelsheim ist es im Vorfeld zwingend erforderlich, dass Gefahrenpotential der Extraktionsreaktionen zu untersuchen. Im Fall der Aktivmaterialien LFP, NCA und NMC handelt es sich um Substanzen, die insbesondere mit Wasserstoffperoxid, welches beim Aufschluss als Beschleuniger und zur Ausbeutemaximierung eingesetzt wird, heftige Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur zeigen kann. So kann sich Wasserstoffperoxid in Gegenwart von beispielsweise Schwermetallionen wie Eisen in schneller, explosionsartiger Reaktion unter Entwicklung von Sauerstoff autokatalytisch zersetzen.

Zur Untersuchung des thermischen Gefahrenpotentials wurden hierzu Untersuchungen mittels RADEX durchgeführt. Hierzu wurden die entsprechenden Kathodenmaterialien in die RADEX-Gefäße eingewogen und anschließend mit Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure versetzt. Nach Einbringen des RADEX-Gefäßes in den RADEX-Ofen wurde dieser mit maximaler Aufheizrate auf 250°C aufgeheizt und das thermische Verhalten (Energiefreisetzung) des Ansatzes aufgezeichnet. Da die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zur Freisetzung von Sauerstoff führen kann wurden in einer weiteren Versuchsreihe die entstehenden Drücke in Abhängigkeit der Temperatur untersucht.

Die Versuche lieferten wichtige und notwendige Erkenntnisse über das Gefahrenpotential der Extraktionsreaktionen. Die Daten werden zur Abschätzungen über einen möglichen thermischen „runaway“ der Reaktionen benötigt, der mit übermäßiger, schneller Reaktionserwärmung und Druckerhöhung einhergehen kann. Auf Basis der ermittelten Daten werden im Vorfeld der Pilotierungsversuche entsprechende apparative und prozesstechnische Maßnahmen getroffen, um das Gefahrenpotential soweit wie möglich zu reduzieren.

P7.4 Scale-up der Fluorabreicherung und des Säureaufschlusses

RL hatte große Anstrengungen unternommen, den Prozess trotz der Schwierigkeiten mit dem Eingangsmaterial zu realisieren. Als erste Scale-up Stufe auf dem Weg zu einer kommerziellen Anlage wird die Performance der entwickelten Prozesse im Technikumsmaßstab validiert. Um diesen Schritt durchführen zu können wurden mehrere Workshops mit Beteiligung des Labors und des Engineerings

Langelsheim durchgeführt. Die Workshops, um den Prozess in den nächst größeren Maßstab zu überführen, wurden nach der Six Sigma-Methode durchgeführt und waren daher sehr strukturiert. Der im Labor entwickelte Prozess wird in den Workshops von der F&E-Abteilung formal an das Prozessengineering anhand umfangreicher Check-Listen formal übergeben. Da im Recycling die Eingangsmaterialien in ihrer Zusammensetzung immer mehr oder weniger stark schwanken werden, sind die Voruntersuchungen für das Scale-up entsprechend umfangreich. Aufgrund dieser Schwankungen wurde zunächst vereinbart, den Pilotversuch mit klar definiertem Rohmaterial (Frischware) durchzuführen.

Nach Klärung der generellen Rahmenbedingungen, wie z.B. der Materialverfügbarkeit (Spezifikation und Menge) für Pilotversuche oder des Zeitrahmens wurde festgelegt, welche Reinheiten die Produkte aufweisen müssen, welche Verpackungen vorzusehen sind und wie mit Abfallstoffen umgegangen werden muss. Im zweiten Schritt wurden die notwendigen Aggregate und der Durchsatz für die Pilotversuche bestimmt. Notwendige Umbau- und Anpassungsmaßnahmen wurden erörtert. Alle Einzelschritte des Säureaufschlusses und der Reaktionsverlauf im Detail (p, T, pH, Dosierung, Kühlung, Einfluss von Verunreinigungen, Reaktionsstart, -dauer und -ende etc.), sowie die Aufreinigung wurden detailliert diskutiert und festgelegt.

Es wurden konkrete Maßnahmen zur Erarbeitung von weiteren notwendigen Informationen (z.B. Kostenschätzungen, Freigaben, Prozessablaufpläne, Messtechnik etc.) formuliert, um den Pilotversuch der Extraktion und Aufreinigung zu realisieren. Die einzelnen Maßnahmen wurden sukzessive abgearbeitet.

