

Recycling von sekundären Batteriesystemen

Dipl.-Ing. Matthias Kaindl



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, September 2015

Danksagung

In den letzten vergangenen Jahren standen mir viele hilfreiche Hände und Köpfe zur Seite denen ich nun meinen Dank aussprechen möchte.

In erster Linie Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.-mont. Stefan Luidold für die Koordination und die Mithilfe bei der Durchführung des Projektes.

Des Weiteren sind an dieser Stelle die Mitarbeiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie zu nennen. Beginnend beim Sekretariat, in dem Claudia Hackl und Verena Zirngast mir hilfreich zur Seite gestanden sind und mich tatkräftig bei der Bewältigung von organisatorischen Hürden unterstützten.

Für die Unterstützung während der Versuchsdurchführung am Institut gilt mein Dank Ing. Andreas Sprung und Christian Bartelme.

Bedanken möchte ich mich auch bei dem Rest meiner Kollegen am Lehrstuhl. Egal ob es sich um Hilfe bei Analysen, Ratschläge oder produktive Diskussionen handelte, ich wusste immer, dass ich mich auf euch verlassen kann und habe die gemeinsame Zeit sehr genossen.

Weiterer Dank geht an die Projektpartner und Mitarbeiter im Projekt LIBRES für den lehrreichen und interessanten Gedankenaustausch.

Meinen Eltern, meinem Bruder und besonders aber auch meiner Freundin Karin, die immer auf meiner Seite standen und auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

30.09.2015, Matthias Kaindl

Kurzfassung

In modernen sekundären Batteriesystemen ist eine große Anzahl von Technologiemetallen verarbeitet. Diese Metalle und deren Verbindungen sind für die Europäische Union als auch für Österreich von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Eine Verwertung der verbrauchten Batterien kann einem Versorgungsrisiko für diese Elemente entgegenwirken. Die Entwicklung von Recyclingprozessen zur Wiedergewinnung der Seltenen Erden, Nickel, Cobalt und anderer Wertstoffe stellt einen wichtigen Schritt in diese Richtung dar. Aufbauend auf früheren Forschungsergebnissen konnte ein hydrometallurgischer Prozess zum Recycling von Nickelmetallhydrid-Akkumulatoren entwickelt werden, welcher einen schonenden Umgang mit Ressourcen und einer geringen Menge an Abfallprodukten ermöglicht. Dabei erfolgte die Gewinnung von Verbindungen der Seltenen Erden mit hoher Reinheit aus diesem Reststoff. Ebenso konnten Nickel, Cobalt und Eisen gewonnen werden. Neben NiMH-Batterien fand auch die Entwicklung eines Prozesses zur Verwertung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren aus der Automobil-Industrie statt. Das Hauptaugenmerk lag auf der Einstellung der Parameter für die Deaktivierung und Inertisierung der Zellen und Module, sowie die entsprechenden Daten zur Auslegung einer großtechnischen Recyclinganlage. Außerdem wurden Versuche zur Erreichung der von der EU vorgeschriebenen Recyclingquoten durchgeführt. Die Erkenntnisse von diesen beiden unterschiedlichen Batteriesystemen kamen bei der Umsetzung von Verwertungsstrategien für weitere Anwendungsgebiete zum Einsatz. Dadurch konnte für weitere Fraktionen, wie zum Beispiel magnetische Komponenten aus der Elektronikindustrie, ein Recyclingverfahren konzipiert werden, welches unter anderem Seltene Erden und Gold als Wertkomponenten wiedergewinnen kann.

Abstract

A lot of different so called technological metals are processed within modern secondary battery systems. These metals and their compounds have a great economic influence on the European Union and also for Austria. Recycling of used batteries can help to overcome a risk of supply regarding these elements. The development of a recycling process for the rare earths, nickel, cobalt or other elements with a high value is a first step towards this direction. Based on former developments a hydrometallurgical process was originated to reprocess used nickel-metal hydride batteries. This technique produces low amounts of waste and helps to save resources. An extraction of rare earth compounds with high purity was achieved. Also nickel, cobalt and iron in different compounds were extracted. Next to NiMH batteries also lithium ion batteries from the automotive context were processed with a new procedure. The main focus lied on the adjustment of the parameters for the deactivation and inertisation of the cells and modules. Also the necessary data for the dimensioning of an industry sized plant was gathered. Another goal was the achievement of the necessary recycling quotas from the European Union. A combination of both developments leads to recycling strategies for further areas of application. For example, magnetic components from the electronic industry were processed to recover the contained rare earths and gold.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG.....	1
2.	HERSTELLUNG DER ENTHALTENEN WERT-ELEMENTE.....	4
2.1	Seltene Erden.....	4
2.2	Nickel und Cobalt	15
3.	GRUNDLEGENDES ÜBER WIEDERAUFLADBARE BATTERIEN	21
3.1	Nickel-Metallhydrid-Batterien	22
3.2	Verwendung und Marktsituation von Nickel-Metall-Hydrid-Batterien	23
3.3	Aktuelle Recyclingverfahren für Nickel-Metall-Hydrid-Batterien	24
3.4	Lithium-Ionen-Batterien	34
3.5	Zukünftige Lithium-Ionen-Batterie-Technologien	38
3.6	Marktsituation und Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien.....	39
3.7	Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien	39
3.8	Recyclingprozesse für Nickel-Metallhydrid- als auch Lithium-Ionen-Batterien.....	43
4.	RECYCLINGPROZESS ZUR GEWINNUNG VON SELTENEN ERDEN, NICKEL UND COBALT AUS NICKEL-METALLHYDRID BATTERIEN.....	48
4.1	Vorversuche zur selektiven Gewinnung der Seltenen Erden aus NiMH-Akkus	48
4.2	Versuche zur Kreislaufführung der wässrigen Phase.....	52
4.3	Zusammenfassung	57
5.	RECYCLING VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN.....	58
5.1	Aufbau und Zusammensetzung der unterschiedlichen Zelltypen und Module	58
5.2	Vorversuche zur Evaluierung der Recyclingmöglichkeiten.....	61
5.3	Konzeptionierung eines Versuchsaggregates zur Pyrolyse von LIB	68
5.4	Versuche zur Bestimmung der Prozessparameter.....	71
5.5	Versuche zur Erfassung der Er- und Durchwärmung von Lithium-Ionen-Batterien..	81
5.6	Abgasanalyse und Bestimmung des Volumenstroms bei unterschiedlichen Ladegraden	89
5.7	Verwertung der Feinfraktion von pyrolysierten Lithium-Ionen-Batterien mit Lithiumeisenphosphat	99
5.8	Versuche im Großmaßstab	111
6.	ALTERNATIVE ANWENDUNGSGEBIETE DER BATTERIE- RECYCLINGPROZESSE.....	115
6.1	Einsatzmaterial	115
6.2	Prozessvarianten zur selektiven Gewinnung der Wertmetalle	117
6.3	Auswertung der Ergebnisse	118

6.4	Zusammenfassung der alternativen Anwendung	121
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	122
8.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	I
9.	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	III
10.	LITERATURVERZEICHNIS	VIII
11.	ANHANG.....	XIX
11.1	Herstellung der Seltenen Erden	xix
11.2	Cobalt-Herstellung.....	xxxii
11.3	Nickel-Herstellung	xxxviii

1. Einleitung

Aus unserem modernen Leben sind viele Anwendungen, in denen die sogenannten Technologiemetalle Einsatz finden, nicht mehr wegzudenken. Oftmals werden nur sehr kleine Mengen benötigt, zum Beispiel Indiumzinnoxid für die Herstellung von Flachbildschirmen, während in anderen Gebieten mehrere Tonnen notwendig sind, wie beispielsweise die Seltenen Erden (SE) bei der Produktion von Permanentmagneten für die Windkraftindustrie.

Aufgrund der Wichtigkeit dieser Stoffe wurde von der EU eine Arbeitsgruppe gebildet, welche kritische Metalle und Rohstoffe identifizieren und klassifizieren soll. Produkt dieser Arbeit war die Studie „Critical raw materials for the EU“^[1], in welcher aufgrund des Versorgungsrisikos bzw. der wirtschaftlichen Wichtigkeit eine Einteilung erfolgte. Neben der europäischen Arbeitsgruppe wurden in einer vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) in Auftrag gegebenen Studie die relevanten Daten der kritischen Rohstoffe, welche für Hochtechnologieanwendungen benötigt werden, auf Österreich bezogen dargestellt (siehe Abbildung 1). In den roten Markierungen sind Stoffe zu sehen, die weltweit zu einem Anteil von mehr als einem Prozent in Österreich verarbeitet werden, während die blauen Markierungen einen Anteil zwischen 0,1 und 1 Prozent zeigen.

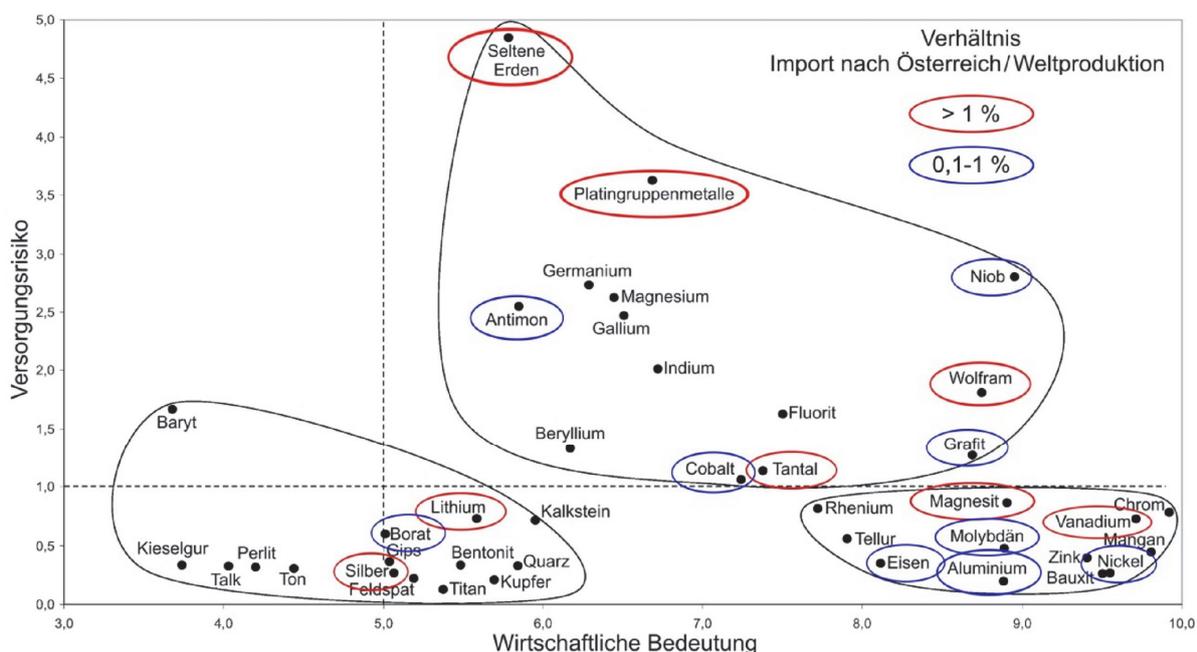


Abbildung 1: Kritische Rohstoffe für Hochtechnologieanwendungen^[2]

Besonders wichtige Rohstoffe für Österreich sind unter anderem die Verbindungen der Seltenen Erden, von den gesamten EU-Importen werden ca. 24 % in Österreich verarbeitet^[3],

Wolfram, mit einer der größten Produktionsstätten der Welt in Mittersill, die Platingruppenmetalle (PGM) und Tantal.

Eine deutsche Veröffentlichung von Erdmann et al.^[4] befasst sich ebenfalls mit dem Versorgungsrisiko von kritischen Rohstoffen für Zukunftstechnologien. Mehrere Einflussfaktoren wurden zusammengefasst und in ein zweidimensionales Matrix-Konzept umgesetzt. Auf der Ordinate ist die Vulnerabilität des jeweiligen Stoffes aufgetragen, während die Abszisse das Versorgungsrisiko beschreibt. Eine Normierung des Indikators auf Werte zwischen 0 und 1 bringt eine gute Vergleichbarkeit. Es kann aus der strategischen Relevanz und der Mengenrelevanz auf die Vulnerabilität geschlossen werden, während im Versorgungsrisiko das Länder-, Markt und Strukturrisiko zusammengefasst sind, wobei diese Risiken bzw. Relevanzen wiederum in Unterbereichen aufgeteilt sind. Als Ergebnis ist in Abbildung 2 ein Screening der Rohstoffkritikalität von unterschiedlichen Rohstoffen dargestellt. Die Bereiche mit der Bezeichnung I, II und III haben zwar teilweise hohes Versorgungsrisiko oder hohe Vulnerabilität, die Gesamtkritikalität ist jedoch eher gering. Ab Bezeichnung IV bis VI steigt die Kritikalität an, hohe bis höchste Werte besitzen unter anderem Wolfram, die Seltenen Erden, Niob, Germanium, Rhenium und Antimon.

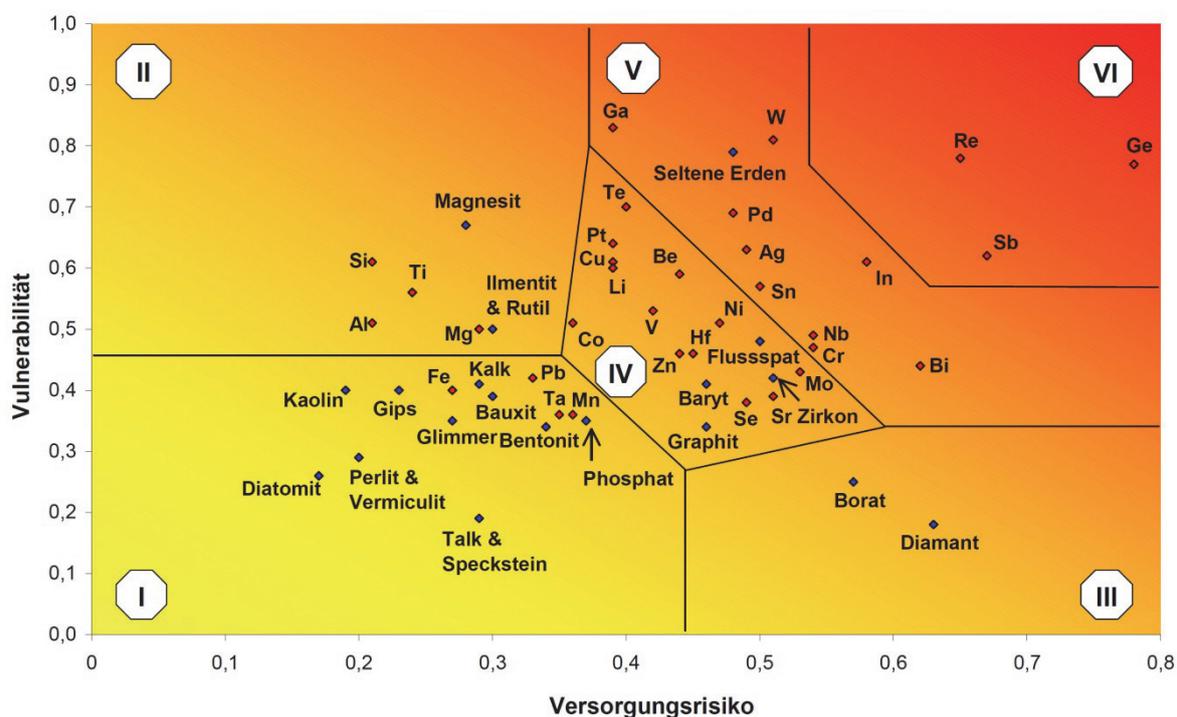


Abbildung 2: Rohstoffkritikalität der Bundesrepublik Deutschland^[4]

Wie in den vergangenen Jahren zu sehen war, kann eine Monopolstellung einer Nation bezüglich einer bestimmten Rohstoffgruppe einen großen Einfluss auf die weltweite Versorgung mit daraus produzierten Gütern haben. Speziell im Bereich der Seltenen Erden in den Jahren 2009–2011 konnte gesehen werden, welche Auswirkungen möglich sind,

wenn die Exportquoten stark reduziert werden, wodurch der Preis innerhalb von wenigen Monaten um das bis zu 40-fache^[5] anstieg. Um einer solchen Abhängigkeit zu entgehen ist es wichtig, alternative Rohstoffquellen zu identifizieren. Dies kann einerseits in einer verstärkten Primärproduktion in neuen oder wiedereröffneten Lagerstätten geschehen, andererseits durch verstärktes Recycling von Gütern, welche kritische Verbindungen und Metalle enthalten. Kurzfristig sind diese Lösungen schwer zu realisieren, da eine erneute Bergbauaktivierung relativ lange dauert und auch die Recyclingprozesse und Wiedergewinnungsmethoden oft nicht vorhanden sind. Zur Zeit sind die Recyclingraten von SE-Elementen sehr gering, wie von Graedel et al.^[6] in einem „United Nations Environmental Programme (UNEP)“-Bericht erörtert wurde.

Ziel dieser Arbeit ist es, kritische Rohstoffe in ausgewählten sekundären Ressourcen, im speziellen sekundäre Batteriesysteme, wie Nickel-Metall-Hydrid (NiMH)-Akkumulatoren und Lithium-Ionen-Batterien, zu identifizieren und Möglichkeiten zum Rückgewinnen der Wertstoffe zu erörtern und zu entwickeln. Speziell im Bereich der Seltenen Erden ist hier noch Aufholbedarf nötig, die Recyclingraten sind in diesem Bereich sehr gering. Neben dem Wiederverwerten von wichtigen Elementen sind auch die gesetzlichen Rahmenbedingungen zur Einhaltung von Recyclingraten ein wesentliches Thema.

2. Herstellung der enthaltenen Wert-Elemente

In diesem Kapitel werden die zu rezyklierenden Metalle näher beschrieben. Unter anderem erfolgt eine Darstellung der Vorkommen, verschiedene Möglichkeiten der primären Gewinnung, die detailliert im Anhang erläutert sind, als auch die Verwendung dieser Elemente und deren Recycling. Hauptsächlich stehen die Elemente der Seltenen Erden im Fokus, welche für die NiMH-Zellen von entscheidender Bedeutung sind, als auch die für NiMH- und Lithium-Batterien notwendigen Elemente Nickel und Cobalt. Diese Daten stehen zur Erstellung eines Recyclingkonzeptes zur Verfügung, oftmals lassen sich aber auch aus der primären Gewinnung Prozessparameter für das Recycling ableiten.

2.1 Seltene Erden

Die Gruppe der Seltenerdelemente (SEE) umfasst insgesamt 17 chemische Elemente, dies sind Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Es sind alle sogenannten Lanthanoide von Lanthan bis Lutetium und die chemisch ähnlichen Elemente Scandium und Yttrium. Eine weitere Unterteilung kann in die sogenannten leichten Seltenen Erden (LSEE), Lanthan bis Europium sowie Scandium, und die schweren Seltenen Erden (SSEE), Gadolinium bis Lutetium und Yttrium, erfolgen. Der Preis von Seltenerd-Oxiden für die Jahre 2009–2015 ist in Abbildung 3 zu sehen. Aufgrund der niedrigen Preise vor 2010, relativ guter Verfügbarkeit der SE aus China und dem umwelttechnischen Aspekt bei der Förderung von Seltenen Erden, welche oftmals mit radioaktiven Elementen gemeinsam vorkommen, wurden viele Projekte, z.B. Mountain Pass, geschlossen und so bildete sich eine Monopolstellung. Aus diesem Grund konnte China die Preise nach Belieben festlegen bzw. mit Zöllen verschiedenster Art belegen. Dies führte im Jahr 2010 zu einem sprunghaften Anstieg der Preise, so erreichte Ceroxid einen Wert von fast 150 \$/kg im Juli 2011, während die Ausgangswerte zwischen 3–4 \$/kg im Jahr 2009 lagen. Dies entspricht einem Anstieg auf mehr als 4.000 % des Ausgangswertes, ähnliches war auch für Neodymoxid zutreffend.

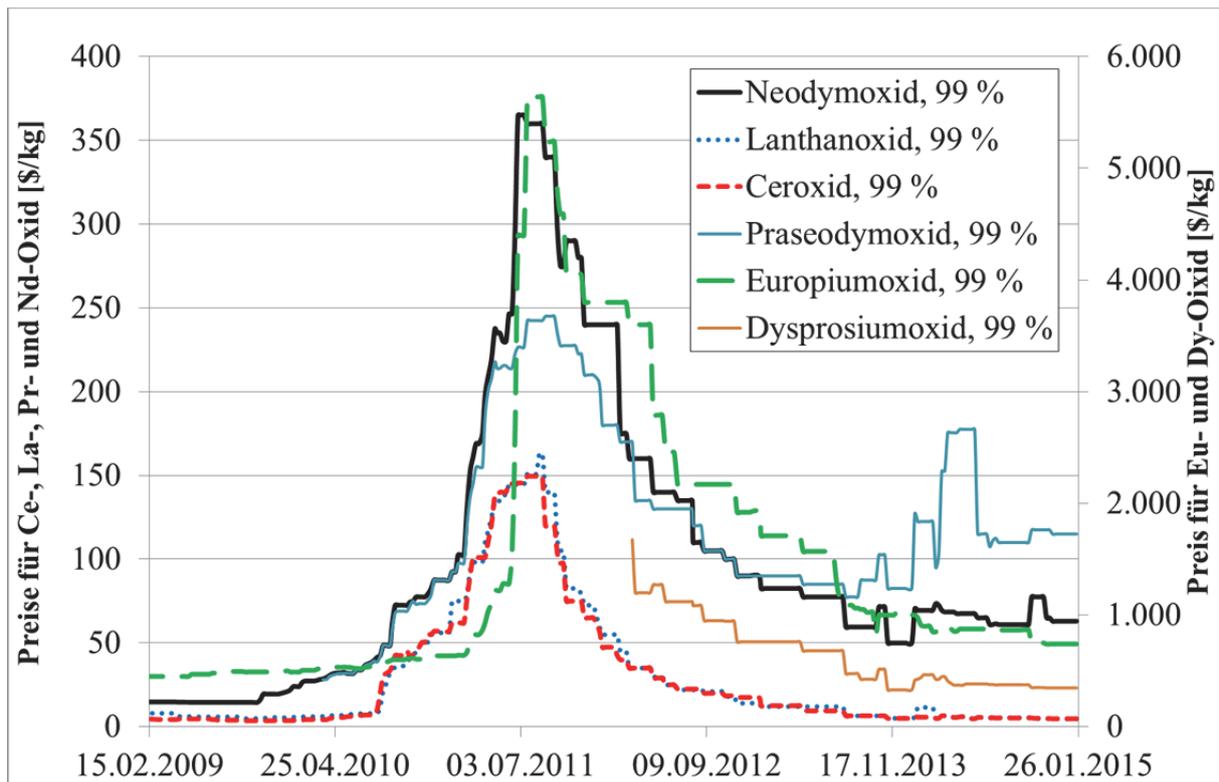


Abbildung 3: Auswahl an Preisverläufen für SE-Oxide in den Jahren 2009–2014^[5]

Die Dominanz von China soll in den kommenden Jahren deutlich zurückgehen, viele Lagerstättenprojekte aus dem „Rest der Welt“ (engl.: rest of world; ROW) werden den Betrieb aufnehmen. So lauten Vorhersagen von Merriman^[7], dass im Jahr 2018 nur noch 61 % der produzierten Seltenen Erden aus China stammen. Der Einfluss der ROW-Produktion ist hauptsächlich im Bereich der leichten Seltenen Erden zu sehen.

Für Österreich spielen die Seltenen Erden eine sehr wichtige Rolle, vom gesamten Import in die Europäische Union werden hier ca. 24 % verarbeitet^[8]. Während es in Österreich aber keine wirtschaftlich abbaubaren Erzkörper gibt, sind in Grönland und Deutschland Bestrebungen im Gange, die dortigen Erzfelder zu erschließen.^[2]

Die Beschreibung der primären Gewinnung erfolgt im Anhang, wobei diese den großen Aufwand und die unterschiedlichen Möglichkeiten zeigt.

2.1.1 Vorkommen von Seltenerdelementen

In diesem Kapitel erfolgt eine Auflistung der verschiedenen und wichtigsten Erze, aus welchen die SEE gewonnen werden und wo diese auftreten. Aufgrund ihres ähnlichen Chemismus kommen die SEE immer vergesellschaftet vor, aus demselben Grund ist auch die Trennung der einzelnen Elemente voneinander äußerst aufwändig. Entgegen ihrem Namen kommen die Seltenen Erden nicht selten vor, Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der

Konzentrationen in der Erdkruste für SE und verschiedene Massenmetalle (MM) wie Nickel, Kupfer, Blei, Zink und Zinn.

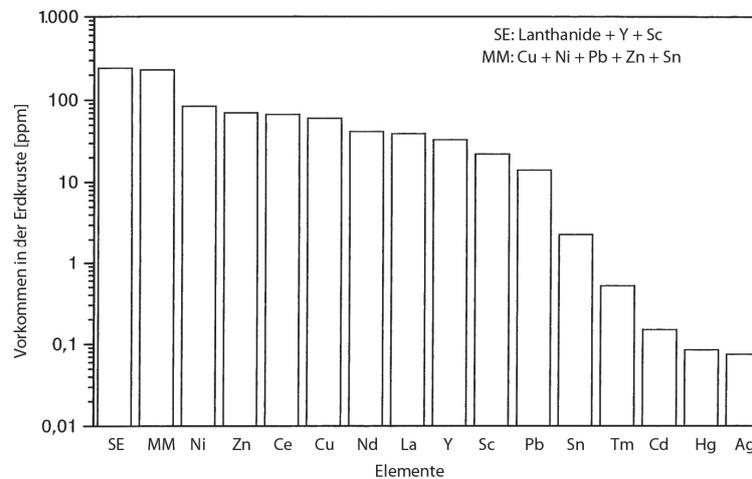


Abbildung 4: Vergleich der Vorkommen von verschiedenen Elementen in der Erdkruste^[9]

Seltene Erden liegen in der Natur nicht in elementarer Form vor, meistens treten sie aufgrund ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff als Oxide oder andere Verbindungen auf. Ein Überblick der weltweit tätigen Lagerstätten sowie den Reserven ist in Abbildung 5 dargestellt. Es ist zu sehen, dass viele kurzfristig geplante Förderstätten geplant sind, auch weitere große Vorkommen werden auf dieser Karte gezeigt. Obwohl China im Jahr 2009 ca. 97 % der weltweiten Seltenen Erden produzierte, verfügen sie lediglich über ca. 38 % der Ressourcen. Mittlerweile ist laut Aussagen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) der Anteil nur mehr bei ca. 80 % der Produktion. Die Versorgung mit Seltenen Erden allgemein stellt an sich kein Problem dar, problematisch ist die Verfügbarkeit von einzelnen Elementen wie z.B. Neodym oder Praseodym^[10]. Einige leichte SEE, wie Cer, sind in nahezu allen Lagerstätten vorhanden, eine Knappheit ist nicht zu erwarten^[10]. Ein großes Problem bei der primären Produktion von Seltenen Erden ist die Anwesenheit von radioaktiven Elementen in den meisten Erzlagerstätten, so können in malaysischen Xenotim-Erzen die Werte für Uran bzw. Thorium bis zu 7.000 ppm erreichen.^[11]

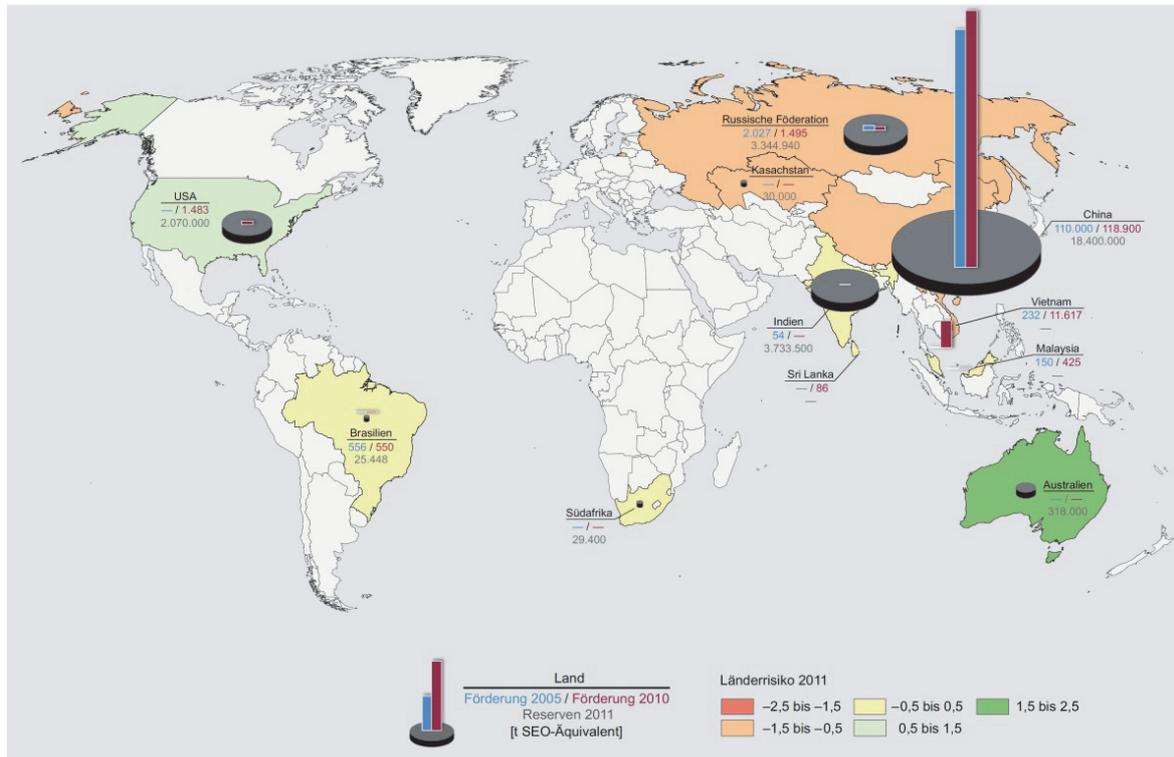


Abbildung 5: Überblick der SE-Bergbauförderung in 2005 und 2010 sowie den Reserven^[12]

Obwohl über 200 Minerale, welche SEE enthalten, bekannt sind, erfolgt der Abbau und die wirtschaftliche Nutzung von bis zu 95 % aus den drei wichtigsten Mineralien Monazit, Bastnäsit und Xenotim. Die einzelnen Erze kommen oft nebeneinander vor, so liegt in der chinesischen Bayan Obo Lagerstätte Bastnäsit und Monazit im Verhältnis 6:4 bis 7:3 vor. Diese werden in den nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben.^[9, 13]

2.1.1.1 Monazit

Das phosphatische Mineral Monazit enthält hauptsächlich LSEE, aus primären Lagerstätten wird es unter anderem in Bayan Obo (China) und in Van Rhynsdorp sowie Naboomspruit (Südafrika) abgebaut. Die Gehalte an Lanthan im Mineral reichen von 17,5 bis 26,23 %, Cer ist darin mit bis zu 51 % enthalten, Neodym bis 20 % und Praseodym, Samarium, Yttrium und Gadolinium im einstelligen Prozentbereich. Sekundäre Lagerstätten, aufgrund von Abtransport von Verwitterungsrückständen durch Wasser entstanden, gibt es unter anderem in Brasilien, Indien und den USA. Neben den SE sind meist auch die radioaktiven Verbindungen Thoriumoxid und Uranoxid enthalten, welche die Verarbeitung und die Entsorgung der Reststoffe erschwert.^[9, 13]

2.1.1.2 Bastnäsit

Dieses Mineral besteht meist aus flouorkarbonatischen Lanthanoiden, dessen Gehalt an Oxiden der Seltenen Erden (SEO) beträgt ca. 70 %. Die Bayan Obo Lagerstätte in China besteht zu einem Großteil aus Bastnäsit, dort sind ca. 800 Millionen Tonnen Erzkörper mit einem durchschnittlichen SEO-Gehalt von ca. 6 % vorhanden. Auch Mountain Pass in den USA ist eine Bastnäsit-Lagerstätte, ebenfalls gefunden wird dieses Mineral in Australien, Brasilien, Kanada und Burundi. Die hauptsächlich enthaltenen Seltenen Erden sind Lanthan (bis 35 %), Cer (bis 50 %), Praseodym, Neodym und Spuren der restlichen SE.^[9]

2.1.1.3 Minerale der Yttererden

Unter diese Gruppe fallen verschiedene Erze, welche Yttrium in unterschiedlichen Verbindungen aufweisen.

Das Yttrium enthaltende, phosphatische Mineral Xenotim besteht bis zu 67 % aus Oxiden der Seltenen Erden, es ist geologisch gesehen in sogenannten Seifenlagerstätten zu finden, das bedeutet, dass die Mineralien in Geröll- und Sandablagerungen auftreten. Dabei sind häufig die schweren SE vorhanden, solche Erzkörper sind jedoch relativ selten. Zu finden sind sie zum Beispiel in Australien, Malaysia, Thailand, China oder den USA. Neben Yttrium (ca. 60 %) sind noch Ytterbium, Erbium, Terbium, Holmium, Dysprosium, Gadolinium, Neodym, Samarium und Cer im einstelligen Prozentbereich enthalten.^[9, 13]

Ionenaustauschertone, wie sie zum Beispiel in Südchina (Longnan) vorkommen, können, bezogen auf die Gesamtmenge an SE, bis zu 62,5 % Y_2O_3 aufweisen. Diese Erze entstehen durch Verwitterung von SE-reichen vulkanischen oder granitischen Primärerzen, aufgrund dieser Prozesse verändern sich die Proportionen der einzelnen Seltenen Erden und es kann zu einer Anreicherung von z.B. Yttrium kommen.^[9, 13]

2.1.2 Primärherstellung der Seltenerdelemente

Im Anhang wird auf die primären Herstellungsrouten der mengenmäßig am häufigsten genutzten SEE eingegangen. Wie in Kapitel 2.1.1 bereits beschrieben, erfolgt eine Gewinnung von mehreren SEE aus einem Erz. Die Produktion von SEO ist für die Jahre 2011 und 2012 in Tabelle 1 aufgelistet, es lässt sich erkennen, dass die Produktion in China aufgrund von Exportauflagen eingeschränkt wurde, während andere Länder, wie z.B. die USA die Produktion aufgenommen bzw. erweitert haben.

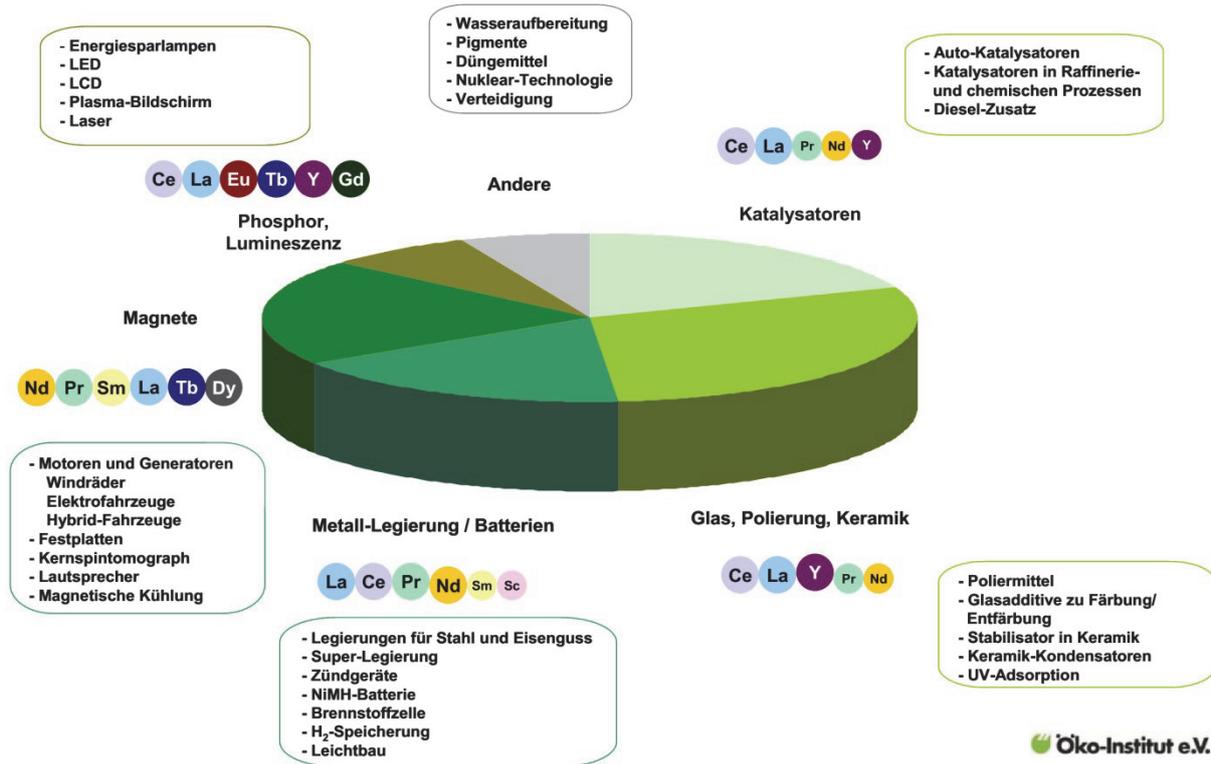
Tabelle 1: Produktionszahlen für Oxide der Seltenen Erden^[14]

	Minenproduktion		Reserven
	2011	2012	
USA	-	7.000	13.000.000
Australien	2.200	4.000	1.600.000
Brasilien	250	300	36.000
China	105.000	95.000	55.000.000
Indien	2.800	2.800	3.100.000
Malaysia	280	350	30.000
Rest der Welt	k.A.	k.A.	41.000.000
Welt gesamt (gerundet)	111.000	110.000	110.000.000

Vor der Verhüttung der Erze müssen diese angereichert werden, um die Konzentration der Seltenen Erden zu steigern. Im Anhang werden die grundlegenden Techniken von der Aufbereitung bis hin zum fertigen Metall bzw. der nutzbaren Legierung erklärt.

2.1.3 Verwendung von Seltenen Erden

Die Anwendung von Seltenen Erden ist sehr weit gefächert, so werden in den Bereichen Magnete, Batterien, Metallurgie, Poliermittel, Additive für die Glas- und Keramikindustrie, Katalysatoren und Poliermittel jedes Jahr große Mengen verwendet. In Abbildung 6 sind die Haupteinsatzgebiete der SE dargestellt, die Verteilung, welche SE anteilmäßig in den unterschiedlichen Anwendungsgebieten genutzt werden, ist in Tabelle 2 aufgelistet. ^[3, 15, 16]



Öko-Institut e.V.

Abbildung 6: Haupteinsatzgebiete der Seltenen Erden^[8]

Nach dem Produktionsvolumen lag 2008 die Verwendung von SE hauptsächlich bei Magneten (21 %), Katalysatoren (20 %) und Metalllegierungen (18 %), während auf den Wert bezogen sich die Magnete bei 37 % befinden, die Leuchtstoffe bei 32 % und die Metalllegierungen bei 14 %.^[17]

Tabelle 2: Verteilung der einzelnen Seltenen Erden in den unterschiedlichen Anwendungsgebieten [%]^[16]

Anwendung	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Rest
Magnete			23,4	69,4			2	0,2	5		
Batterien	50	33,4	3,3	10	3,3						
Metallurgie	26	52	5,5	16,5							
Automobil-Katalysatoren	5	90	2	3							
FCC	90	10									
Polier-Pulver	31,5	65	3,5								
Glas-Zusätze	24	66	1	3						2	4
Leuchtstoffe	8,5	11				4,9	1,8	4,6		69,2	
Keramiken	17	12	6	12						53	
Rest	19	39	4	15	2		1			19	

In vielen dieser Bereiche kann eine Substitution der Seltenen Erden nur schwer bzw. gar nicht durchgeführt werden. Bei der Produktion von Windkraftanlagen ist es nur durch die

Verwendung von Neodym-Eisen-Bor-Magneten möglich, kleine und trotzdem leistungsstarke Generatoren zu produzieren. Diese werden ebenso in Motoren des Hybrid-Fahrzeugbaus eingebaut, wodurch im Vergleich zur Ferrit-Variante eine große Gewichtseinsparung erfolgen kann. Samarium-Cobalt-Magnete können im Gegensatz zu vielen anderen Permanentmagneten bis zu Temperaturen von 700 °C eingesetzt werden.^[3]

Die Leuchtstoffmittelindustrie deckt durch den Einsatz von SE in den Leuchtstoffen für „liquid crystal displays“ (LCD), „compact fluorescent lamps“ (CFL), „light emitting diodes“ (LED), organic LED (OLED) usw. eine Vielzahl von unterschiedlichen Farbspektren bei einem effizienten Energiebedarf ab, eine Substitution durch andere Stoffe ist hier schwer möglich.^[3]

Der metallurgische Sektor benötigt die SE als Legierungselemente in der Nichteisen- sowie Eisen- und Stahlindustrie. Dadurch können z.B. Aluminiumlegierungen mit Scandium für den Leichtbau erzeugt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist hier die Produktion von NiMH-Batterien, dabei erfolgt die Nutzung von Ce, La, Nd, Pr, Y oder Sm zur Erzeugung von Wasserstoffspeicherlegierungen. Klassische Zündsteine bestehen ebenfalls aus sogenanntem Mischmetall, einer Mischung von mehreren Seltenen Erden.^[3]

Katalysatoren für die Automobilindustrie und Diesel-Zusatzstoffe, welche Cer enthalten, sind eine weitere Anwendungsmöglichkeit. Neben der Fahrzeugindustrie finden Lanthan und Cer auch beim katalytischen Spalten in der Erdölindustrie Einsatz. Durch die Verringerung des SE-Gehaltes um 50 %, unter Mithilfe einer Behandlung des Zeolith-Trägermaterials mit einem phosphatischem Stabilisator, kann die Leistungsfähigkeit trotz weniger SE gleich gehalten werden.^[3, 18]

Die Glasindustrie benötigt Poliermittel auf Basis von SE zur Erzeugung von sehr glatten Oberflächen für Linsen, Spiegel oder die Glasscheiben in Festplatten. Als Zusatz in Gläsern führt es entweder zu einer Verfärbung des Glases oder auch zu einer Entfärbung. Supraleiter, wie Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid, benötigen Yttrium, auch die Herstellung von Lasern, z.B. neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG) erfordert dieses Element.^[3]

In Abbildung 7 sind die Produkte von China, Japan und den USA, deren Einsatzbereiche und die dabei verwendeten Seltenen Erden dargestellt.

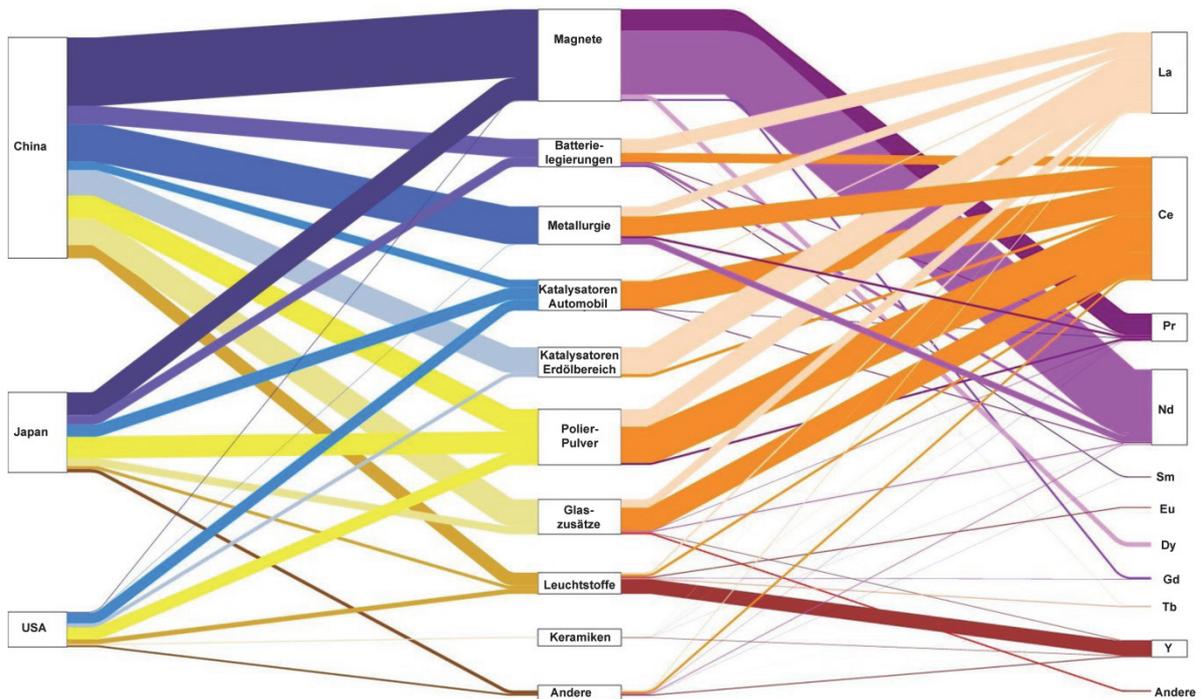


Abbildung 7: Verwendungsarten der verschiedenen Seltene Erden^[19]

Es ist eine starke Vernetzung zu sehen, einige Seltene Erden haben jedoch signifikante Hauptanwendungsgebiete, wie z.B. Nd und Pr bei den Magneten oder Y in den Leuchtstoffen. Cer wiederum wird in vielen unterschiedlichen Bereichen eingesetzt.

2.1.4 Recycling von Seltene Erden aus unterschiedlichen sekundären Rohstoffen

In einem von Graedel et al.^[6] veröffentlichtem Bericht wurde auf die Aufarbeitung von unterschiedlichen Metallen Bezug genommen. Das Ergebnis der Recyclingraten für End-of-Life-(EoL)-Produkte ist in Abbildung 8 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Massenmetalle wie Eisen, Nickel oder Aluminium zu einem Anteil von über 50 % recycelt werden, während sich bei den Seltene Erden die Raten unter einem Prozent befinden. Dies liegt zum einen daran, dass diese Metalle in großen Mengen in leicht wiederverwertbarer Form auftreten (z.B. Blei in Bleisäurebatterien), zum anderen sind einige dieser Metalle besonders wertvoll (z.B. Gold), weshalb sich der Aufwand für die Aufarbeitung lohnt. Bei Elementen, die in kleinen Anteilen und in aufwändiger und komplexer Art verbaut werden (z.B. Tantal in Kondensatoren), sind die Recyclingraten sehr gering.^[6]

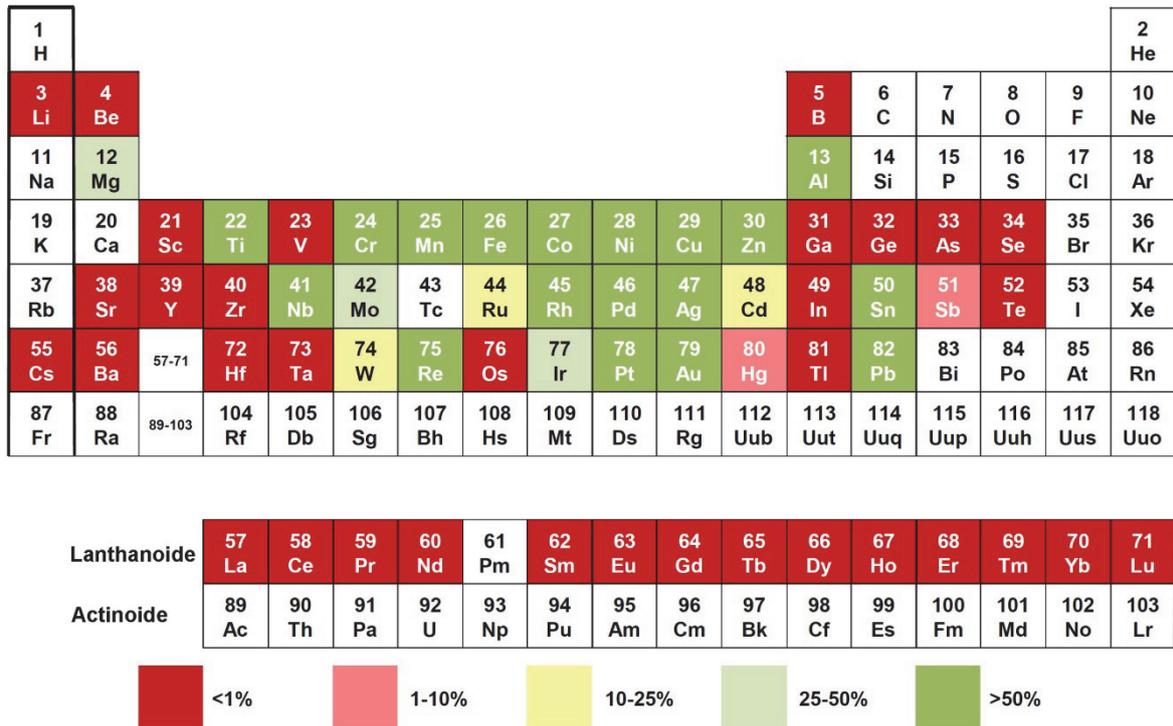


Abbildung 8: Das Periodensystem der Elemente mit den EoL-Recyclingraten von unterschiedlichen Metallen^[6]

Das Recycling von Seltenen Erden befindet sich industriell gesehen noch im Anfangsstadium, es werden aber sehr viele Bestrebungen durchgeführt, um effiziente Rückgewinnungsmethoden zu entwickeln. Gründe dafür sind die bereits erwähnte Rohstoffpolitik Chinas, welche kurzfristige Preisschwankungen und Exportbeschränkungen zur Folge haben kann, als auch der wachsende Umweltgedanke, welcher den Energiebedarf, CO₂-Einsparungen und die Schonung der primären Ressourcen im Vordergrund sieht.

Im Bereich der Magnetindustrie gibt es bereits einige Verfahren, welche es erlauben, die Seltenen Erden, hauptsächlich Neodym, in wiederverwendbarer Form zu extrahieren. Eine Voraussetzung ist meistens das Vorliegen der reinen Magnete. Durch eine Behandlung mit Wasserstoff wird im Material eine Volumenzunahme erreicht, diese führt zur sogenannten Dekrepitation. Das spröde Material kann gemahlen und anschließend wieder zu neuen Magneten verarbeitet werden^[20]. Eine weitere Möglichkeit ist das Rückgewinnen durch Verbindungsbildung bzw. Auflösen der Seltenen Erden (Dy und Nd) in geschmolzenem Magnesium oder Magnesiumchlorid. Eine Reduktion des bei der Reaktion mit MgCl₂ oder dem Vakuum-Verdampfen beim Verfahren mit Mg gebildeten SE-Chlorids führt zu den metallischen Formen von Neodym und Dysprosium^[21, 22]. Eine Alternative zur Aufarbeitung von Bearbeitungsrückständen zeigen Murase et al.^[23], dabei erfolgt ein Transport der SE in Form von Chloriden in der Gasphase und eine Sammlung bei Temperaturen zwischen 950

und 1.050 °C, eine Trennung der SE untereinander ist durch den Temperaturbereich möglich. Das abzutrennende Fe-Chlorid kondensiert erst bei niedrigeren Werten. Eine Laugung von Magnetschrott aus dem Bereich der Elektronikindustrie mit HCl führt nach einer Oxalatfällung bzw. weiteren Aufarbeitung des unlöslichen Rückstandes zu einem SE-Konzentrat und einer goldhaltigen Cu-Fraktion.^[24]

Ein Recycling von Seltenen Erden nach der Verwendung als Legierungselement ist nahezu nicht möglich, da eine dissipative Nutzung vorliegt.

Die Aufarbeitung von Leuchtstäuben kann durch hydrometallurgische Schritte erfolgen, dabei kommt unter anderem Salpetersäure in unterschiedlichen Temperaturbereichen zum Einsatz. Das im Leuchtstoffgemisch enthaltene Halophosphat löst sich bei niedriger Temperatur, in einem zweiten Schritt, bei höheren Werten, geht das SE-Gemisch in Lösung, welches anschließend mittels Oxalsäurefällung als Feststoff rückgewonnen wird. Nach einer Kalzinierung und weiteren Reinigung kann dieses Yttriumeuropiumoxid wieder der Lampenproduktion zugeführt werden. Die zweite Laugungsstufe findet ebenfalls mit einer Karbonatlauge statt, dabei geht das Eu selektiv in Lösung, eine Extrahierung in reiner Form ist gegeben. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Vorabröstung bei ca. 650 °C zur Entfernung von leicht flüchtigen Bestandteilen und einer anschließenden Laugung mit HNO₃. Wie bereits beschrieben, erfolgt die Gewinnung der SE-Oxide über eine Fällung als Oxalat und anschließender Kalzinierung. Die Abtrennung des Quecksilbers, üblicherweise sind ca. 5–15 mg in einer Lampe enthalten, kann durch eine Temperaturerhöhung oder ein Behandeln mit einer wässrigen Lösung erfolgen. Eine andere Methode zur SE-Extraktion, beschrieben von Luidold et al.^[25], nutzt eine Laugung mit Salzsäure bei 25 °C und das Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile (diese enthalten die Seltenen Erden), welche anschließend mit höherer Temperatur erneut mit wässriger Lösung und niedrigerem pH-Wert behandelt werden. Die Ausfällung der SE-Verbindungen erfolgte mit Oxalsäure oder in Form von SE-Doppelsulfaten.^[25–29]

Das Recycling von Automobil-Katalysatoren wird zu annähernd 100 % durchgeführt, die gewonnenen Elemente sind jedoch meist nur Edelmetalle und keine Seltenen Erden. Diese werden oftmals einfach verschlackt und verworfen.^[17] Das Recycling von Katalysatoren aus der Erdölindustrie, (engl.: Fluid-Cracking-Catalysts; FCC) kann beispielsweise, wie von Sun et al.^[30] beschrieben, erfolgen. Die Katalysatoren werden mit Schwefelsäure kontaktiert, dabei lösen sich unter anderem die Seltenen Erden, während die Trägermaterialien im unlöslichen Rest verbleiben. Die Fällung der SE aus dem Filtrat erfolgt durch Fällung, Nickel und Vanadium verbleiben in der wässrigen Lösung und können daraus gewonnen werden.^[30]

Die Aufarbeitung von Polierpulvern wird unter anderem von Poscher et al.^[31] beschrieben, das kalzinierte Ausgangsmaterial wird in einem Laugungsprozess mit Salzsäure und

Wasserstoffperoxid behandelt, die unlöslichen Bestandteile wie Zn, Si, P, Zr usw. mittels einer Filtration abgeschieden. Das H_2O_2 ist notwendig, um das enthaltene vierwertige Cer in den dreiwertigen Zustand zu reduzieren. Durch Zugabe von Oxalsäure zum Filtrat kommt es zu einer Fällung eines Ce/La-Oxalates, dieses kann durch eine thermische Behandlung in eine oxidische Verbindung überführt werden, welche als Einsatz für die erneute Polierpulverproduktion dient. Die Firma Hydrometal^[32] nutzt eine Laugung mit Salpetersäure unter Zugabe von Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von ca. 80 °C. Die Säure wird nach einer Oxalatfällung abermals für die Laugung verwendet.

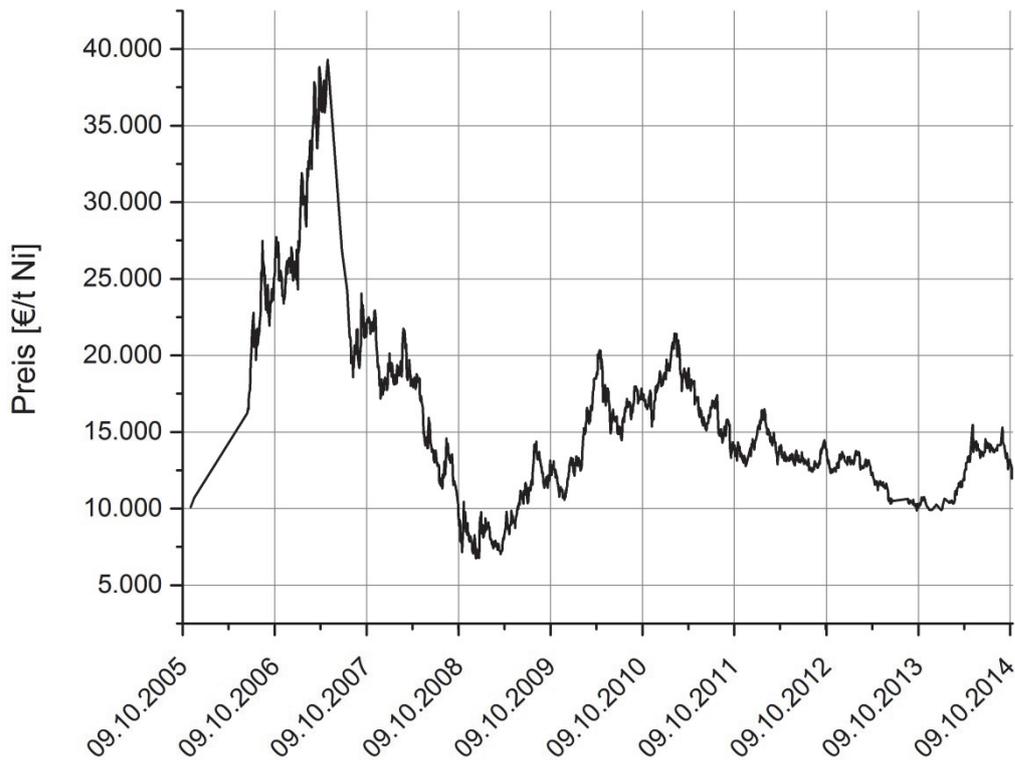
Die Beschreibung des Recyclings von Legierungen für die Batterieherstellung von NiMH-Akkus erfolgt in einem späteren Kapitel noch genauer. Zurzeit gibt es wenige industriell eingesetzte Verfahren, im Labormaßstab sind viele Ansätze erläutert.

2.2 Nickel und Cobalt

Reines metallisches Cobalt hat wenige Anwendungen, als Basis für Legierungen, welche z.B. in der Luftfahrt (Motoren), als Permanentmagnete oder in Hartmetallen genutzt werden, sind die Verwendungsmöglichkeiten jedoch vielseitig.^[33] Der Einsatz in unterschiedlichen Batteriesystemen, wie z.B. als Anode in NiMH-Zellen oder als Kathode in LIB, stellt jedoch die größten Anwendungsmöglichkeit dar.^[34]

Die Verwendung von Nickel, zum Beispiel in den USA, gliedert sich hauptsächlich in den Einsatz als Legierungselement für Stähle (48 %), die Produktion von Super- und NEM-Legierungen (41 %), zum Vernickeln (7 %) als auch andere Möglichkeiten (4 %).^[35]

Der Preis für eine Tonne Nickel von 2005–2014 ist in Abbildung 9 dargestellt. Nach einem Anstieg auf annähernd 40.000 €/t im Jahr 2007 hat sich der Preis in den letzten Jahren im Bereich zwischen 10.000 und 15.000 €/t eingependelt. Der Preis für Cobalt war im Jahr 2010 auf über 30.000 €/t, im Oktober 2014 auf ca. 24.000 €/t.^[36]

Abbildung 9: Preisverlauf für Nickel von 2005 bis 2014^[37]

2.2.1 Vorkommen von Nickel und Cobalt

Co befindet sich an 34. Stelle der am häufigsten vorkommenden Mineralien, der Anteil in der Erdkruste beträgt 0,0023 %. Die Cobaltgewinnung aus Co-Erzen wird nur noch in sehr kleinem Rahmen (ca. 6 % der Gesamtproduktion) durchgeführt (z.B. in Marokko), der Hauptanteil an Cobalt kommt als Nebenprodukt aus der Kupfer- (~37 %) und Nickel-Industrie (~57 %) vor^[38, 39]. Bis vor Kurzem gab es eine Dominanz bei der Co-Produktion rund um den afrikanischen Kupfergürtel (Zambia, Demokratische Republik Kongo), in den letzten Jahren wurde aber auch in anderen Ländern verstärkt die Co-Gewinnung forciert. In Tabelle 3 sind die Mengen an raffiniertem Cobalt dargestellt. Das in China verarbeitete Co wird hauptsächlich aus Afrika importiert, nur ca. 6 % stammen aus lokalen Konzentraten.^[40]

Tabelle 3: Übersicht von weltweiten Cobaltproduzenten^[39]

Land	Abbau	Raffination	Raffinadeproduktion [t]
Australien	✓	✓	4.800
Belgien		✓	4.200
Botswana	✓		
Brasilien	✓	✓	1.750
Kanada	✓	✓	5.600
China	✓	✓	30.000
Kuba	✓		siehe Kanada
Finnland		✓	10.500
Frankreich		✓	320
Indien	?	?	600
Japan		✓	2.500
Marokko	✓	✓	1.300
Neukaledonien	✓		
Norwegen		✓	3.000
Russland	✓	✓	2.100
Südafrika	✓	✓	1.100
DRK	✓	✓	3.250
Uganda		✓	550
Sambia	✓	✓	5.400
Summe			~77.000

Nickel ist weltweit das am fünfthäufigsten vorkommende Element auf der Erde, wo es speziell im Kern konzentriert ist. In der Erdkruste liegt ein durchschnittlicher Gehalt von ca. 0,008 %^[41] vor. Die Produktionsmengen der einzelnen Länder für die Jahre 2010–2012 sind in Tabelle 4 aufgelistet. Es ist zu sehen, dass die Hauptproduzenten Indonesien und die Philippinen von 2010 auf 2012 einen deutlichen Zuwachs zu verbuchen hatten. Die Gesamtmenge wurde im Jahr 2012 auch deutlich (ca. 160.000 t) erhöht.

Tabelle 4: Produktionsmengen verschiedener Länder für Nickel^[42-44]

Land	Produktionsmenge [t]		
	2010	2011	2012
Australien	170.000	215.000	230.000
Botswana	28.000	26.000	26.000
Brasilien	59.100	109.000	140.000
Kanada	158.000	220.000	220.000
China	79.000	89.800	91.000
Kolumbien	72.000	76.000	80.000
Kuba	70.000	71.000	72.000
Dominikanische Republik	3.100	21.700	24.000
Indonesien	232.000	290.000	320.000
Madagaskar	15.000	5.900	22.000
Neukaledonien	130.000	131.000	140.000
Philippinen	173.000	270.000	330.000
Russland	269.000	267.000	270.000
Südafrika	40.000	44.000	42.000
Rest	99.000	103.000	120.000
Summe	1.597.200	1.939.400	2.100.000

Nickel und Cobalt kommen meist vergesellschaftet vor und werden oft aus denselben Erzen gewonnen.

2.2.1.1 Cobalterze

Es gibt unterschiedliche Arten von Co-Erzen, welche nachfolgend beschrieben werden. Die Schätzungen der gesamten Co-Reserven liegen bei ca. 10^7 t, außerdem kommen noch etwa $6 \cdot 10^9$ t aus unterseeischen Knollen hinzu. Die wichtigsten Minerale sind sulfidisch, arsenidisch und oxidisch, jedoch befindet sich bei diesen reinen Cobalt-Erzen der Co-Gehalt im Bereich niedriger Werte, wodurch sich der Abbau und die Verarbeitung meist nicht lohnen. Der Co-Gehalt in Mangan-Knollen liegt bei Werten von 0,1–1 %^[45]. Bei arsenidischen Erzen, mit einer Dichte zwischen $6,5\text{--}7,2$ g/cm³, kann der Co-Gehalt mittels gravimetrischer Methoden auf Werte bis zu 14 % angereichert werden. Die bedeutendsten arsenidischen Erze sind Smaltit (CoNiAs₂), Cobaltin (CoAsS), Safflorit (CoFeAs₂) und Skutterudit (CoNiAs₃). Smaltit und Skutterudit werden zum Beispiel in Marokko abgebaut und verarbeitet. Ein sulfoarsenidisches Erz, Cobaltit (Co,Fe)AsS, welches in Zaire, Kanada und den USA vorkommt, lässt sich durch Flotation mittels Xanthogenaten bei einem pH-Wert von 4–5 anreichern. Die sulfidischen Erze, wie Carrolit (Co₂Cu)S₄, die in Zaire vorliegen, Linneit Co₃S₄ mit Lagerstätten in Zaire, Zambia und den USA bzw. Cattierit (Zaire) können mittels

Flotation auf Cu-Gehalte bis zu 53 % und Co-Anteile bis zu 3 % erhöht werden. Dabei erfolgt in einer ersten Stufe die Cu-Sammlung, wobei das Co-Konzentrationen durch Anwesenheit von Natriumcyanid gedrückt wird, erst im zweiten Schritt dient Natrium-Isopropyl-Xanthogenat als Sammler für Cobalt. Oxidische Erze, zu denen unter anderem Heterogenit $\text{CoO}(\text{OH})$ gehört, werden ebenfalls mittels Flotation angereichert, dazu kann z.B. der sogenannte „palm oil“-Prozess verwendet werden, Gehalte von bis zu 25 % Cu und ein bis zu 3 % Co sind möglich. Bei Mischungen aus oxidischen und sulfidischen Erzen wird eine sulfatisierende Röstung mit anschließender Flotation durchgeführt.^[45, 46]

2.2.1.2 Nickelerze

Die bedeutendsten Nickelerze sind in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben, die wichtigsten Vertreter sind die sulfidischen und oxidischen Mineralien.^[41, 47] Die metallurgische Nickelerzeugung aus den verschiedenen Erzen wird im Anhang detailliert beschrieben.

- **Sulfidische Nickelerze**

Der Hauptbestandteil in sulfidischen Nickelerzen ist Pentlandit $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$, dieser kommt unter anderem im sogenannten Sudbury-Erztyp vor, welcher in Kanada, Russland, Skandinavien, Afrika und Australien zu finden ist. Neben Ni können aus den Erzen oft auch wertvolle Begleitelemente extrahiert werden, wie z.B. Kupfer, Cobalt, Platingruppenmetalle, Gold oder Silber. Bei Erzen mit ca. 2 % Ni und 2,6 % Cu kann durch magnetische Aufbereitung und Flotation eine Anreicherung stattfinden, wodurch sich drei Konzentrate (Cu, Ni, Fe) ergeben.

- **Oxidische Nickelerze**

Diese Art von Erzen entsteht durch eine lateritische Verwitterung von Peridotit-Gestein, welches bis ca. 0,3 % Ni enthält. Dieses tritt häufig in tropischen Gegenden mit starken Niederschlägen auf, so zählen Indonesien und die Philippinen zu den größten Nickelproduzenten. Das Nickel sammelt sich aufgrund diverser Zersetzungs-, Ausscheidungs- und Auflösungsprozesse gemeinsam mit dem enthaltenen Eisen in den oberen Schichten der Lagerstätte, welche an Magnesium und Silizium abgereichert ist, als sogenannter Limonit, liegt aber auch in den unteren Schichten, dort vergesellschaftet mit silikatischen Mineralien mit hohem MgO-Gehalt, vor. In Abbildung 10 ist ein schematischer Schnitt durch eine Lagerstätte zu sehen, ebenfalls können die zugehörigen Extraktionsprozesse (hydro- oder pyrometallurgisch) entnommen werden.^[41, 47]

Idealisierter Laterit	Typische Gehalte [%]					Extraktionsprozess
	Ni	Co	Fe	Cr ₂ O ₃	MgO	
Hämatitische Deckschicht	< 0,8	< 0,1	> 50	> 1	< 0,5	Abraumhalde
Nickelhaltiger Limonit	0,8–1,5	0,1–0,2	40–50	2–5	0,5–5	Hydro-metallurgisch
Modifizierter Peridotite	1,5–1,8	0,02–0,1	25–40	1–2	5–15	Hydro- oder Pyro-metallurgisch
	1,8–3		10–25		15–35	Pyro-metallurgisch
Unmodifizierter Peritite	0,25	0,01–0,02	5	0,2–1	35–45	Verbleibt im Lager

Abbildung 10: Schematische Darstellung einer lateritischen Lagerstätte^[41, 47]

Lateritische Lagerstätten sind z.B. in Australien, Brasilien, Kuba, Indonesien, Philippinen, Neukaledonien oder der Dominikanischen Republik zu finden.

- **Arsenidische Nickelerze**

Neben den hauptsächlich genutzten Mineralien kann Nickel auch in Form von NiAs, NiAs₂ oder NiAsS verarbeitet werden. Dies geschieht zurzeit jedoch nur zu ca. 1 % der Weltnickelproduktion, hauptsächlich in Marokko und Kanada.^[47]

3. Grundlegendes über wiederaufladbare Batterien

Die Leistungsfähigkeit von mobilen Batteriesystemen ist ein wichtiges Merkmal, ausschlaggebend sind die Energie- bzw. Leistungsdichten der verschiedenen Arten. Die Abbildung 11 stellt die unterschiedlichen, wiederaufladbaren Systeme hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit dar, die höchsten Werte erzielen die Lithium-Ionen-Batterien (LIB) in allen verschiedenen Varianten, der Einsatz von NiMH-Akkus erfolgt meist in den Bereichen, in welchen früher Nickel-Cadmium-Zellen verwendet wurden.^[48]

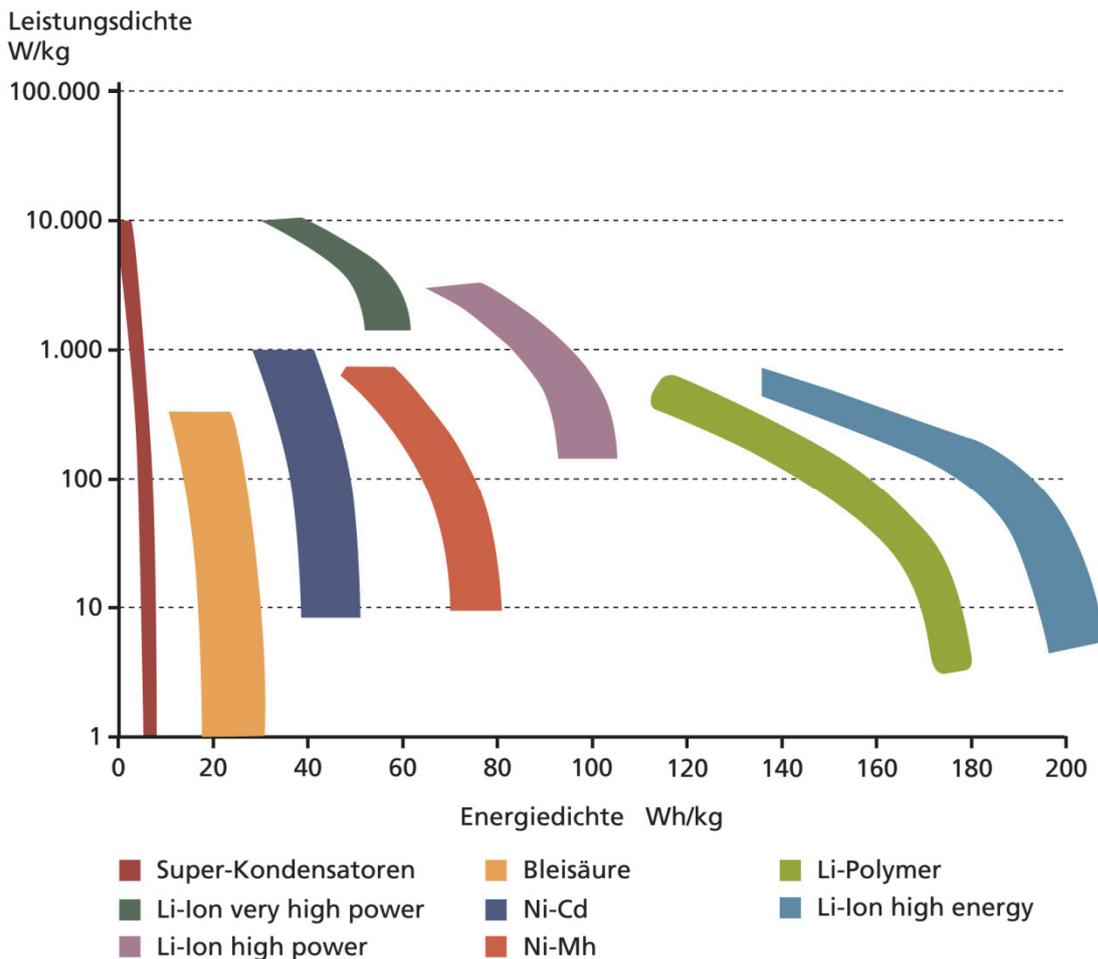


Abbildung 11: Leistungs- bzw. Energiedichte von unterschiedlichen Batteriesystemen^[48]

Das Recycling von Batterien wird von der Europäischen Union durch zwei Verordnungen vorgeschrieben (2006/66/EG^[49] und 2008/12/EG^[50]), Österreich übernahm diese als sogenannte „Batterienverordnung“^[51] in geltendes Recht.

3.1 Nickel-Metallhydrid-Batterien

Mehrere unterschiedliche Bauteile sowie Komponenten sind in NiMH-Akkus verarbeitet, unter anderem das Gehäuse, die Anode, die Kathode, der Separator, der Elektrolyt usw. Die positive Elektrode besteht im geladenen Zustand aus Nickeloxidhydroxid $\text{NiO}(\text{OH})$, welches meistens auf einem perforierten Stahlblech aufgebracht wird. Während der Entladung der Zelle erfolgt eine Reduktion zum Nickelhydroxid $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wie vereinfacht in Formel 3-1 dargestellt. Im Gegensatz dazu beinhaltet die negative Elektrode eine Wasserstoffspeicherlegierung. Es gibt unterschiedliche Legierungstypen, wie z.B. AB , A_2B_7 , AB_2 oder AB_5 , welche ermöglichen, bis zu 7 Gew.-% an Wasserstoff zu speichern. Dies ergibt eine höhere Dichte an Wasserstoff als in flüssigem H_2 . Eine beispielhafte Legierung für den Typ AB_5 ist $\text{La}_{5,7}\text{Ce}_{8,0}\text{Pr}_{0,8}\text{Nd}_{2,3}\text{Ni}_{59,2}\text{Co}_{12,2}$. Die Reaktion der Anode zeigt Formel 3-2, „M“ repräsentiert die Wasserstoffspeicherlegierung, die Summe der beiden Reaktionen, die Gesamtreaktion der Zelle, ist in Formel 3-3 zu sehen. Zur elektrischen Isolierung der zwei Elektroden dient ein Separator, welcher aus Polyamid oder Polypropylen besteht. Eine schematische Darstellung von zwei unterschiedlichen NiMH-Zellen zeigt Abbildung 12.

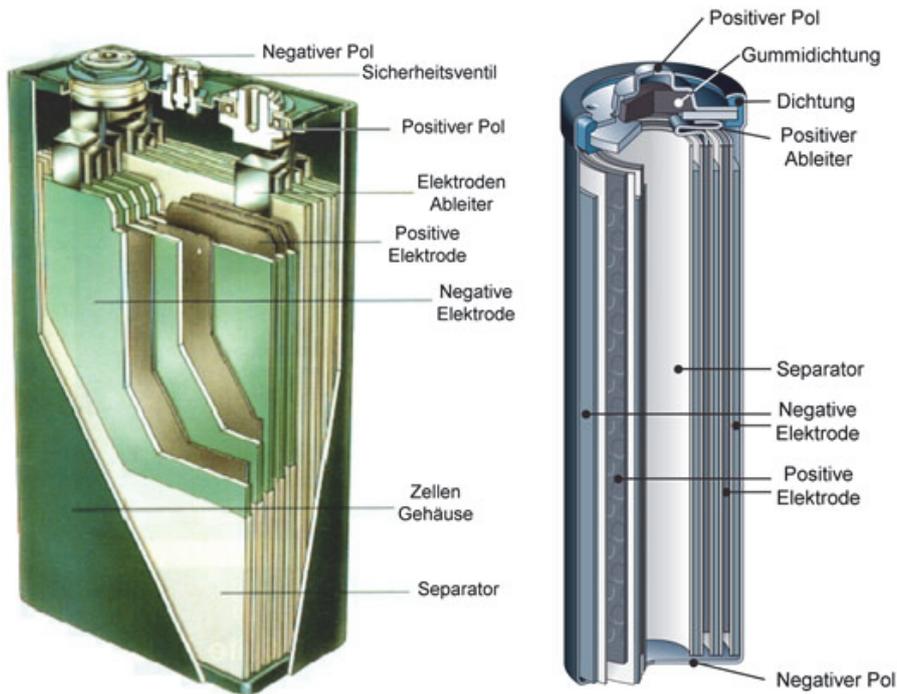
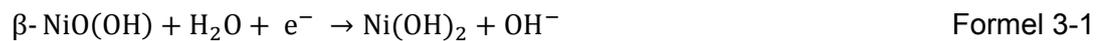


Abbildung 12: Schematischer Schnitt durch eine prismatische und eine zylindrische NiMH-Zelle^[52, 53]

Eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung bildet den Hauptbestandteil des Elektrolyten. Die Einhausung der Zelle besteht aus einem nickelbeschichteten Stahlmantel. Die gesamte Zusammensetzung von einer prismatischen und zylindrischen NiMH-Zelle ist in Tabelle 5 aufgelistet.

- Kathodenreaktion:



- Anodenreaktion:



- Summenreaktion:



Diese Summenreaktion stellt eine vereinfachte Version dar, weil zum Beispiel die Nickelelektrode unstöchiometrisch vorliegt, eine Protonendiffusion im festen Zustand auftritt, das $\beta\text{-NiO(OH)}$ ein Halbleiter ist oder auch weil die Umwandlung des NiO(OH) in der Kaliumhydroxidlösung stattfindet.^[53]

Tabelle 5: Durchschnittliche Zusammensetzung von NiMH-Zellen ^[54, 55]

Bestandteil	Zylindrische Zelle [Gew.-%]	Prismatische Zelle [Gew.-%]
Nickel	36–42	38–40
Eisen	22–25	6–9
Cobalt	3–4	2–3
La, Ce, Nd und Pr	8–10	7–8
Grafit	< 1	< 1
Kunststoff	3–4	16–19
Kalium	1–2	3–4
Wasserstoff und Sauerstoff	15–17	16–18
Rest	2–3	3–4

3.2 Verwendung und Marktsituation von Nickel-Metall-Hydrid-Batterien

Die Anwendung von NiMH-Batterien reicht von kleinen Rundzellen mit wenigen Gramm in portablen Geräten, wie z.B. Kompaktkameras oder Akkubohrmaschinen, bis hin zu Energiespeichern in Fahrzeugen oder stationären Systemen mit mehreren hundert Kilogramm Gewicht. Dabei weisen diese den Vorteil auf, dass eine Einsatztemperatur von bis zu 70 °C möglich ist, während bei Li-basierenden Systemen eine Verwendung ohne zusätzlich Kühlung nur bis zu 40 °C stattfinden kann.^[56]

Die Ausstattung von reinen Elektrofahrzeugen (EV) erfolgt laut Pillot^[57] bis zum Jahr 2020 hauptsächlich mit Lithium-Ionen-Batterien. Im Bereich der Hybridfahrzeuge (HEV) sollten jedoch noch die Nickel-Metall-Hydrid-Systeme dominant bleiben. Weitere Einsatzgebiete für

NiMH-Akkus, neben den HEVs, sind heutzutage in portablen Anwendungen zu finden, vor allem in Akku-Werkzeugen, im Modellsport usw. Während vor einigen Jahren auch noch der Einsatz in Handys stattfand, wurden sie in diesem Bereich nahezu komplett von lithumbasierenden Systemen ersetzt. Der weltweite Markt der letzten Jahre ist in Abbildung 13 dargestellt, der Anteil an NiMH-Systemen blieb vorerst noch auf anhaltend gleich hohem Niveau, die gesamten Zuwächse im Bereich der wiederaufladbaren Batterien traten bei lithumbasierenden Zellen und Blei-Säure-Batterien auf, wie im rechten Bildteil zu sehen, während der Anteil an NiCd-Zellen laufend sank.^[57, 58]

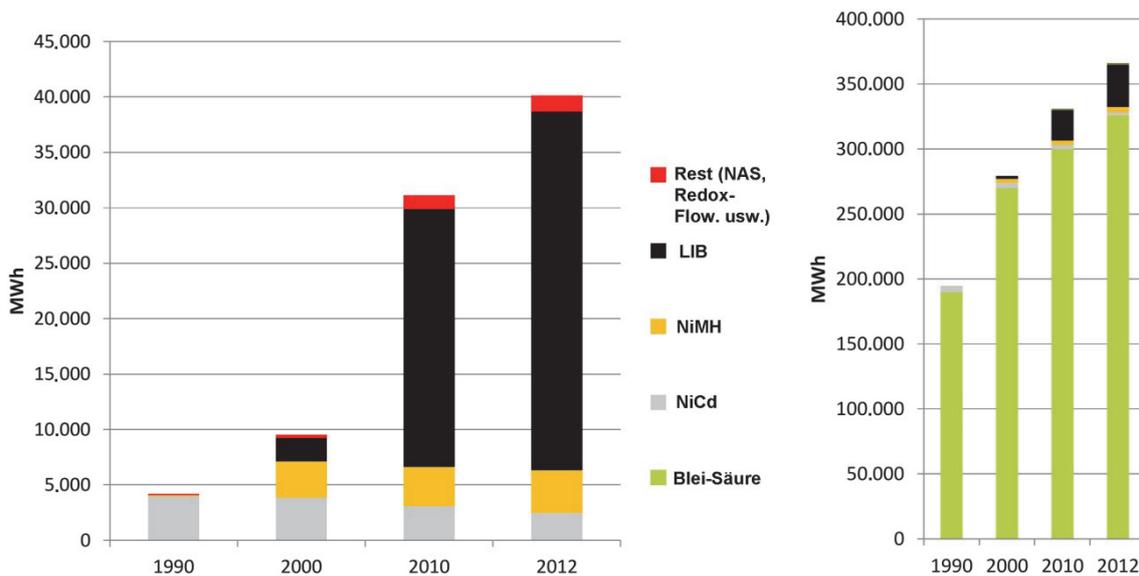


Abbildung 13: Weltweite Marktsituation für wiederaufladbare Batterien^[58]

3.3 Aktuelle Recyclingverfahren für Nickel-Metall-Hydrid-Batterien

In der Literatur sind viele unterschiedliche Recyclingverfahren für NiMH-Batterien beschrieben, großtechnisch findet jedoch keine Extraktion der Seltenen Erden statt, sondern die Gewinnung von Cobalt und Nickel steht im Vordergrund. Das Recycling von SE kann durch viele verschiedene Prozesse erfolgen, mechanische, chemische und thermische Verfahren und auch Kombinationen daraus sind möglich.

3.3.1 Industrielle Recyclingprozesse für Nickel-Metallhydrid-Batterien

Der Einsatz von EoL-NiMH-Zellen in diverse Recyclingprozesse zielt meist auf die Gewinnung von Nickel in Form einer Ferronickel-Legierung ab. Oftmals muss vorab eine mechanische oder thermische Behandlung erfolgen, um störende Verbindungen, wie z.B.

organische Bestandteile oder Wasserstoff, zu entfernen. Nachfolgend werden die wichtigsten industriell eingesetzten Verfahren beschrieben.

Die in Deutschland beheimatete ACCUREC GmbH arbeitet nach einem adaptierten Recyclingverfahren mittels Vakuumdestillation (RVD), welches ursprünglich zum Aufarbeiten von Nickel-Cadmium Zellen entwickelt wurde. Anstatt dem Abdestillieren von Cadmium erfolgt nun eine Entfernung des Wasserstoffes im Vakuum, dieser würde zu Problemen beim Einsatz in der Stahlherstellung führen. NiMH-Einzelzellen kommen direkt in die thermische Vakuum-Behandlung, während Batteriepacks zuerst in einer Prallmühle zerkleinert werden. Das Produkt ist eine Fraktion, welche als Ersatz für Ferronickel in der Edelstahlproduktion Einsatz findet.^[59]

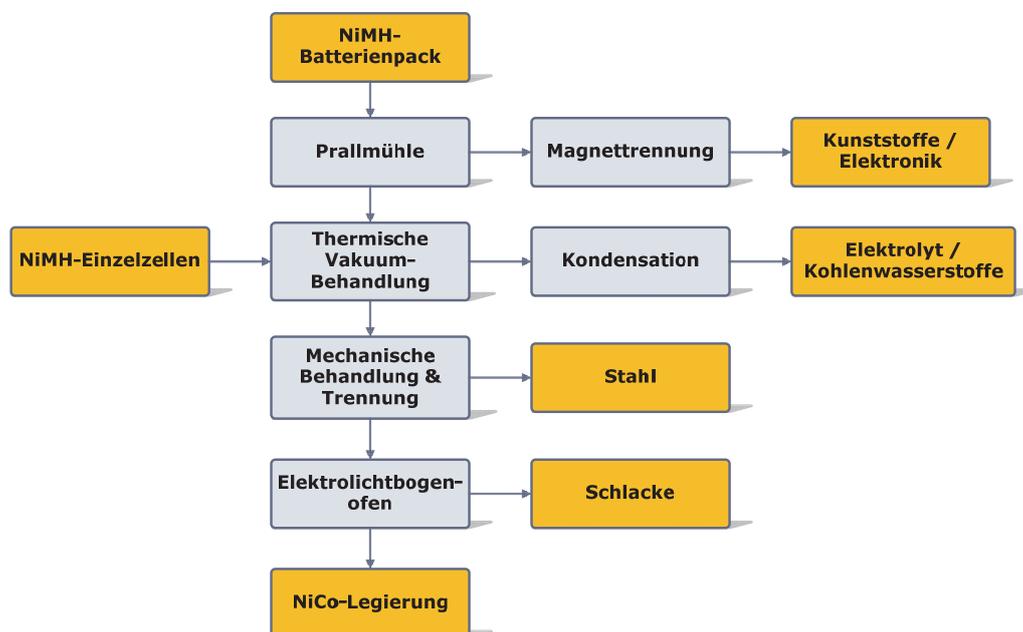


Abbildung 14: Schema der Behandlungsrouten bei ACCUREC^[59]

Nach dem sogenannten REDUX-Verfahren arbeitet die Firma Redux GmbH am Standort Dietzenbach in Deutschland. Die Zellen werden unter Vakuum zerkleinert, dadurch erfolgt eine Abtrennung des Wasserstoffes. Nach einer Entfernung des Kunststoffes ist das Material bereit für den Einsatz in der Edeltahlerzeugung.^[60]

Die in den USA ansässige International Metals Reclamation Company (INMETCO) betreibt ein Drehherdverfahren, dabei erfolgt eine Verarbeitung von gemischten nickelhaltigen Einsatzmaterialien. Der Prozess wurde nicht speziell für NiMH-Akkus entwickelt, es kann unter anderem auch NiCd-Akkus verarbeiten. Nach dem Entfernen von Kunststoffbestandteilen und der Reduktion der Metalloxide in einem Drehherdofen zu den elementaren Metallen erfolgen ein Mischen des Einsatzmaterials zur Einstellung der gewünschten Endzusammensetzung und das anschließende Erschmelzen der Stoffe in einem Elektrolichtbogenofen. Die bei diesem Prozess entstehende Schlacke, in welcher sich

unter anderem die Seltenen Erden sammeln, wird zum Beispiel als Konstruktionsmaterial im Straßenbau verwendet.^[61]

Die belgische Firma Umicore betreibt seit 2011 das sogenannte „Umicore Battery Recycling“-Verfahren (UBR), das Prozessschema ist in Abbildung 15 zu sehen, jährlich können bis zu 9.000 t Batterien behandelt werden.^[62]

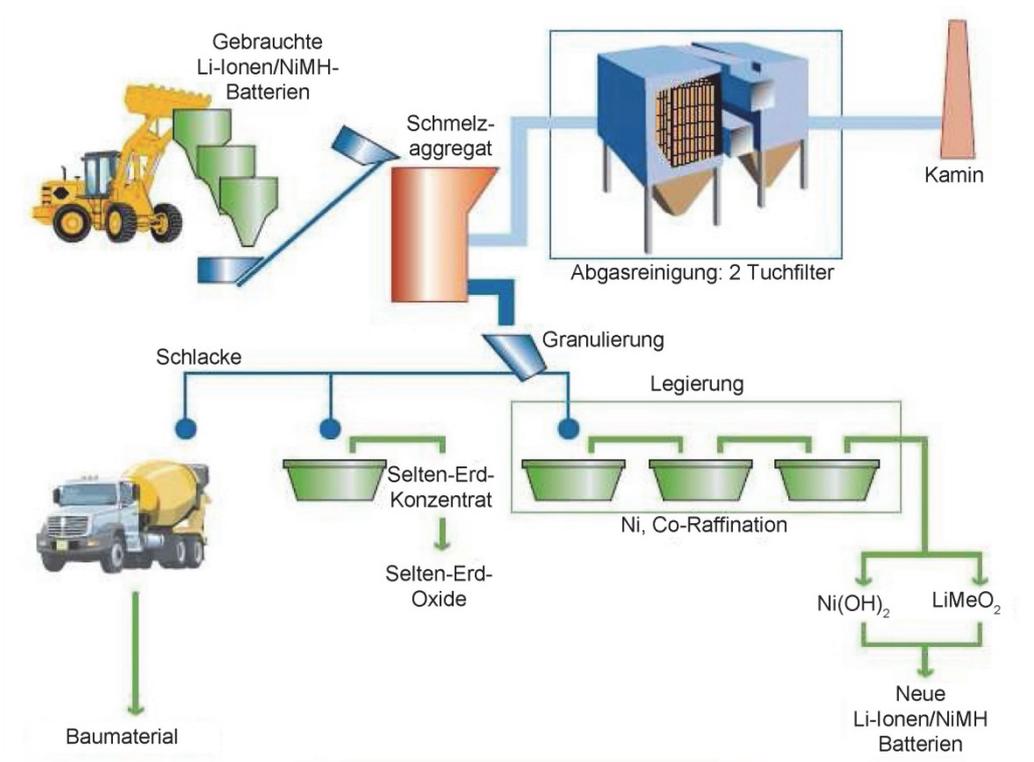


Abbildung 15: Schema des „Umicore Battery Recycling“-Verfahrens^[62]

Die Batterien (NiMH und LIB) lassen sich in einem UHT-Verfahren (Ultra High Temperature) aufarbeiten, dabei erfolgt das Schmelzen von NiMH- und Li-Ionen-Batterien mit einem Plasma-Brenner. Im Metall sammeln sich Cu, Ni, Co und Fe während Li, die SE usw. in der Schlacke eine Anreicherung erfahren. Es muss vorab keine Zerlegung oder Zerkleinerung erfolgen, diese dient jedoch der Sicherheit. Der Prozess ist für Batterien aller Größen geeignet, so können Einzelzellen als auch Pakete aus Elektrofahrzeugen eingesetzt werden.^[62, 63]

Toyota, als einer der größten Nutzer von NiMH-Batterien in seinen Prius Hybrid-Fahrzeugen, lässt die gesamten EoL-Batteriesysteme bei der französischen Société Nouvelle d’Affinage des Métaux (S.N.A.M.) rezyklieren. Auch der gesamte Volkswagen-Konzern hat im Jahr 2014 das Recycling von NiMH-Akkus an diese Firma übergeben.^[64] Die schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 16 zu sehen, nach einer groben Entfernung der Gehäuse der Batteriepacks erfolgt eine thermische Behandlung. Dabei werden H₂O und CO₂ frei, das Produkt dieser Stufe kommt in einen Schredder. Nach einer Magnettrennung gibt es

eine eisenreiche Fraktion und den Rest, welcher die Elektroden als auch das Aktivmaterial enthält. Mittels hydrometallurgischer Schritte sind Nickel und Cobalt aus dieser Fraktion extrahierbar. Ob auch die Seltenen Erden gewonnen werden, lässt sich aus der vorliegenden Literatur nicht entnehmen.^[65]

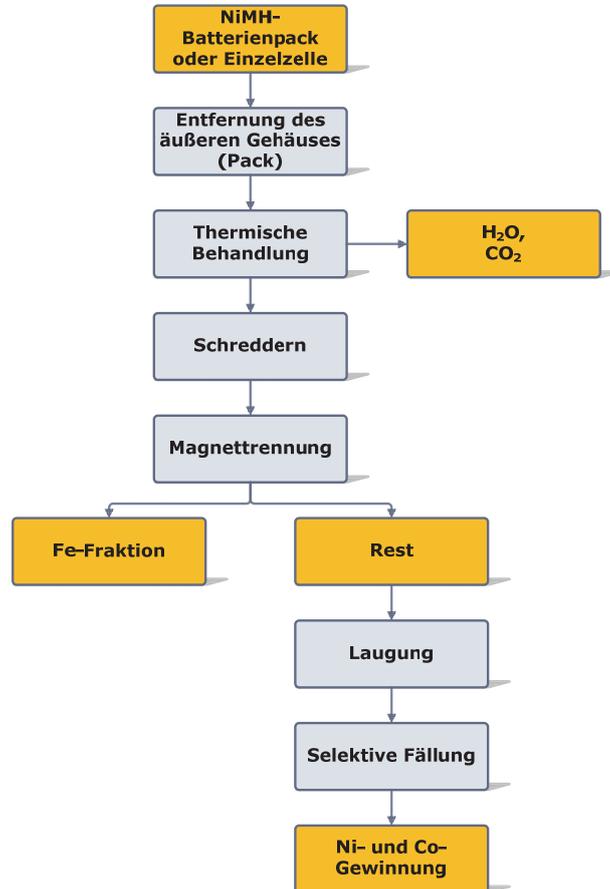


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Recyclingprozesses bei S.N.A.M.^[65]

Die finnische AkkuSer Oy betreibt ein Recycling von NiMH-Zellen und Lithium-Ionen-Batterien mittels ihrer sogenannten Dry-Technology®. Dabei erfolgt zuerst eine zweiphasige Zerkleinerung und eine anschließende Magnettrennung. Die entstehenden Gase und Stäube werden gesammelt und verwertet. Das zerkleinerte Material wird zusammen mit primärem Rohmaterial bei Norilsk Nickel Harjavalta Oy zu Nickel verarbeitet. Ob auch eine Verwertung der enthaltenen Seltenen Erden geschieht, ist in der Literatur nicht beschrieben.^[66]

In Japan, dem weltweit größten Importeur von Seltenen Erden, findet deren Recycling unter anderem bei Japan Metals & Chemicals Co. (JMC) statt. Diese Firma stellt neben Wasserstoffspeicherlegierungen auch reines Nickel und Cobalt sowie auch Ferrolegierungen her. Die Sammlung der Batterien erfolgt über die Fa. Honda, die Aufarbeitung bei JMC. Nach einer Vorzerkleinerung werden die Zellen thermisch behandelt und anschließend pulverisiert als auch sortiert. Die so gewonnenen Aktivmaterialien lassen sich in einem hydrometallurgischen Prozess verarbeiten, woraus ein oxidisches SE-Produkt resultiert.