AS Ü1.1
Entwicklung einer Messstrategie und kontinuierliche Erfassung der Betriebsgrößen und der Energie- und Stoffströme

Die potentiellen Betreiber der Pilotanlagen hatten in einem Meeting Anfang 2014 eine Bewertung der bisher erarbeiteten Verfahren durchgeführt. Es wurde die Prozessreife insbesondere bezüglich der Validität der für die Ökobilanz zu erhebenden Daten diskutiert. Alle mechanischen Prozesse (Demontage, Entladung, Zerkleinerungen, Separation und Klassierungen) sind technisch durchführbar und funktionieren problemlos. Aufgrund der großen grundsätzlichen Erfahrungen mit den vorgesehenen Technologien können sehr gute, d.h. belastbare Daten generiert werden, auch wenn die Pilotanlage physisch noch nicht in der geplanten Form verfügbar ist.

Als nicht zufriedenstellend wurde die vorgesehene Trocknung, um den Elektrolyten aus dem Zerkleinerungsgut zu entfernen, identifiziert. Hier gibt es noch zu viele offene technische Fragen. Es soll für die Ökobilanz versucht werden, aufgrund der Laborversuche Abschätzungen mit Hilfe von Simulationsmodellen abzugeben, was allerdings faktisch eine geringere Konfidenz bedeutet.

Vor Durchführung der Wirtschaftlichkeitsrechnung wurde unter intensiver Mitwirkung von RL über wichtige Randbedingungen, Szenarien und Parameter diskutiert. Insbesondere wurden Preisszenarien für aus dem Recyclingprozess stammende Wertstoffe, die chemische Zusammensetzung der Batterien, die Markthochlaufkurve für Elektrofahrzeuge, Investitionen, Gehälter, Energien und Stoffströme festgelegt.

Die ökonomische Bewertung der bisher erarbeiteten Prozesse für eine Anlage in kommerzieller Größe ergab erhebliche Zweifel an der Wirtschaftlichkeit einer Anlage auch im industriellen Maßstab. Die Demontagekosten wurden als deutlich höher als die Erlöse aus dem Verkauf von Stahl, Aluminium und Elektronik bewertet. Die Elektrolytabtrennung ist ein reiner Kostenverursacher. Eine Rückgewinnung von Lösemitteln bzw. des Leitsalzes (wenn überhaupt möglich) wurde aufgrund erheblicher

Schwierigkeiten in Vorversuchen und aufgrund eines erwarteten immensen Investitionsbedarfs für die Pilotanlage zurückgestellt. Die Lithiumrückgewinnung in der Hydrometallurgie kann aufgrund des hohen zusätzlich zu erwartenden Aufreinigungsaufwands nicht kostendeckend durchgeführt werden. Eine mögliche Quersubventionierung der Hydrometallurgie aus anderen Schritten der Recyclingkette ist damit ausgeschlossen.

Im Ergebnis bestätigte die Wirtschaftlichkeitsrechnung im Basisszenario aber die von den Industriepartnern vorab geschätzte Unwirtschaftlichkeit der kompletten Recyclingkette. Dieses Ergebnis kann aber durch einen Verkauf des separierten Aktivmaterials und durch Annahmepreise für Batterien ins Positive verschoben werden.

AS Ü1.5
Umbrella-Gruppe als Schnittstelle zum externen LCA-Dienstleister

Im ersten Meeting mit dem Ökoinstitut, dem Projektträger und den Beteiligten des EcoBatRec-Projekts wurden die Randbedingungen der geplanten Life Cycle Analysis (LCA) besprochen und festgelegt. Zunächst wurde die generische Zusammensetzung einer typischen Batterie diskutiert. Nach interner Prüfung durch die Partner und Korrekturen von Rockwood Lithium wurde eine allgemein akzeptierte Zusammensetzung beschlossen. Darüber hinaus wurde vereinbart, bestimmte Sensitivitäten (z.B. CFK und GFK-Gehäuse) gesondert zu berechnen. Ein weiterer wichtiger Teil der LCA sind die zu betrachtenden Wirkungskategorien. Auch hier wurden nach ausführlicher Diskussion die in der LCA zu rechnenden Wirkungskategorien (GWP, AP, ADP elem., EP, POCP, CED n.r.) und Sensitivitäten (Ecotox, Humantox, Wasserverbrauch) festgelegt. Die CML-Charakterisierung soll als Standard für die Ökobilanz eingesetzt werden (dies ermöglicht auch eine Vergleichbarkeit mit Ergebnissen von LiBRi und LithoRec I) und ebenfalls Sensitivitäten mit neuen Wirkungsabschätzungsmodellen („Seppälä-Methode“ im PEF, „Recipe-Methode“). Die Geheimhaltungsvereinbarung (GHV) aus dem Jahre 2010 wurde entsprechend angepasst. Nach Prüfung der vorgenommenen Änderungen wurde die GHV vom Ökoinstitut und von Rockwood Lithium unterzeichnet.

In einem separaten Meeting zwischen dem Ökoinstitut und RL wurden die vom Ökoinstitut aus der Ecoinvent-Datenbank gefundenen Datensätze für die Produktion von Lithiumcarbonat aus Brine von Rockwood Lithium geprüft und ein entsprechendes Feedback gegeben. Das gleiche wurde für die Datensätze zur Brine-Aufkonzentration und Herstellung von Lithiumcarbonat aus Spodumen-Erz durchgeführt. Die Primärkette zur Lithiumcarbonatherstellung wurde dem Ökoinstitut im Detail erläutert. Darüber hinaus wurde der Projektstatus mitgeteilt und eingeschätzt, welche Daten (vor allem Sachbilanzdaten) mit welcher Sicherheit erhoben werden können. Der gesamte Recyclingprozess wird zur besseren Nutzung der Ergebnisse in Einzelprozessschritte für die Ökobilanz eingeteilt.

AS Ü2.1
Fragestellungsphase: Projektbeteiligtenworkshop (3 Iterationen)

Im AP Ü2 wurde vom AIP ein erster Workshop veranstaltet. Übergreifende Fragestellungen des Recyclings wurden formuliert, die im Nachgang mit anerkannten Methoden (z.B. Operations Research) beantwortet werden sollen. Die vom Projektmanager von RL moderierte Gruppe analysierte den Pilotprozess im Detail und priorisierte zwei wichtige Fragen zur Entladung und zu Prozessalternativen, die bezüglich der Wirtschaftlichkeit beurteilt werden sollen. Die zweite Gruppe befasste sich mit den Rahmenbedingungen des Recyclings und möchte gesetzgeberische Fragen bewerten lassen.

Der zweite Workshop wurde aufgrund der Entwicklungsarbeiten des Extraktionsprozesses verschoben. Die Ergebnisse der technischen und der wirtschaftlichen Analysen der Extraktion und der daraus resultierenden Konsequenzen sollten in den nächsten Workshop einfließen.

Arbeitspaket Ü3 Projektmanagement

2012:

Wichtige Aufgaben im Rahmen des Projektmanagements waren die Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung zweier Kick-off-Meetings.

Im firmeninternen Kick-off Meeting wurden alle Beteiligten beider Rockwood Lithium-Standorte über das Projekt im Detail informiert. Die konkret durchzuführenden Aufgaben, um das Projekt erfolgreich abzuwickeln, wurden in einem strukturierten Workshop gemeinsam erarbeitet. Die notwendigen administrativen Maßnahmen zur Abwicklung des Projekts wurden besprochen. Der interne Investitionsantrag wurde erstellt.

Das Kick-off-Meeting für das Gesamtprojekt hatte zwei wichtige Aufgaben: Neben der Information aller Partner über wesentliche Modalitäten, wie z.B. organisatorische Themen, wurden in drei parallelen Workshops die nächsten Arbeitsschritte zwischen den Partnern detailliert abgestimmt. Mit dem Kick-off Meeting wurde der erste in der Vorhabensbeschreibung definierte Meilenstein des AP Ü3 planmäßig abgeschlossen.

Die Firma Chemetall GmbH wurde in zwei rechtlich selbständige Einheiten mit Wirkung zum 01.09.2012 aufgespalten. Daher war die Übertragung des Zuwendungsbescheids von der Chemetall GmbH auf die neu in das Handelsregister eingetragene Rockwood Lithium GmbH notwendig. Die erforderlichen Erklärungen, Belege und der Verwendungsnachweis wurden vom Projektmanager eingeholt bzw. erstellt. Die Übertragung wurde daraufhin vom BMU vorgenommen.

Die Kooperationsvereinbarung (KV) wurde zusammen mit den Rechts- und Patentabteilungen der Partner bearbeitet. Dieses erfolgte in mehreren (Info- und Änderungs-) Schleifen und vor allem durch mehrere Telefonkonferenzen. Die als Grundlage dienende KV des ersten LithoRec-Projekts wurde an vielen Stellen überarbeitet und präzisiert. Da es des Öfteren divergierende Ansichten zu einzelnen Regelungen gab, war die Kompromissfindung, die vom Projektmanager moderiert wurde, im Detail sehr aufwendig. Letztendlich musste jeder Partner mit dem exakten Wortlaut der Regelung einverstanden sein, was schließlich auch erreicht wurde. Im Anschluss wurden die Unterschriften der Bevollmächtigten eingeholt und die Originale verschickt. Damit wurde der zweite definierte Meilenstein des AP Ü3 abgeschlossen.