Anschließend erfolgt eine Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung der SE-Metalle, welche als Einsatzmaterial für die Aktivmaterialproduktion dienen.^[67, 68]

3.3.2 Recyclingverfahren für Nickel-Metallhydrid-Batterien im Labormaßstab

Neben den industriell eingesetzten Verfahren gibt es eine Vielzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Recycling von Nickel-Metallhydrid-Batterien.

Der von Müller et al.^[55] beschriebene Prozess nutzt ein spezielles Schlackensystem zur Sammlung der Seltenen Erden in dieser Phase, während sich Nickel und Cobalt in der Metallphase absetzen. Wichtige Parameter für die Auswahl eines geeigneten Systems waren folgende Punkte:^[69]

- Schlechte Löslichkeit für Nickel und Cobalt
- Hohe Löslichkeit für die Seltenen Erden in chloridischer, oxidischer oder auch fluoridischer Form
- Deutlich geringere Dichte als die Metallphase ($< 5 \text{ g/cm}^3$)
- Geringe Viskosität zur guten Trennung von der Metallphase
- Beherrschbarer Schmelzpunkte ($< 1.450 \text{ °C}$)

Die besten Ergebnisse zeigte ein Schlackensystem auf Basis CaO-CaF_2 mit einer Zugabemenge von ca. 5 Gew.-% der Einsatzstoffe. Die gewonnene Metallphase besteht zu 80 % aus Nickel, 12 % Cobalt sowie auch Mangan, Eisen, Aluminium und Kohlenstoff. Die Oxide der Seltenen Erden reichern sich in der Schlacke auf bis zu 70 % an. Eine Gewinnung der SE aus der Schlackenphase kann über einen hydrometallurgischen Weg stattfinden, der Prozessablauf ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Laugung mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt bei ca. 250 °C , eine anschließende Ethanol-Zugabe führt das gelöste Eisen in den zweiwertigen Zustand über, wodurch es während der Doppelsulfatfällung gelöst bleibt. Eine Abkühlung und Filtration führt zu einem festen Schlackerückstand, dieser besteht hauptsächlich aus CaSO_4 . Das Filtrat wird mit einer NaOH-Lösung behandelt, dadurch kommt es zu einer Fällung der Seltenen Erden in Form eines Doppelsulfates bei einem pH-Wert zwischen 1,5–2. Eine weitere Behandlung des SE-haltigen Feststoffes mit NaOH, anschließendem Kochen, Dekantieren, Filtrieren und Waschen führt zu den Oxiden bzw. Hydroxiden der Seltenen Erden.^[55, 70]

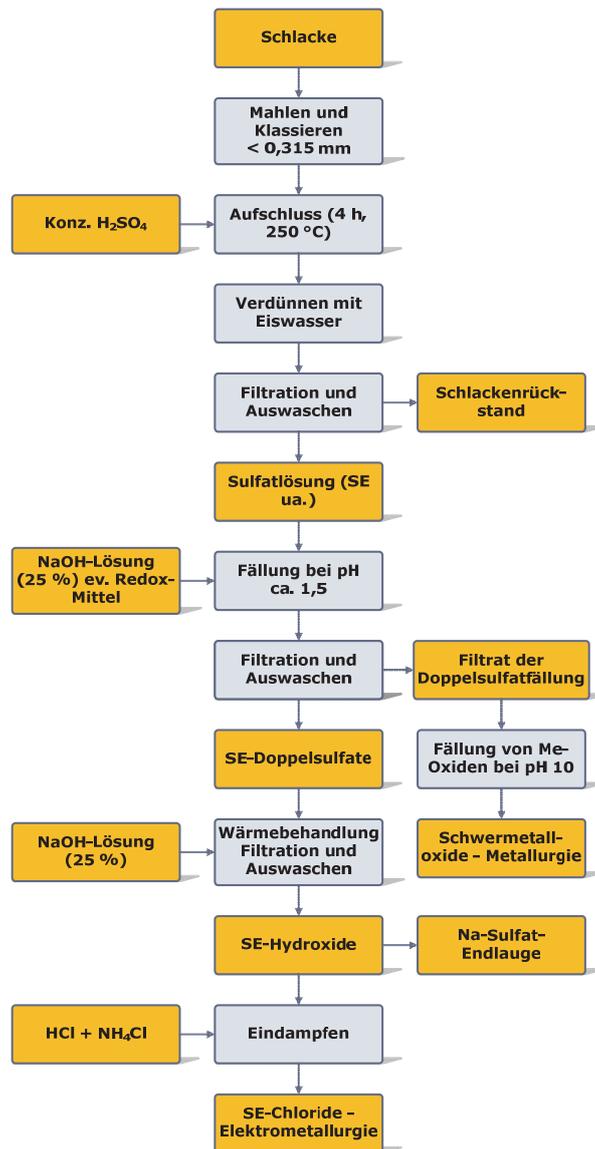


Abbildung 17: Prozessablauf zur hydrometallurgischen Schlackebehandlung^[70]

Diese können nach einer Umwandlung in Chloride mittels Schmelzflusselektrolyse in ein Mischmetall verarbeitet werden.^[70]

Ein hydrometallurgischer Weg wurde von Pietrelli et al.^[71] untersucht, dabei erfolgt eine Zerkleinerung der Elektroden mit anschließender Laugung in Schwefelsäure. Die Zellen werden in mehrere Teile zerschnitten und das Gehäuse entfernt, das verbleibende Innenleben wird mit 2 M H₂SO₄ für zwei Stunden gelaugt. Es erfolgt eine vollständige Auflösung der Kathode, während von der Anode nur ein gewisser Prozentsatz in Lösung geht. Die Zusammensetzung der wässrigen Phase ist in Tabelle 6 aufgelistet, die Hauptbestandteile sind Ni, Co und die Seltenen Erden. Die Fällung der SE in Form eines Doppelsulfates NaSE(SO₄)₂·H₂O wird bei pH-Werten unter 1,5 durchgeführt, höhere Werte führen zu einer Mitausfällung von Eisenhydroxid. Die Effizienz beträgt, bezogen auf die SE, zwischen 82–88 %.^[71]

Tabelle 6: Zusammensetzung der Lösung nach der Laugung^[71]

Bestandteil	[g/l]
Nickel	12,40
Mangan	0,58
Zink	0,28
Eisen	0,13
Cobalt	2,00
Seltene Erden	2,25

Bei einem von Rodrigues et al.^[72] beschriebenen Prozess erfolgt zuerst eine Öffnung der Zelle mit anschließendem Entfernen der Kunststoffteile (Separator usw.) und des metallischen Gehäuses. Der Rest wird mit H₂SO₄ in einem zweistufigen Prozess gelaugt, die Zusammensetzung der wässrigen Phase ist in Tabelle 7 aufgelistet, der pH-Wert beträgt ca. 0,03–0,05, die SE sind nicht angegeben.

Tabelle 7: Zusammensetzung nach der zweistufigen Laugung^[72]

Bestandteil	[g/l]
Nickel	28,5
Cadmium	2,4
Cobalt	4,7

Das in der Lösung enthaltene Cadmium kann aufgrund falscher Deklaration von Zellen in den Aufarbeitungsprozess gelangen. Durch Zugabe von NaOH bis zu einem pH-Wert von 2,5 werden die Seltenen Erden ausgefällt, eine darauffolgende Solventextraktion trennt Cadmium, Nickel und Cobalt aus der Lösung ab, hierzu kann D2EHPA oder Cyanex 272 verwendet werden. Die Extraktionskurven für diese Chemikalien sind in Abbildung 18 dargestellt.

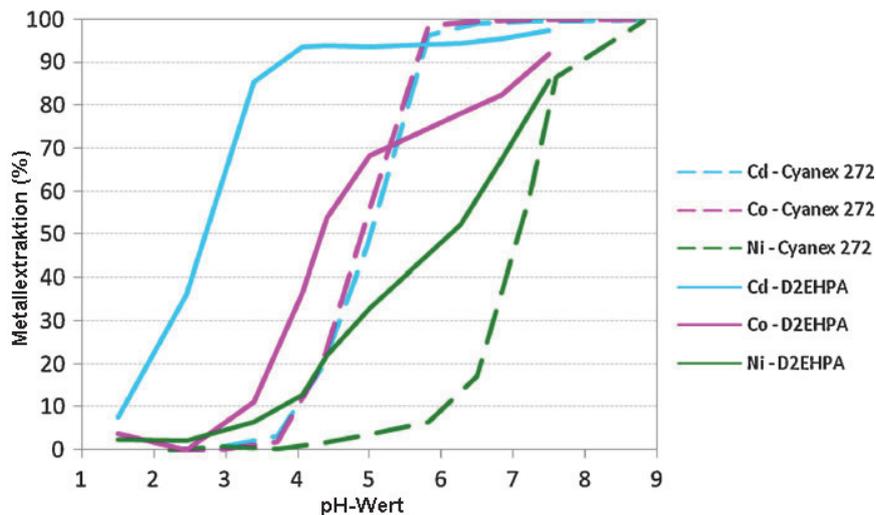


Abbildung 18: Extraktionskurven für Cyanex 272 und D2EHPA^[72]

Eine Trennung von Nickel und den anderen gelösten Elementen kann durch Nutzung von 0,6 M Cyanex 272 bei einem pH-Wert von ca. 5,7 erfolgen, der resultierende Trennfaktor $\beta_{\text{Co/Ni}}$ beträgt mehr als 1.000. Eine vollständige Entfernung des Cobalts aus der Lösung ist ab einem zweistufigen Durchlauf möglich.^[72]

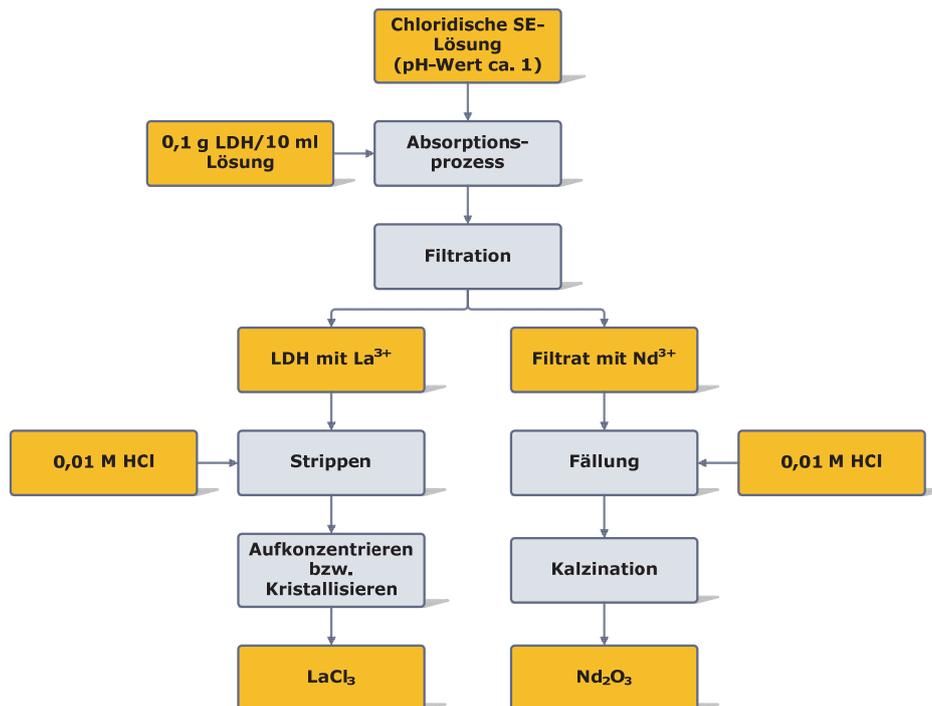
Im Patent von Lyman und Palmer^[73] wird ebenfalls ein Prozess mit vorhergehender Entfernung des Gehäuses beschrieben, eine Laugung der freiliegenden Elektroden und des Separators geschieht mit einer mineralischen Säure, wie z.B. HCl oder H₂SO₄. Dies führt zur teilweisen Auflösung des LaNi₅-Pulvers der negativen Elektrode. Die Filtration der festen Bestandteile trennt das aus Nickel bestehende Lochblech von der Lösung, mit welcher in einem zweiten Schritt die restlichen LaNi₅-Bestandteile gelöst werden. Die Lösung, welche die gesamten Seltenen Erden enthält, wird mit einem Phosphorträger behandelt, dadurch erfolgt eine Fällung von La und Ce in Form von Phosphaten. Das störende Eisen wurde bereits durch die erste grobe Filtration entfernt.

Eine von Gasser und Aly^[74] erläuterte Variante der NiMH-Aufarbeitung beschreibt die Verwendung eines synthetischen Absorptionsmaterials. Diese sogenannten geschichteten Doppelhydroxide (engl: layered double hydroxides; LDH) bestehen aus verschiedenen zwei- und dreiwertigen Metallhydroxiden, zwischen diesen können sich organische als auch anorganische Anionen durch Ionenaustausch oder Fällung einlagern^[75]. Die chemische Struktur eines LDH's ist in Formel 3-4 zu sehen.

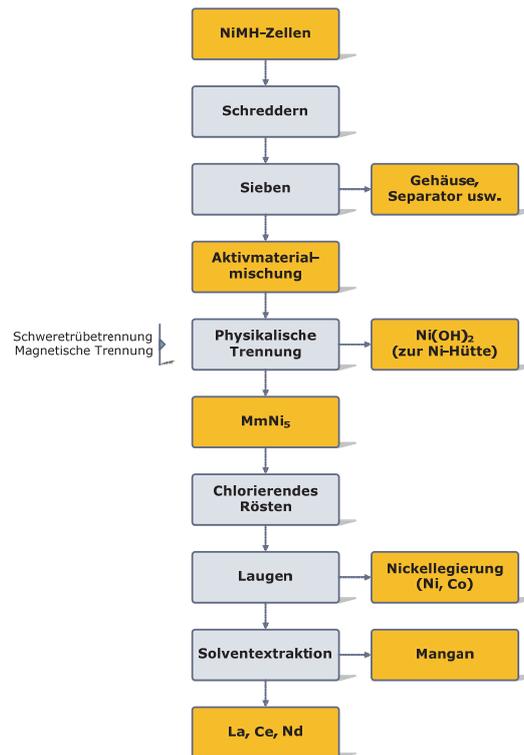


Die NiMH-Zelle wurde zerlegt und die positive als auch die negative Elektrode zerkleinert. Eine anschließende Laugung mit 2 M H₂SO₄ für zwei Stunden, Filtration und Fällung der Seltenen Erden in Form von Hydroxiden und einer erneuten Laugung dieser SE-Verbindung mit 2 M HCl führte zur Ausgangslösung für die Trennung der Elemente mittels LDH, dieser Prozessschritt ist in Abbildung 19 dargestellt.

Eine Zugabe von 0,1 g des Absorptionsstoffes pro 10 ml Lösung führte zur Absorption von 1,25 g La³⁺, dies sind 98 % des Lanthans im Gegensatz zu einem Prozent für Neodym. Eine Filtration des Feststoffes und eine anschließende Behandlung mit 0,01 M HCl führte zum Strippen des reinen La³⁺, welches in Form eines Chlorides durch Aufkonzentration auskristallisiert wurde. Das im Filtrat enthaltene Neodym kann durch eine Oxalatfällung und anschließende Kalzination in Form eines Oxides gewonnen werden.^[74]

Abbildung 19: Absorptionsprozess mittels LDH^[74]

Eine weitere Möglichkeit der Aufarbeitung von NiMH-Batterien zeigen Kuzuya et al.^[76] durch eine chlorierende Röstung. Dabei erfolgt eine reine Behandlung des Aktivmaterials, welches durch Sedimentation nach einer Zerkleinerung gewonnen wird. Eine Chargierung des Materials in einem Al_2O_3 -Schiffchen und anschließende Platzierung in einem Röhrenofen ist der erste Schritt. Durch Spülung mit Stickstoff kann eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet werden, dies verhindert die Oxidation der Einsatzstoffe. Als nächster Schritt schließt die Zugabe von CCl_4 an, indem das Stickstoffträgergas durch flüssiges CCl_4 geleitet wird. Bei Temperaturen zwischen 250 und 800 °C reagiert das Mischmetall-Nickel-Pulver (MmNi_5) mit dem Gas und eine chlorierende Röstung mit einhergehender Zersetzung des Aktivmaterials findet statt. Die Produkte dieser Reaktion sind Selten-Erd-Chloride und eine Nickellegierung bei einer Behandlungstemperatur von 400 °C. Auch sind geringe Mengen an SE-Oxichloriden enthalten, welche ab einer Temperatur von 500 °C nicht mehr auftreten, außerdem erfolgt auch eine Chlorierung des Großteils des Nickels. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zum Verdampfen der Nickel-, Mangan- und Cobaltchloride, da diese einen höheren Dampfdruck als die Selten-Erd-Chloride besitzen. Ein Waschen mit destilliertem Wasser der Produkte des Versuchs bei 400 °C führt zum Lösen der SE-Verbindungen und einem Rückstand, welcher hauptsächlich aus Nickel und Cobalt besteht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird der in Abbildung 20 dargestellte Behandlungsweg für NiMH-Batterien vorgeschlagen. Wie die physikalische Trennung und die Sortierung der einzelnen Fraktionen zur selektiven Gewinnung des Aktivmaterials funktionieren wird von den Autoren^[76] nicht erwähnt.

Abbildung 20: Recyclingroute für NiMH-Zellen mit chlorierender Röstung^[76]

Dixini et al.^[77] beschreiben ein Verfahren, bei welchem das Aktivmaterial von NiMH-Zellen in ein System zur Speicherung von Sauerstoff umgewandelt wird, welches aus Lanthaniden-Oxisulfiden bzw. -sulfaten besteht. Als Ausgangsprodukt dient $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, welches durch Laugung von Aktivmaterial mittels einer Mischung aus H_2SO_4 (3 Mol/l) und 30%iger H_2O_2 in einem Verhältnis von 9:1 und anschließender Fällung mit NaOH erzeugt wird. Eine Temperaturbehandlung bei 1.000 °C in einem reduzierendem Stickstoff/Kohlenmonoxid-Strom führt zum Lanthanidenoxisulfid $(\text{LaNd})_2\text{O}_2\text{SCeO}_2$, ein weiterer Prozess bei 1.000 °C unter synthetischer Luft erzeugt Lanthanidenoxisulfat $(\text{LaNd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{CeO}_2$. Das Oxisulfid kann bei erhöhten Temperaturen ($300\text{--}550\text{ °C}$) Sauerstoff aufnehmen, dies wurde mittels einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestätigt, bei noch höheren Werten ($500\text{--}750\text{ °C}$) erfolgt die Abgabe von zwei Sauerstoffmolekülen. Dies zeigt, dass ein System zur Speicherung und Freigabe von Sauerstoff aus gebrauchten NiMH-Zellen erzeugt werden kann.^[77]

Ein ebenfalls auf Laugung mittels HCl basierender Prozess wurde von Tzanetakis und Scott^[78] untersucht, handelsübliche AA-Zellen waren hierbei die Einsatzstoffe. Nach einer Öffnung der Zelle mittels Längsschnitt wurde die Rolle, bestehend aus den Elektroden als auch dem Separator, entnommen und in Salzsäure gelaugt. Nach einer Filtration erfolgte die Trennung der in der Lösung enthaltenen Elemente durch Solventextraktion. Das Extraktionsmittel war 25 % D2EHPA in Kerosin, dieses bildet mit den Seltenen Erden Verbindungen bei niedrigen pH-Werten, während Ni und Co unbeeinflusst bleiben. Die

Herstellung der Seltenen Erden aus der Organik wurde in dieser Literatur nicht behandelt, die Abscheidung der Metalle Nickel und Cobalt geschah mittels Gewinnungselektrolyse.^[78, 79]

Ein von Kleinsorgen et al.^[80–82] entwickelter Prozess löst aus einer mechanisch ausgesonderten Fraktion das Aktivmaterial mit einer Mischung aus H_2SO_4 und Wasserstoffperoxid. Nach einer Reduktion des enthaltenen Eisens erfolgt eine Fällung der SE in Form eines Doppelsulfates. Die Metalle Nickel und Cobalt können nach einer Solventextraktion mittels simultaner Elektrolyse gewonnen werden.

Eine Kombination aus mechanischen und hydrometallurgischen Schritten wurde von Yoshida et al.^[83] untersucht. Nach unterschiedlichen Zerkleinerungs-, Trennungs- und Absiebungsschritten fand die Behandlung einiger Fraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. HCl, H_2SO_4 oder Ammoniumkarbonat, statt. Eine Entfernung von Zn und Cu war durch eine Solventextraktion möglich. Die SE-Gewinnung lief über eine Fällung ab, während die Erzeugung der Metalle Ni und Co durch Elektrolyse geschah.

Auch Zhang et al.^[84] beschäftigten sich mit der sauren Laugung von NiMH-Zellen und einer anschließenden Solventextraktion zur Gewinnung der Metalle.

3.4 Lithium-Ionen-Batterien

Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien (LIB) wurden erstmals in den 1960ern vorgestellt, aber erst verwirklicht, als Bell Labs eine bearbeitbare Graphitanode als Alternative zu metallischem Lithium, wie in Lithium-Primär-Batterien verarbeitet, herstellen konnten. Die ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien wurden von Sony 1990 erzeugt. Seitdem haben Materialentwicklungen zu maßgeblichen Verbesserungen in Bezug auf Energiedichte (von 75 auf 200 Wh/kg) und Lebensdauer (bis zu 10.000 Zyklen) geführt. Die Effizienz von Lithium-Ionen-Batterien liegt bei fast 100 %, dies ist ein wichtiger Vorteil gegenüber anderen Batterietypen.^[85]

Ein wichtiges Kriterium für tragbare bzw. mobile Energiespeicher ist die Energiedichte, diese wird aus dem Produkt von Zellspannung [V] und der Ladungsdichte [Ah/kg] berechnet. Ein weiterer Punkt ist die Austauschfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode, von dieser hängt die Leistungsdichte [W/kg], die kurzfristig verfügbare höchste Leistung, einer Batterie ab. Ausschlaggebend dafür ist die Geschwindigkeit der Reaktion des Elektronen- bzw. Ionenaustausches. Eine hohe Leistungsdichte bedeutet zudem eine schnelle Energieaufnahme (Ladung).

Die Reaktionen an den Elektroden sind in Formel 3-5 und Formel 3-6 zu sehen, dabei handelt es sich um den Entladevorgang:

- Anodenreaktion:



- Kathodenreaktion:



Prinzipiell ähnelt der Aufbau von LIB dem von NiMH-Zellen. Die Rundzellen bestehen aus einer Kathode und einer Anode, welche durch einen Separator getrennt sind. Neben diesem Typ gibt es prismatische Formen als auch Pouch-(Coffee-Bag)-Zellen.

Die wichtigsten Faktoren für die Bewertung von LIB sind Sicherheit, spezifische Energie, spezifische Leistung, Zyklisierbarkeit, Kalenderlebensdauer, Kosten und die Schnellladefähigkeit. In Abbildung 21 sind die unterschiedlichen Zelltypen in einem Netzdiagramm dargestellt.

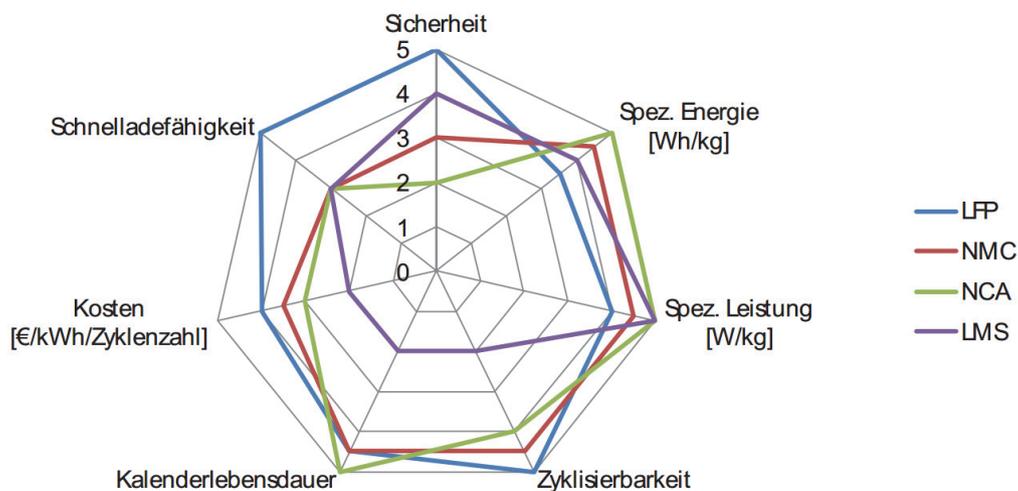


Abbildung 21: Vergleich der verschiedenen Typen an LIB^[86, 87]

Eine schematische Darstellung der positiven und negativen Elektrode einer Lithium-Cobaltoxid-Zelle (kurz: LCO) ist in Abbildung 22 zu sehen, neben dem Aktivmaterial der Kathode sind auch Ruß oder ähnliches als Leitmittel und ein Polymerbinder (z.B. Polyvinylidenfluorid, PVDF) verarbeitet.^[86, 88]

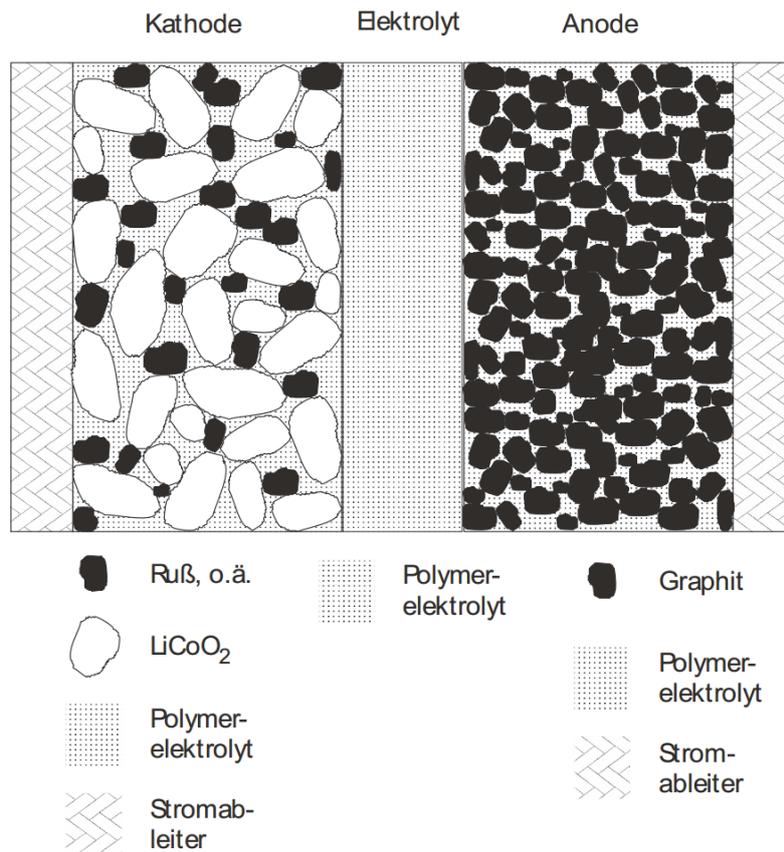


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Elektroden einer LIB mit LiCoO_2 -Kathode^[86]

Grundsätzlich können bei Lithium-Ionen-Batterien folgende Vor- und Nachteile festgehalten werden^[89]:

Vorteile:

- Hohe Leistungs- und Energiedichte (aufgrund des elektrochemischen Potentials und der geringen Molmasse von Lithium)
- Geringe Selbstentladung
- Keine Memory-Effekte
- Gute thermische Stabilität
- Relativ schneller Ladevorgang
- Keine giftigen Stoffe in Verwendung
- Hoher Wirkungsgrad

Nachteile:

- Hohe Kosten (Sicherheitselektronik, teure Materialien)
- Fertigung sehr anspruchsvoll
- Sicherheitsproblematik durch Lithium
- Degradation der Zelle
- Verkürzte Lebensdauer (hohe Lade- und Entladeströme, hohe Temperaturen)

Im Gegensatz zu NiMH-Akkus werden viele unterschiedliche Materialien für die Kathode als auch die Anode verwendet. Nachfolgend sind die wichtigsten Arten von LIB aufgelistet.

3.4.1 Lithium-Cobaltoxid-Zelle

Die klassische LIB nutzt Lithium-Cobaltoxid (LCO) LiCoO_2 als Kathodenmaterial, die Energiedichte dieser Zelle ist sehr hoch. Sie weist eine gute Belastungscharakteristik auf, sowie mit 3,6 V eine hohe Zellspannung und einen geringen Wartungsaufwand. Außerdem besitzen solche Zellen keinen Memory-Effekt und eine niedrige Selbstentladung. Eine Schutzschaltung ist notwendig, um Brände und Explosionen zu vermeiden. Die Alterung macht sich schnell bemerkbar, der Akku hält oft nur 500 Ladezyklen.^[90]

3.4.2 Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Zelle

Die aus Ni, Co und Al sowie einem Lithium-Mischoxid bestehende Kathode der Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid-Zelle ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) ist bei hohen Temperaturen eines der stabilsten Systeme. Sie hat eine hohe Kapazität und eine gute Wiederaufladbarkeit.

3.4.3 Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Akku

Bei diesem Zellentyp $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ (NMC) wird Mangan anstelle von Aluminium im Kathodenmaterial eingesetzt. Er hat, ähnlich wie die NCA-Batterie, eine hohe Energiedichte aber eine geringere Leistungsdichte und Lebensdauer als diese. Dieser Zellchemismus kombiniert die verbesserte Sicherheit gegenüber den LCO-Zellen, ein „thermal runaway“ bleibt trotzdem möglich, mit einer relativ hohen Energiedichte. Die zwei Spannungspegel dieser Batterieart äußern sich in den geringen kWh-Kosten und der sehr guten Speicherkapazität bei hohen Spannungen von 4,1–4,2 V, durch Zersetzen des Mangans reduziert sich diese nach einiger Zeit. Die Stabilität ist bei geringen Spannungen besser, die Speicherkapazität wird aber geringer und die Kosten pro kWh steigen, ebenso kostet die NCA-Batterie mehr als die NCM-Batterie.^[85, 90]

3.4.4 Lithium-Eisenphosphat-Zellen

Lithiumeisenphosphat (LFP) stellt ein günstiges Kathodenmaterial dar, welches die höchste Sicherheit im Vergleich zu den anderen Typen hat, da es nur ein geringes elektrochemisches Potenzial besitzt. Der Preis für die Herstellung ist relativ gering und das System sehr zyklenstabil. Zudem erreichen die LFP-Zellen eine höhere Lebensdauer und sie können, dank ihrer Fähigkeit schnell Energie aufzunehmen, in wenigen Minuten aufgeladen werden.

Im Gegensatz zu NCM- und NCA-Batterien haben LFP-Akkumulatoren aber eine geringere Energiedichte.^[85, 90]

3.4.5 Anodenmaterialien

Hauptsächlich wird zurzeit Kohlenstoff in unterschiedlichen Formen als Anode auf Kupferfolien aufgebracht. Neben Grafit findet zum Beispiel von Toshiba^[91] in ihren „super charge ion batteries“ auch Lithium-Titanat als Anode Einsatz. Dadurch kann eine sehr schnelle Ladung realisiert werden, 80 % der maximalen Kapazität von 20 Ah sind mit einem Ladestrom von 80 Ah in 15 Minuten geladen, nach weiteren drei Minuten sind 95 % erreicht. Lithium-Titanat-Zellen haben Vorteile bei Lebensdauer und Sicherheit und sind thermisch nur wenig anfällig.

3.5 Zukünftige Lithium-Ionen-Batterie-Technologien

Auf dem Gebiet der Kathoden- als auch Anodenmaterialien gibt es viele Forschungsaktivitäten. Bis ein Produkt Marktreife erreicht, können jedoch mehrere Jahre oder sogar Jahrzehnte vergehen.

3.5.1 Lithium-Schwefel-Akku

Der Markteintritt für diese Art von Zellen ist um 2020 geplant, die Vorteile liegen in der guten Temperaturbeständigkeit als auch in den günstigen Herstellungskosten. Laut Song et al.^[92] kann diese Bauart theoretisch bis zur fünffachen Energiemenge pro Masse speichern, praktisch wird es etwa um das Zweifache sein. Dabei erfolgt eine Nutzung von kleinen Mengen an metallischem Lithium als Anode anstatt von Grafit.^[92, 93]

3.5.2 Lithium-Luft bzw. Sauerstoff-Zellen

Eine sozusagen atmende Batterie, welche theoretisch eine ähnliche Energiedichte wie Benzin erreichen könnte, stellt die Lithium-Luft-Batterie dar. Dieser Typ befindet sich seit ca. 20 Jahren im Entwicklungsstadium. Durch Reaktionen im Elektrolyten, bei denen Lithiumkarbonat erzeugt wird, gehen bei jedem Ladezyklus ca. 5–10 % der Kapazität verloren. Das führt zu einem relativ frühen Versagen des Akkus. Eine Alternative könnte eine natriumbasierende Batterie sein, diese würde theoretisch noch die halbe Energiedichte der Li-Luft-Zelle besitzen und produktionsmäßig deutlich günstiger sein.^[93, 94]

3.6 Marktsituation und Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien

Obwohl Lithium-Ionen-Batterien einen sehr großen Anteil am Markt einnehmen (siehe Abbildung 13) gibt es Herausforderungen bei der Herstellung im großen Maßstab. Ein wichtiger Punkt sind die hohen Kosten, welche bei ca. 200 €/kWh (2013) liegen, im Jahr 2010 waren diese noch bei 500 €/kWh^[95]. Im Vergleich zu Nickel-Metallhydrid-Batterien sind Li-Ionen-Batterien bei ähnlicher Kapazität nahezu um die Hälfte leichter und um ein Drittel kleiner.^[89]

3.7 Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien

Laut den EU-Direktiven 2006/66/EG^[49] und 2008/12/EG^[50] muss zumindest die Hälfte des anfallenden Batterieabfalls recycelt werden, um den Verbrauch an Primärressourcen (und gleichzeitig auch eine Abhängigkeit von Exportländern) einzudämmen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Zellen variiert sehr stark, in Abbildung 23 ist ein Beispiel, bezogen auf ein Elektrofahrzeug (Tesla), zu sehen. Der hohe Anteil an Titan rührt von der Verwendung von Lithium-Titan-Oxid, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, als Anodenmaterial her^[96]. Oftmals werden stattdessen aber auch Grafit, Soft- oder Hard-Carbon verwendet^[97].

Das Recycling erfolgt durch verschiedene physikalische als auch chemische Verfahren, welche in den folgenden Unterkapiteln näher erklärt werden. Einige Prozesse sind speziell für bestimmte Lithium-Ionen-Batterietypen ausgelegt, während andere auch Mischungen verarbeiten können. Industriellen Einsatz finden nur wenige Technologien, im Forschungsmaßstab wurde jedoch eine große Anzahl von Verarbeitungsmöglichkeiten entwickelt.

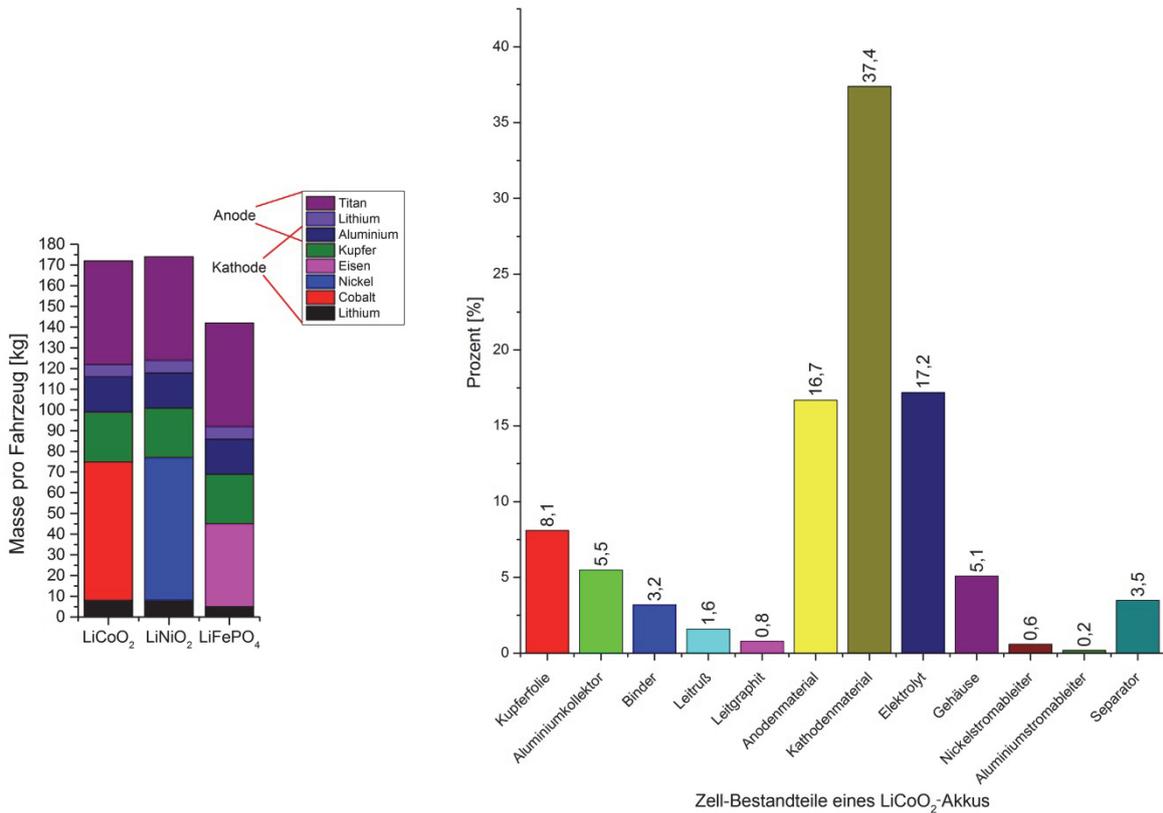


Abbildung 23: Masse an Elektrodenmaterial pro Fahrzeug [TESLA] (links) und Zusammensetzung einer LiCoO₂-Zelle (rechts)^[96]

In Abbildung 24 ist eine Übersicht von aktuellen Recyclingverfahren zu sehen. Darunter befinden sich die thermische Deaktivierung im Vakuum, eine mechanische und anschließend pyrometallurgische Aufarbeitung sowie ein gemischter pyro- und hydrometallurgischer Weg.

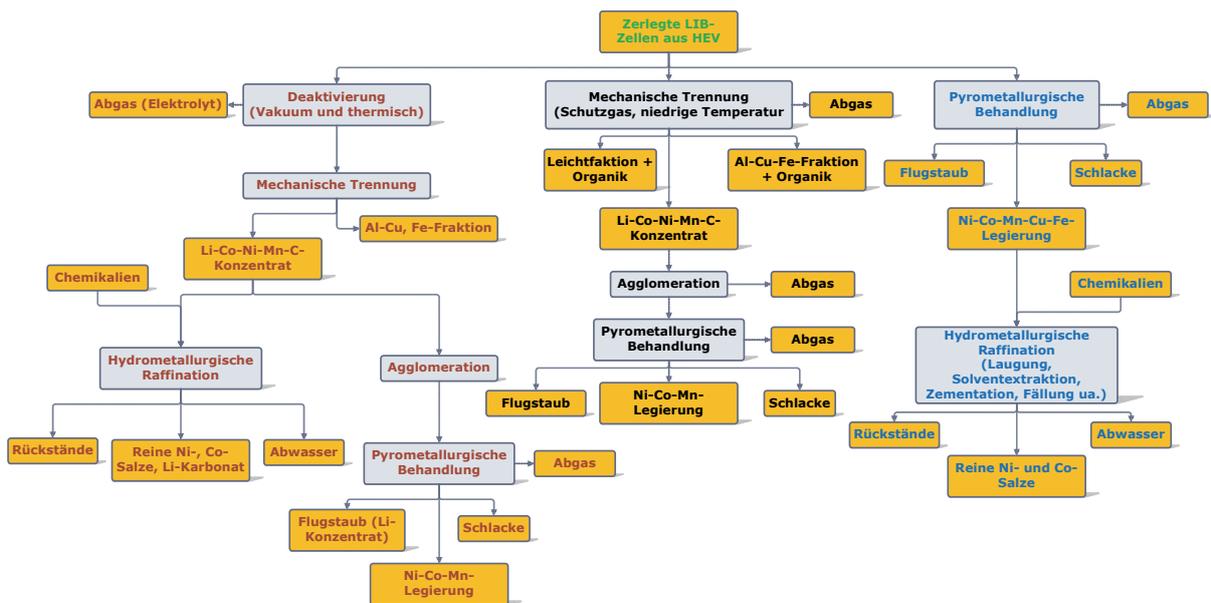


Abbildung 24: Mögliche Recyclingrouten für zerlegte Hybrid-Elektro-Fahrzeug-Zellen

3.7.1 Industriell eingesetzte Recyclingverfahren

Wie Nickel-Metallhydrid-Akkus werden von den Firmen Umicore, Sumitomo und Toxco auch LIB verwertet. Der Umicore-Prozess entspricht jenem in Kapitel 3.3.1 erwähntem Verfahren.