Zu Beginn des Projekts wurde erneut eine Patentrecherche und -bewertung durchgeführt. Im Zuge dessen wurden mehrere Entwicklungen im Zusammenhang mit dem LithoRec-Projekt zum Patent beantragt.

Ein Flyer über das LithoRec-Projekt mit den Freigaben für enthaltene Bilder wurde vom Projektmanager erstellt und mit den Partnern abgestimmt. Dieser kann nunmehr vom Projektträger/BMU und allen Partnern für Public Relations-Zwecke verwendet werden.

2013:

Das Projektmanagement für das Konsortialprojekt und auch innerhalb von RL wurde konsequent und plangemäß vorangetrieben.

Zur Koordination der Abarbeitung der RL-internen Arbeitsschritte wurden u.a. Workshops mit dem Engineering am Standort Langelsheim durchgeführt, um einen sicheren und qualitativ hochwertigen Pilotbetrieb vorzubereiten. Hier wurden die letzten Laborergebnisse ausgiebig im Hinblick auf das scale-up diskutiert und noch zu erledigende Aufgaben für das Labor festgelegt.

Zwei neue Patentanmeldungen Dritter wurden RLs Patentanwalt zur Einschätzung übergeben. Eine Beeinträchtigung unseres Vorhabens hatte sich aber nicht ergeben.

In einem Meeting unter Teilnahme aller relevanten Partner wurde eine Änderung des Prozesskonzepts für die Pilotanlage beschlossen. Dieses Meeting wurde vom Projektmanagement vorbereitet und durchgeführt. Grundlage der Entscheidung waren u.a. Zerkleinerungs-, Trocknungs- und Separationsversuche von HA, ECG, SFLU und iPAT und eine entsprechende Analytik durch RL. Im Anschluss musste ein angepasstes Konzept erarbeitet werden. Diese umfangreiche Aufgabe mündete schließlich in die Formulierung und Abstimmung des notwendigen Änderungsantrags zusammen mit den Partnern Solvay Fluor und TU Braunschweig (ICTV). Es wurden unter Federführung des Projektmanagements neue Prozesse und Arbeitsschritte definiert und bestehende angepasst und die Abläufe, Aufwendungen und Zeitpläne abgeleitet, um das Projekt erfolgreich durchzuführen. Der Antrag wurde formuliert, am 10.09.2013 eingereicht und am 28.10.2013 per Zuwendungsbescheid vom BMU genehmigt.

Kommunikationsmaßnahmen für das LithoRec-Projekt wurden immer vom Projektmanager organisiert und inhaltlich ausgearbeitet. Insbesondere wurde ein Artikel für die BMU-Broschüre "erneuerbar mobil“ erstellt. Auf der Internationalen Konferenz der Bundesregierung „Electric Mobility going global“ wurde für die konferenz-begleitende Ausstellung eine Säule des Leuchtturmprojekts LithoRec 2 gestaltet. Der Stand der GGEMO auf der Hannovermesse wurde mit einem Schaukasten, in dem der Ablauf des Recyclings plausibel dargestellt wurde und einer EV-Batterie des Audi A1 e-tron unterstützt. An jedem Tag der Messe standen vor- und nachmittags Mitarbeiter der Partner für Fragen zur Verfügung. Auf der sogenannten „Roadshow Elektromobilität“ des Forums Elektromobilität stellte RL das LithoRec-Projekt und die beiden im Vorläuferprojekt gebauten Pilotanlagen vor. Das andere große Kommunikationsthema war die Erstellung der Homepage für das Projekt, die zum jetzigen Zeitpunkt online ist. Alle Details (u.a. Inhalte, Gestaltung, Einrichtung der Software und Einbindung der Templates, Webadministration) wurden vom Projektmanager bearbeitet, realisiert und mit dem von bestimmten Partnern gebildeten Internetteam abgestimmt.

Im September fand das jährliche Gesamttreffen in Braunschweig statt. Jeder Projektpartner hat die Ergebnisse der abgearbeiteten Arbeitspakete vorgestellt und im Zusammenhang mit den folgenden Schritten diskutiert. Die Organisation und Durchführung des Treffens lag beim Projektmanagement.

2014:

Die konkreten Arbeiten zur Errichtung der mechanischen Pilotanlage sollten anfangs des Jahres auf Hochtouren laufen. Um den Status festzustellen hatte der PM ein erstes Meeting einberufen, um die Zusammenarbeit der potentiellen Betreiber abzustimmen. Hier zeigte sich (s.o.), dass erhebliche Zweifel an der Wirtschaftlichkeit bestanden. Ein weiteres Treffen wurde einberufen, um die bisher vorliegenden Ergebnisse der Trocknungsversuche vor dem Hintergrund der Überführung in den Pilotmaßstab im Detail zu diskutieren. Hier wurden ebenso technische und wirtschaftliche Probleme festgestellt.

Diese beiden Meetings führten zur Einberufung eines Gesamttreffen mit Beteiligung des Projektträgers, um die Ergebnisse mit allen Partnern zu diskutieren und notwendige Anpassungsmaßnahmen zu beschließen. Eine Wirtschaftlichkeitsstudie, die im Basisszenario negativ war, wurde vom AIP vorgestellt. Es wurde beschlossen, noch einmal die Extraktion des Elektrolyten zu untersuchen, da mit dieser Technologie im Prinzip ein (nahezu) fluorfreies schwarzes Pulver hergestellt werden kann und die Möglichkeit einer kostenmäßig vertretbaren Prozessführung gesehen wurde.

Rockwood Lithium hatte Mitte 2014 eine Patentrecherche und Beurteilung durchgeführt. Diese ergab keine hindernden Schutzrechte.

Der PM nahm im Herbst 2014 an dem internationalen Batterierecycling Kongress ICBR 2014 in Hamburg teil. Hier konnten die neuesten Trends unter anderem zu Forderungen zur Änderung der EU-Batteriedirektive, zu den anderen Recyclingverfahren bis hin zu Labeling und

Transportmöglichkeiten von LIB in Erfahrung gebracht werden. In Gesprächen und Diskussionen mit Experten aus der Industrie konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die in die weitere Bearbeitung des Projekts und der Geschäftsfeldentwicklung einfließen werden.

2015:

Zu Beginn des Jahres hat der Projektmanager ein Meeting organisiert und durchgeführt, um die Ergebnisse der Elektrolytentfernung mittels überkritischem (und auch unterkritischem) CO_2 zu diskutieren. Diese Versuche waren in erster Linie experimentell und sind noch weit entfernt von einer technisch-wirtschaftlichen Umsetzung, insbesondere bezüglich des Verbrauchs an CO_2 und des Energieaufwands. In den proof-of-principle-Versuchen konnte das MEET das Leitsalz komplett durch die Zugabe von Acetonitril/Propylencarbonat entfernen. Durch Alterungseffekte fand nur eine LiF-Ablagerung im einstelligen ppm-Bereich statt. Diese Ergebnisse bestätigen die Versuche aus LithoRec 1, in denen fluorfreies schwarzes Pulver hergestellt werden konnte.

Die Versuche des ICTV wurden kurz vor dem Ende des 1. Quartals vereinbarungsgemäß nach Einladung und Organisation des PM vorab durchgesprochen. Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung wurde erstellt.

Bisher war die Wirtschaftlichkeitsaussage von RL, dass die Hydrometallurgie unter günstigen Bedingungen kostendeckend sein könnte. Da mittlerweile im Markt herausgefunden wurde, dass Nickelhütten bereit sind, einen Preis für das schwarze Pulver zu zahlen, würde die kostenlose Überlassung des Materials für die Lithiumgewinnung die gesamte Kette unwirtschaftlicher darstellen als mit einem Verkauf des schwarzen Pulvers im Markt. Das wiedergewonnene Nickel kann zur Legierung von Stahl verwendet werden und stellt daher ein sinnvolles Recycling dar, jedoch unter Hinnahme des Verlustes an Lithium. Durch den Verkauf des schwarzen Pulvers kann unter bestimmten Umständen das mechanische Recycling zukünftig wirtschaftlich sein. Aufgrund dieser Ergebnisse muss RL die geplante Richtung der weiteren Arbeiten neu justieren.

Es bestehen aber noch nach wie vor erhebliche Risiken und Unsicherheiten bei der Elektrolytentfernung. Darüber hinaus sind derzeit im Markt kaum Batterien verfügbar, so dass von einem Bau der mechanischen Pilotanlage abgesehen werden musste.