Bei Toxco in Kalifornien, USA, lagern die Batterieabfälle in Betonbunkern, welche mit Erde bedeckt sind. Ebenso geschieht eine Entladung der Batterien. Mittels Kryotechnik findet eine Abkühlung der Batterien auf ungefähr -200 °C statt, wodurch die Reaktivität der enthaltenen Stoffe sinkt und die Zerkleinerung besser funktioniert. Eine anschließende Behandlung in einer Mühle oder einem Schredder führt zu mehreren Fraktionen. Aus diesen lassen sich mittels weiteren hydrometallurgischen Schritten die einzelnen Stoffe gewinnen.^[98]

3.7.2 Forschungsprojekte zum Thema Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Für die unterschiedlichen Lithium-Ionen-Batterietypen muss es variable Verfahren zum Recycling geben. In Deutschland sind dafür zwei verschiedene Verbundprojekte für die Verwertung dieser Akkus entstanden: „LithoRec“ (hydrometallurgisch) und „LiBRi“ (pyrometallurgisch).

3.7.2.1 LithoRec

LithoRec steht für „Recycling von Lithium-Ionen-Batterien“ und ist ein Verbundprojekt der Technischen Universität Braunschweig mit diversen Projektpartnern aus Wirtschaft und Technik. Das Projekt lief im Zeitraum von 01.09.2009 bis 30.09.2011.^[99]

Im Rahmen der Arbeiten wurde eine Evaluierung zum Recycling von Traktionsbatterien auf unterschiedlichen Verfahrenswegen durchgeführt, darunter auch eine Systemplanung sowie eine mögliche Automatisierung der Demontage (z.B. die Entnahme von Zellen und deren Zustandsbestimmung, also Spannungs- und Innenwiderstandsmessung). Außerdem erfolgte die Durchführung von Prozessen sowohl im Labor als auch im Technikums-Maßstab, z.B. die Zerlegung von Zellen und die Abtrennung von Aktivmaterialien von den Elektrodenfolien. Für die hydrometallurgische Aufarbeitung von separiertem Beschichtungspulver fand die Entwicklung einer Pilotanlage statt. Zudem erfolgte eine Verfahrensentwicklung, welche im Gegensatz zu anderen Projekten, die zum Recycling von Batterien hauptsächlich pyrometallurgische Methoden zur Gewinnung von Co und Ni in Kombination mit hydrometallurgischen Prozessen zur Erzeugung von Li (mit sehr großem Aufwand) verwenden, eine hydrometallurgische und mechanische Arbeitsweise kombiniert. Dabei können, in Abhängigkeit vom Aktivmaterial, 85–95 % vom Lithium wieder gewonnen werden.

Im Labormaßstab wiesen die recycelten Materialien zudem Batteriequalität auf und somit wird ein geschlossener Kreislauf an Batterierohstoffen ermöglicht.^[99]

Aufgrund der Komplexität des Themas wurde ein zweites Projekt mit dem Namen LithoRec II beantragt und genehmigt.

3.7.2.2 LiBRi

Das Verbundvorhaben „Li-Ion-Batterie Recyclinginitiative“, kurz „LiBRi“, beschäftigte sich mit einem Konzept zum Recycling von Hochleistungsbatterien für Elektrofahrzeuge der Zukunft. Das Projekt war eine Kooperation der Daimler AG, der Umicore AG, der TU Clausthal und des Öko-Instituts und lief vom 01.09.2009 bis 30.09.2011.^[100]

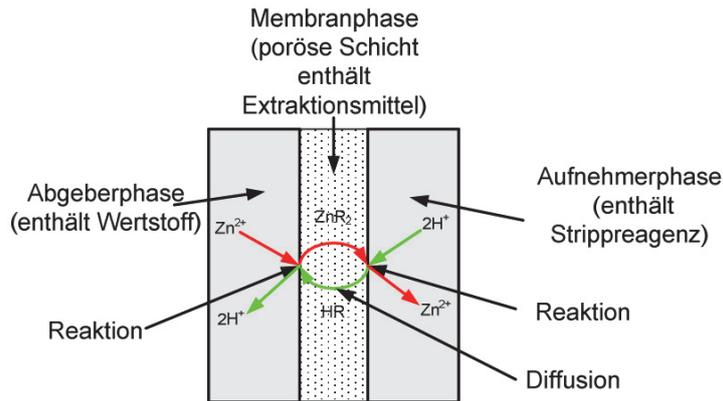
LiBRi behandelte, wie LithoRec, viele verschiedene Bereiche des Recyclings. Neben der Logistik der Batteriesammlung, der Möglichkeit zur Erkennung, ob Batterien wieder verwendbar sind (möglicherweise auch mittels kleiner Reparaturen), der Definitionen zu Risiken und Gefahren beim Transport von Batterien und über die Entwicklung von Verpackungen wurden auch Untersuchungen von Schlacken der pyrometallurgischen Verwertungsprozesse als auch der Bau einer Pilotanlage mit allen Verfahrensschritten durchgeführt.^[100]

3.7.2.3 LIBRES

Neben den zwei deutschen Forschungsprojekten gab es auch in Österreich ein Projekt zur Entwicklung eines Recyclingverfahrens für LIB. Darin sind neben der Montanuniversität Leoben auch noch die Saubermacher Dienstleistungs AG und Magna Steyr Battery Systems involviert. Details zu diesem Projekt werden in einem nachfolgenden Kapitel erläutert.

3.7.2.4 Weitere Projekte

Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz wird mithilfe von Membranverfahren an der Trennung der einzelnen Metallionen aus Lösungen nach der Laugung von LIB gearbeitet. Eine Schemadarstellung einer solchen Membran ist in Abbildung 25 zu sehen. Die poröse Schicht enthält das jeweilige Extraktionsmittel, wie z.B. Cyanex 272, LIX 84 oder DEHPA.^[101]

Abbildung 25: Schema einer Membran und des gekoppelten Stofftransportes^[101]

Einen vakuumunterstützten Prozess stellten Chen et al.^[102] vor, dabei kann durch eine Reduktion von Co^{3+} mittels Kohlenstoff bei Temperaturen über 700 °C metallisches Co gewonnen werden. Hydrometallurgische Verfahren, bei denen ein Einsatz von HCl , H_2SO_4 und HNO_3 als Laugungsmittel erfolgt, beschrieben Zhang et al.^[103], Nan et al.^[104], Shun et al.^[105] usw. In dieser Technologie findet hauptsächlich eine Gewinnung des Cobalts durch Fällung, Solventextraktion, Elektrolyse, Flotation oder anderer Verfahren statt. Beim Recycling von Zellen mit anderem Chemismus sind diese Prozesse meist nicht effektiv.

3.8 Recyclingprozesse für Nickel-Metallhydrid- als auch Lithium-Ionen-Batterien

In einem von Al-Thyabat et al.^[106] beschriebenen Prozess findet eine Mischung aus mechanischen, hydrometallurgischen als auch pyrometallurgischen Schritten Verwendung, um Lithium-Ionen- und Nickel-Metallhydrid-Batterien gemeinsam zu verarbeiten. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 26 zu sehen, die gesamte Technologie beginnt mit einer Inertisierung bzw. Entladung der Zellen in flüssigem Stickstoff.

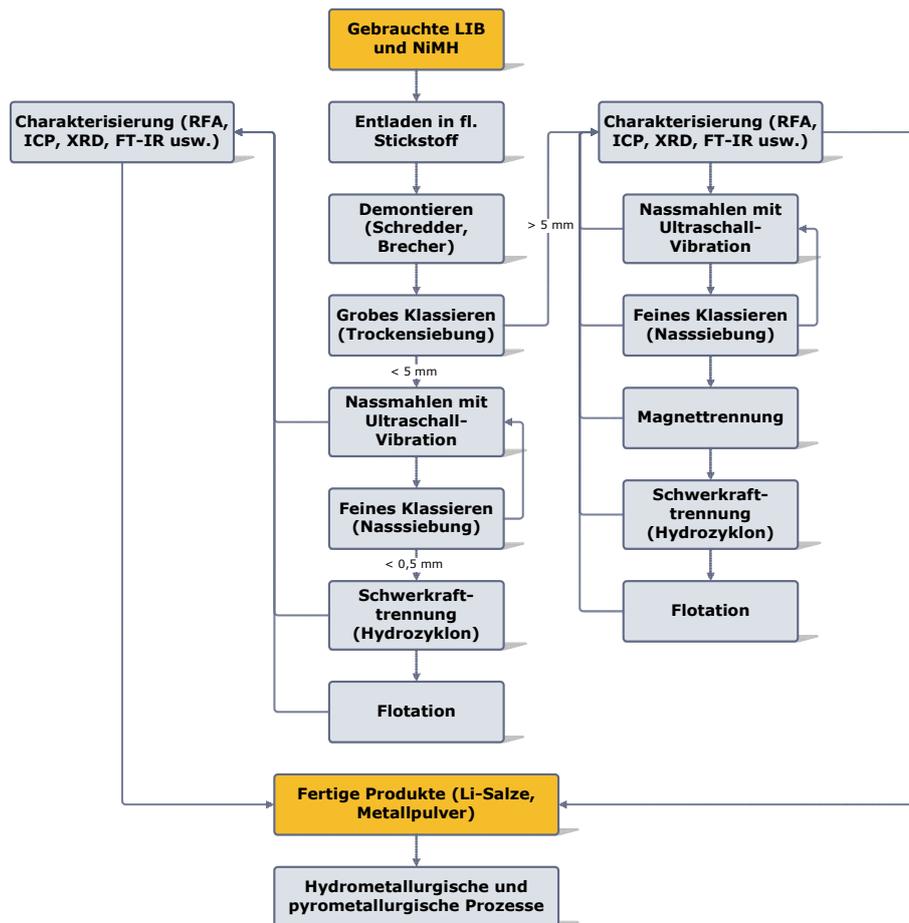


Abbildung 26: Schematische Darstellung einer mechanischen, hydro- und pyrometallurgischen Behandlungsrouten^[106]

Nach der Zerkleinerung folgen einige Klassierungsschritte als auch weitere Mahlprozesse, Produkte können jeweils nach einer Charakterisierung ausgebracht oder weiter behandelt werden. Eine Weiterverarbeitung der ausgeschleusten Materialien muss jedoch wieder mittels pyrometallurgischer und bzw. oder hydrometallurgischer Verfahren geschehen.^[106]

Von Nan et al.^[107] wird eine Technologie beschrieben, bei welcher nach einer mechanischen und hydrometallurgischen Behandlung alle Wertmetalle gewinnbar sind. Der erste Schritt ist das Öffnen und Entfernen der äußeren, aus Eisen bestehenden Hülle durch eine spezielle Apparatur. Dessen genaue Beschreibung erfolgt in der Literatur nicht. Eine rasche Aufgabe des Zelleninnenlebens in eine mit einer alkalischen Lösung gefüllten Kunststoffbox verhindert eine Selbstentzündung als auch die Bildung von korrosiven und giftigen Gasen. Die Aluminiumträgerfolie reagiert mit einer 10%igen NaOH-Lösung, dadurch bleiben in diesem Falle nur LiCoO_2 -Chips zurück. Aluminium würde in der nachfolgenden Metalltrennung und -gewinnung aus der Lösung Probleme bereiten. Wie sich eine Änderung der Zellchemie auf diesen Prozess auswirkt, ist nicht beschrieben. Die abfiltrierte, feste Fraktion muss bei einer Temperatur zwischen $580\text{--}630 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft behandelt werden, wodurch es zu einer Entfernung des Kunststoffes und der Organik kommt. Dieser thermische

Schritt führt auch zu einer Pulverisierung der Metallhydroxid-Elektrode, des Aktivmaterials der Nickel-Anode als auch des Kupfersubstrates der LIB. Eine Siebung trennt anschließend die Metallhüllen als auch die Metallgitter vom Pulver. Die Weiterverarbeitung des pulverförmigen Materials erfolgt mittels Auflösung der Bestandteile in 3 M H₂SO₄ mit 3 Gew.-% H₂O₂, bei einer Temperatur von ca. 70 °C. Abbildung 27 zeigt die Behandlungszeit und die daraus resultierende Auflösung.^[107]

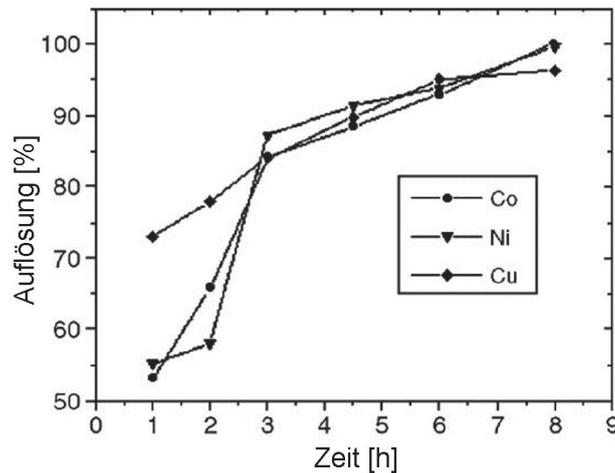


Abbildung 27: Auflösung von Co, Ni und Cu in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid^[107]

Nach etwa fünf Stunden befinden sich bereits 90 % der Anteile von Ni, Co und Cu in Lösung. Danach sind auch über 99,5 % der Seltenen Erden aufgelöst. Die Abtrennung von Fe durch mechanische Methoden ist zu 99,5 % vollständig, dies führt zu geringen Gehalten an Eisen in der gewonnen Lösung (siehe Tabelle 8).^[107]

Tabelle 8: Zusammensetzung der Lösung nach der Pulverlaugung^[107]

Element	Cu	Fe	Co	Ni	Mn	Li	Al	La	Ce	Pr	Nd
Gehalt [g/l]	4,30	0,054	16,7	11,0	0,53	1,35	2,46	2,39	1,01	0,11	0,41

Die Erzeugung der Seltenen Erden in Form von Doppelsulfaten erfolgt durch Zugabe von einer Mischung aus 6,5%iger NaOH mit 3,5%iger Na₂CO₃, der Gehalt an Ce und La liegt bei einem pH-Wert von 1 schon im Bereich < 0,25 g/l, bei einem Wert von 1,6 sind ca. 94 % der SE ausgefallen. Das in der Lösung verbleibende Cu kann durch die Verwendung von Acorga M5640 als Extraktionsmittel gewonnen werden, eine Mitextraktion von Co²⁺ und Ni²⁺ lässt sich nicht vermeiden. Ein mehrmaliges Durchführen der Operationen ermöglicht eine hohe Reinheit von Cu. In der restlichen Lösung befinden sich noch Nickel und Cobalt. Eine Solventextraktion mit Cyanex 272 als Extraktionsmittel erlaubt deren Trennung. Der gesamte Prozessablauf ist in Abbildung 28 zu sehen.^[107]

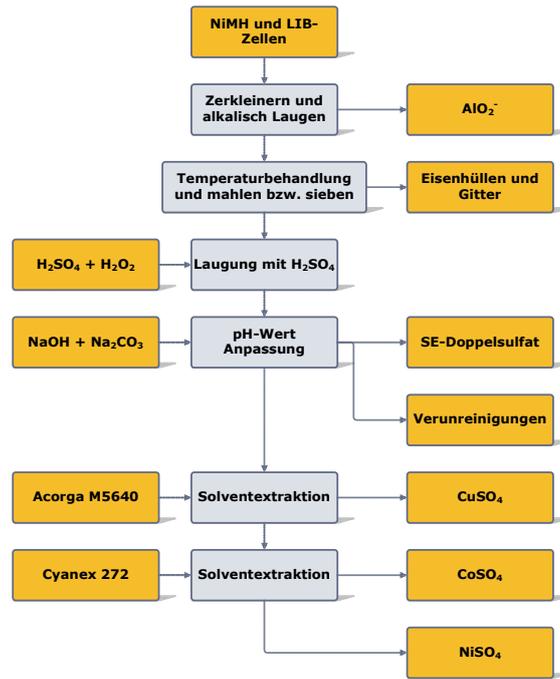


Abbildung 28: Schema des Verfahrenskonzeptes von Nan^[107]

Einen weiteren Prozess für das synchrone Recycling von NiMH-, LIB- als auch primären Lithium-Zellen beschreiben Granata et al.^[108], wo einerseits eine mechanische Vorbehandlung und andererseits eine Solventextraktion zum Einsatz kommen. Die Mischung der Zellen soll eine realistische und repräsentative Menge aus tatsächlich anfallenden Stoffströmen simulieren. Ein Vorabentfernung von Alkali- oder Zink-Batterien kann durch eine Röntgensortierung stattfinden. Der Prozessablauf ist schematisch in Abbildung 29 zu sehen, beginnend mit einer thermischen Behandlung, einer mehrstufigen Zerkleinerung und einer abschließenden Wirbelstrom-Scheidung.^[108]

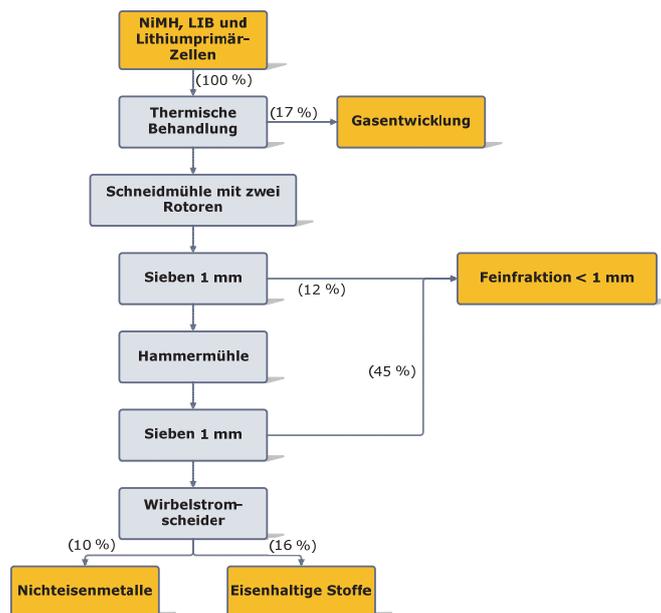


Abbildung 29: Verfahrensschema der mechanisch-thermischen Aufarbeitung nach Granata^[108]

Der thermische Schritt wird bei 300 °C unter Intergasatmosphäre, meist Stickstoff, durchgeführt. In den Klammern stehen jeweils die Stoffanteile in Prozent bezogen auf die Ausgangsmenge. Aus diesen Zahlen resultiert, dass durch eine rein mechanische Bearbeitung ohne Rücksicht auf die Feinfraktion die von der EU geforderten 50 % Recyclingquote nicht realisierbar sind. Die weitere Behandlung des Pulvers erfolgt auf hydrometallurgischem Weg, die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials nach einer Zerkleinerung von sortenreinen Zellen ist in Tabelle 9 aufgelistet.^[108]

Tabelle 9: Zusammensetzung der Feinfraktion^[108]

Element [Gew.-%]	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni
LIB	5 ± 2	25 ± 3	0,2 ± 0,1	3,5 ± 0,5	3,5 ± 0,5	1,5 ± 0,3	6 ± 2
Li-Prim.	0,8 ± 0,2	< 0,01	0,08 ± 0,04	3,0 ± 0,5	5,5 ± 0,5	37 ± 1	0,12 ± 0,01
NiMH	0,15 ± 0,01	1,5 ± 0,07	0,5 ± 0,2	1 ± 0,2	< 0,01	3,8 ± 0,2	22 ± 3

Die Gewinnung der einzelnen Metalle erfolgt mittels Solventextraktion, dies geschieht nach einem Auflösen des Pulvers in einer in dieser Veröffentlichung nicht spezifizierten Säure. Die Abtrennung von Al, Fe und der Seltenen Erden wird ebenfalls nicht näher thematisiert, stellt jedoch einen Teil des Prozesses dar und bezieht sich auf Versuche von Pietrelli^[71], Dorella und Mansur^[109] als auch Bertuol^[110]. Die Ni-Co-Trennung erfolgt mittels Cyanex 272, zuvor muss jedoch Mangan mit D2EHPA entfernt werden.

Bei einem Einsatz von mehr als 40 % primären Lithium-Zellen in der Ausgangsmischung steigt der Gehalt an Mangan an, dies bedarf weiterer Untersuchungen.^[108]

4. Recyclingprozess zur Gewinnung von Seltenen Erden, Nickel und Cobalt aus Nickel-Metallhydrid Batterien

Zur Vermeidung eines energieintensiven pyrometallurgischen Prozesses fanden am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben Arbeiten zu einem Verfahren statt, welches eine relativ einfache und jedoch kostenextensive Aufarbeitung von NiMH-Akkus zulässt. So wurde bereits ein Patent^[111] angemeldet, welches sich mit dieser Thematik beschäftigt. Nachfolgend werden die Bestrebungen zur Erzielung einer Möglichkeit der selektiven Trennung der Seltenen Erden, eine Gewinnung der Elemente Nickel und Cobalt als auch einer Kreislaufführung der wässrigen Phase beschrieben.

4.1 Vorversuche zur selektiven Gewinnung der Seltenen Erden aus NiMH-Akkus

Die ersten Untersuchungen zum Recycling von NiMH-Akkus erfolgten mittels stark saurer Laugung mit unterschiedlichen Reagenzien, um alle Wertmetalle in Lösung zu bringen. Eine anschließende Fällung der SE mit verschiedenen Zuschlagstoffen war das nächste Ziel. Aus diesen Experimenten konnte ermittelt werden, dass für eine stabile Fällung mit gutem Ausbringen eine Modifikation der Lösung vor der eigentlichen Fällung nötig ist. Nach dieser Änderung der erhaltenen wässrigen Phase mit einem weiteren Stoff ließen sich die Seltenen Erden in Form eines Doppelsulfates gewinnen. Dies erforderte jedoch die Anhebung des pH-Werts auf 2 durch Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung, wodurch sich diese Phase für einen erneuten Laugungskreislauf nicht mehr eignete. Bestrebungen zur Regenerierung und Reinigung der Ni- und Co-haltigen Lösung mittels Elektrolyse waren nur teilweise erfolgreich. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgten weitere Untersuchungen, um einen geschlossenen Kreislauf beim Recycling von NiMH-Akkus zu ermöglichen.

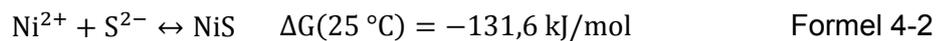
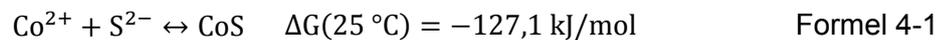
Ein aus diesen Versuchen entstandenes Patent von Luidold und Antrekowitsch^[111] zur Aufarbeitung von SE-haltigen Materialien, unter anderem Nickel-Metallhydrid-Akkus, mittels nicht-oxidierender Säure beschreibt zuerst eine grobe Zerkleinerung der NiMH-Zellen und anschließend deren Laugung. Nach der Entfernung der unlöslichen Bestandteile fand eine Zugabe eines Additives statt, wie z.B. Natriumsulfat (Na_2SO_4), und eine anschließende Erhöhung des pH-Werts mit einer wässrigen NaOH- oder Na_2CO_3 -Lösung initiierte die Fällung der SE-Verbindungen.

Die selektive Fällung von Seltenen Erden aus einer Lösung, welche unter anderem noch Eisen enthält, erfolgte in Versuchen zur Aufarbeitung einer Magnetschrottfraction mit guten Ergebnissen. Dabei konnte reines Neodymoxid gewonnen werden, während das Eisen in Lösung blieb.

Da bei den bisher durchgeführten Untersuchungen hauptsächlich auf die Gewinnung der Seltenen Erden abgezielt wurde, fanden zur Regenerierung der Lösung bzw. zur Extraktion von anderen Metallen weitere Tests statt.

4.1.1 Sulfidfällung der Schwermetalle

Eine Fällung von Nickel, Cobalt und Eisen in Form von Sulfiden aus der praktisch SE-freien Lösung war der erste untersuchte Ansatz zur Reinigung der Lösung. Laut der Formel 4-1 und Formel 4-2 müsste eine komplette Fällung möglich sein.



Die Berechnung des Pourbaix-Diagramms (Abbildung 30) mittels HSC 6 zeigt, dass im sauren Bereich bei einer Spannung von 0 V (grüne Linie) das Nickel als zweiwertiges Ion vorliegt, dies führte dazu, dass das Nickel gelöst blieb.^[112]

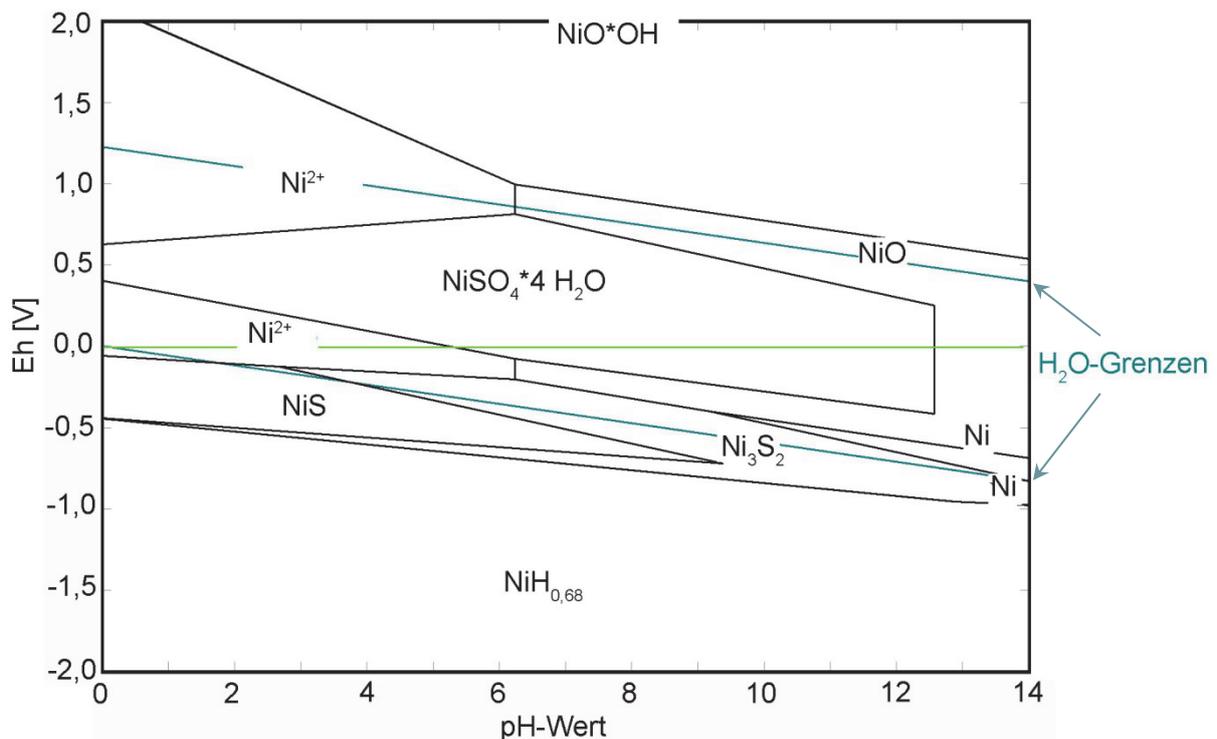


Abbildung 30: Pourbaix-Diagramm von NiS, berechnet mit HSC 6^[112]

Nach der tropfenweisen Zugabe der schwefelhaltigen Lösung, welche durch Auflösen von NaSH in entionisiertem Wasser hergestellt wurde, erfolgte die Bildung einer kleinen Menge an Niederschlag. Die Filtration mit einem Filter der Porenweite 1,0–1,6 µm ergab 1,35 g Feststoff, der errechnete Wert für den Niederschlag alleine von Nickel betrug 7,8 g. Dies deutet darauf hin, dass sich bei den vorherrschenden Bedingungen die Metalle Nickel, Cobalt und Eisen nicht in Form von Sulfiden aus der Lösung ausfällen lassen.

4.1.2 Elektrolyse

Neben der Sulfidfällung fanden auch zahlreiche Versuche^[13] zur selektiven Gewinnung von Nickel, Cobalt und Eisen aus der Lösung statt, wodurch ein Reinigungseffekt und eventuell ein Absenken des pH-Wertes erzielt werden sollte. Als Ausgangsstoff diente das Filtrat, welches nach der Laugung von NiMH-Akkus und der anschließenden Fällung und Filtration der Seltenen Erden in Form von Doppelsulfaten entstand. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse

Element	Gehalt [mg/l]
Nickel	11.500
Eisen	990
Cobalt	4.500

Abbildung 31 zeigt den Aufbau der Elektrolyse, zur Vermeidung von Elektrolytverlusten durch Abdampfen wurde ein Teflondeckel auf die Zelle gegeben. Die Einstellung der Temperatur, bei welcher die Elektrolyse stattfand, erfolgte mittels eines Wasserbades. Eine Umwälzung des Elektrolyten durch einen Tiefenfilter zur Entfernung der in der Lösung bei diesen Temperaturen gebildeten Feststoffe war nötig, um ein schlechteres Abscheiden der Metalle an der Kathode zu vermeiden.

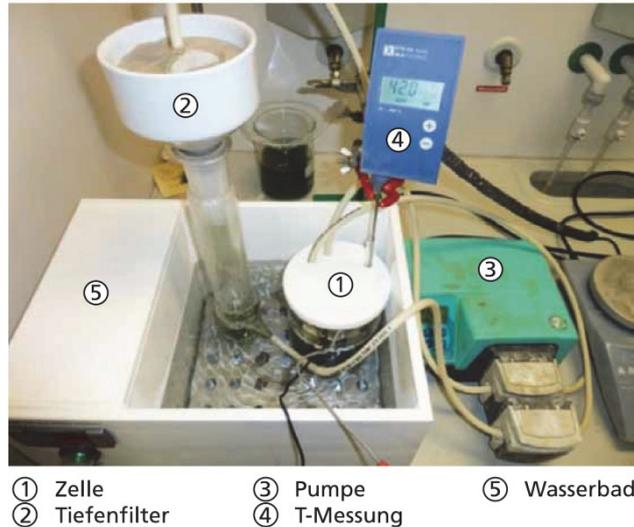


Abbildung 31: Aufbau der Elektrolyseversuche^[114]

Ein Resultat dieser Untersuchungen waren die in Abbildung 32 zu sehenden Niederschläge. Es ist zu erkennen, dass sich bei unterschiedlichen Stromdichten, Temperaturen und Abständen der Elektroden deutlich differenzierte Ergebnisse ergeben. Als Parameter wurden die Temperatur (40–80 °C), der Elektrodenabstand (1–3 cm) und die Stromdichte (150–400 A/m²) variiert.

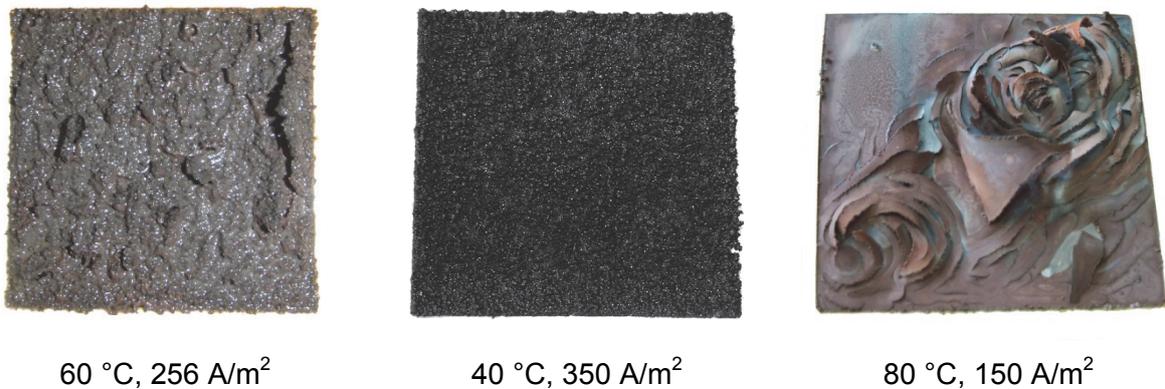


Abbildung 32: Niederschläge bei unterschiedlichen Parametern^[114]

Bei hohen Temperaturen kam es zu einem verstärkten Eisenhydroxid-Ausfall aus der Lösung welcher nicht vollständig im Tiefenfilter entfernt werden konnte und sich somit im elektrolytischen Niederschlag einlagerte. Die beste Struktur des Feststoffes ergab sich bei 40 °C und einer Stromdichte von 350 A/m². Eine selektive Gewinnung der Metalle Eisen, Nickel und Cobalt war nicht möglich, eine Analyse des kathodischen Niederschlages mittels REM-EDX-(Rasterelektronenmikroskop, energiedispersive Röntgenspektroskopie), welche in Abbildung 33 dargestellt ist, zeigt den schichtweisen Aufbau aus den einzelnen Elementen.

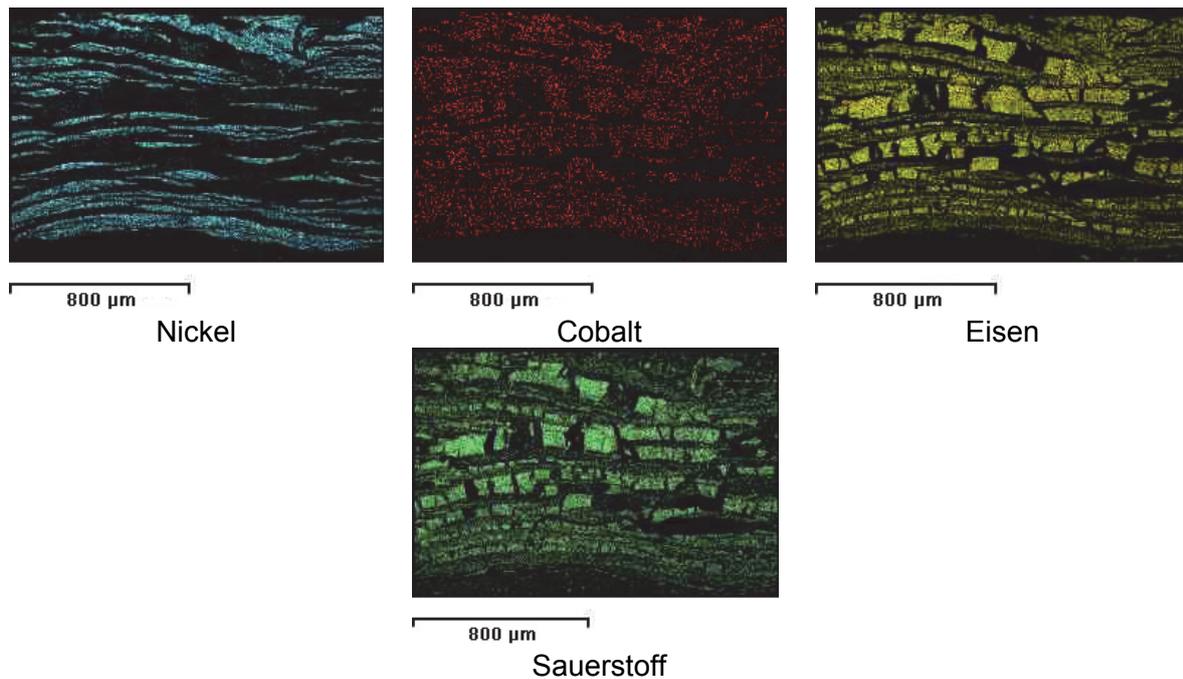


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Elementverteilung über den Querschnitt des abgeschiedenen Kathodenmaterials^[114]

Während der Elektrolyse ließ sich eine starke Wasserstoffbildung beobachten, dies führte zu einer geringen Stromausbeute. Ein weiteres Problem bestand darin, dass die Lösung nach der Elektrolyse immer noch einen relativ hohen pH-Wert aufwies und sich daher nicht für einen weiteren Laugungskreislauf eignet.

4.2 Versuche zur Kreislaufführung der wässrigen Phase

Die oben beschriebenen Verfahren zeigen jeweils nur einen Durchlauf durch den jeweiligen Prozess ohne einer Wiederverwendung der Lösung für eine erneute Nutzung zur Metallauflösung. Aus diesem Grund wurde nach Verfahrensansätzen gesucht, bei welchen die wässrige Phase mehrmalig Gebrauch findet, beziehungsweise im Idealfall im Kreislauf geführt werden kann. Dazu ist es nötig, dass der pH-Wert auf keine hohen Werte steigt, da dann das Ausbringen beim Auflösen der Wertkomponenten stark absinkt. Ebenfalls wird durch die Zugabe von Substanzen zur Modifikation das Volumen der Lösung erhöht, dies führt zu einem Problem bei der Entsorgung. Aus diesem Grund war eine weitere Zielsetzung die Verhinderung der Zugabe von großen Mengen an wässriger Phase, sodass sich der Kreislauf mit einem definierten Volumen betreiben lässt.

In Versuchen mit anderen Fraktionen, im Speziellen mit Magnetschrotten, konnte eine Fällung der Seltenen Erden in Form von Oxalaten erzielt werden, ohne dass eine vorherige Modifikation bzw. pH-Wert-Anpassung nötig war. Deshalb erfolgten Experimente zur Untersuchung des Fällungsverhaltens der SE aus den Lösungen bei der Laugung von NiMH-Akkus mittels Zugabe von Oxalsäure.

Dabei zeigte sich, dass die Fällung der Feststoffe aus einer Lösung, welche Ni, Co, Fe und Seltene Erden enthält, zeitabhängig vonstatten geht.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgten Versuche zur Kreislaufführung der Lösung beim Recycling von NiMH-Akkus. Das Ausgangsmaterial waren handelsübliche wiederaufladbare Zellen der Marke Duracell mit einer Kapazität von 2.400 mAh und einer Spannung von 1,2 V. Für jeden Durchlauf des Prozesses wurde eine Zelle verwendet, das Volumen der wässrigen Lösung betrug jeweils zwei Liter. Um der flüssigen Phase ein einfacheres Eindringen bzw. Auflösen der Metalle zu ermöglichen, erfolgte als erster Schritt eine Zerkleinerung durch ein einfaches händisches Zerschneiden mit einem Seitenschneider. Nach dem Verwiegen des Einsatzmaterials kam dieses in die Laugungsapparatur, welche schematisch in Abbildung 34 dargestellt ist. Durch Zugabe des Laugungsreagenz, in diesem Fall ein Liter verdünnte Salzsäure mit einem pH-Wert von -0,3, mittels eines Tropftrichters startete der Prozess und eine Steigerung der Temperatur auf 60 °C erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso führt eine Badbewegung mit Hilfe eines Rührknochens zu einem schnelleren Auflösen.

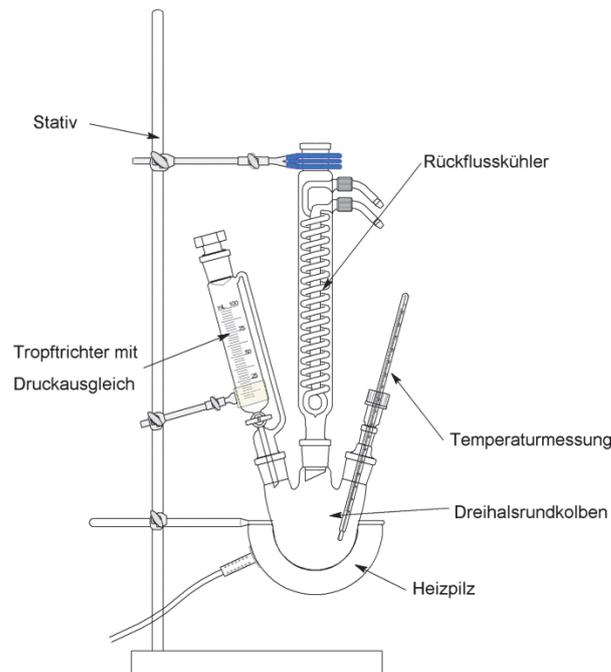


Abbildung 34: Aufbau der Apparatur (schematisch) für die Laugung von NiMH-Zellen

Die Dauer der Laugung betrug pro Durchgang sechs Stunden, danach entfernte eine Filtration die unlöslichen Bestandteile. Diese bestanden hauptsächlich aus den Kunststoffteilen, wie dem Separator und der äußeren Folie, dem Kohlenstoff als auch aus ungelösten metallischen Komponenten. Das Filtrat wurde analysiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zu sehen.

Tabelle 11: Zusammensetzung des Filtrates nach der Entfernung der unlöslichen Bestandteile

Element	Fe	Co	Ni	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
[mg/l]	2.150	202,5	6.025	17,5	1.242,5	30	5	22,5	300

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Versuchen ist der Gehalt an Samarium sehr stark angestiegen, während der Wert von Cer sehr niedrig blieb. Dies deutet auf eine Änderung der Zusammensetzung des Aktivmaterials hin. Solche Adaptierungen finden laufend statt, wobei dies für die Entwicklung eines Recyclingverfahrens ein Problem darstellen kann, da die sich ändernden Wertinhalte unter Umständen eine Anpassung des Prozesses erfordern.

Die Fällung der Seltenen Erden aus dem Filtrat erfolgte nach einer Zugabe von 60 ml Oxalsäure mit einer Konzentration von 80 g/l $H_2C_2O_4$. Die Rührzeit betrug 24 Stunden, der bis dahin gebildete Niederschlag wurde mit einer Filternutsche der Porosität 4 (10–16 μm) gewonnen. Die Trocknung dieses Feststoffes passierte bei 120 °C für 24 h. Die anschließende Kalzinierung bei 750 °C für 6 h führte zu einer Reaktion der Oxalate, welche meist noch Hydratwassergruppen enthalten, in deren Oxide. Die Analyseergebnisse dieses Stoffes, mittels einer Röntgenfluoreszenz (RFA), listet Tabelle 12 auf. Es ist zu sehen, dass der Gehalt an Oxiden der Seltenen Erden, hauptsächlich Lanthan und Samarium, mit über 99,5 Gew.-% sehr hoch ausfiel. Neben den Seltenen Erden sind noch geringe Mengen an Chlor sowie Zirkonium-, Nickel- und Zinkoxid enthalten.

Tabelle 12: RFA-Analyse des kalzinierten Feststoffes

Verbindung	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Cl	ZrO ₂	NiO	ZnO
[Gew.-%]	49,03	44,44	2,67	2,24	0,97	0,204	0,155	0,141	0,122	0,0329
StdErr	0,25	0,25	0,08	0,07	0,048	0,044	0,008	0,01	0,029	0,0077

StdErr...Standardabweichung

Das Filtrat enthält hauptsächlich die Metalle Nickel, Eisen und Cobalt, als auch die nicht komplett ausgefallenen Seltenen Erden.

Den schematischen Ablauf des ersten Prozessdurchlaufes stellt Abbildung 35 dar, die am Ende erhaltenen Fraktionen sind die Lösung mit Ni, Co und Fe und das gemischte Oxid der Seltenen Erden.

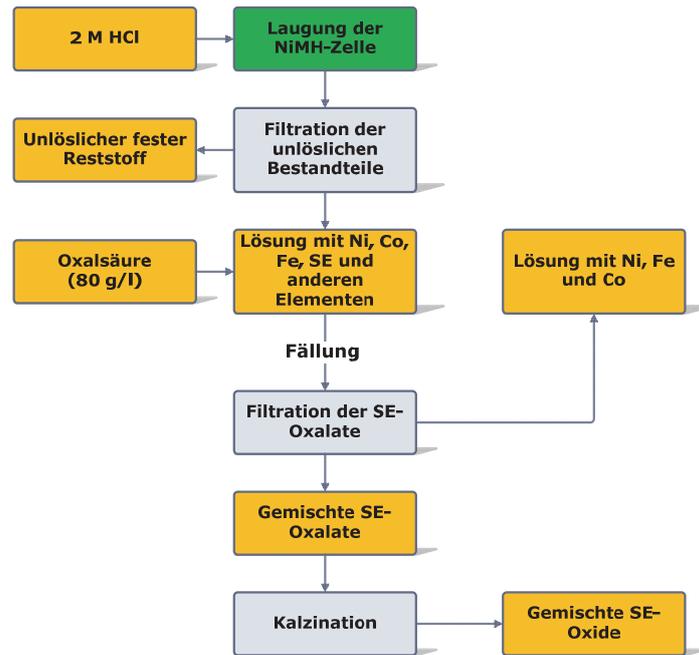


Abbildung 35: Schematische Darstellung der NiMH-Laugung – erster Prozessdurchlauf

Die Analyse der Lösung wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (englisch: inductively coupled plasma mass spectrometry; kurz: ICP-MS) durchgeführt, das Ergebnis stellt Tabelle 13 dar.