Jeder Industriepartner befürwortet den Aufbau einer Demonstrationsanlage an der TU Braunschweig, um zu zeigen, dass das LithoRec 2-Gesamtprojekt sehr viele positive Ergebnisse erzeugt hat. Jedoch war auch jeder Industriepartner aufgefordert, klar zu erklären, wie er das Vorhaben unterstützen wird. Das BMUB hat ein starkes Interesse an einer Technologie, die marktreif ist. RL hat intern vielfältige Diskussionen geführt, um eine Beteiligung zu ermöglichen und präferiert eine assoziierte Partnerschaft. In diesem Zuge könnten Analysen für die Projektpartner durchgeführt werden. Der PM schaltete sich ein, um die Diskussion der Partner zu fördern.

H.C. Starck GmbH

Abschlussbericht

Recycling von Lithium-Ionen-Batterien – LithoRec II

Abschlussbericht zum Teilvorhaben „Hydrometallurgische Aufarbeitung von Kathodenmaterialien aus recycelten Lithiumionenbatterien“

Förderkennzeichen 16EM1022

Ansprechpartner:
Dr. habil. Markus Weinmann

Im Schleeke 78-91
38642 Goslar

e-Mail: markus.weinmann@hcstarck.com
www: www.hcstarck.com
Telefon: 05321-7513795
Mobil: 0151-18008646

1. Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen von LithoRec II sollte eine materialspezifische Weiterentwicklung des Lithiumionenbatterierecyclings aus Elektromobilen im Pilotmaßstab erarbeitet werden. H.C. Starck (HCST) stand als Konsortialpartner am Ende der Recyclingkette. Für das Unternehmen waren dabei vier Teilbereiche angedacht:

- Hydrometallurgische Aufarbeitung von Lithiumnickelkobaltmanganoxid (LNCMO)-Recyclinglösungen und Aktivmaterialsynthese aus recycelten Übergangsmetall- und Lithiumsalzen
- Verfahrensentwicklung zur Abreicherung von Lithium aus Übergangsmetallsalz-gemischen
- Verfahrensentwicklung zur Abreicherung von Aluminium aus Übergangsmetallsalz-lösungen
- Ni/Co-Trennung mit Hilfe der von Ionenaustauschern oder der Solvent-Extraktion
- Synthese spezifizierter Vorstufen (Ni/Co- bzw. Ni/Co/Mn-Lösungen oder Reinsalze wie $NiSO_4$, $CoSO_4$ und/oder $MnSO_4$) von Lithiumnickelkobaltmanganoxid (LNCMO) und Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid (LNCAO) aus Recyclinglösungen

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die prinzipielle Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Lithiumionenbatterierecyclings wurden im Vorläuferprojekt LithoRec demonstriert. Dem Prozess wurde eine positive Ökobilanz attestiert. Im aktuellen Projekt sollten die erarbeiteten Erkenntnisse erweitert und der Prozess in den Pilotmaßstab überführt werden. Leider stellte sich durch Probleme bei der Bereitstellung der Recyclingmaterialien schon zu Projektbeginn ein deutlicher Verzug von ca. 6 Monaten ein.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die bei HCST geplanten Arbeiten umfassten fünf Schwerpunkte:

- Analytische Charakterisierung der von Rockwood Lithium angelieferten Materialien
- Laborvorversuche zur Abtrennung aller Verunreinigungen (Li, Al, Fe, Si, …)
- Laborversuche zur qualitativen und quantitativen Auftrennung aller Übergangsmetallbestandteile; Überführung des Prozesses in den Pilotmaßstab
- Weiterverarbeitung der aufgereinigten Übergangsmetallbestandteile in entsprechende Vorstoffe für die C.S. Energy Materials GmbH (CSEM)
- Unterstützung der CSEM bei der Herstellung neuer Aktivmaterialien aus Recyclingprodukten im Pilotmaßstab

1.3. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Vorläuferprojekt LithoRec konnte gezeigt werden, dass sich die Kathoden aus aufgebrauchten Lithiumionenbatterien recyceln lassen. Wesentliche Erkenntnisse waren dabei:

- Nasse, lösungsmittelbasierte Separation von Stromsammlerfolie und Aktivmaterial ist möglich, aber aufwendig
- Trockene, mechanische Separation ist großtechnisch mit hoher Aktivmaterial-Reinheit und hohen Ausbeuten umsetzbar
- Aus rekonditionierten Aktivmaterialien lassen sich grundsätzlich Elektroden und Zellen im Labormaßstab mit ausreichend guter elektrochemischer Performance herstellen
- Recycelte Materialien aus Ausschuss (nicht zyklisiert) weisen die gleiche elektrochemische Qualität wie Neumaterialien auf
- Aktivmaterialen aus schwach verunreinigten Übergangsmetallsalzlösung weisen eine nur geringfügig schlechtere Performance auf als solche aus Neumaterialien
- Aktivmaterialen aus stärker verunreinigten Übergangsmetallsalzlösung weisen eine merklich schlechtere Performance auf als solche aus Neumaterialien
- Verunreinigte Übergangsmetallsalzlösungen müssen einer Abreicherung der Nebenbestandteile unterzogen werden (insbesondere Al)

Insbesondere die Aufreinigung der verunreinigten „realen“ Recyclinglösungen gestalte sich schwierig und sollte in LithoRec II daher eingehend untersucht werden. (Anmerkung: in LithoRec wurden nicht nur reale Recyclinglösungen untersucht, wie sie bei der Aufarbeitung verbrauchter Batterien anfallen, sondern aufgrund der geringen Verfügbarkeit von Altbatterien auch „simulierte“ Lösungen, in denen die Wertmetalle und einige Verunreinigungen in praxisnahen Verhältnissen gelöst/gemischt wurden. Diese Lösungen unterscheiden sich trotz ähnlicher Zusammensetzung jedoch in vielerlei Hinsicht von den realen Systemen.)

2. Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

Die ersten brauchbaren Probenmuster trafen bei HCST Anfang 2013 ein. Dabei handelte es sich um einen Lithium/Aluminium/Kobalt/Nickel-Hydroxidschlamm, der in Abbildung 1 gezeigt ist.

Abbildung 1: Von Rockwood Lithium angeliefertes Recyclingmaterial

Eine Elementaranalyse ergab das in Tabelle 1 gezeigte Ergebnis (Li13-001-01):

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung des ersten (Li13-001-01) und zweiten (Li13-013-01) von Rockwood Lithium gelieferten Ni/Co/Al/Li-Schlamms nach der Trocknung (TV = Trocknungsverlust)

Lot	Li13-001-01	Li13-013-01
TV	76.93%	81.3%
Co	1.79%	1.49%
Mn	<0.1%	<0.1%
Ni	9.74%	8.13%
Al	0.26%	0.22%
Li	0.21%	0.13%

Das erste Ziel war, zunächst die Anteile an Li und Al weitestgehend zu senken. Dazu wurde der Schlamm zunächst sauer gelöst und der pH-Wert durch Zugabe von NaOH langsam erhöht. Bei einem pH-Wert von 7.8 war die Konzentration an gelösten Al-Ionen kleiner als 10 mg/l.

Für weitere Untersuchungen wurde eine zweite von RL gelieferte Charge herangezogen (Li13-013-01; Tab. 1). Wie bei der ersten Probe ließ sich Al durch eine kontrollierte Erhöhung des pH-Wertes vollständig abtrennen.

Zur Abtrennung des Restgehaltes von Lithium wurden systematisch weitere Laborversuche durchgeführt, bei denen das feuchte Metallhydroxid-Gemisch bei 85°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, um Lithium im Anschluss mit heißem Wasser auszuwaschen. Bereits bei den ersten Untersuchungen konnte eine Halbierung des Lithiumgehalts erreicht werden. Eine Optimierung der Versuchsparameter (Dauer, Temperatur) ließ eine Absenkung der Lithiumgehalts auf etwa ein Viertel des Ausgangswertes zu. Eine quantitative Abtrennung war auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

Die Abtrennung des Lithiums mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur brachte erst einmal keine Verbesserung. Der Reinigungsgrad betrug nach vier- bis fünfstündiger Extraktion mit VE-Wasser bestenfalls 50%. Eine Anpassung der Extraktionsparameter ermöglichte die Reduktion des ursprünglichen Li-Gehalts auf 13.5%. Als optimale Methode zur Verringerung des Li-Gehalts erwies sich die Rührreaktor-Methode unter Wahl spezieller Flügelrührer. Mit diesem Verfahren konnten > 95% des Lithiums ausgewaschen werden. Der Verlust an Co bzw. Ni betrugen lediglich 2% bzw. 0.9%.

Anders als bei der Extraktion/Auswaschung des Li aus dem Recyclingschlamm, wurden bei der Fällung des Aluminiums zunächst signifikante Verluste der Übergangsmetalle Co und Ni verzeichnet. Um diese Verluste zu minimieren, wurde die $Al(OH)_3$-Fällung systematisch weiter optimiert. Dabei zeigte sich, dass sich Al bereits ab einem pH-Wert von 4.7 quantitativ aus der Recyclinglösung abtrennen lässt. Unter diesen Bedingungen verzeichnet man bei Co einen noch vergleichsweise geringen Verlust von ca. 5% (relativ), im Fall des Ni liegt dieser mit ca. 2,5% deutlich niedriger.