Tabelle 13: Zusammensetzung des Filtrates nach der SE-Oxalat-Fällung

Element	Fe	Co	Ni	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
[mg/l]	1.950	187,5	5.550	5,0	322,5	5	0	2,5	10

Es zeigt sich, dass trotz der durchgeführten SE-Fällung noch La in relativ hoher Konzentration enthalten ist. Die Effizienz dieses Schrittes beträgt von 71,42 % für Yttrium bis zu annähernd 100 % für Praseodym.

Diese Lösung diene als wässrige Phase für den nächsten Laugungsdurchlauf, welchen Abbildung 36 schematisch dargestellt. Eine Zugabe von 100 ml HCl führte zur Anpassung des pH-Wertes auf ca. -0,3. Prinzipiell entspricht der zweite Durchlauf der Vorgehensweise beim ersten, bis auf die Verwendung des Filtrates aus Kreislauf 1, der Zugabe von HCl zur pH-Wert-Anpassung als auch der Fällung bereits während der Laugung.

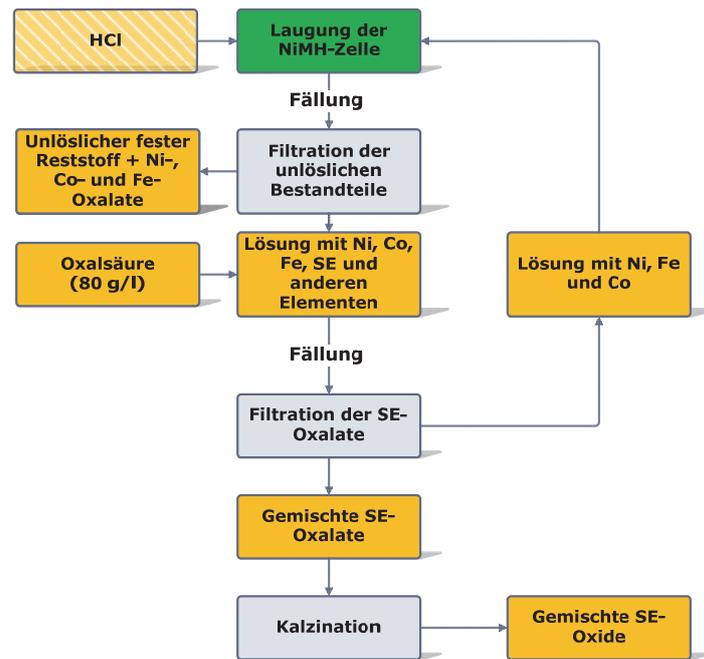


Abbildung 36: Ablauf der NiMH-Laugung ab dem zweiten Prozessdurchlauf

Nach der Einstellung des pH-Wertes erfolgte die Zugabe der Lösung zu dem zerkleinerten NiMH-Akkumulator, die Laugung fand bei den selben Parametern wie im ersten Kreislauf statt. Im Gegensatz zum vorherigen Prozessdurchlauf fiel schon während des Lösevorgangs ein Feststoff aus. Am Ende dieses hydrometallurgischen Schrittes trennte eine Filtration die unlöslichen Bestandteile, dadurch ergaben sich drei Fraktionen.

Das Filtrat (Fraktion 1) enthielt die gelösten Seltenen Erden als auch Nickel, Eisen und Cobalt. Der ausgefallene Feststoff (Fraktion 2) wurde von den unlöslichen Bestandteilen (Fraktion 3) entfernt, diese sind hauptsächlich der Separator, weitere Kunststoffbestandteile als auch die nicht in Lösung gegangenen Metalle.

Die Analyse des Filtrates ist in Tabelle 14 aufgelistet. Es zeigte sich im Vergleich zu Tabelle 11, dass die Fällung von Ni, Co und Fe nicht vollständig durchgeführt wurde, die Gehalte an Seltenen Erden sind wieder höher als vor der Laugung.

Tabelle 14: Analyse der Lösung nach der simultanen SE-Fällung bei der Laugung eines zweiten NiMH-Akkus

Element	Fe	Co	Ni	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
[mg/l]	3.350	275	8.400	25	1.272,5	20	2,5	7,5	90

Eine Analyse des ausgefallenen Feststoffes für den zweiten als auch für den dritten Kreislauf nach einer Kalzination bei 750 °C für sechs Stunden befindet sich in Tabelle 15. Er enthält große Mengen an Nickel- (ca. 80 Gew.-%), Eisen- (ca. 13 Gew.-%) als auch Cobaltoxid (ca. 3 Gew.-%) aber nahezu keine Verbindungen der Seltenen Erden.

Tabelle 15: Fällungsproduktanalyse für zwei verschiedene Prozessdurchläufe

Kreislauf	Verbindung	NiO	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Er ₂ O ₃	ZnO	La ₂ O ₃
2	[Gew.-%]	80,12	14,98	3,33	0,797	0,555	0,0821
	StdErr	0,20	0,18	0,09	0,081	0,027	0,0041
3	[Gew.-%]	83,53	12,42	2,74	0,715	0,521	0,0392
	StdErr	0,19	0,16	0,08	0,069	0,026	0,0031

StdErr...Standardabweichung

4.3 Zusammenfassung

Eine selektive Gewinnung von Oxalaten der Seltenen Erden sowie von Fe-, Ni- und Co-Oxalaten erscheint bei Einhaltung der vorgegebenen Parameter möglich. Erfolgt jedoch eine Überschreitung der Fällungsdauer während der SE-Abtrennung, kann es zu einer Mitausfällung von weiteren Elementen kommen. Das kalzinierte Fällungsprodukt aus einem Versuch, bei welchem die Dauer der Fällung um 24 h überschritten wurde, ist in Tabelle 16 aufgelistet. Es lässt sich erkennen, dass ein Mischoxid aus beinahe allen in der Lösung enthaltenen Elementen vorliegt. Dieses Gemenge erscheint als Einsatzmaterial für eine Weiterverarbeitung oder als Einsatzstoff für die Primärherstellung als nicht geeignet.

Tabelle 16: Analyse des kalzinierten Fällungsproduktes bei zu langer Behandlungsdauer

Verbindung	NiO	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	Co ₃ O ₄	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
[Gew.-%]	40,76	26,66	12,72	11,71	2,8	2,27	1,14	1,01	0,542
StdErr	0,25	0,22	0,17	0,16	0,08	0,07	0,05	0,05	0,027

StdErr...Standardabweichung

5. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Neben NiMH-Batterien wurde auch das Recycling von LIB untersucht, da diese ebenso der österreichischen Batterienverordnung^[51] unterliegen und eine bestimmte Verwertungsquote erreicht werden muss. Das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien gestaltet sich aufgrund der vielen möglichen chemischen Systeme, das bezieht sich hauptsächlich auf die Zusammensetzung des kathodischen Aktivmaterials, als schwierig, eine sortenreine Sammlung oder ein Trennen als ersten Behandlungsschritt erscheint sinnvoll. Wie aus unterschiedlichen Medien bekannt ist, kann eine falsche Behandlung, sei es mechanisch, thermisch oder elektrisch, einen sogenannten „Thermal Runaway“ (TR) provozieren. Dabei läuft ein sich selbst verstärkender thermischer Prozess ab, welcher sich nicht kontrollieren lässt und eine gezielte Prozessführung beim Recycling unmöglich macht. Aus diesem Grund fanden vorab Versuche zur Abschätzung der Behandlungsparameter statt, um einen sicheren Prozess zu gewährleisten und die zu behandelnden Zellen in einem ersten Schritt zu deaktivieren. Dieser Teil der Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft der Montanuniversität Leoben unter der Leitung von Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Roland Pomberger. Im Speziellen wurden Forschungstätigkeiten im Rahmen des Projektes LIBRES zur Entwicklung eines Recyclingverfahrens für Lithium-Ionen-Batterien für die Bereiche Recycling und Werkstoffherstellung durchgeführt. Dieses von Frau Dipl.-Ing. Astrid Arnberger^[115] koordinierte und betreute Projekt beschäftigte sich mit einem ganzheitlichen Ansatz zur vollständigen Rohstoffkreislaufführung von Energiespeichersystemen aus dem Automobil-Sektor. Neben dem Recycling und der Werkstoffherstellung wurden unter anderem auch die Rohstoffgewinnung, die Produktion, die Nutzung, die Demontage, die Sammlung, die Lagerung und der Transport analysiert. Auch eine Begutachtung der Reuse-Möglichkeiten wurde durchgeführt.

5.1 Aufbau und Zusammensetzung der unterschiedlichen Zelltypen und Module

In dieser Arbeit erfolgten Versuche mit hauptsächlich drei unterschiedlichen Zelltypen. Die ersten Tests wurden mit Akkus der Firma A123-Systems vom Typ AHR32113M1Ultra-A durchgeführt, diese Zellen haben nachfolgend die Bezeichnung Typ A-Zellen. Sie besitzen eine Kapazität von 4,4 Ah und sind rund mit Metallgehäuse ausgeführt. Als Typ B-Zellen werden die Akkus der Firma Yuasa mit der Benennung LEV 50 und einer Nennkapazität von 50 Ah bezeichnet. Ebenfalls von Yuasa kommen die Typ C-Zellen, welche auch die Bezeichnung LEV 22 aufweisen, dies sind prismatische Zellen mit einer Ladung von 22 Ah.

5.1.1 Typ A-Zelle, A123 AHR32113M1Ultra-A

Dieser Typ ist eine Zelle, dessen kathodisches Aktivmaterial aus Lithiumeisenphosphat besteht, die Anode beinhaltet Graphit. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop und der EDX-Einheit zeigten den Gehalt an Fe, P und O, die Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der REM-EDX-Untersuchungen an einer Typ A-Zelle

	O [Gew.-%]	F [Gew.-%]	P [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]
Durchschnitt	35	2,8	24	38

Es lässt sich erkennen, dass neben den Elementen Fe, P und O auch noch Fluor enthalten ist, was darauf hindeutet, dass noch Spuren vom Elektrolyt im Material vorhanden sind. Das Leitsalz dieses Mediums umfasst Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 , das vorkommende Lithium kann durch die verwendete EDX-Einheit nicht detektiert werden. Den Träger für die Kathode bildet eine Aluminiumfolie, während das Anodenmaterial auf eine Kupferfolie aufgebracht wird. Die Zelle besitzt eine Kapazität von 4,4 Ah bei einer Nennspannung von 3,3 V. Die Abbildung 37 zeigt ein aus 36 Einzelzellen bestehendes Modul.



Abbildung 37: Modul mit 36 Zellen vom Typ A

Neben den Zellen beinhaltet diese Art von Modul eine Kühlplatte zwischen der oberen und unteren Akku-Schicht. Kupferstränge finden zur Verschaltung der einzelnen Batterien Verwendung und weitere Kabel dienen der Messung von unterschiedlichen Parametern, wie z.B. der Zellspannung, für das Batteriemanagementsystem. Unterschiedliche Kunststoffteile werden zur Fixierung der einzelnen Bestandteile verwendet.

5.1.2 Typ B-Zelle, Yuasa LEV 50

Diese Art von prismatischen Zellen besteht aus einem Stahlgehäuse mit relativ hohem Chrom-Gehalten, das Aktivmaterial dieses Typs bildet ein Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid. Die Nennkapazität beträgt 50 Ah bei einer Nominalspannung von 3,7 V. In Abbildung 38 ist ein mit einem REM aufgenommener Querschnitt durch die Kathode zu sehen, die Analyse des Spektrums 2 listet Tabelle 18 auf.



Abbildung 38: REM-Aufnahme des Querschnitts einer LEV 50-Kathode

Im Aktivmaterial sind zu annähernd gleichen Teilen Mangan, Cobalt und Nickel enthalten, die Schichtdicke beträgt ca. 90 µm.

Tabelle 18: Zusammensetzung einer LEV 50-Zelle, ermittelt mittels REM-EDX

	O [Gew.-%]	Mn [Gew.-%]	Co [Gew.-%]	Ni [Gew.-%]
Spektrum 2	33	23	22	22

Das Trägermetall für das Aktivmaterial der Kathode stellt Aluminium dar, während für die Anode Kohlenstoff, welcher auf eine Kupferfolie aufgebracht wird, Einsatz findet. In beiden Elektroden befinden sich Spuren von Fluor, welches wiederum aus dem Elektrolyten stammt. In Abbildung 39 sind links ein Modul, bei welchem die Verschaltung der einzelnen Zellen bereits entfernt wurde, und rechts eine Einzelzelle dargestellt.

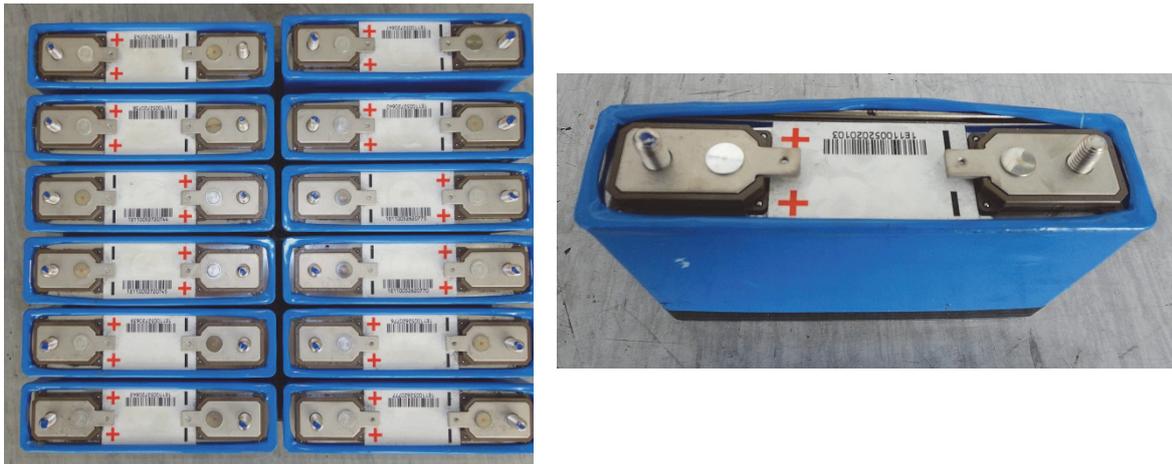


Abbildung 39: LEV 50-Modul (links) und Einzelzelle (rechts)

Das Modul umfasst 12 Einzelzellen und eine Grundplatte aus Kunststoff, auf welcher die Akkus mittels Kleber montiert werden.

5.1.3 Typ C-Zelle, Yuasa LEV 21F

Dieser Typ nutzt wie die A123-Zellen Lithiumeisenphosphat, weist jedoch eine prismatische Bauweise auf. Das Gehäuse besteht aus einer Aluminiumlegierung. Die Kapazität beträgt 22 Ah mit einer Nennspannung von 3,3 V, in einem Modul sind 22 Zellen verbaut.^[116] Jeweils ein Modul und eine Zelle sind in Abbildung 40 zu sehen.



Abbildung 40: LEV 21F-Modul (links) und Einzelzelle (rechts)

Das Modul beinhaltet neben den Zellen noch eine Kunststoffabdeckung, verschiedene Kabeln und mehrere Metallklemmen zur Kontaktierung der einzelnen Akkus untereinander. Eine Kühlplatte dient als Grundmaterial, worauf die Zellen montiert werden.

5.2 Vorversuche zur Evaluierung der Recyclingmöglichkeiten

Um die Vorgänge beim Erhitzen von LIB unter sicheren äußeren Umständen zu testen, wurden unter Mithilfe der Feuerwehr Brand- bzw. Erhitzungsversuche durchgeführt. Dazu fand ein Elektrowiderstandsofen in einem sicheren Areal Verwendung. Zum Schutz des

Ofens und dessen Heizwendel erfolgte das Chargieren der Zellen in eine in den Ofen eingesetzte Stahlbox. Ein wichtiger Punkt bei diesen Tests war die Abschätzung der Gasentwicklung und des Verhaltens bei unterschiedlichen Ladezuständen, eine kontrollierte Reaktion ist für einen beherrschbaren Recyclingprozess notwendig. Die Abbildung 41 zeigt den verwendeten Ofen, neben Thermoelementen kam auch eine Thermobildkamera zum Einsatz. Über einen Spiegel konnte eine Videoaufnahme vom Inneren der Ofenkammer gemacht werden. Ein Teil der Versuche zur Untersuchung des Verhaltens bei unterschiedlichen Ladegraden wurden ohne Wärmebildkamera aufgenommen.

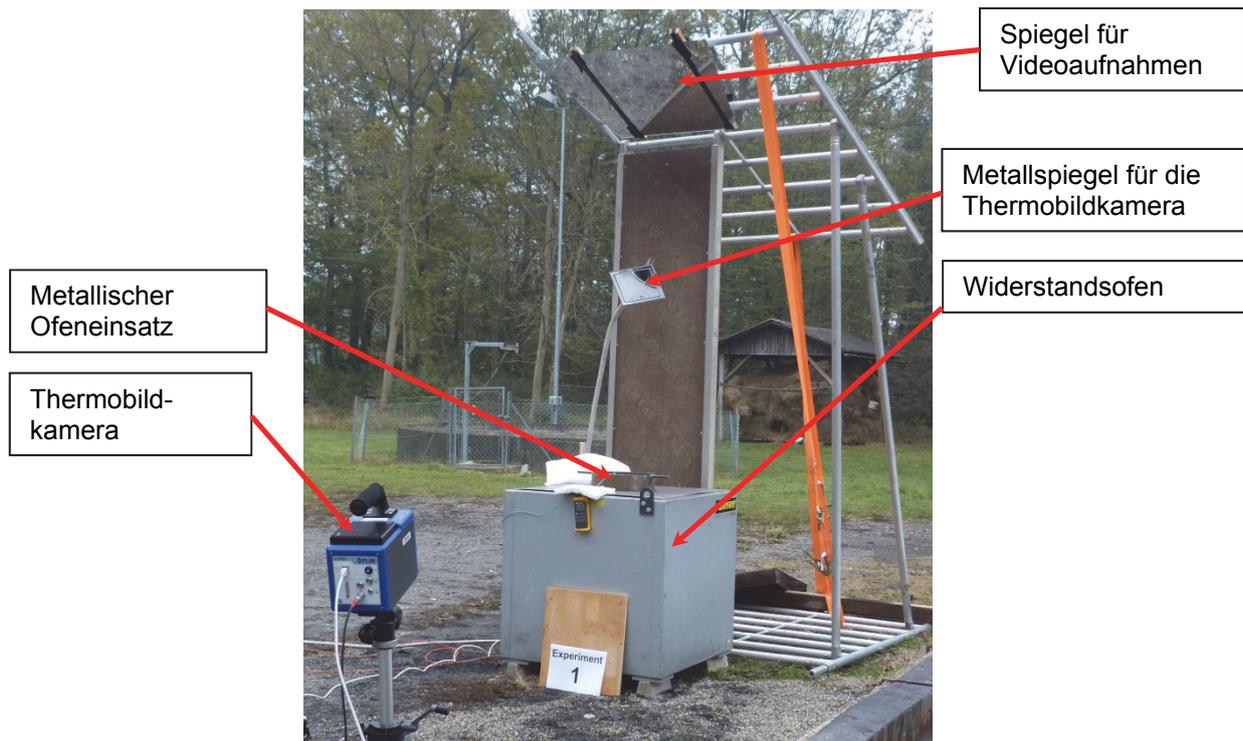


Abbildung 41: Versuchsaufbau zur ersten Abschätzung des Verhaltens der Zellen bei einer Wärmebehandlung

Als Versuchsparameter fand eine Ofeninnenraumtemperatur von ca. 600 °C Verwendung, um ein Aufschmelzen von Gehäuseteilen aus Aluminium zu vermeiden. Für diese Experimente kamen drei Zelltypen zum Einsatz, zum einen die runden Typ A-Zellen der Firma A123, zum anderen die prismatischen Typ B- und Typ C-Zellen der Firma Yuasa.

Durch die kontrollierte Erwärmung der verschiedenen Zellen konnten einige Aussagen über deren Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen sowie Ladezuständen getroffen werden. Ein wichtiger Punkt waren die unterschiedlichen Reaktionen, wenn Typen mit verschiedenen Aktivmaterialien eingesetzt wurden.

Eine Untersuchung von Pouch-Zellen, deren äußere Hülle aus einem Material mit geringer Festigkeit besteht, zeigte ein sehr starkes Aufblähen. Im Gegensatz zu den Zellen mit einem metallischen Gehäuse existiert hier kein Sicherheitsventil, die gesamte Zelle vergrößert ihr

Volumen und reißt schlussendlich an der Nahtstelle auf. Bei ausreichend hoher Temperatur und der Anwesenheit von Luftsauerstoff kam es zum Brand der Kunststoffteile und eventuell auch von Elektrolytbestandteilen.

Zellen mit einem Aktivmaterial aus Lithiumeisenphosphat, wie z.B. Typ A-Zellen, wiesen deutlich geringere Reaktionen auf. Durch die hohe Temperatur stieg der Druck in den Zellen, die Sicherheitsventile öffneten sich und es kam zu einer leichten Rauchentwicklung. Dieses Verhalten erscheint als beherrschbar für eine größere Behandlungsanlage.

In Abbildung 42 ist der Ablauf des Versuches mit den Zellen vom Typ A dargestellt, links sind die unbehandelten Einheiten zu sehen, in der Mitte die Rauchentwicklung und rechts die fertig behandelten Batterien. Im rechten Bild lässt sich erkennen, dass eine dunkle Flüssigkeit aus den Sicherheitsventilen austrat, diese stammt wahrscheinlich zum Teil vom Elektrolyt als auch vom geschmolzenen Separator.



Abbildung 42: Versuchsablauf bei drei Zellen vom Typ A

Die Behandlung einer vollgeladenen Zelle vom Typ B zeigte ein deutlich anderes Verhalten, nach dem Öffnen des Sicherheitsventils kam es zu einer sehr starken Rauchentwicklung, ein sogenannter „Thermal Runaway“, bei dem die Bestandteile der Zelle heftig und unkontrolliert miteinander reagieren, fand statt. Ein komplett anderes Ergebnis resultierte, wenn die Zelle vor der thermischen Behandlung mittels eines Widerstands tiefentladen wurde. Es lief kein mess- oder sichtbarer „Runaway“ ab, durch den Druckanstieg aufgrund des verdampften Elektrolyten erfolgte nur ein Öffnen des Sicherheitsventils.

Die Zelle vom Typ B vor dem Versuch, während der starken Rauchentwicklung und nach der thermischen Behandlung ist in Abbildung 43 zu sehen.



Abbildung 43: Versuchsablauf bei einer vollgeladenen Zelle vom Typ B

Die Reaktion der Zelle war sehr heftig, innerhalb weniger Sekunden trat eine große Menge an Rauch aus. Bei einer Behandlung von größeren Mengen und einer zeitgleichen Reaktion mehrerer Zellen kann es in einer geschlossenen Ofenkammer zu einem Druckanstieg kommen, welcher deren Integrität beeinflusst.

Die Versuchsdurchführung mit Typ C-Zellen, welche vollgeladen in den Ofen chargiert wurden, verlief relativ harmlos. Nach dem Schmelzen der Kunststoffe an den elektrischen Polen konnte das unter Druck stehende Gas entweichen, dies geschah sehr gleichmäßig über einen längeren Zeitraum.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Versuchen waren, dass sich ein beherrschbarer Prozess nur dann durchführen lässt, wenn die zu behandelnden Zellen bei einer Temperaturbehandlung keine unerwünschten und unkontrollierbaren Reaktionen aufweisen. Tritt ein solcher Störfall aber ein, führt dies zu massiven Problemen. Zum einen entsteht innerhalb von sehr kurzer Zeit eine große Menge an Abgas, welches auch eine hohe Fracht an Staub und Metallpartikel enthält, zum anderen kann durch die starke Reaktion der Zelle der gesamte Inhalt durch das Sicherheitsventil (SV) geschleudert werden, wodurch die enthaltenen Wertstoffe verloren sind. Eine weitere wichtige Erkenntnis lag darin, dass die Zellen mit einem Aktivmaterial aus Lithiumeisenphosphat auch bei vollgeladenem Zustand deutlich harmloser reagieren als Batterien auf Basis von Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid oder reinem Cobaltoxid.

Aufbauend auf den ersten Ergebnissen wurden weitere Untersuchungen vorgenommen. Die hierbei berücksichtigten Aspekte waren das Verhalten der Zellen bei unterschiedlichen Ladegraden bzw. in inerter Atmosphäre und bei welchen Temperaturen die jeweiligen Vorgänge auftreten. Zur Simulation einer Pyrolyse erfolgten deshalb auch eine Abdichtung des Ofenraumes und eine anschließende Spülung mit Stickstoff als Inertgas.

Ungeladene Typ B-Zellen reagierten im Versuchsaufbau bei einer Zellen-Außentemperatur zwischen 196 und 231 °C mit einem Öffnen des SV nach einer Dauer von 30 Minuten und keiner weiteren nachfolgenden Reaktion.

Die Behandlung desselben Typs mit Ladegraden von 10 und 25 % zeigte, dass bei so geringen Kapazitäten noch keine unbeherrschbaren Prozesse auftreten, die Reaktion jedoch schon im Vergleich zur entladenen Zelle heftiger war. Das Ventil öffnete bei der zu 25 % geladenen Zelle nach 17 Minuten, bei der 10%igen Ladung dauerte es knapp 19 Minuten.

Im Gegensatz dazu erfolgte bei einer Typ B-Zelle mit einem Ladegrad von 50 % keine Reaktion während und kurz nach dem Öffnen des Sicherheitsventils nach einer Dauer von 23 Minuten. Um ca. 10 Minuten zeitverzögert trat der „Thermal Runaway“ mit derselben Heftigkeit wie bei einer vollgeladenen Zelle auf. Voll geladene Typ B-Zellen wurden mit unterschiedlichen Parametern behandelt, es zeigte sich, dass das Verhalten an Luft und unter Inertgasatmosphäre keine Unterschiede aufweist, ebenso konnte durch eine längere Aufheizdauer und somit kleinerer Aufheizrate keine Verbesserung der Reaktion erzielt werden.

Zur Konzeptionierung einer Behandlungsanlage für LIB stellt die Menge der freiwerdenden Gase einen sehr wichtigen Parameter dar. Aus diesem Grund fanden weitere Untersuchungen bezüglich der Gasentwicklung und des Gewichtsverlustes pro Zeiteinheit während des Aufheizens und Öffnen des Sicherheitsventils statt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 44 zu sehen.

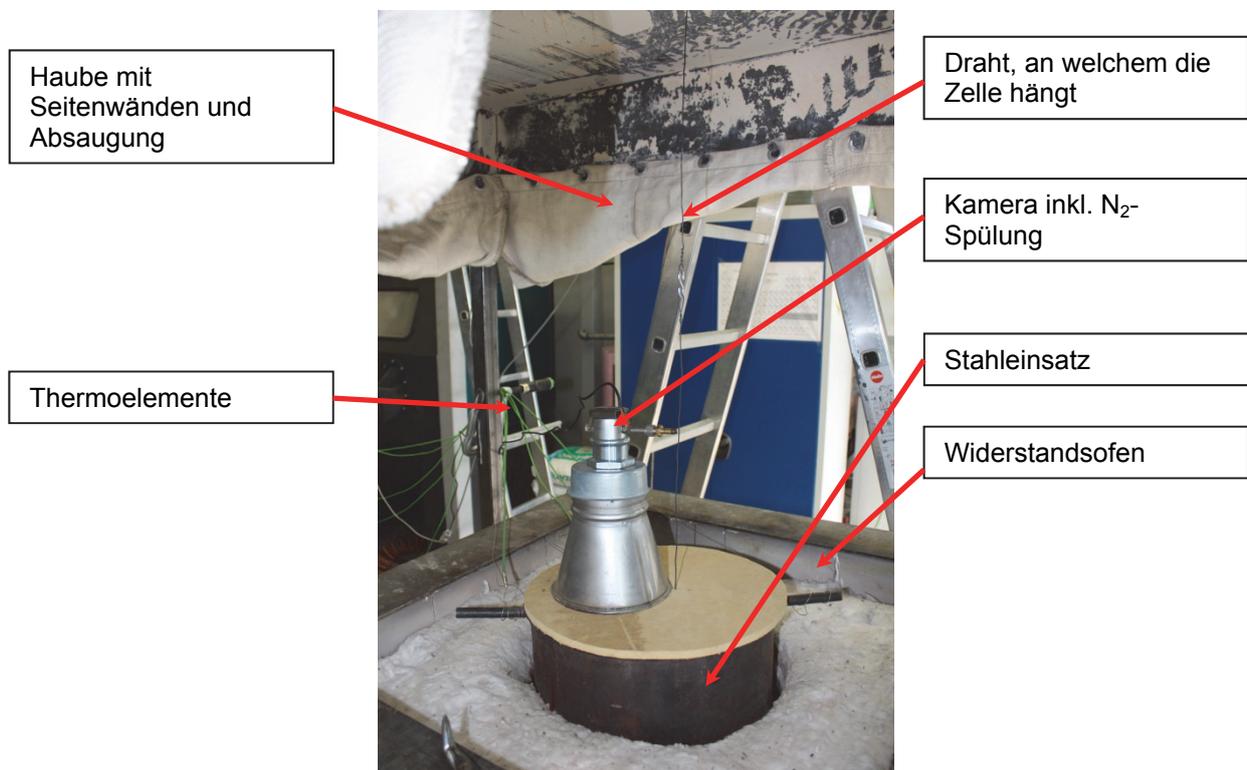


Abbildung 44: Versuchsaufbau zur Online-Gewichtsmessung während der Wärmebehandlung

Der Aufbau des Ofens erfolgte unter einer Abzugshaube. An die am Dach der Einhausung montierte Waage fand die Aufhängung der Zelle statt, diese befand sich im Ofenraum,

welcher abgedeckt und mit Stickstoff gespült wurde. Zieltemperatur im Ofenraum war ca. 130 °C, wobei es durch die thermische Trägheit des Ofens relativ lange dauerte bis zum Erreichen des Wertes. Im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen, bei denen eine Reaktion bei ca. 200–230 °C auftrat, kam keine weitere Temperaturerhöhung zur Anwendung. Der Reaktionszeitraum verschob sich durch den geringeren Energieeintrag bei niedrigeren Temperaturen deutlich nach hinten. Daher dauerte das Verdampfen des Elektrolyten und der dadurch auftretende Druckanstieg länger. Die Messdatenaufzeichnung erfasste neben der Zellmasse auch die Temperaturen im Abgas-Strom, am Boden und der Wand der Ofenkammer sowie außen an der Zelle als auch neben dem Sicherheitsventil der Zelle. Die einzelnen Verläufe für Typ B-Zellen mit einem Ladegrad von 0 % sind in Abbildung 45 dargestellt.

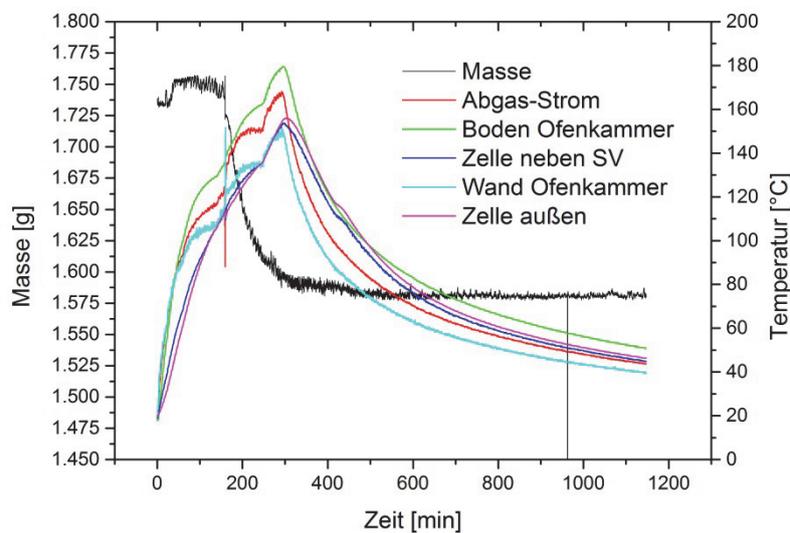


Abbildung 45: Messdaten während der gesamten Wärmebehandlung einer entladenen Zelle vom Typ B

Es lässt sich erkennen, dass die Massenabnahme über einen längeren Zeitraum hin stattfindet, nach dem Öffnen des Sicherheitsventils (159 Minuten nach Versuchsstart) dauerte es ca. 241 Minuten bis eine Massenkonstanz eintrat, das Gewicht der Zelle fiel von ca. 1.750 g auf 1.580 g. Eine Detailbeschreibung während der Zellöffnung ist in Abbildung 46 zu sehen. Die Masse nimmt für einen kurzen Moment zu, was am durch das austretende Gas verursachten Rückstoß liegt, insgesamt nimmt sie während der ersten Sekunden jedoch um ca. 17 g ab. Die Temperatur im Abgas-Strom sank deutlich, während sie an der Wand der Ofenkammer für einige Minuten erheblich anstieg.

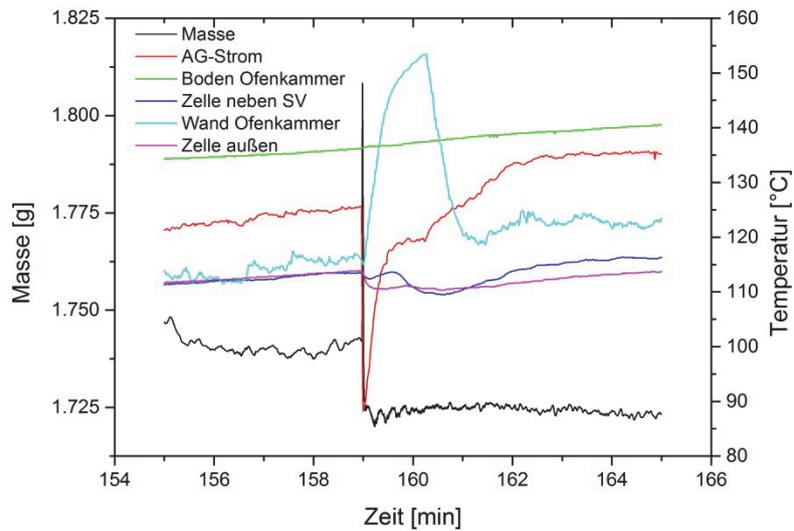


Abbildung 46: Detailansicht während der Öffnung des Sicherheitsventils

Im Vergleich dazu verlief die Massenabnahme bei einer gleichen Zelle, jedoch mit einer Ladung von 5 % der Kapazität, deutlich anders. Wie Abbildung 47 zeigt, tritt bereits während des Öffnens der Zelle in relativ kurzer Zeit eine viel höhere Menge aus. Die Massenabnahme in den ersten 30 Sekunden betrug ca. 110 g, nach 152 Minuten sind vom Startwert 1.750 g nur noch 1.600 g vorhanden.

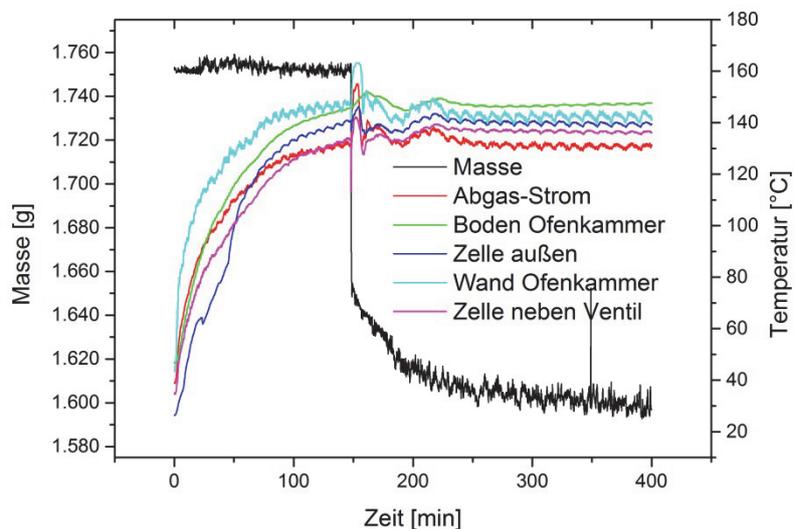


Abbildung 47: Messwerte während der Behandlung einer Typ B-Zelle mit 5 % Kapazität

Aus diesen Ergebnissen war eine erste Abschätzung des frei werdenden Volumens beim Öffnen des Sicherheitsventils möglich. Unter der Annahme, dass das für den Druckanstieg verantwortliche Gas hauptsächlich aus verdampften Elektrolytbestandteilen (Zusammensetzung laut Tabelle 19) bestand, ließ sich ein Volumenstrom von $0,001 \text{ m}^3/\text{s}$ pro

kg Zelle bei einer Temperatur von 300 °C errechnen. Eine typische Zusammensetzung eines Elektrolyten ist EC:DMC:EMC=3:3:4^[117]. In dieser Lösung ist etwa 1M LiPF₆ aufgelöst.

Tabelle 19: Typische Zusammensetzung eines Elektrolyten entstehenden Gasmengen

Kürzel	Formel	Masse [g]	Verdampfte Menge [Mol]
	LiPF ₆	15,15	0
EC	C ₃ H ₄ O ₃	26,35	0,3
EMC	C ₄ H ₈ O ₃	41,57	0,4
DMC	C ₃ H ₆ O ₃	26,96	0,3

Aus den verschiedenen Bestandteilen des Elektrolyten verdampften nur EC, EMC und DMC. Eine unvollständige Verbrennung würde sofort zu deutlich höheren Werten führen, dies ist bei der Auslegung zu berücksichtigen. Diese Ergebnisse dienen zur Dimensionierung des Abgasrohres und -wäschers einer Versuchsanlage für die Pyrolyse von Lithium-Ionen-Batterien.

5.3 Konzeptionierung eines Versuchsaggregates zur Pyrolyse von LIB

Für die Ausarbeitung eines Recyclingkonzeptes von LIB war es wichtig, größere Mengen an behandelten Fraktionen zu generieren, da diese für nachfolgende Aufbereitungsschritte benötigt wurden. Außerdem diente dieses Aggregat zur Sammlung von Daten für die Auslegung einer Pilotanlage. Dazu zählten unter anderem die pro Zeiteinheit freiwerdenden Gasmengen, die benötigten Temperaturen sowie Prozesszeiten usw. Eine Behandlung der freiwerdenden Abgase wies ebenfalls große Bedeutung auf, weshalb zusätzlich ein Gaswäscher geplant wurde.

5.3.1 Ofen und Ofengefäß

Der erste Entschluss bezüglich des Ofengefäßes sah vor, dass die Beschickung von Massen über 30 kg von oben erfolgen sollte, sodass dazu ein Kran verwendet werden kann. Dies bedeutet ein von oben verschließbaren Behälter, welcher sich ebenso mittels Kran in den eigentlichen Ofen einsetzen lässt. Einen weiteren wichtigen Punkt bildet eine Betriebstemperatur von mindestens 900 °C, welche für das Ausheizen der Behälter benötigt wird. Auf Basis dieser Anforderungen kam ein einfacher Schöpftiegelofen vom Typ Nabertherm T80/13 mit Edelstahlinsätzen (1.4828) der Größe 520·520·640 mm zur Anwendung. Eine schematische Darstellung der Ofenanlage mit der ersten Teilstrecke des Abgaswäschers ist in Abbildung 48 dargestellt.

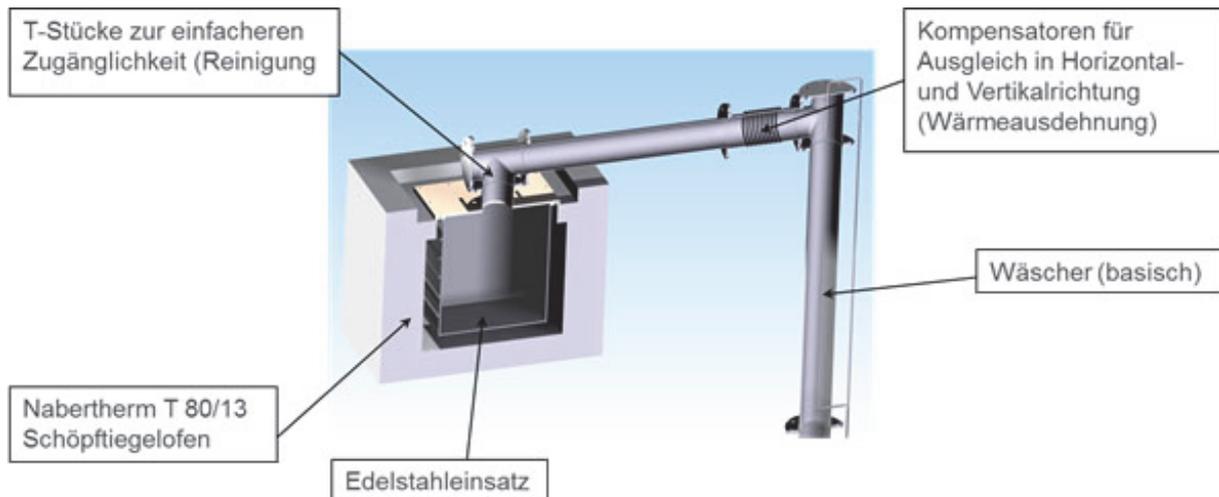


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Schöpftiegelofens mit Stahlinsert und Abgasrohr bzw. Teile des Abgaswäschers

Das Ofengefäß wurde mit einem Deckel verschlossen. Zur Gewährleistung eines geringen Sauerstoffgehaltes während der Pyrolyse als auch zur Vermeidung von Rauchentwicklung in der Halle kamen Kupferflachdichtungen zum Einsatz. Die Befestigung des Deckels erfolgte mit 36 Schrauben. An einem Flansch im Deckel konnte das Abgasrohr montiert werden, durch aufgeschweißte verschließbare Rohre ließen sich Thermoelemente und andere Messgeräte in den Ofenraum einführen.

5.3.2 Abgaswäscher

Das Abgas des Ofens strömte über ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 150 mm bis in den Gaswäscher, welcher in Abbildung 49 dargestellt ist. Zwei Düsenebenen mit Vollkegeldüsen sorgten für einen guten Kontakt des Waschmediums mit dem Rohgas. Der Durchmesser wurde so gewählt, dass auch bei einer schlagartigen Öffnung der Sicherheitsventile und dem daraus resultierenden großen Volumenstrom die Geschwindigkeit nicht über 2 m/s steigt, dies würde zu einer kürzeren Kontaktzeit und somit schlechterer Wasch- bzw. Reinigungswirkung führen. Die aus Edelstahl gefertigte Abgasleitung führte in einen Behälter, welcher bis zu 300 l Waschlösung fassen kann. Das Gefäß wie auch die nachfolgenden Rohre bestehen aus Polypropylen (PP), denn die korrosive Wirkung des Waschmediums und der Abgase würde metallische Werkstoffe eventuell beschädigen. Bei erhöhten Temperaturen wie im ersten Fallrohr ließ sich dieser Kunststoff jedoch nicht einsetzen. Im Waschbehälter befindet sich eine Pumpe, welche die Flüssigkeit zu den einzelnen Düsen fördert. Im vom Behälter wegführenden Leitungsstrang, welcher ebenfalls aus PP gefertigt wurde, befindet sich eine 1.150 mm hohe Füllkörperkolonne, um eine große Oberfläche und somit Austauschfläche zu gewährleisten, welche von oben durch eine Düse mit Waschlösung besprenkelt wird. Zur Vermeidung von

mitgerissenen Flüssigkeitstropfen ist vor dem Übergang in das Abluftsystem ein Tröpfchenabscheider mit einer Höhe von 10 cm verbaut. Aufgrund der hauptsächlich sauren Komponenten des Abgases diente als Waschwasser eine verdünnte NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von ca. 9, dieser wurde nach jedem Versuch gemessen und bei Bedarf nachjustiert.

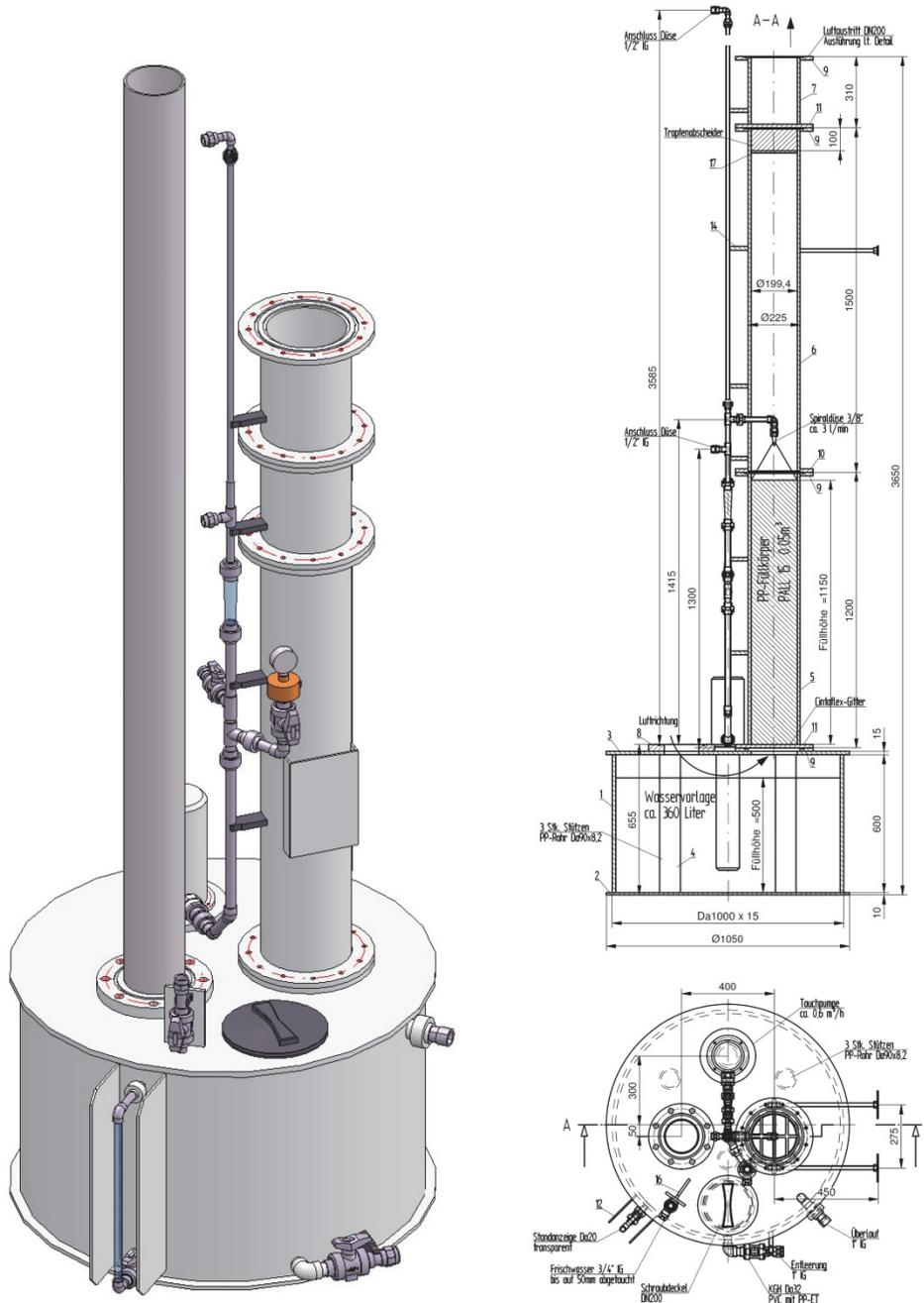


Abbildung 49: 3D- und CAD-Darstellung des Gaswäschers

Zur Förderung des Waschmediums fand eine chemikalienbeständige Pumpe MTR1S der Fa. Grundfos Verwendung.

5.3.3 Optimierung des Ofensystems

Da sich im Laufe der Zeit veränderte Anforderungen, wie z.B. eine kontinuierliche Volumenstrommessung, ergaben, erfolgten mehrere Umbauten am System. Während der Pyrolyse entstanden beispielsweise große Mengen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, welche an der kalten Abgasrohrleitung auskondensierten. Daraus resultierten eine Korrosion der betroffenen Metallteile sowie eine schwierige Handhabung bei der Montage und Demontage. Aus diesem Grund kamen Heizschläuche der Fa. Winkler zum Einsatz, welche um das Abgasrohr gewickelt und anschließend mit temperaturbeständigen Isoliermatten abgedeckt wurden. Die Heizschläuche ließen sich auf bis zu 400 °C beheizen, was einer Kondensation entgegenwirkte. Eine weitere Umbaumaßnahme war eine Messblende im waagrechten Teil des Abgasrohres. Über zwei Öffnungen vor und nach der Blende ließ sich die durch die Strömungsgeschwindigkeit auftretende Druckdifferenz messen und daraus der Volumenstrom berechnen. Zur dazu erforderlichen Stabilisierung des Gasstromes erfolgte ebenso ein Einbau eines längeren Abgasrohres.

5.4 Versuche zur Bestimmung der Prozessparameter

Um optimale Ergebnisse bei der Pyrolyse von Lithium-Ionen-Batterien hinsichtlich Energiebedarf und Verwertungspotenzial zu erzielen, wurden große Mengen an Einsatzstoffen bei unterschiedlichen Parametern behandelt. Die hierbei ermittelten Parameter spielten ebenfalls für die Auslegung der Pilotanlage eine wichtige Rolle.

5.4.1 Ablauf einer Pyrolyse

Die thermische Behandlung bei Abwesenheit von Sauerstoff, unter Luftausschluss bzw. in einer Inertgas-Atmosphäre wird Pyrolyse genannt. Ein gegebenenfalls im Aufgabematerial enthaltener Sauerstoff kann dennoch zu einer Oxidation führen. Basierend auf der verwendeten Temperatur lässt sich zwischen Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturpyrolyse unterscheiden. Die Temperaturbereiche sind unter 500 °C, zwischen 500–800 °C und über 800 °C. Von außen muss Energie zugeführt werden, da dieser Prozess endotherm abläuft. Hierbei bestehen mehrere Möglichkeiten, einerseits kann eine direkte Beheizung mittels heißem inertem Trägergas erfolgen, andererseits ist auch eine Beheizung von außen machbar, z.B. durch elektrische Widerstände oder mittels Brenner. Bei der indirekten Erwärmung muss eine Trennung des Aufgabematerials vom Heizmedium gewährleistet sein.^[118]

Durch eine Pyrolyse der LIB ergeben sich mehrere Effekte. Zum einen bildet die Inertisierung für nachfolgende Zerkleinerungsschritte einen wichtigen Punkt, zum anderen stellen die

thermische Zerstörung der Binde- und Klebemittel, wodurch sich die einzelnen Schichten von den Trägerfolien lösen können, sowie ein Abdampfen des Elektrolytes ebenfalls wichtige Kriterien dar.

Während der Behandlung durchläuft das Gut im Reaktor bei steigender Temperatur mehrere Phasen:^[118, 119]

- Von der Starttemperatur bis 200 °C erfolgt ein Abdampfen des noch vorhandenen Wassers, während der sogenannten Trocknungsphase entsteht deshalb Wasserdampf.
- Während der Verschmelzungsphase, welche in einem Bereich zwischen 200–500 °C auftritt, bilden sich Öle und Teere. Dies geschieht durch die Abspaltung von Molekülen aus höhermolekularen, organischen Substanzen, im Fall von LIB-Modulen hauptsächlich aus den Kunststoffen. Ebenfalls werden Gase als auch fester Kohlenstoff abgespalten.^[118, 119]
- In der Gasbildungsphase, bei Temperaturen größer als 500 °C treten Gase wie Methan (CH₄), Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO) oder Wasserstoff (H₂) auf. Dies geschieht durch weitere Aufspaltung der festen und flüssigen Stoffe aus der Verschmelzungsphase.

5.4.2 Festlegung der Parameterbereiche

Für die Versuche fanden drei variable Parameter Verwendung, dies sind die Temperatur, die Haltezeit als auch der Ladegrad der einzelnen Batterien. Die hier angegebene Temperatur bezieht sich immer auf die Temperatur des Ofens, welche mittels Thermoelement zwischen der Ofenausmauerung und des Edelstahlensatzes gemessen wurde. Die Werte im Einsatzinneren waren jedoch immer ein wenig geringer als die vorgegebene Prozesstemperatur. Die Erkenntnisse aus diesen Versuchen waren das Ablösevermögen des Elektrodenmaterials von der Trägerfolie, die Umsetzung des Einsatzmaterials im Allgemeinen, welche sich auf die vollständige Pyrolyse, die Bildung von pastösen Reststoffen in der Kammer usw. bezieht, und der Energiebedarf des Ofens. Das Spülgas wurde über eine Rohrleitung direkt in die Pyrolysekammer eingeführt und mittels eines Bronkhorst-Durchflussreglers ließ sich der Gasstrom variieren. Zur Vorwärmung des inerten Gases erfolgte die Gaszuleitung zwischen dem Ofen und dem Einsatz in Schleifen, um das Kühlen des Ofenraumes zu verhindern. Als Spülgas fand meistens Stickstoff Verwendung, in besonderen Fällen, wenn z.B. die Analyse des Abgases per Gaschromatographie geschah, diente Argon zur Spülung, da dieses die Analyseergebnisse nicht beeinflusste und somit auf die Falschluftrate geschlossen werden konnte.

Die Temperatur wurde im Bereich 470–600 °C variiert und die Haltedauer des Ofens bei Maximaltemperatur zwischen 1–6 h. Höhere Temperaturen sind problematisch, da dann die Festigkeit des verbauten Aluminiums stark sinkt und die Zelle die Integrität verliert. Die Heizrate des Ofens wurde auf ca. 200 °C/h eingestellt, wodurch die Erwärmung relativ langsam erfolgte und das Spülgas in dieser Zeit den Ofeninnenraum füllte, ohne dass Reaktionen zu erwarten waren.

5.4.3 Praktische Versuche zur Parameterbestimmung

Diese Versuche verwendeten variierende Mengen an Batterien mit unterschiedlichen Ladezuständen und wurden in Zusammenarbeit mit Blaschke^[120] im Rahmen einer Bakkalaureatsarbeit durchgeführt.

5.4.3.1 Behandlung von Zellen und Module des Typs A

Die Parameter für diese Versuche sind in Tabelle 20 aufgelistet, die Temperaturen lagen zwischen 470–570 °C und die Haltezeiten im Bereich von 0–5 Stunden.

Tabelle 20: Parameter für die Pyrolyse von Zellen und Module des Typs A

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Haltedauer [h]:[min]	Ladegrad [%]
1	470	05:00	100
2	570	03:00	100
3	570	05:00	100
4	550	03:00	100
5	530	03:00	100
6	510	03:00	100
7	490	03:00	100
8	520	04:00	100
9	520	03:00	100
10	520	02:00	100
11	540	02:00	100
12	530	00:00	100
13	550	03:00	100
14	550	04:00	100

Nach der Behandlung im Ofen fand die Entnahme und Wiegung des Materials statt. Bei dieser Art von Modulen ist neben den Zellen auch immer ein Kühlkörper aus Aluminium verbaut. Wichtig war schon vor den Versuchen, die Kühlflüssigkeit aus diesen Bauteilen zu entfernen. Die Anteile der einzelnen Fraktionen Zellmaterial, Kühlkörper bzw. Abgas, bezogen auf Einsatzmenge, sind in Abbildung 50 zu sehen, Bei den Versuchen 4 und 5 wurde zu jeweils einem Modul noch eine größere Anzahl an Einzelzellen in die

Reaktionskammer gegeben, wodurch der Anteil der Kühlkörper im Vergleich zu den restlichen Versuchen abnahm.

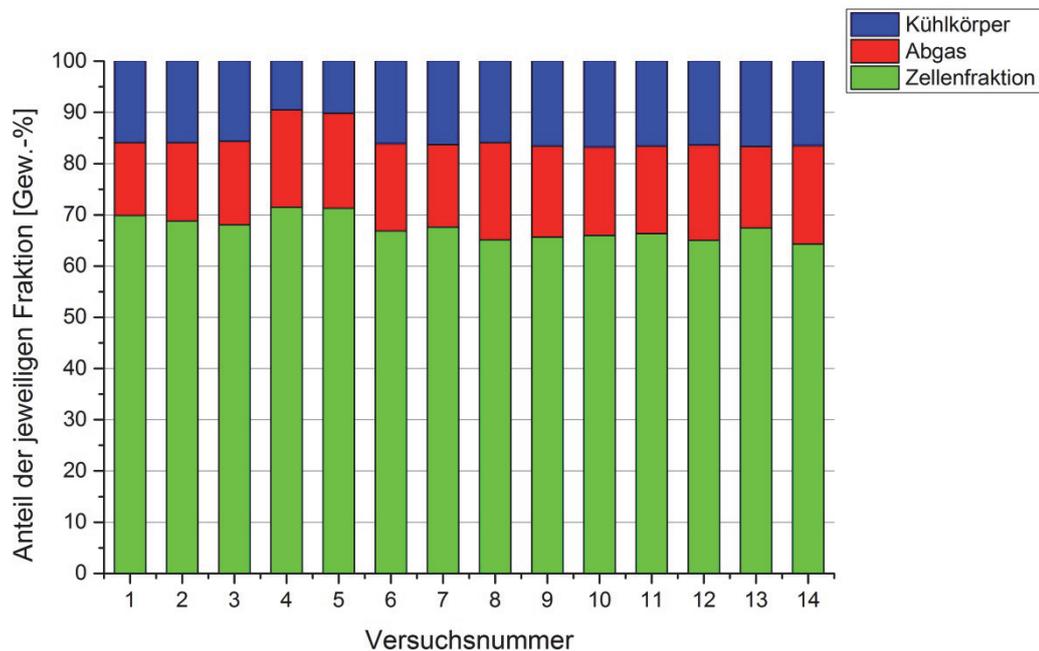


Abbildung 50: Massenbilanz der Pyrolyse für Typ A-Einsatzmaterial

Die Abgasmenge errechnete sich immer aus der Massendifferenz des Einsatzmaterials und der beiden Fraktionen Kühlkörper und Zellenfraktion und betrug im Durchschnitt 17 % des Aufgabegutes. Es ist zu sehen, dass auch bei niedrigen Temperaturen annähernd gleich viel Masseverlust auftritt. Der Kühlkörper belief sich im Durchschnitt auf 15 Gew.-%.

Aus diesen Versuchen konnte erkannt werden, dass bei einer Temperatur von 470 °C keine ausreichende Reaktion bzw. Umwandlung der Kunststoffe auftrat. Am Ende des Experimentes waren große Mengen an klebrigen Substanzen, welche durch nicht vollständig pyrolysierte Materialien entstanden, im Ofen. Diese erschwerten die Entnahme der Fraktionen deutlich. Ab einer Temperatur von 550 °C fand eine vollständige Umsetzung der Kunststoffe statt und in der Ofenkammer blieb ein Kohlenstoffskelett der Kunststoffteile zurück. Nach der Entnahme der Zellenfraktion und der händischen Zerkleinerung einiger Zellen ließ sich feststellen, dass eine Behandlungstemperatur von 550 °C ein leichtes Ablösen des Aktivmaterials von den Trägerfolien ermöglicht. Für die Haltezeit hat sich bei dieser Prozesstemperatur eine Dauer von drei Stunden als optimal erwiesen, das Gut konnte ohne klebende Rückstände aus dem Ofen geborgen werden, auch das Ablösen des Aktivmaterials von der Zelle war gut möglich.

In Abbildung 51 ist eine mit dem Programm STAN 2^[121] erstellte Massenbilanz zu sehen, wobei die Werte für den Input und die einzelnen Ströme den Mittelwerten aus den gesamten

Versuchen entsprechen. Im Durchschnitt erfolgte eine Chargierung von 46.780 g, daraus entstanden 8.155 g flüchtige Bestandteile, die Kühlplatten machten einen Masse von 7.436 g aus, die Zellenfraktion war mit 31.188,78 g die größte Einheit. Eine Einzelzelle aus diesem Stoffstrom wurde entnommen und händisch zerlegt. Die größte Fraktion bildete die Kupferfolie, gefolgt vom Aktivmaterial, dem Aluminium-Gehäuse und der Al-Folie. Die metallischen Fraktionen können einem Recycling zugeführt werden, Schmelzversuche fanden im Kleinmaßstab statt.

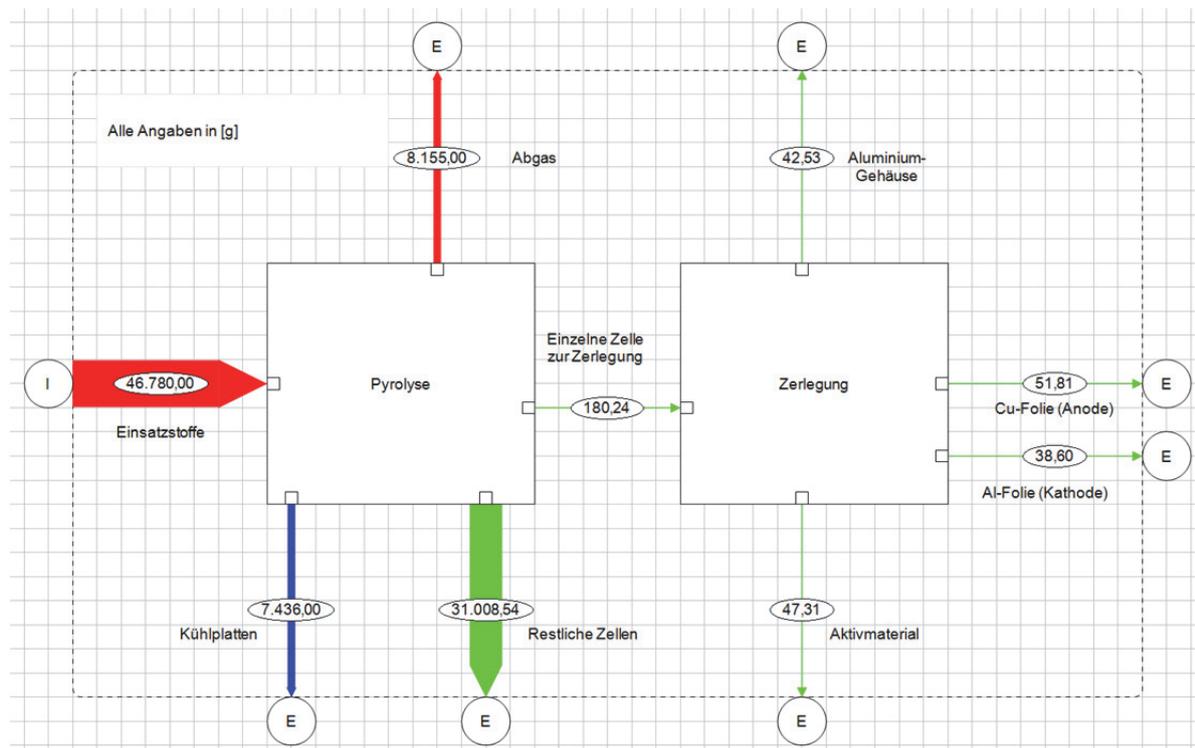


Abbildung 51: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ A-Zellen

Basierend auf den Ergebnissen mit den Zellen vom Typ A und einigen Tastversuchen mit den restlichen Proben erfolgte die Entscheidung, dass die weiteren Pyrolyseprozesse der Typen B und C hauptsächlich bei einer Temperatur von 550 °C ablaufen sollten.

5.4.3.2 Behandlung von Zellen und Modulen des Typs B

Die Pyrolyse dieser Zellen fand meist bei einer Temperatur von 550 °C statt, die genauen Parameter sind in Tabelle 21 aufgelistet. Bei Versuch Nummer 2 funktionierte die Ofensteuerung nicht wie geplant, weshalb die Haltezeit nicht eingehalten wurde. Bei dieser Art von Zelle war ein Austesten des Ladegrades in Bezug auf den „Thermal Runaway“ ein weiterer Parameter. Die ungeladenen Zellen verhielten sich während der Pyrolyse unauffällig. Je höher der Ladegrad, desto rascher traten die Gase nach dem Öffnen des Sicherheitsventils aus, wie in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben wurde.

Tabelle 21: Versuchsparameter für Zellen und Module des Typs B

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Haltedauer [h]:[min]	Anzahl an Zellen	Ladezustand [%]
1	510	03:00	5	0
2	550	00:00	1	25
3	550	03:00	1	35
4	550	03:00	1	45
5	550	03:00	1	0
6	550	03:00	1	50
7	550	03:00	1	55
8	600	01:00	7	0
9	500	05:00	7	0
10	550	03:00	8	0
11	550	03:00	6	0
12	550	03:00	12	0
13	550	03:00	12	0
14	550	03:00	12	0
15	550	03:00	10	0
16	550	03:00	4	0

Diese Versuche dienten neben der Bestimmung des Einflusses des Ladegrades hauptsächlich zur Erzeugung einer größeren Menge an Zellenfraktion für nachfolgende Zerkleinerungs- und Sortierexperimente. Ein Ladegrad von bis zu 55 % der maximalen Kapazität von 50 Ah führte zu keinem erkennbaren „Thermal Runaway“. Dies heißt jedoch nicht, dass Zellen mit einer solchen Ladung nicht ebenso unkontrolliert reagieren können. Bei den Brandversuchen zeigten Zellen mit 50 % durchwegs eine Neigung zum Durchgehen, was am Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit usw. lag. In Abbildung 52 sind die Anteile der Fraktionen bezogen auf die Ausgangsmasse dargestellt, im Durchschnitt wurden ca. 9.650 g an Zellen eingesetzt, daraus bildeten sich während der Behandlung ca. 2.140 g (22,2 %) Abgas, der Rest verblieb in der Zellenfraktion. Die größten Unterschiede in der Abgasmenge zeigten die Versuche 10 mit fast 30 % Abgas und 11 mit 20,4 %, diese liefen jedoch mit den selben Parametern ab. Ein Grund für die Abweichung kann die Vorgeschichte der Zelle sein, z.B. extreme elektrische oder thermische Belastungen.

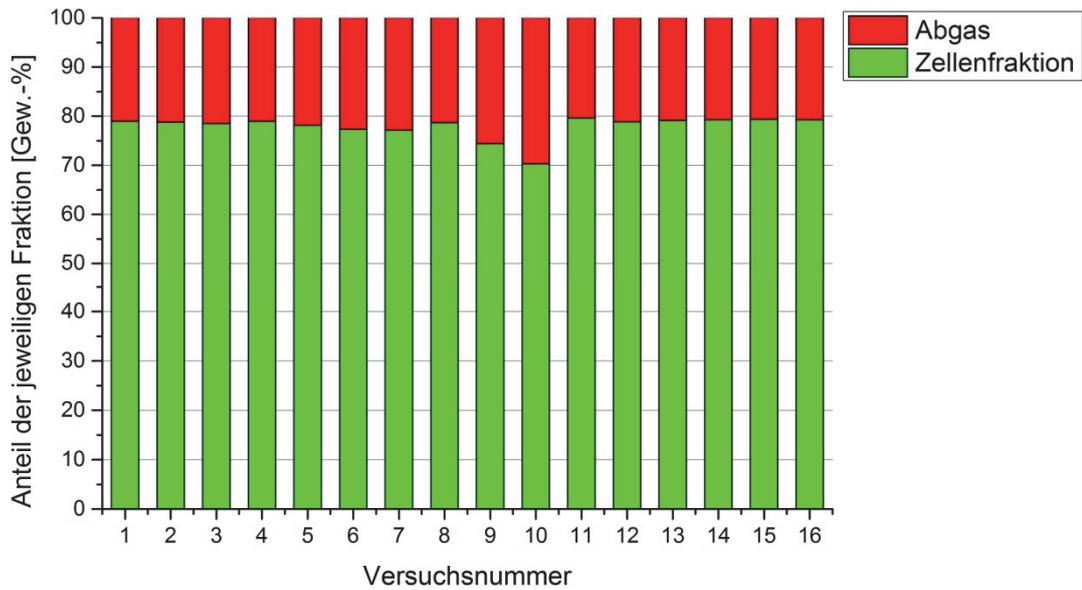


Abbildung 52: Anteil der Fraktionen nach der Behandlung von Typ B-Zellen und Module

Die Zerkleinerung einer Zelle aus dieser Fraktion ergab folgende Ergebnisse (siehe Abbildung 53). Deren Gesamtmasse von 1.353,54 g umfasste 460,23 g in Form des Edelstahlgehäuses, 842,10 g bestanden aus Aktivmaterial, auf die Kupferfolie entfielen 143,56 g und 107,65 g auf die Aluminiumfolie.

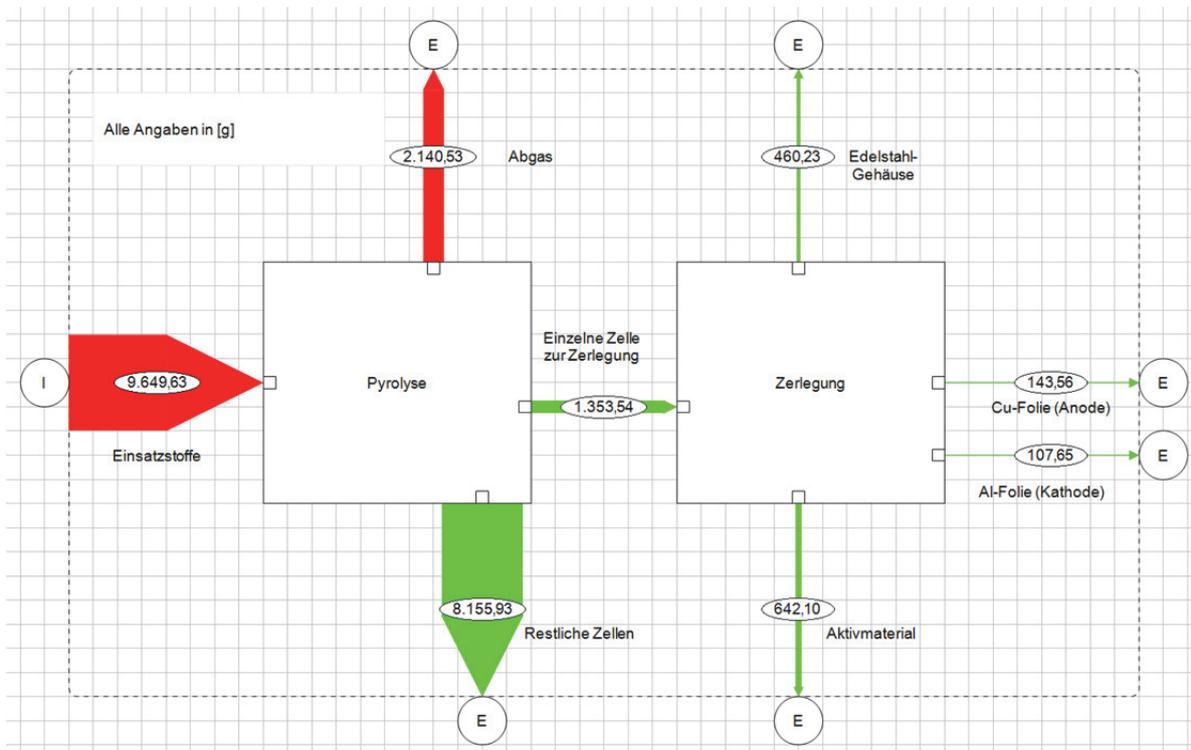


Abbildung 53: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ B-Einsatzmaterial

5.4.3.3 Behandlung von Zellen und Module des Typs C

Von der Fraktion C wurde ebenfalls eine große Menge pyrolysiert, dies diente zur Produktion einer gewissen Masse für Zerkleinerungsversuche im Großmaßstab. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 22 zu sehen, die Temperatur betrug meistens 550 °C, die Haltedauer drei Stunden. Da es sich bei diesen Zellen um Batterien mit einem Aktivmaterial aus Lithium-eisenphosphat handelt, konnten auch vollgeladene Module chargiert werden.

Tabelle 22: Versuchsparameter für Zellen und Module des Typs C

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Dauer [h]:[min]	Ladezustand [%]	Anzahl an Module
1	570	03:00	0	1
2	510	03:00	100	2
3	570	03:00	100	2
4	550	03:00	100	2
5	550	03:00	0	2
6	550	03:00	100	2
7	600	06:00	100	2
8	600	03:00	100	2
9	550	03:00	100	1

In Abbildung 54 sind die Massenanteile der entstandenen Stoffe bezogen auf das Ausgangsmaterial zu sehen. Die Ausreißer der Versuche 3 und 8, bei denen die Abgasfraktion geringer ist, lassen sich womöglich auf das Vorleben der Zellen bzw. Module zurückführen.

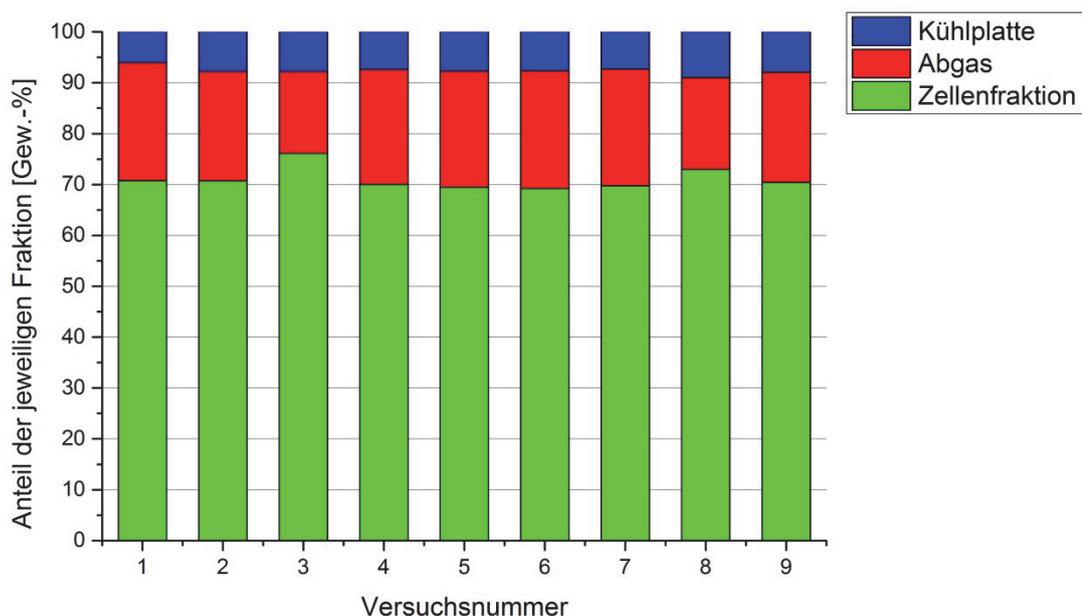


Abbildung 54: Anteil der Fraktionen nach der Behandlung von Typ C-Zellen und Module

Die Massenbilanz der Versuche mit Typ C-Einsatzstoff stellt Abbildung 55 dar. Von im Durchschnitt 29.032,67 g Ausgangsmaterial gelangten mit 20.150,52 g rund 70 % in die Zellenfraktion, 2.217,00 g wurden in Form von Aluminiumplatten gewonnen, während 6.179,56 g Abgas entstand. Die Zerlegung einer einzelnen Zelle ergab, dass von dieser mit 203,76 g das Aktivmaterial den größten Teil einnimmt, gefolgt vom Al-Gehäuse (151,11 g), den Kupfer-Folien (94,19 g) und der kleinsten Fraktion, den Aluminium-Folien (36,53 g).

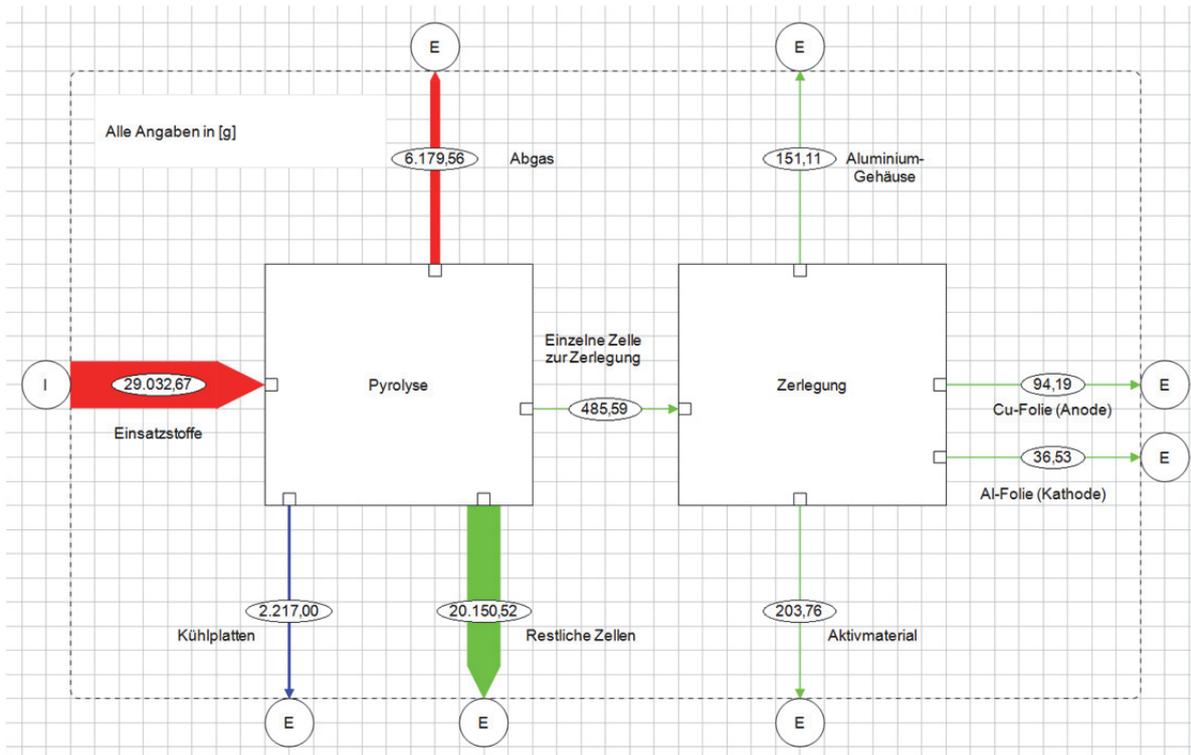


Abbildung 55: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ C-Zellen

5.4.3.4 Zusammenfassung der Pyrolyseversuche

Die wichtigste Erkenntnis aus diesen Experimenten ist, dass bei einer Ofentemperatur von 550 °C und einer Haltezeit von drei Stunden die Pyrolyseergebnisse am besten ausfallen. Im Vergleich zwischen den einzelnen Zellen-Typen lässt sich gut erkennen, dass die Kühlplatte der Typ A-Zellen einen deutlich höheren Massenanteil aufweist als bei den Typ C-Zellen. In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der einzelnen Fraktionen gegenübergestellt, auch die normierten Ergebnisse ohne Kühlkörper für die Typen A und C zum Vergleich mit Typ B. Daraus resultiert, dass jeder Zellentyp in etwa 20 % Bestandteile besitzt, welche ins Abgas gehen.

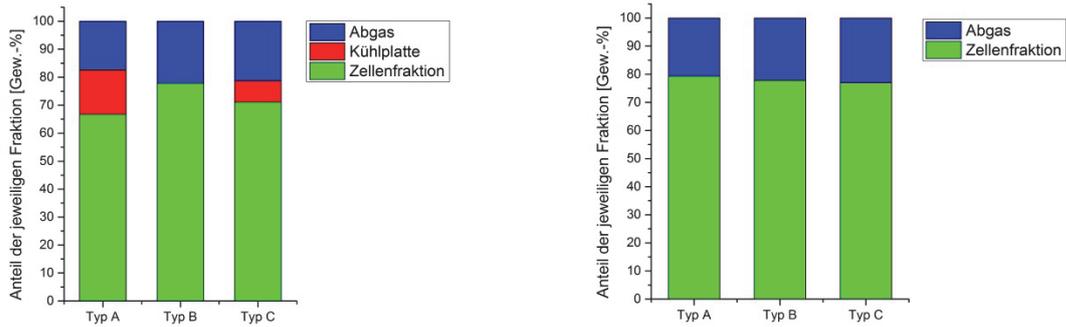


Abbildung 56: Vergleich der drei Zelltypen bezüglich der Fraktionen nach der Pyrolyse

Ein grafischer Vergleich der unterschiedlichen Typen hinsichtlich der Aufteilung von Zellen in ihre verschiedenen Fraktionen befindet sich in Abbildung 57. Für Typ A erfolgte die Berechnung des Durchschnitts aus einer Zerlegung von acht Zellen für die einzelnen Fraktionen, bei Typ B wurde nur eine Zelle demontiert und bei Typ C kam der Mittelwert aus drei Zellen in die Bewertung. Trotz der abweichenden Ladegrade beim Typ C variieren die einzelnen Mengenanteile nach der Zerlegung nur wenig.

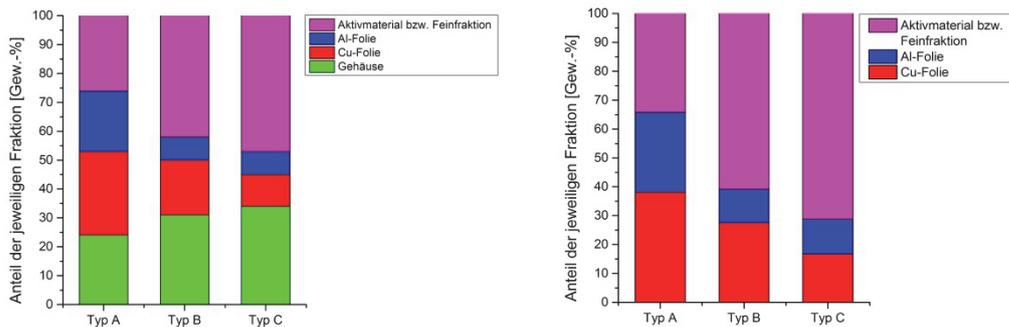


Abbildung 57: Vergleich der drei Zelltypen bezüglich der Fraktionen nach der Zerlegung

In der Abbildung 57 (links) lässt sich deutlich erkennen, dass der Gehäuseanteil bei den Zellen vom Typ C am höchsten ist, weil dieses aus Edelstahl besteht, während die beiden anderen aus Aluminium gefertigt sind. Im Vergleich ohne die Gehäuseanteile, zu sehen in Abbildung 57 (rechts), fällt auf, dass der Anteil an metallischen Stoffen mit über 65 % in den Typ A-Zellen am höchsten ist, davon sind wiederum 58 % Kupfer und 42 % Aluminium. Die Typ C-Zellen besitzen den geringsten Anteil an Metallen, in Summe ca. 29 %, dieser verteilt sich zu 57,9 % auf Kupfer und der Rest auf Aluminium. Das bei diesen Zellen aus einer Mischung aus Lithium-Mangan-Oxid (LMO) und Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid bestehende Aktivmaterial und der abgelöste Kohlenstoff machen den Hauptbestandteil aus.

5.5 Versuche zur Erfassung der Er- und Durchwärmung von Lithium-Ionen-Batterien

Zu Sicherstellung, dass die behandelten Zellen auch im Inneren lange genug der gewählten Behandlungstemperatur ausgesetzt sind, erfolgten Versuche inklusive einer Bestückung mit Thermoelementen zur Temperaturaufzeichnung innerhalb und außerhalb der Zellen.

5.5.1 Pyrolyse einer einzelnen LEV 50-Zelle

Zur Ermittlung der Temperaturverteilung in einer Zelle geschah als erster Schritt die vollständige Entladung. Dies diente der Sicherheit, da geladene LEV 50-Zellen, welche auf einem Co-haltigen Chemismus basieren, sehr heftig reagieren können, wenn ein Kurzschluss auftritt. Da zur Anbringung der Thermoelemente ein Anbohren und somit eine Erzeugung eines Kurzschlusses unvermeidbar war, konnte dies sicherheitstechnisch nicht im geladenen Zustand stattfinden. Die Positionierung der Thermoelemente ist in Abbildung 58 ersichtlich. In unterschiedlichen Abständen zum Gehäuse erfolgte eine Bohrung, die Tiefe der einzelnen Bohrlöcher (Nummer 3, 4, 5 und 6) entspricht der halben Höhe der Zelle. Der Kontaktpunkt 1 lässt sich nicht erkennen, er befindet sich an der rechten Stirnseite der Zelle, sondern lediglich dessen Befestigungsschraube. An der Außenseite liegen zwei Messpunkte (Nummer 1 und 2), welche neben der Ofenraumtemperaturmessung als Referenz dienen sollen. An den elektrischen Kontakten war noch der Widerstand angeschlossen, welcher für die Entladung Verwendung fand als auch zur Sicherung gegen ein ungewolltes Regenerieren der Zelle.

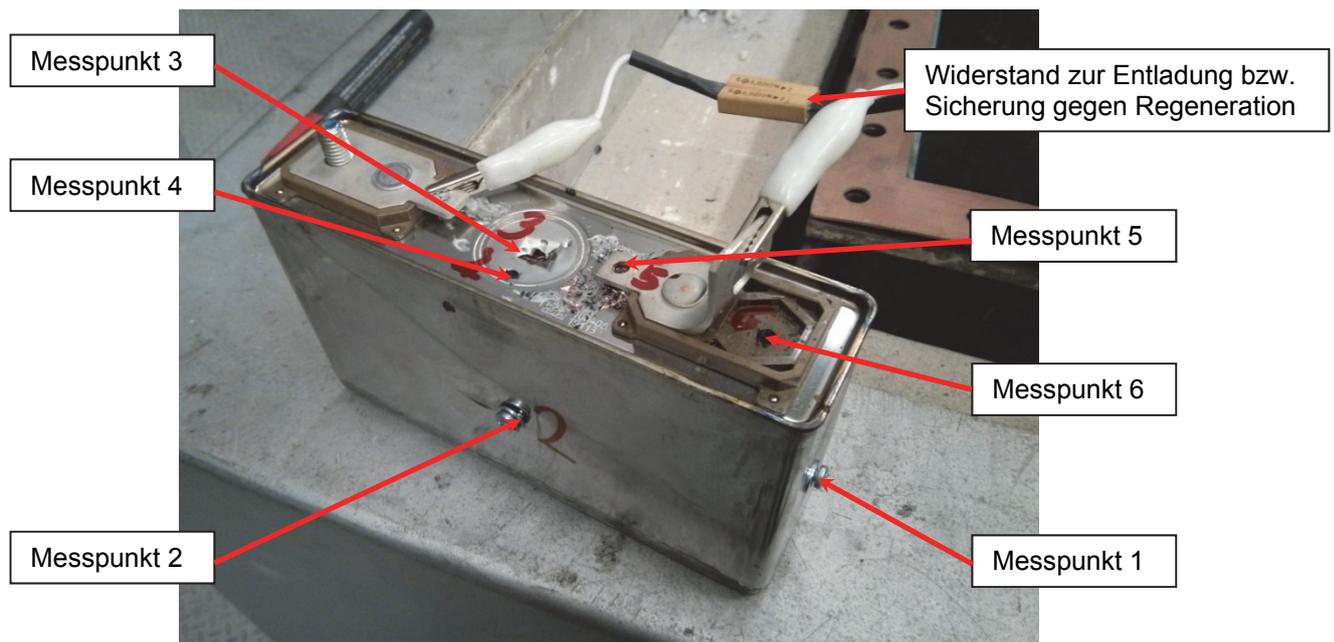


Abbildung 58: Messpunkte an der LEV 50-Zelle

Nach dem Bohren der Messlöcher erfolgte die Bestückung mit den Thermoelementen. Diese wurden vorab durch eine Zugangsöffnung im Ofen befestigt. Das dazu verwendete Ventil musste mit Stickstoff gespült werden, um ein ungehindertes Ausgasen der gasförmigen Pyrolyseprodukte aus dem Ofen zu verhindern. Als Prozessparameter kamen die für die vorhergehenden Versuche verwendeten Temperaturen und Zeiten zum Einsatz. In Abbildung 59 ist die bereits mit den Thermoelementen bestückte Zelle zu sehen. Die Anschlüsse der Temperatursensoren führten über das Abgasrohr in den Ofenraum. Nach dem Verschließen des Ofendeckels, der kompletten Verkabelung mit der digitalen Messwertaufzeichnung und der Einstellung der Ofenparameter, aufgelistet in Tabelle 23, startete der Versuch.

Tabelle 23: Segmentzeiten für den Zellen-Pyrolyseversuch

Segmentzeit [min]	T_A [°C]	T_B [°C]
59	24	100
120	100	550
179	550	550
0	550	0

T_A ...Starttemperatur des Segments

T_B ...Endtemperatur des Segments

Nach dem Erreichen von 550 °C und einer Wartezeit von drei Stunden fand ein freies Abkühlen statt.