Für die Auftrennung von Kobalt und Nickel wurden zwei komplementäre Verfahren/Technologien ins Auge gefasst:

- Ionenaustauscher-Technologie (IT)
- Solvent-Extraktion (SX-Verfahren)

Für den Einsatz in Ionenaustauschern kamen zunächst Harze des Typs Lewatit ® MonoPlus TP 208 und TP 207 zum Einsatz. Keiner der eingesetzten Tauscher ermöglichte eine annähernd zufriedenstellende Trennung der Co- und Ni-Ionen. Eine Anfrage bei einschlägigen Herstellern zu selektiv trennenden IT-Harzen ergab keine positive Rückmeldung.

In der Literatur wird CYANEX 272 als geeignetes Extraktionsmittel zur Trennung von Ni und Co beschreiben. Dabei wird in Sulphatlösung das in Abb. 2 gezeigte, pH-abhängige Extraktionsverhalten beobachtet:

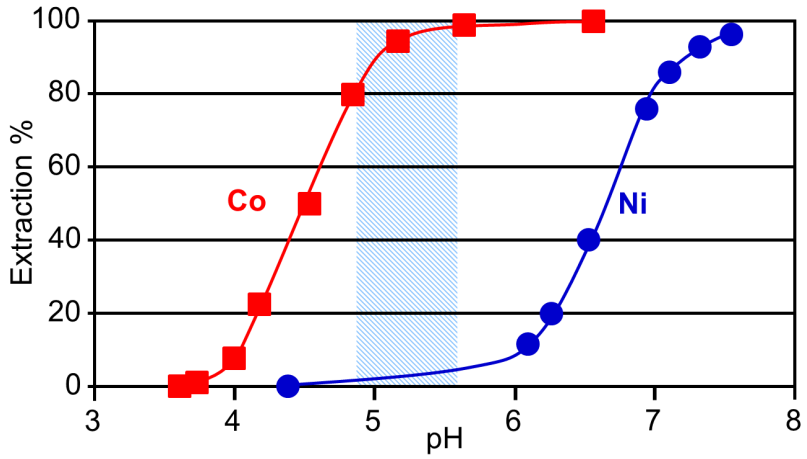


Abbildung 2: Extraktion von Ni^{2+}/Co^{2+} mit CYANEX 272 als Funktion des pH-Wertes in Sulphatlösung [1]

Entsprechend wurden Versuche unternommen, Co^{2+} und Ni^{2+} in den Li- und Al-abgereicherten Recyclinglösung aufzutrennen. Als organische Phase kam ein Gemisch aus 25 vol-% CYANEX 272, 10 vol-% Isodecanol und 65 vol-% Escaid 120 (ExxonMobil: C12-C15 Kohlenwasserstoffe; < 2% Aromaten) zum Einsatz. Die Extraktionen wurden in einer Versuchsreihe im pH-Bereich 4.2 – 5.6 durchgeführt, wobei in den Auswertungen nur die ersten beiden Durchläufe (Extraktionsstufen) berücksichtigt wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse spiegeln das in Abb. 1 gezeigte Diagramm wieder. Wird Bei pH 4.2 extrahiert, so ist die Reduktion des Kobaltgehaltes in der Lösung vergleichsweise gering. Im Mittel betrug die Co^{2+}-Konzentration nach der ersten Extraktion noch 50 – 75% des Ausgangswertes. Sie konnte durch eine wiederholte Extraktion auf bis zu 45% abgesenkt werden. Dagegen war die Trennwirkung unter diesen Bedingungen sehr gut, da nur äußerst geringe Mengen an Ni extrahiert wurden. Bei pH 5.3 verlief die Extraktion des Kobalts sehr effizient und bereits nach der ersten Stufe konnte die Co-Konzentration auf ca. 7% des Ausgangswertes gesenkt werden, jedoch wurden auch signifikante Mengen (ca. 10%) des Nickels extrahiert. Eine hohe Kobaltbeladung bei gleichzeitig guter Selektivität wurde im

[1] M. Soderstrom, C. Bourget, B. Jakovljevic, T. Bednarski, CYTEC Technical Paper: The Development of Process Modeling for Cyanex® 272 Extractant