Abbildung 59: An der Zelle befestigte Thermoelemente

Die Temperaturverläufe der einzelnen Messpunkte in Abbildung 60 zeigen, dass die Ofeninnenraumtemperatur, gemessen von den Elementen 7 und 8, einer gewissen Verzögerung im Vergleich zur Ofentemperatur unterliegt. Dies lässt sich auf den Wärmetransport durch den Stahlbehälter zurückführen. Interessant für diese Auswertung ist somit der Verlauf der Ofeninnenraumtemperatur im Vergleich zu jener im Zellinneren. Dieses Diagramm weist darauf hin, dass bis zum Erreichen der maximalen Ofentemperatur (IST (Ofen), in braun dargestellt) die Ofeninnenraumtemperatur (OIT) um ca. 45–50 Minuten nacheilt. Die Messdaten an und in der Zelle sind noch niedriger, jedoch bei einer OIT von ca. 450 °C erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Werte in und an der Zelle. Dies deutet auf eine exotherme Reaktion innerhalb der Zelle hin, einen sogenannten „Thermal Runaway“. Die dabei in der Zelle gemessene maximale Temperatur betrug 523,6 °C zum Zeitpunkt 4:51:10 h (231,16 Minuten), während sich die OIT zu dieser Zeit nur auf 448,0 °C belief. Durch diese exotherme Reaktion wurde ebenfalls die Zellen-Außentemperatur erhöht, die Messung zeigte 463,8 °C am Messpunkt 1 bzw. 473,6 °C am Messpunkt 2. Aufgrund der limitierten Wärmeleitung in der Zelle und durch das Gehäuse verschob sich die Maximaltemperatur am Messpunkt 1 (475,0 °C) um 2,83 Minuten und am Messpunkt 2 (480,8 °C) um 1,12 Minuten (vgl. Detailansicht).

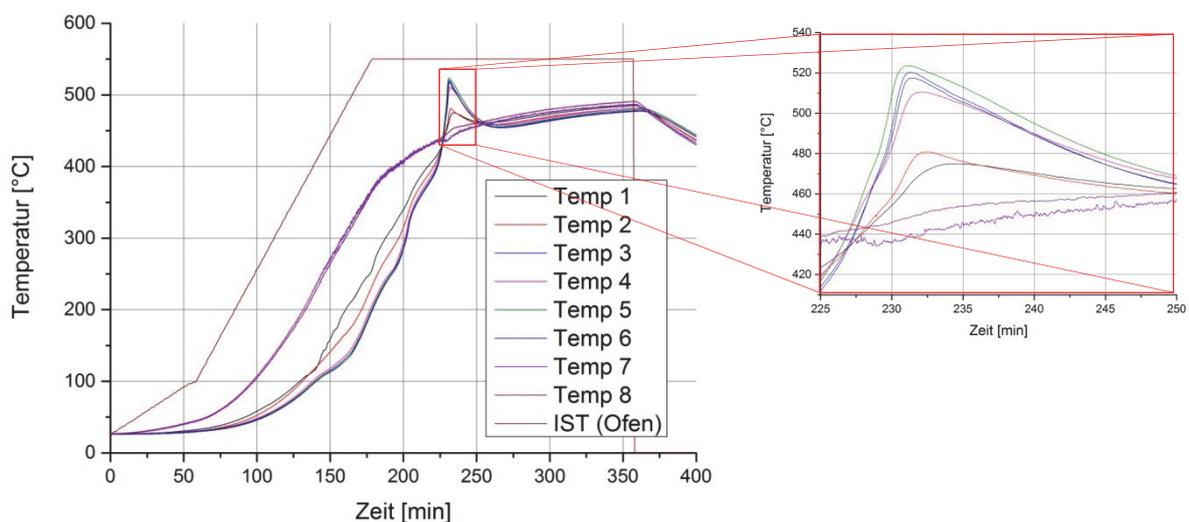


Abbildung 60: Gesamte Messwertaufzeichnungen von der Pyrolyse einer Zelle

Ein wichtiger Punkt ist der Zeitunterschied für das Erreichen einer bestimmten Temperatur. So dauerte es vom Erreichen der Ofentemperatur von 300 °C ca. 48 Minuten (siehe Abbildung 61) bis diese auch im Innenraum des Stahlbehälters vorlag. Bis das Innere der Zelle dieselbe Temperatur aufwies, vergingen weitere 42 Minuten. Die Dauer zwischen der Erreichung einer bestimmten Temperatur im Ofeninnenraume und im Zelleninneren wird im Laufe des Versuches geringer, da durch die exothermen Reaktionen innerhalb der Zelle zusätzliche Wärme frei wird.

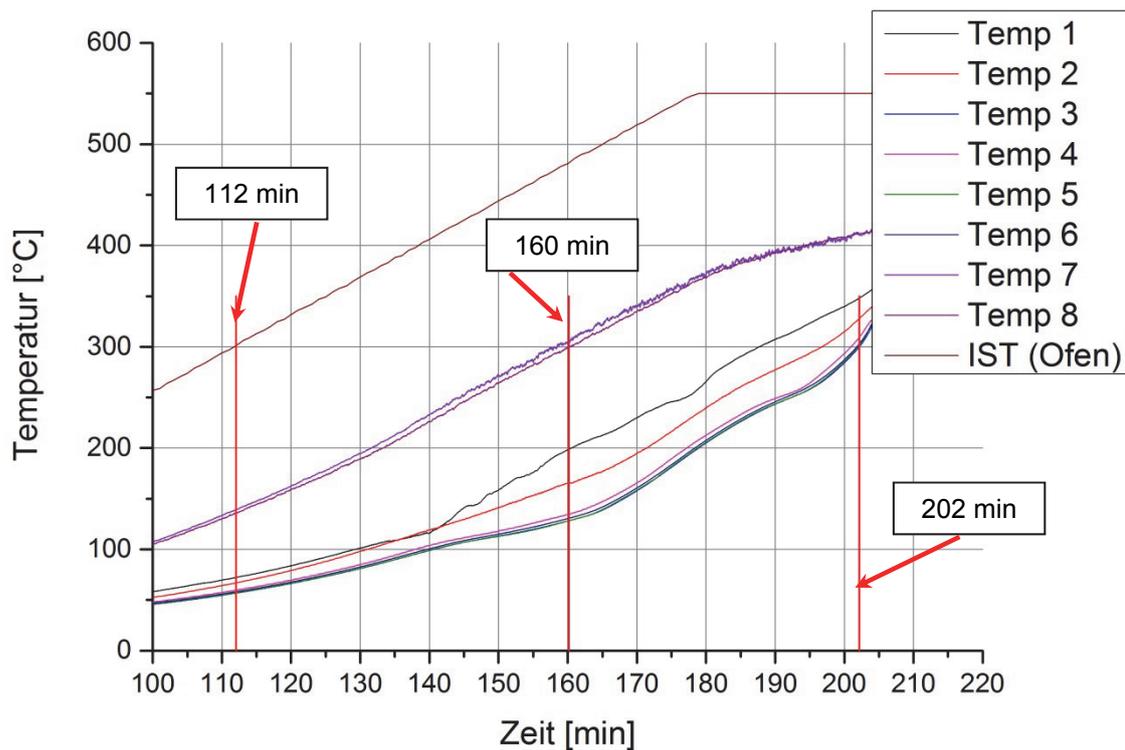


Abbildung 61: Zeitpunkte des Erreichens von 300 °C für verschiedene Messpunkte

Die Abbildung 60 enthält ebenso den Detailbereich der exothermen Innenreaktion bzw. des Temperaturanstieges innerhalb der Zelle. Es lässt sich auch erkennen, dass die Temperatur am Messpunkt 7 bei ca. 227 Minuten um ein paar Grad absinkt, dies hängt mit dem Ausströmen des Gases aus dem Sicherheitsventil zusammen.

Aus den Temperaturverläufen in Abbildung 62 ist ebenfalls ersichtlich, dass die Temperatur 1 am schnellsten der OIT folgt, dies liegt wahrscheinlich an der geringen Entfernung zur Ofenraumwand und die dadurch beste Wärmeübertragung. Neben den Temperaturen am Gehäuse stieg jene am Messpunkt 4 am schnellsten, dies resultiert aus der kleinsten Distanz zum Gehäuse und der somit schnellsten Wärmeübertragung. Die Temperatur 6 nahm auch relativ schnell zu, da sich dieser Punkt ebenso in Gehäusenähe befindet. Die Messpunkte 3 und 5 ändern sich am langsamsten, diese zwei Bereiche sind auch die am weitesten innen liegenden Stellen.

Der maximal in der Zelle erreichte Wert bei einer Ofenzieltemperatur von 550 °C und einer Haltezeit von drei Stunden betrug 477 °C.

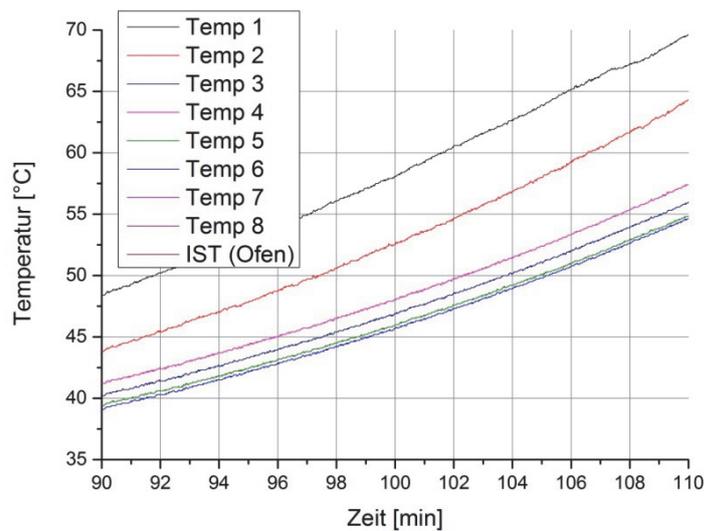


Abbildung 62: Zeitliche Verzögerung der einzelnen Temperaturen

5.5.2 Pyrolyse eines gesamten LEV 50-Moduls

Zur Messung der Temperaturen in einem Modul wurde dieses vollständig entladen und anschließend an bestimmten Punkten mit Thermoelementen versehen. Die einzelnen Kontaktpunkte bzw. Messbohrungen sind in Abbildung 63 zu sehen.

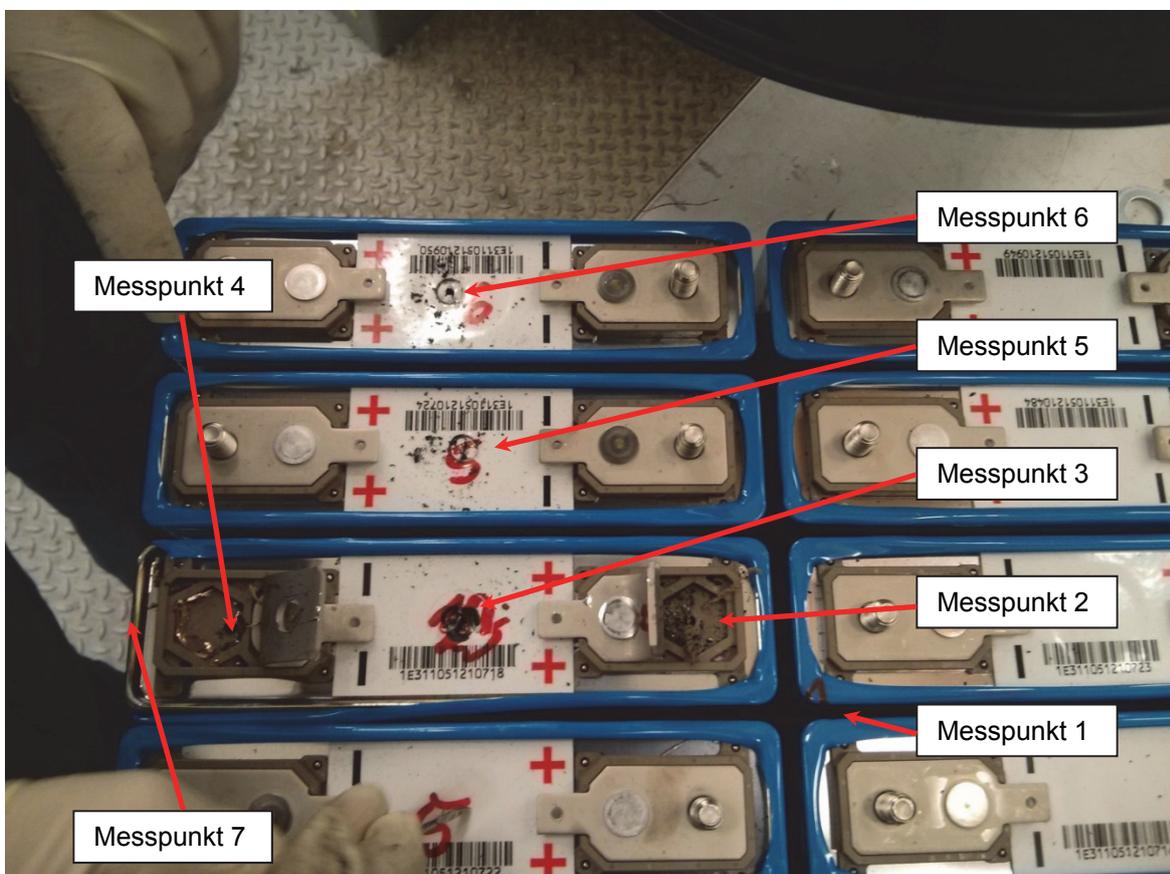


Abbildung 63: Messpunkte für die Temperaturbestimmung bei einem gesamten Modul

Der Messpunkt 1 lag frei zwischen den Zellen innerhalb des Moduls, der Bereich 7 befand sich außerhalb des Bildes am Gehäuse, wo ein Thermoelement mit einer Schraube befestigt war. Die Temperaturführung verlief ähnlich zum Versuch mit der Zelle, jedoch erfolgte nach der Haltezeit von drei Stunden bei 550 °C noch ein Erhitzen auf 600 °C mit einer anschließenden einstündigen Verweilzeit. Die Parameter sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Parameter für die Pyrolyse des LEV 50-Moduls

Segmentzeit [min]	T _A [°C]	T _B [°C]
48	36	100
120	100	550
179	550	550
21	550	600
59	600	600
405	600	25

T_A...Starttemperatur des Segments

T_B...Endtemperatur des Segments

Zur Messung der Ofenrauminnentemperatur wurde das Thermoelement 8 frei im Ofenraum innerhalb des Stahlbehälters platziert. In Abbildung 64 ist der gesamte Versuchsablauf dargestellt, es lässt sich ähnlich wie bei der einzelnen Zelle wieder eine exotherme Reaktion bei den Messstellen 2, 4, 5 und 7 erkennen. Die Temperaturen 3 und 6 sollten eigentlich auch dieses Verhalten aufweisen, bei der blauen Linie für Messung 3 war schon nach einer Dauer von 191,83 Minuten ein Temperaturanstieg zu sehen, innerhalb von 28 Sekunden nahm diese von 260,7 °C auf 400,2 °C zu. Auch das Thermoelement 6 registrierte eine schnell zunehmende Temperatur, nach 214,71 Minuten erhöhte sich diese innerhalb von 29 Sekunden von 302,6 °C auf 413,8 °C. Dies kann allerdings auch daran liegen, dass dieses Thermoelement aus der Bohrung gezogen wurde, während die Kunststoffschale, welche als Modulträger diente, pyrolysierte und ihre Festigkeit verlor.

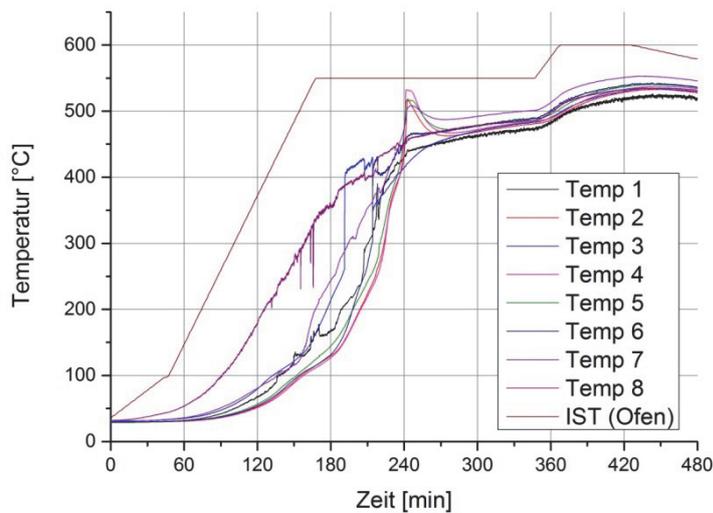


Abbildung 64: Temperaturverlauf während der Pyrolyse des LEV 50-Moduls

Die Temperatur nach einer dreistündigen Haltezeit bei 550 °C betrug maximal 473 °C im Messpunkt 1. Dies bedeutet, dass die Temperatur nur ca. 4 °C unter dem Höchstwert der Zelle blieb. Der Messpunkt 2, welcher am weitesten von der Wärmequelle entfernt innerhalb einer Zelle lag, erreichte nach der Haltezeit einen Wert von 481 °C. Durch die exotherme Erwärmung der Zelle war die Temperatur am Messpunkt 7, dem mit dem Gehäuse verschraubten Thermoelement, am Ende der Haltedauer deutlich höher als die OIT.

Bis der Ofen 300 °C erreichte, dauerte es 101 Minuten, bis zur Einstellung dieser Ofeninnenraumtemperatur weitere 57 Minuten (siehe Abbildung 65). Dies entspricht in etwa der Dauer bei einer einzelnen Zelle. Damit der letzte Messfühler (Nr. 4) auch auf 300 °C erwärmt wurde, waren weitere 66 Minuten notwendig. Das sind um 24 Minuten mehr als bei der einzelnen Zelle, dabei lag der Messpunkt 4 relativ nahe am Zellengehäuse.

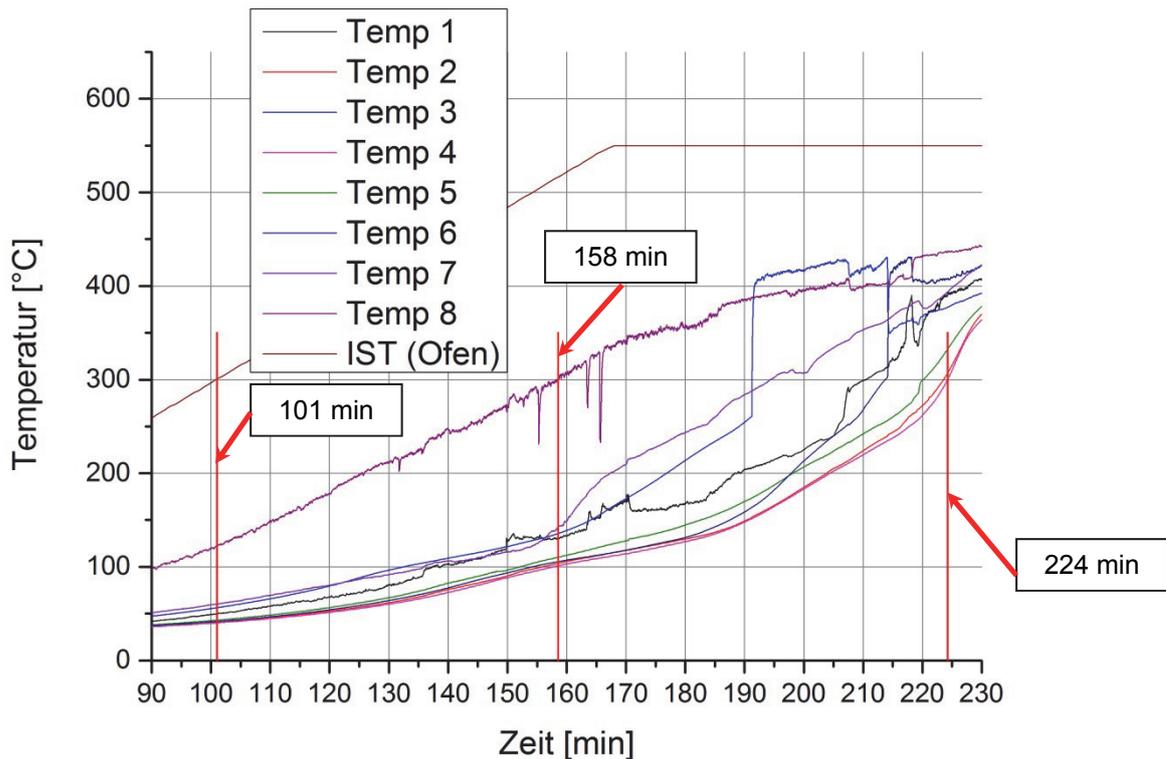


Abbildung 65: Zeitpunkte für das Erreichen von 300 °C für verschiedene Messpunkte

5.5.3 Ergebnisse und Zusammenfassung der Versuche zur Temperaturverteilung in LEV 50-Zellen bzw. Module

Aus den Versuchen zur Ermittlung des Temperaturverlaufes innerhalb einer Zelle bzw. eines Moduls konnten mehrere Aussagen getroffen werden. Auch eine komplett entladene Zelle vom Typ LEV 50 weist bei erhöhter Temperatur einen „Thermal Runaway“ auf, was bedeutet, dass innerhalb des Akkus exotherme Reaktionen auftreten. Daraus resultierte ein Anstieg der Zelltemperaturen um ca. 100 °C innerhalb von fünf Minuten auf Werte deutlich über der Umgebungstemperatur.

Die zeitlichen Unterschiede des Temperaturanstieges im Ofen, im Ofeninnenraum und in der Zelle an den verschiedenen Messstellen sind ebenfalls wichtig. Für eine Zieltemperatur von 300 °C in der Zelle muss diese für mindestens 42 Minuten nach Erreichen dieser Ofentemperatur in einem weiterhin von außen beheizten Reaktor bleiben. Für ein Modul beträgt die Dauer laut den Messungen mindestens 66 Minuten.

5.6 Abgasanalyse und Bestimmung des Volumenstroms bei unterschiedlichen Ladegraden

Ein bedeutender Punkt bei der Durchführung der Pyrolyseversuche war die Bestimmung der zu erwartenden Abgasmengen und deren Zusammensetzung für die Auslegung einer industriellen Pilotanlage. Eine kontinuierliche Aufzeichnung der Gehalte an CO, CO₂, CH₄, NO und H₂ fand statt, ebenso eine Messung von HF, HCl, SO₂ und C_{org} aus den verwendeten Lösungen in den Waschflaschen. Der Volumenstrom wurde bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, wie z.B. Ladegrad, der zu behandelnden Zellen erfasst.

5.6.1 Messeinrichtung zur Abgasmengenbestimmung

Die Nutzung einer Messblende zur Bestimmung des Volumenstrom der erzeugten Abgase wird in der Norm ISO 5167^[122] beschrieben. Eine Messblende ist eine dünne Scheibe, welche sich im Rohrquerschnitt befindet. Dies führt zu einer Drosselung der Strömung, die dadurch auftretenden Druckänderungen können gemessen und für eine Strömungsgeschwindigkeitsberechnung verwendet werden. Letztere benötigt eine gleichmäßige Strömung, welche aus einer genügend langen, geraden Vorlaufstrecke des Fluides zur Einstellung einer laminaren Strömung resultiert.

Zum Einsatz für die Messung der Druckdifferenz vor und nach der Messblende kam ein Gerät mit einem Messbereich von 0–100 Pa zur Anwendung. Die Messunsicherheit der verwendeten Apparatur lag bei 0,8 % vom Maximalwert, ebenso ist ein Temperatureinfluss von 0,02 % pro Kelvin vorhanden. Die Temperatur an der Messblende betrug meist ca. 250 °C, dies bedeutet, dass der Messwert korrigiert werden musste. Durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Abgasrohre (30 mm bzw. 150 mm) ergaben sich Messbereiche von 0,9–8 Nm³/h und von 22–220 Nm³/h.

5.6.1.1 Berechnung der Fluidgeschwindigkeit

Die Ermittlung der Geschwindigkeit des Fluides erfolgte durch mehrere iterative Berechnungsschritte aus den gemessenen Drücken und der Temperatur an der Messblende. Die Stoffwerte des zu messenden Gases waren ebenfalls notwendig. Die iterative Berechnung begann mit einer Annahme einer Reynolds-Zahl Re, diese wurde durch weitere Schritte erneut berechnet und bei entsprechend kleiner Veränderung von Re beendet.

Der Durchflusskoeffizient C ergab sich aus β , dem Verhältnis Messblendendurchmesser zu Rohrinne Durchmesser, und Re laut Formel 5-1, der sogenannten Reader-Harris/Gallagher-Gleichung^[122].

$$C = 0,5961 + 0,0261 \cdot \beta^2 - 0,216 \cdot \beta^8 + 0,000521 \cdot \left(10^6 \frac{\beta}{Re}\right)^{0,7} + \left[0,0188 + 0,0063 \cdot \left(19.000 \cdot \frac{\beta}{Re}\right)^{0,8}\right] \cdot \beta^{3,5} \cdot \left(\frac{10^6}{Re}\right)^{0,3}$$

Formel 5-1

Die Berechnung des Massendurchfluss q_m im Rohr erfolgte mittels C nach Formel 5-2.

$$q_m = \frac{C}{\sqrt{1 - \beta^4}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho}$$

Formel 5-2

Für den Faktor ε wurde ein Wert von 1 angenommen, dies bedeutet zwar, dass höhere Massendurchflüsse berechnet werden als tatsächlich auftreten, aufgrund der Auslegung eines Aggregates mit diesen Daten liegt dadurch eine höhere Sicherheit der Anlage vor. Laut ISO 5167^[122] bewegen sich die tatsächlichen Werte im Bereich von 0,9–1.

Aus dem Massendurchfluss im Rohr erfolgte die Berechnung der Geschwindigkeit w mittels der Dichte ρ und dem Differenzdruck Δp nach Formel 5-3.

$$w = q_m \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{\Delta p}{\rho}}$$

Formel 5-3

Aus der Geschwindigkeit lässt sich mittels dem Rohrinne Durchmesser und der kinematischen bzw. der dynamischen Viskosität und der Dichte eine neue Reynolds-Zahl bestimmen, wie in Formel 5-4 zu sehen.

$$Re = \frac{w \cdot D_{\text{Rohr,innen}}}{\nu} = \frac{w \cdot \rho \cdot D_{\text{Rohr,innen}}}{\eta}$$

Formel 5-4

Die entsprechende Geschwindigkeit wird für die Berechnung der Betriebsvolumenströme \dot{V}_B herangezogen (Formel 5-5), diese werden anschließend mittels Formel 5-6 auf Normvolumenströme konvertiert.

$$\dot{V}_B = \frac{w \cdot D_{\text{Rohr,innen}}^2 \cdot \pi}{4} \quad \text{Formel 5-5}$$

$$\dot{V}_N = \dot{V}_B \cdot \frac{273,15}{273,15 + T_{\text{Blende}}} \quad \text{Formel 5-6}$$

5.6.1.2 Durchgeführte Versuche

Die für die Auslegung einer Pilotanlage wichtigen Daten resultierten aus experimentellen Untersuchungen mit unterschiedlichen Zelltypen, wobei diese Versuche in Zusammenarbeit mit Wühl^[123] erfolgten. Das Schema des Aufbaues für diese Experimente ist in Abbildung 66 zu sehen. Neben den Temperaturen im Ofen fand ebenso deren Messung an der Messblende statt. Die Drücke p_1 und p_2 wurden vor und nach der Messblende aufgenommen.

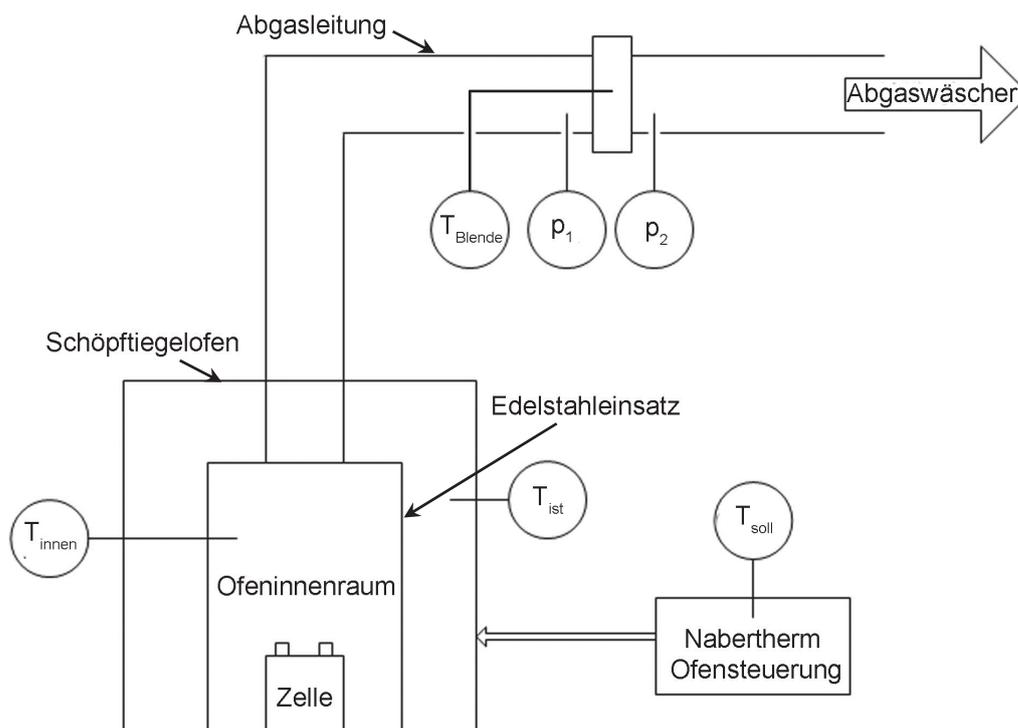


Abbildung 66: Schematischer Aufbau der Volumenstrommessungen

Durch dieses Messprinzip und der Verwendung von Abgasrohren mit zwei unterschiedlichen Durchmessern ließen sich Volumenströme von 0,9 bis 8 Nm³/h bzw. 22 bis 220 Nm³/h messen. Von Interesse waren hauptsächlich die Maximalpeaks, welche beim Öffnen der Sicherheitsventile entstanden. Die erste Versuchsserie fand mit Zellen vom Typ C statt, dazu kam das kleine Abgasrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm zum Einsatz. Die Messblende wies einen Innendurchmesser von 20 mm auf, wodurch sich für β der Wert 0,66

ergab. Für die Versuche erfolgte die Nutzung derselben Parameter wie bei der Er- und Durchwärmung, welche Tabelle 23 auflistet.

Für die Zellen vom Typ C geschah die Bestimmung der Volumenströme in Abhängigkeit vom Ladegrad (State of Charge, SoC) mit SoC von 0 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 %. Durch die Verwendung des kleinen Rohres kam es zu Werten außerhalb des Messbereiches bei 75 % und 100 % SoC, weshalb diese Versuche mit dem großen Rohr ($D_i = 150$ mm, Messblende = 100 mm) erneut durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der einzelnen Experimente sind in Tabelle 25 dargestellt. Es erfolgte jeweils der Einsatz von zwei LEV 21-Zellen, die Massen lagen zwischen 1.245 und 1.260 g.

Tabelle 25: LEV 21-Versuchsparameter und Volumenströme

Versuchsnummer	Ladegrad [%]	Einwaage [g]	Gewichtsverlust [g]	Volumenstrom-peak [Nm^3/h]	Rohr- D_i [mm]
1	0	1.252,00	255,23	2,8	30
2	25	1.244,35	303,29	3,9	30
3	50	1.244,35	303,91	5,5	30
4	75	1.245,93	302,26	> 8	30
5	100	1.255,20	290,57	> 8	30
6	75	-	-	$8 < \dot{V} < 22$	150
7	100	1.261,60	270,60	25	150

Die Typ B-Zellen kamen mit Ladegraden von 0 %, 25 % und 50 % in die Behandlungskammer, höhere SoCs führten zum „Thermal Runaway“, dieser sollte im Versuchsablauf vermieden werden. Pro Untersuchung erfolgte die Chargierung von einer Zelle, die Masse betrug zwischen 1.694,80 und 1.730,87 g. Die Messwerte für den Volumenstrom lagen bei Ladekapazitäten von 25 % und 50 % und der Verwendung des kleineren Abgasrohres außerhalb des Messbereiches, erneute Experimente mit dem größeren Rohr folgten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: LEV 50-Versuchsparameter und Volumenströme

Versuchsnummer	Ladegrad [%]	Einwaage [g]	Gewichtsverlust [g]	Volumenstrom-peak [Nm^3/h]	Rohr- D_i [mm]
1	0	1.723,67	369,33	6,6	30
2	25	1.698,15	349,99	> 8	30
3	50	1.704,22	379,95	> 8	30
4	25	1.694,80	353,72	$8 < \dot{V} < 22$	150
5	50	1.730,87	394,1	40,9/24,0	150

5.6.1.3 Auswertung der Versuche

Zur Berechnung des Volumenstromes kamen die Stoffwerte vom Spülgas, N_2 , zum Einsatz nachdem die Zusammensetzung des Abgases während des Auftretens des Maximums

weitgehend unbekannt war. Die Iteration der Reynolds-Zahl benötigte vier Schritte, danach fand keine signifikante weitere Veränderung mehr statt.

Die Abbildung 67 zeigt die Verläufe der Volumenströme der einzelnen Zellen (LEV 21), je niedriger der Ladezustand, desto kleiner ist das auftretende Abgasstrommaximum. Die Zellöffnung fand bei 25 % Ladung aufgrund eines Problems der Ofensteuerung relativ früh statt. Diese heizte ohne vorgegebenen Temperaturverlauf mit voller Leistung direkt auf Maximaltemperatur. Bei den Zellen mit höheren Ladezuständen sind auch deutlich zwei Peaks zu erkennen. Der frühere fiel immer niedriger aus, weil zu diesem Zeitpunkt die Temperatur noch geringer war und somit der Dampfdruck im Inneren der Zelle nicht so hoch. Die Darstellung zeigt die Werte bei den Versuchen mit dem kleineren Rohr, die maximalen Werte wurden aus den Experimenten mit dem größeren Durchmesser entnommen.

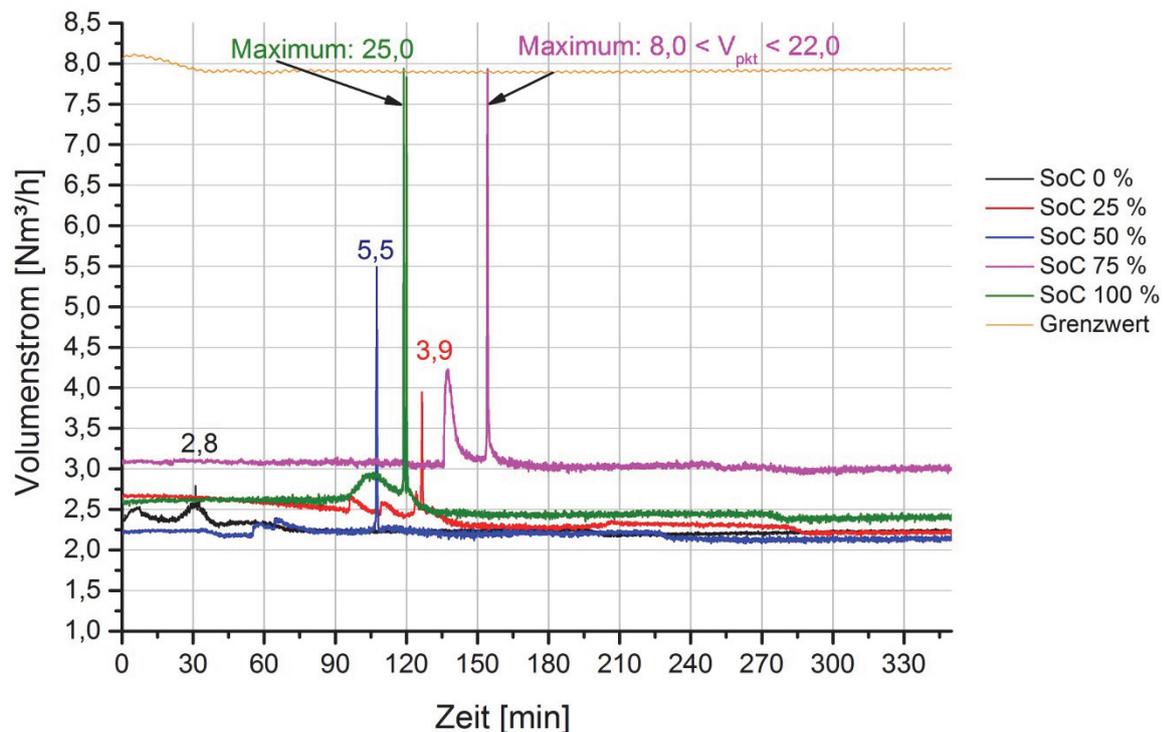


Abbildung 67: Vergleich der maximalen Volumenströme bei unterschiedlichen Ladezuständen von LEV 21-Zellen

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den LEV 50-Zellen sind in Abbildung 68 dargestellt. Je höher der Ladezustand, desto größer fällt das auftretende Volumenstrommaximum aus. Auch hier resultierten die Kurven aus den Versuchen mit dem kleineren Rohr, welche durch die zusätzlichen Daten Ergänzung fanden. Der maximale Ausschlag von 40,9 Nm³/h trat bei einem SoC von 50 % auf, höhere Ladegrade könnten zu noch größeren Werten führen. Bei den Kurven ist auffallend, dass nach dem ersten Maximum durch das Öffnen der Zelle jeweils noch eine weitere Spitze gemessen wurde. Diese fällt jeweils geringer als das erste Maximum aus und tritt erst deutlich nach der Zellöffnung auf. Dies deutet auf eine zellinterne

Reaktion hin, wahrscheinlich lief ein „Thermal Runaway“ ab, welcher zeitverzögert zu einem zweiten Volumenstromstoß führte. Bei der Auslegung einer Pilotanlage sollte dieser Umstand Berücksichtigung finden.

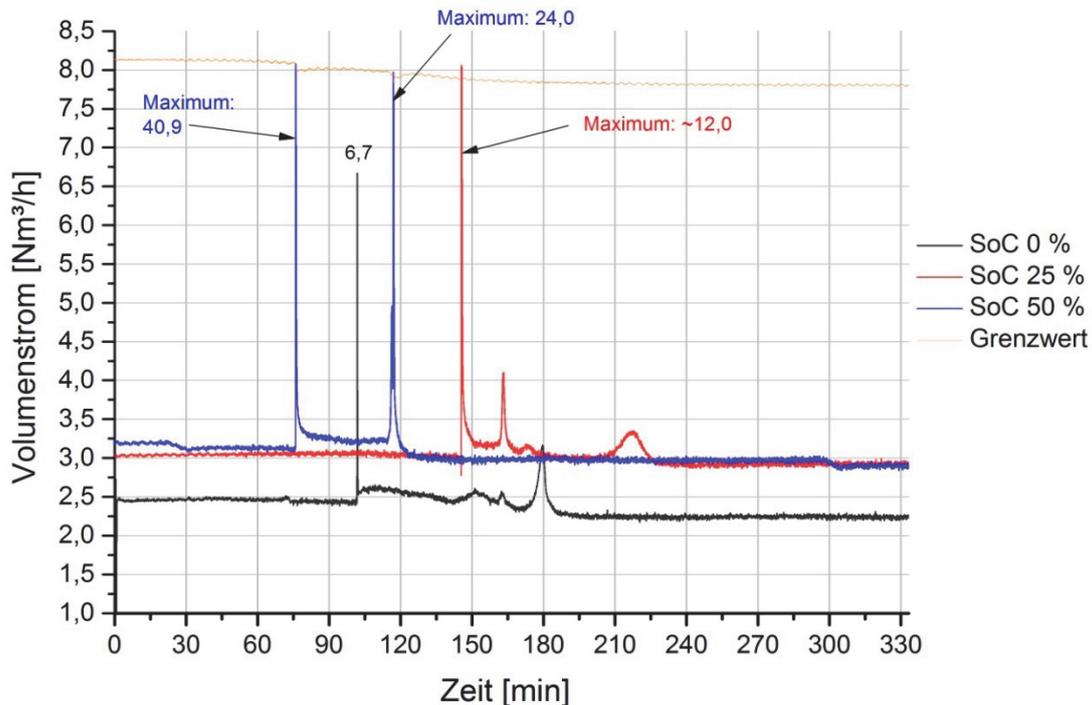


Abbildung 68: Vergleich der maximalen Volumenströme bei unterschiedlichen Ladegraden von LEV 50-Zellen

5.6.2 Abgasanalyse

Neben den Werten für die maximalen Volumenströme spielte auch die Zusammensetzung des Rohgases für die Auslegung der Abgasbehandlungsanlage eine große Rolle. Aufgrund dessen erfolgten Versuche zur Bestimmung der entstehenden Gase, im Speziellen HCl, HF und SO₂ durch Analyse der verwendeten Waschlösungen, und CO, CO₂, CH₄, H₂, NO sowie den flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC) mittels kontinuierlicher Gasanalyse.

5.6.2.1 Versuchsaufbau und Messgeräte

Der Versuchsaufbau gemäß Abbildung 69 ähnelt dem bei der Messung des Volumenstromes. Zusätzlich erfolgte eine Entnahme des Abgases nach der Messblende durch die kontinuierliche Gasanalyse. Das Rohgas wurde durch zwei Waschflaschen, welche entweder 210 ml 0,1 n NaOH mit 45 ml 3%ige H₂O₂ oder 280 ml 0,1 n NaOH mit 60 ml 3%ige H₂O₂ enthielten, geleitet. Diese dienen zur Analyse der sauren Gasbestandteile, wie z.B. HCl, SO₂

und HF. Als kontinuierliche Gasanalyse kam ein ABB URAS26 Infrarot-Photometer (CO , CO_2 und CH_4) und auch ein Magnos206 (O_2 , magnetomechanisch) zum Einsatz. Die VOCs ließen sich mittels Flammenionisationsdetektoren messen, die Probegasentnahme war vor der kontinuierlichen Gasanalyse, jedoch nach den zwei Waschflaschen angeordnet.

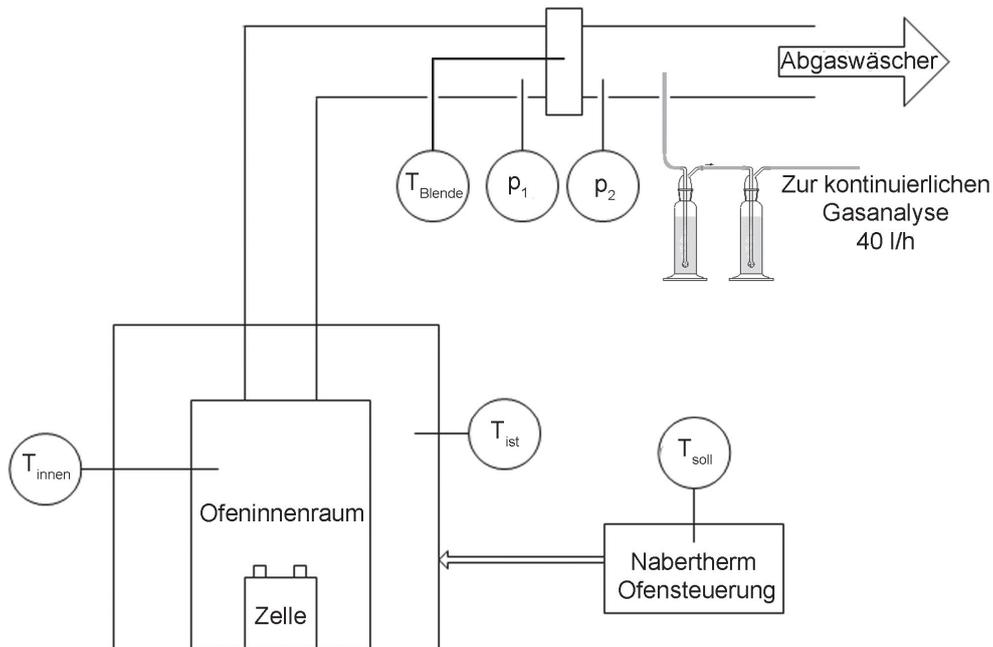


Abbildung 69: Schematischer Versuchsaufbau für die Gasanalyse

Nach der kontinuierlichen Gasanalyse wurde das Gas zur Befeuchtung für die anschließende Wasserstoffmessung durch eine mit H_2O gefüllte Waschflasche und danach ins Analysegerät Dräger X-am 5600 zur Messung von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid geleitet. Dies geschah auf Hinweis der Fa. Dräger zur Nutzung ihres Gerätes.

Darüber hinaus erfolgte der Einbau von Gasmäusen zur Messung der organischen Kohlenwasserstoffe. Drei Stück kamen nach den Waschflaschen zum Einsatz, wodurch eine Erfassung der Gaszusammensetzung zu drei bestimmten Zeitpunkt stattfand. Die Analyse dieser Proben geschah mittels Gaschromatographie.

5.6.2.2 Ergebnisse der Abgasanalyse

Die Analyse der Waschflaschen auf saure Bestandteile zeigte, dass bei einer Dauer von 4,5 Stunden und einer Einsatzmenge von zwei Typ C-Zellen eine über die Versuchsdauer gemittelte HF-Konzentration von 1000 mg/Nm^3 auftrat. Diese errechnet sich aus dem HF-Gehalt in den beiden Waschflaschen, der Dauer des Versuches, dem Volumen der Waschlösung als auch dem Volumenstrom, welcher Richtung Gasanalyse abgesaugt wurde. Für Typ B-Zellen lag der gemessene Durchschnittswert bei 412 mg/Nm^3 . Die Gehalte an HCl

sind bei beiden Zelltypen geringer, etwa 19 mg/Nm^3 für Typ C bzw. 69 mg/Nm^3 für Typ B. Diese Werte inkludieren das Spülgas, jene für die sauren Bestandteile entsprechen jeweils einem Durchschnitt für die angegebene Versuchszeit, da ein kontinuierliches Messen nicht möglich war.

Die kontinuierliche Abgasmessung einer Typ C-Zelle mit einem Ladegrad von 0 % ist in Abbildung 70 zu sehen. Der Volumenstrom steigt nach ca. 100 Minuten an, was sich auf die beginnende Pyrolyse der enthaltenen Kunststoffe als auch das Verdampfen des Elektrolyten zurückführen lässt. In diesem Bereich beginnen auch die Zersetzungsprodukte detektiert zu werden, die Werte für CO_2 , CH_4 , CO und H_2 steigen daher an. Die Messdaten inkludieren auch das Spülgas Stickstoff. Mit einer Spülgasmenge von ca. $3,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ergibt sich ein Gehalt von maximal 1,2 Vol.-% für CO_2 als auch CH_4 . Die Werte von Wasserstoff und CO sind mit unter 0,4 Vol.-% relativ gering.

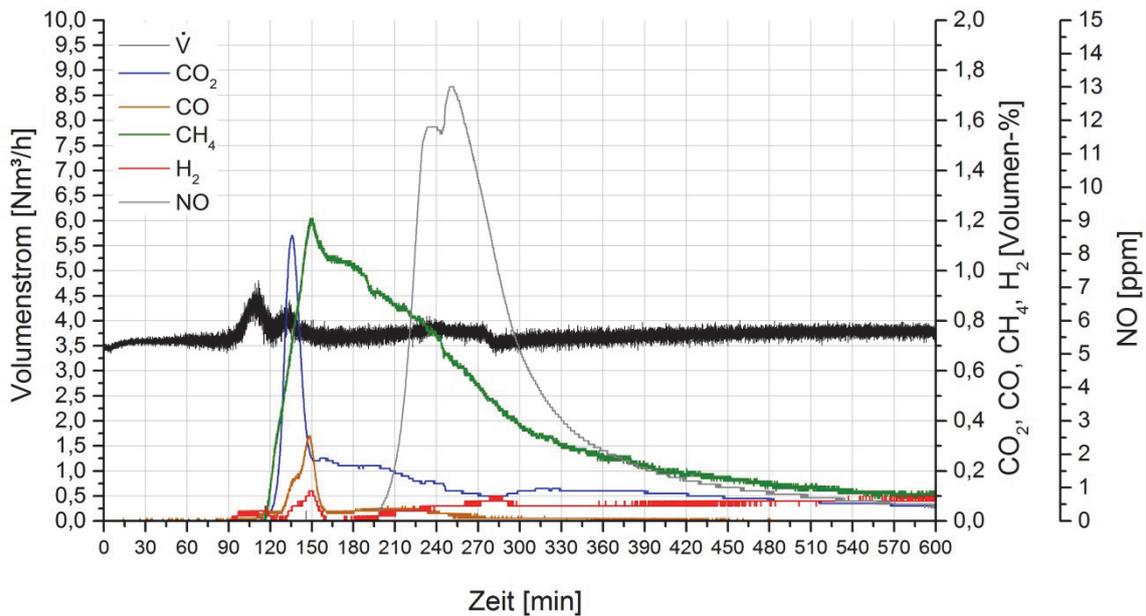


Abbildung 70: Abgasanalyse von zwei Typ C-Zellen mit einem SoC 0 %

Die Analyse des Abgases einer Zelle vom Typ B mit einem Ladegrad wurde inklusive der Messung des VOC's durchgeführt. In Abbildung 71 sind die Kurven für die einzelnen Gase zu sehen. Die Öffnung des Sicherheitsventils erfolgte nach ca. 105 Minuten, wobei ein Sprung im Volumenstrom erkennbar ist. Ab diesem Zeitpunkt wurden die ersten Werte für VOC gemessen, was am Verdampfen des Elektrolyten begründet ist. Der Wert für VOC steigt bis 140 Minuten stetig an, danach erfolgte vom Messgerät keine Auswertung der Messdaten. Nach Minute 215 lagen wieder Daten vor, der Wert für VOC sinkt bis zum Ende des Versuches. Die Gehalte waren mit 8.000 mg C/Nm^3 schon sehr hoch, eine Extrapolation der Werte (ca. 55.000 mg C/Nm^3) könnte zu den maximal auftretenden Anteilen führen und für die Auslegung der Pilotanlage als Berechnungsgrundlage herangezogen werden. Ab

Minute 150 steigen die Gehalte an CO, CO₂, CH₄ und H₂ deutlich an, dies liegt wie bei der Zelle vom Typ C an der Pyrolyse der Kunststoffe. Nach einem ersten Peak bei Minute 165 sinken die Werte um bei Minute 185 wieder stark anzusteigen. In diesem Bereich erhöht sich der Volumenstrom deutlich, wobei dies in der bereits erwähnten zellinternen Reaktion begründet ist. Dabei werden größere Mengen an CO₂, CH₄, CO und H₂ freigesetzt. Die Daten im Diagramm sind wieder inklusive dem Spülgas Stickstoff.

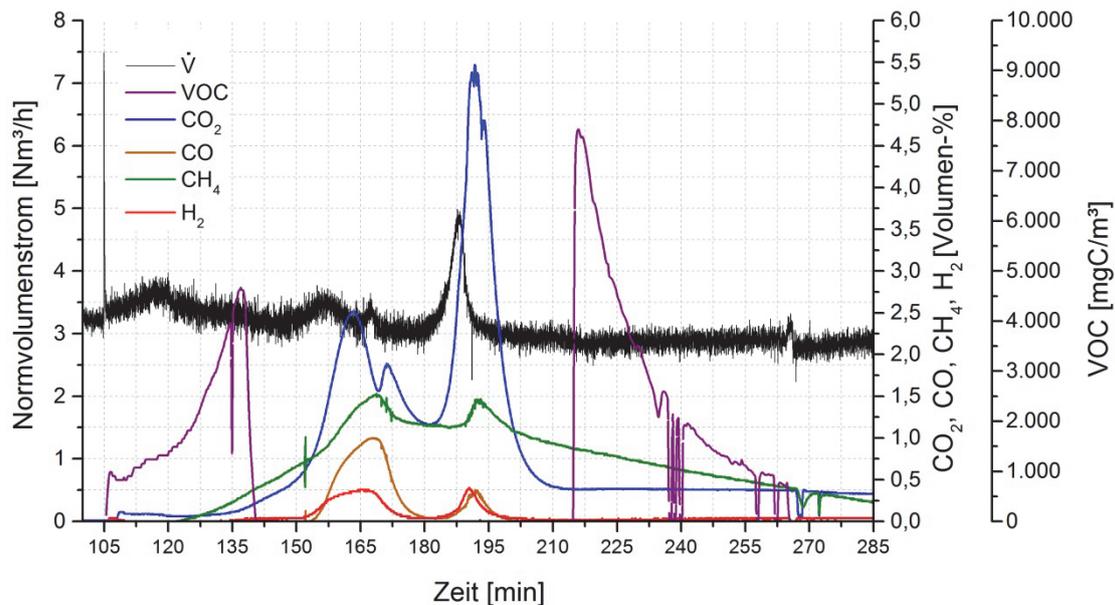


Abbildung 71: Abgasanalyse einer Typ B-Zelle mit einem SoC von 0 %

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei bestimmten Punkten kamen Gasmäuse zum Einsatz. Diese wurden an definierten Zeitpunkten während des Versuches vom System entfernt, um die aktuelle Zusammensetzung des Gases festzuhalten. Die erste Gasmaus wurde genommen, nachdem ein weißes Aerosol zu sehen war, dies deutete auf das Öffnen des Sicherheitsventils hin. Im Diagramm ist eine Volumenstromspitze zu sehen, anschließend steigt der O₂-Gehalt im Abgas an. Dies ist auf das Entfernen der Gasmaus und den daraufhin eintretenden Luftsauerstoff zurückzuführen. Während und nach dem Öffnen des Sicherheitsventils werden noch keine erhöhten Werte an CO, CO₂ und CH₄ gemessen.

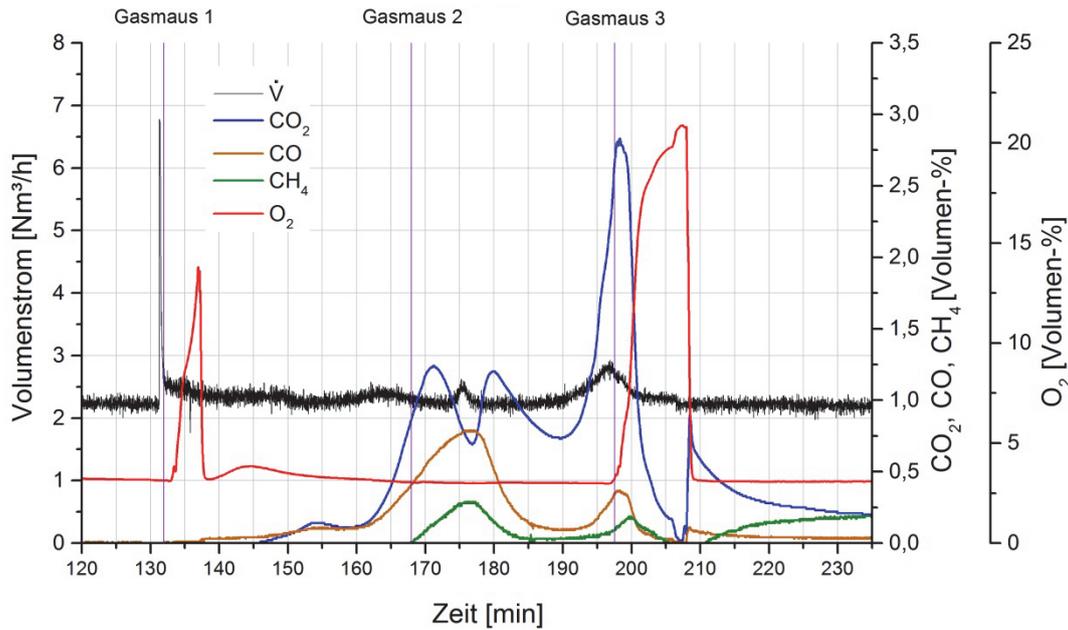


Abbildung 72: Abgasanalyse inklusive Messung mittels Gasmäusen

5.6.3 Zusammenfassung der Volumenstrom- und Abgasanalysen

Aufgrund gesetzlicher Bestimmungen ist es notwendig, dass bei einer Pyrolyse entstehende Abgas zu behandeln, um vorgegebene Grenzwerte laut Abfallverbrennungsverordnung^[124] einzuhalten. In Tabelle 27 sind die Emissionsgrenzwerte in Form von Tagesmittelwerten angegeben sowie die durch die Untersuchungen gewonnen Erkenntnisse bezüglich der zu erwartenden Richtkonzentrationen der einzelnen Komponenten im Rohgas.

 Tabelle 27: Vorschriften bezüglich Emissionsfreisetzung gemäß AVV^[124]

Art der Emission	Grenzwert	Rohgas	Einheit
Staubförmige Emissionen	10	n. b.	mg/Nm ³
TOC (organische dampf- und gasförmige Stoffe)	10	1.135.310	mg/Nm ³
HCl (Chlorwasserstoff)	10	285	mg/Nm ³
HF (Fluorwasserstoff)	0,5	8.566	mg/Nm ³
SO ₂ (Schwefeldioxid)	50	13.966	mg/Nm ³
NO & NO ₂ (Stickstoffoxide, als NO ₂ angegeben):			
Nennkapazität: < 2 t _{Abfall} pro Stunde	200	n. b.	mg/Nm ³
Nennkapazität: 2–6 t _{Abfall} pro Stunde	150	n. b.	mg/Nm ³
Nennkapazität: > 6 t _{Abfall} pro Stunde			
Für neue Anlagen	70	n. b.	mg/Nm ³
Für bestehende Anlagen	100	n. b.	mg/Nm ³
CO (Kohlenmonoxid):	50	n. b.	mg/Nm ³
Hg (Quecksilber & -verbindungen)	0,03		mg/Nm ³
Summe Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	13,71	mg/Nm ³

Durch die Analyse des Abgases ließ sich zeigen, dass die Grenzwerte für eine große Anzahl der enthaltenen Komponenten überschritten wurden. Aufgrund dessen ist eine Nachbehandlung der entstehenden Pyrolysegase zwingend erforderlich. Ein Pufferbehälter, welcher die ungleichmäßig auftretenden Gasausstöße ausgleicht, soll das Abgasbehandlungssystem entlasten. Ein Zyklonabscheider senkt die enthaltene Staubfracht. Zur Verringerung der VOCs eignet sich eine Nachverbrennung bei ca. 1.200 °C für mindestens zwei Sekunden und eine anschließende rasche Abkühlung des unter den für die Bildung von Dioxinen und Furanen notwendigen Temperaturbereich verhindert deren Entstehung. Mittels Quenche in einem alkalischen oder neutralen Wäscher erfolgt eine Entfernung der sauren Bestandteile, wie z.B. HCl, HF oder SO₂. Eine Bindung von SO₂ mittels Kalkhydrat ist ebenfalls denkbar.

5.7 Verwertung der Feinfraktion von pyrolysierten Lithium-Ionen-Batterien mit Lithiumeisenphosphat

Nach der Inertisierung von LIB auf Basis von Lithiumeisenphosphat wurden diese zerkleinert und mittels unterschiedlicher Trennverfahren in verschiedene Korngrößen klassiert. Dabei entstand eine Feinfraktion < 90 µm, für welche eine Verwertung notwendig ist, um die Recyclingquoten zu erfüllen.

5.7.1 Charakterisierung der Feinfraktion

In diesem Kapitel erfolgt eine Charakterisierung des Ausgangsstoffes. Diese Analysen zeigen die mineralogische Zusammensetzung einer pulverförmigen Probe und geben zugleich die Massenanteile mittels Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) auf ca. 5 Gew.-% genau wieder. Die Tabelle 28 listet die Zusammensetzung der Feinfraktion auf, aus welcher folgt, dass diese zum Großteil aus dem aktiven Kathoden- und Anodenmaterial der Zelle besteht.

Tabelle 28: Zusammensetzung der Probe vom Zellentyp C

Mineralogischer Name		Anteil [Gew.-%]
Graphit	C	27
Triphylit	LiFePO ₄	38
Eisendiphosphat	Fe ₂ P ₂ O ₇	31
Griceit	LiF	4
Gesamt		100

Zum einen sind ca. 27 Gew.-% Graphit enthalten, zum anderen noch ca. 69 Gew.-% Eisen- und Lithiumeisenphosphat. In Abbildung 73 ist die Auswertung der Röntgendiffraktometrie mit den zugehörigen Peaks der einzelnen Verbindungen zu sehen. Aufgrund der Analyse kann ein Anteil von ca. 4 Gew.-% LiF (Griceit) in der Probe errechnet werden.

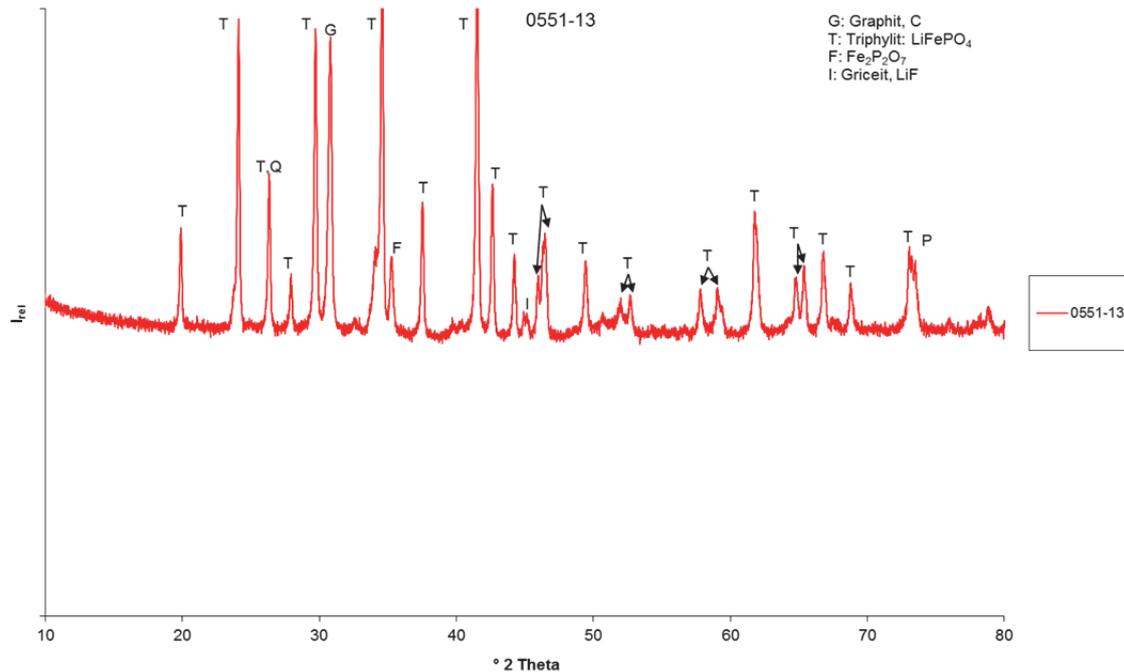


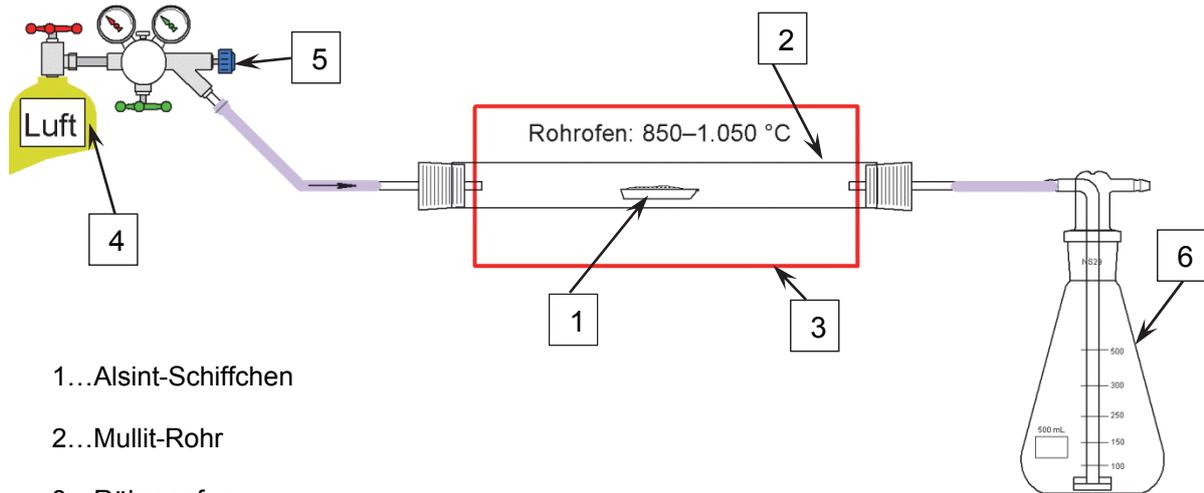
Abbildung 73: XRD-Analyse der Feinfraktion nach der Zerkleinerung der Zellen

5.7.2 Konzept zur chemischen Umwandlung

Diese Versuche sollten zeigen, ob sich durch Zugabe von einem Chlorträger die Schwermetallbeladung der Probe, vor allem Eisen, minimieren lässt und ob durch die Verdrängung des Eisens und der Einlagerung von Magnesium die Bioverfügbarkeit des Phosphates erzielt wird.

Das Konzept sah vor, dass das beigemengte Chlor mit dem Eisen aus den verschiedenen Phosphaten reagiert und leicht flüchtiges Eisenchlorid erzeugt. Angestrebt wurde die Reaktion mit dreiwertigem Fe um FeCl_3 zu erzeugen, welches schon bei Temperaturen von ca. 120 °C zu sublimieren beginnt und einen Siedepunkt von 319 °C hat, während Eisen(II)-Chlorid erst bei 1.026 °C siedet^[125, 126].

Als Versuchsaggregat diente ein mit Luft durchspülter Röhrenofen (Abbildung 74), um eine Oxidation des zweiwertigen Eisens zu ermöglichen und das Abgas abzuführen. Das entstandene Gas strömte durch eine Waschflasche, um das möglicherweise produzierte Chlorgas aus dem Abgas zu entfernen.



- 1...Alsin-Schiffchen
- 2...Mullit-Rohr
- 3...Röhrenofen
- 4...Synthetische Luft
- 5...Ventil

Abbildung 74: Schematischer Versuchsaufbau zur chemischen Umwandlung der Feinfraktion

5.7.2.1 Thermodynamische Berechnungen

Zur Festlegung der Parameter und der theoretischen Machbarkeit der Li- und Fe-Abtrennung wurden thermodynamische Berechnungen mit dem Programm FactSage® durchgeführt. Dabei kam ein offenes System zum Einsatz, bei welchem für jeden Rechenschritt eine gewisse Menge an Sauerstoff und Stickstoff eingebracht und die gebildete Gasphase nach der Einstellung des Gleichgewichts wieder entfernt wird. Nach einer gewissen Anzahl von derartigen Berechnungen stellt sich ein konstanter Zustand mit gleichbleibender Zusammensetzung der Produkte ein.

Die Menge der eingesetzten Feinfraktion entsprach in Summe 100 g, dazu kamen 131,86 g MgCl_2 als Chlor- und Magnesiumträger. Das zugesetzte Gas stellte vereinfacht Luft (79 % N_2 , 21 % O_2) dar.

Tabelle 29: Massen der Verbindungen und Elemente für die FactSage®-Berechnung

Verbindung bzw. Element	Masse [g]
C	27,3
LiFePO ₄	38,3
Fe ₂ P ₂ O ₇	31,2
LiF	3,2
MgCl ₂	131,86
N ₂	0,79·A
O ₂	0,21·A

A...Menge an Luft pro Berechnungsschritt

5.7.2.2 Auswertung der FactSage®-Berechnungen

In Abbildung 75 ist das Ergebnis einer Berechnung zu sehen, bei welcher mit den in Tabelle 29 aufgelisteten Werten im Ausgangsmaterialien gerechnet wurde. Die Temperatur für diese Berechnung betrug 950 °C.

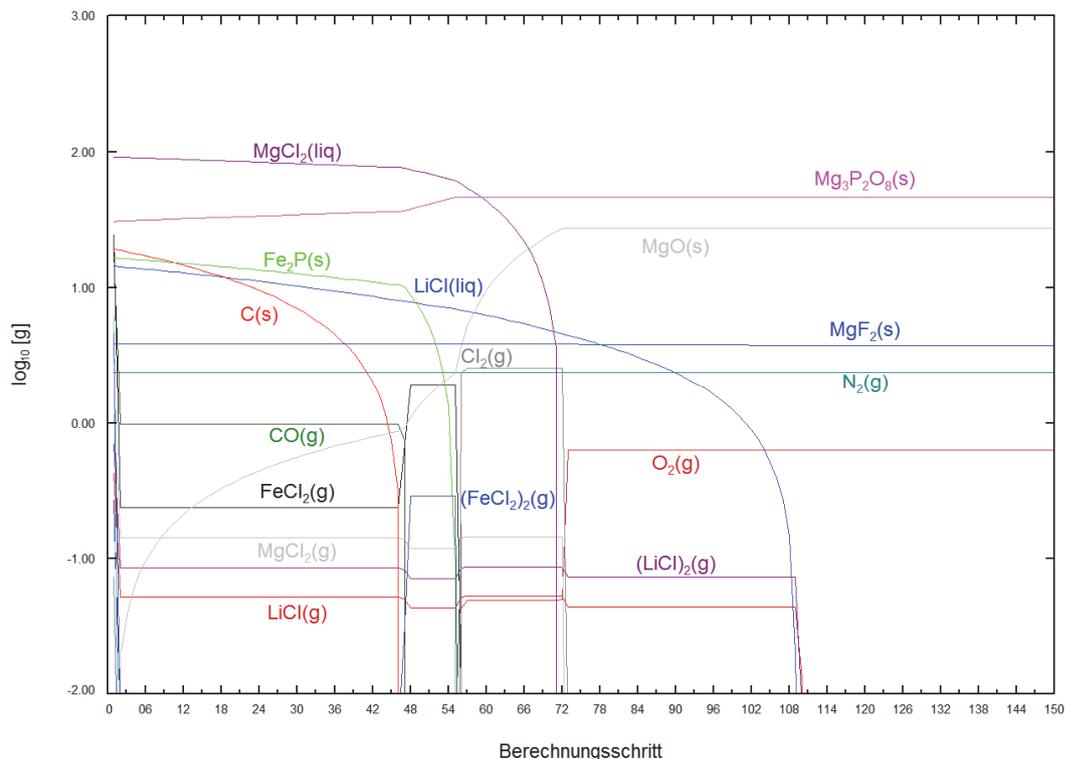


Abbildung 75: Ergebnis der FactSage®-Berechnung für die Chlorierung der Feinfraktion

Es lässt sich erkennen, dass den Hauptanteil des Produktes das gewünschte Mg₃(PO₄)₂ bildet, während das stöchiometrisch überschüssige Magnesiumchlorid in MgO umgewandelt wird. Der enthaltene Kohlenstoff C(s) reagiert mit dem Sauerstoff, wodurch CO(g) entsteht.

Ein weiterer Feststoff, welcher nach der Behandlung rein thermodynamisch übrigbleibt, ist $\text{MgF}_2(\text{s})$. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Versuche im Kleinmaßstab durchgeführt.

5.7.3 Versuchsparameter

Die Temperatur und die Dauer waren bei diesen Versuchen wesentliche Parameter, um einerseits die chemische Umwandlung durchzuführen und andererseits die entstehenden schwermetallhaltigen Produkte zu verflüchtigen. Um eine gute Durchmischung zu erreichen und somit den Kontakt der Reaktionspartner zu ermöglichen, erfolgte die Vermengung der Einsatzstoffe in einem Mörser. Ein sich ständig bewegendes Einsatzmaterial, z.B. in einem Drehrohrofen, könnte noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

In Tabelle 30 sind die Einflussgrößen für die Vorversuche aufgelistet, es wurden mehrere Experimente mit denselben Parametern durchgeführt, um eine größere Menge an Probenmaterial für die Bioverfügbarkeitsprüfung zu erhalten. Bei Erzielung einer positiven Umwandlung und somit gegebener Verfügbarkeit des Phosphates werden weitere Untersuchungen zur Bestimmung der optimalen Temperatur und der Prozessdauer dienen.

Tabelle 30: Versuchsparameter der Voruntersuchungen zur Verwertung der Feinfraktion

Heizrate [K/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]
8	950	2

Für jedes Experiment betrug das Einsatzgewicht der Feinfraktion ca. 20 g. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung der Probe entsprechend Tabelle 31. Aufbauend auf diesen Werten erfolgte die Zugabe des Chlorträgers, dieser wurde mit einem Überschuss von 100 % beigemischt, um die schlechte Durchmischung bzw. fehlende Umwälzung während des Versuches auszugleichen.

Tabelle 31: Mengen und Massen der Elemente in jeder Probe

Element	Masse in 20 g Probe [g]	Menge [Mol]
Li	0,5086	0,073
P	2,8599	0,092
Fe	5,1565	0,092
C	5,4464	0,453
O	5,5592	0,347
F	0,4687	0,025

Aufbauend auf den Eisengehalten in der Probe erfolgte die Berechnung der überstöchiometrischen Menge des Cl-Trägers. Basierend auf der Annahme, dass das Eisen in dreiwertiger Form vorliegt, müssen pro Mol Fe drei Mol Cl hinzugefügt werden. Für eine überstöchiometrische Zugabe von 100 % Überschuss sind dies 6 Mol. Somit folgt, dass für eine Feinfraktionsmenge von 20 g eine Beimengung von MgCl_2 im Ausmaß von 26,37 g zu erfolgen hat.

5.7.4 Versuchsdurchführung

Nachfolgende Unterkapitel beinhalten eine genauere Beschreibung der einzelnen Schritte für die Probenvorbereitung und den Versuchsablauf.

5.7.4.1 Probenvorbereitung

Die eingewogene Menge an Feinfraktion wurde mit dem Chlorträger (MgCl_2) in einem Mörser vermengt und intensiv miteinander vermischt. Anschließend erfolgten eine Chargierung von etwa 20–30 g der so hergestellten Probe in ein feuerfestes Alsin-Schiffchen und die Aufgabe in den Röhrenofen.

5.7.4.2 Versuchsablauf

Zur Einstellung einer definierten Atmosphäre verschlossen zwei Stopfen den Ofen, durch welche die Zuleitung der synthetischen Luft als auch die Abführung des Abgases des Versuches geschah, wobei letzterer anschließend über Kunststoffleitungen durch einen Gaswäscher strömte. Dieser arbeitete mit einer Füllung entionisiertem Wasser, um die sauren Bestandteile zu entfernen. Zur Abscheidung von gebildeten Feststoffen, z.B. Eisen(III)chlorid, dient ein vor dem Gaswäscher eingebauter Dreihalsrundkolben. In Abbildung 76 ist der verwendete Rohofen mit den angeschlossenen Zu- und Ableitungen zu sehen.

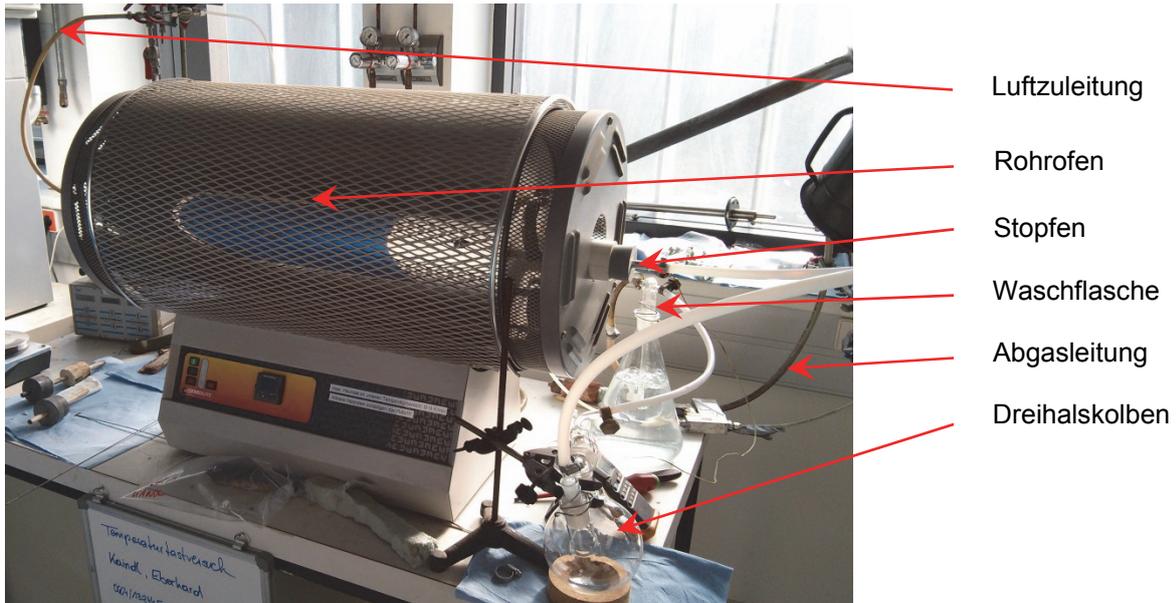


Abbildung 76: Rohröfen mit angeschlossenen Apparaturen

Die Massen einiger repräsentativer Proben sowie die Verluste und Auswaagen sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: Massen der bei den Versuchen verwendeten Schiffchen und Proben

Nr.	Einwaage	Verflüchtigt	Restmasse	
	[g]	[g]	[g]	[%]
1	25,505	15,231	10,274	40,28
2	21,657	12,954	8,703	40,19
3	27,232	16,496	10,736	39,42
4	22,63	13,891	8,739	38,62

Anhand dieser Massen und der jeweils zugehörigen XRD-Analyse ließ sich erkennen, ob das Schwermetall Eisen entfernt und Magnesium in das Phosphat eingebunden wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass vom Ausgangsmaterial im Durchschnitt nur 39,6 Gew.-% im Reststoff nach der thermischen Behandlung zu finden sind. Der Rest hat sich über die Gasphase verflüchtigt.

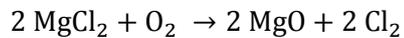
5.7.5 Auswertung

Nach der Durchführung von mehreren Versuchen konnte eine genügend große Masse an behandelter Feinfraktion gewonnen werden, um diese im sogenannten Calcium-Acetat-Lactat-Test (CAL-Test) auf die Bioverfügbarkeit von Phosphor zu testen. Die mineralogische Zusammensetzung wurde anhand einer XRD-Untersuchung analysiert und ist in Tabelle 33 zu sehen.

Tabelle 33: Zusammensetzung der behandelten Feinfraktion

Mineralogischer Name	Chemische Formel	Massenanteil [Gew.-%]
Periklas	MgO	50 ± 10
Wagnerit	Mg ₂ [F,PO ₄]	30 ± 8
LiMgPO ₄	LiMgPO ₄	10 ± 5
Magnesioferrit	(MgAl _{0,74} Fe _{1,26})O ₄	10 ± 5

Es lässt sich erkennen, dass eine sehr große Menge an MgO in der Fraktion vorliegt, die aus der überstöchiometrischen Zugabe von MgCl₂ resultierte, welches laut Formel 5-7 bei ausreichend hohen Temperaturen mit Sauerstoff reagiert.



Formel 5-7

Die qualitative Auswertung der Untersuchung mit den einzelnen Verbindungen stellt Abbildung 77 dar.

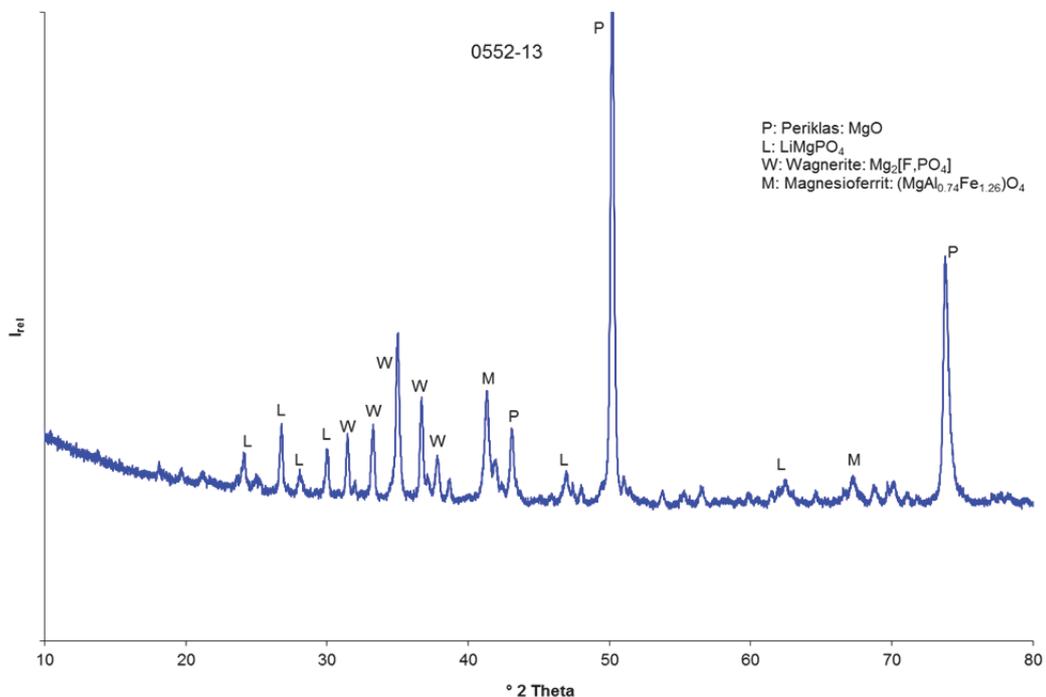


Abbildung 77: XRD-Analyse der Feinfraktion nach der thermischen Behandlung

Es zeigte sich, dass vier verschiedene mineralogische Strukturen im Produkt vorliegen. Die gesamte Menge an Kohlenstoff wurde durch Reaktion mit Luftsauerstoff entfernt und als CO und CO₂ mit dem Abgas ausgetragen. Ebenso ist laut Analyse kein Chlor in den

Verbindungen nachweisbar. Dieses ließ sich überwiegend in Form von Chlorgas oder als Eisen-Chlor-Verbindung entfernen. Die Massen der einzelnen Elemente, bezogen auf die Analyse mittels XRD, sind in Tabelle 34 aufgelistet. Die Schwankungsbreite dieser Analysen beträgt bis zu ± 10 Gew.-%.

Tabelle 34: Massen der im Produkt enthaltenen Elemente, berechnet aus der XRD-Analyse (inkl. Analysenungenauigkeit)

Element	Analyse [g]	Analyse [Gew.-%]	Min. Wert [g]	Max. Wert [g]
Mg	8,0	42,06	6,1	10,0
P	1,6	8,41	1,0	2,1
O	7,7	40,48	5,5	9,8
F	0,67	3,52	0,49	0,84
Li	0,10	0,53	0,05	0,16
Al	0,21	1,10	0,11	0,32
Fe	0,74	3,89	0,37	1,1

Nachfolgend werden zusätzlich die Messwerte aus der Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gezeigt. Dazu fand ein offener Königswasseraufschluss des Pulvers und anschließend die Analyse der enthaltenen Lösung statt. Die Ergebnisse des Screenings sind in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35: Analyse der behandelten Fraktion mittels ICP-MS-Screening

Element	Ergebnis [Gew.-%]
Li	0,53
Mg	33,0
P	12,0
Ca	30,0
Fe	9,3
Zn	0,24
Al	0,34

Die Analyse mittels ICP-MS gibt einen Gehalt von 30 % Calcium für das Pulver an. Dieses Ergebnis stellt einen Ausreißer dar, da mit keiner anderen Analysenmethode (XRD, REM-EDX) ein Calcium-Gehalt nachweisbar war. Zur Bestätigung erfolgte eine weitere Analyse auf Ca durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Hierbei ergaben sich Ca-Gehalte von 0,63 Gew.-%.

Die Bioverfügbarkeit von Phosphor aus der behandelten Probe betrug nur ca. 190 mg/kg Originalsubstanz. In Kombination mit den XRD-Analysen deutet das darauf hin, dass die

Minerale Wagnerit $Mg_2[F,PO_4]$ und $LiMgPO_4$ deutlich schlechter bioverfügbar sind als $Mg_3(PO_4)_2$. Eine Vorabentfernung des Fluors könnte die Bildung von reinem Magnesiumphosphat begünstigen und die P-Verfügbarkeit verbessern. Darüber hinaus ist auch das Lithium, welches in Form von giftigem LiF vorliegt, zu beseitigen oder anderweitig abzubinden.

5.7.6 Modifizierung des Versuchsaufbaus

Aufgrund des stark hygroskopischen Verhaltens von $FeCl_3$ erfolgte eine trockene Gewinnung dieses Stoffes in einem Gefäß. Dazu wurde, wie schon erwähnt, ein Dreihalsrundkolben in den Abgasstrang des Versuchsaufbaus eingebaut. Dadurch sollte eine Anlagerung von Hydratwasser vermieden werden, weil letzteres die Analysen wesentlich erschwert. Großtechnisch ist die Anlagerung des Hydratwassers kein Problem, da Eisenchlorid in der Abwasserreinigung sowohl trocken als auch als Suspension Verwendung finden kann.

5.7.7 Versuche zur Prozessparameterbestimmung

Basierend auf den Ergebnissen waren für die weiterführenden Untersuchungen einige Variationen bzw. Änderungen am Versuchsaufbau und den eingesetzten Chemikalien durchzuführen. Die Entfernung des Kohlenstoffs aus dem Ausgangsmaterial fand durch eine vorgeschaltete Temperaturbehandlung bei ca. 600 °C statt. Durch die Abwesenheit von C und des dadurch höheren Oxidationspotenzials sollte die Oxidation des Eisens in den dreiwertigen Zustand begünstigt werden. Eine weitere Maßnahme zur Erzielung von besseren Werten bei der Bioverfügbarkeit bestand in der vorzeitigen Entfernung des Fluors durch ein Waschen des Ausgangsmaterials. Das enthaltene Lithiumfluorid ist jedoch in Wasser schwer löslich (ca. 2,7 g/l)^[127], wodurch sich große Wassermengen ergeben.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von LiF in verdünnter Natronlauge wurden jeweils 1,5 g LiF eingewogen und für drei Stunden bei unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen und Temperaturen gelaugt. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Abbildung 78. Wie zu erwarten war, steigt die Löslichkeit von LiF bei erhöhter Temperatur als auch bei zunehmenden Gehalten an NaOH.

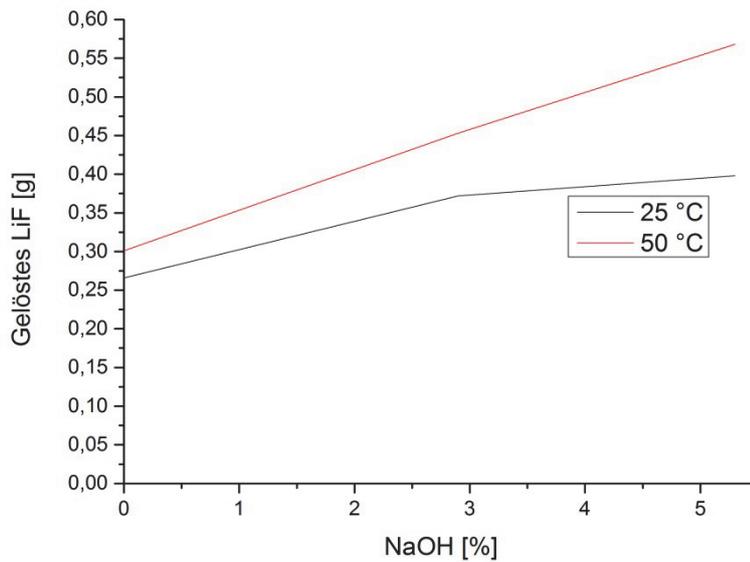


Abbildung 78: Löslichkeit von LiF bei unterschiedlichen Parametern

Die Laugung der Feinfraktion aus der Zerkleinerung von pyrolysierten LEV 21-Modulen lief aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse bei einer Temperatur von 50 °C und einer NaOH-Konzentration von 6 % für eine Dauer von 6 h ab. Die mittels XRD durchgeführte Analyse ist in Tabelle 36 zu sehen.

Tabelle 36: Analyse des Ausgangsstoffes nach der NaOH-Laugung mittels XRD

Versuch	Mineralogischer Name	Chemische Formel	Massenanteil [Gew.-%]
Gelaugter Ausgangsstoff	Magnetit	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	22
	Lithiumphosphat	Li_3PO_4	12
	Graphit	$\alpha\text{-C}$	41
	Goethit	FeOOH	25

Zur Bestimmung des Einflusses der unterschiedlichen Verfahrensparameter, wie Temperatur, Atmosphäre und Dauer, erfolgten Versuche nach dem Schema gemäß Abbildung 79.

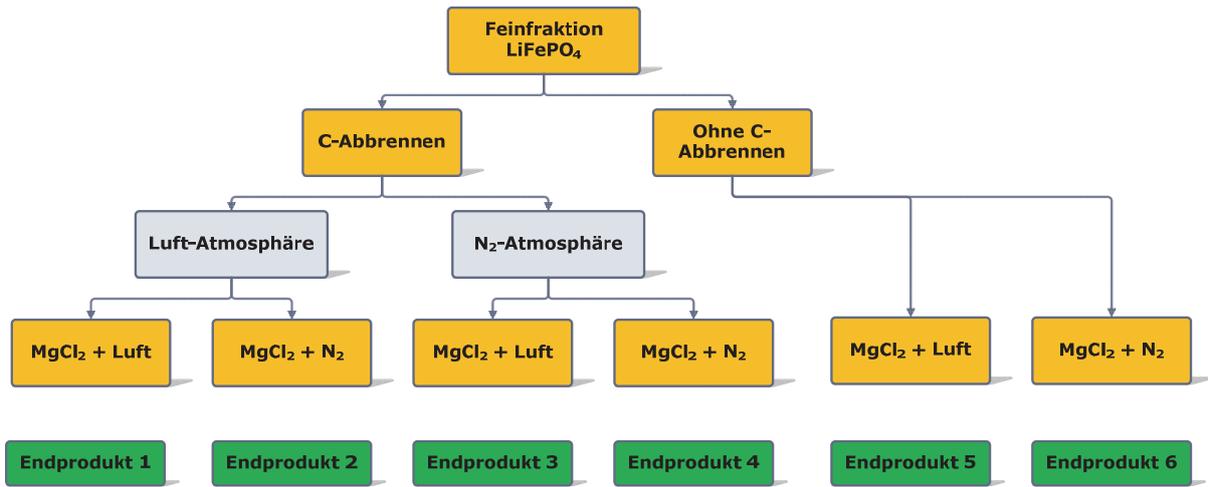


Abbildung 79: Versuchsablauf für die Behandlung der Feinfraktion

Das Abbrennen des enthaltenen Kohlenstoffes geschah bei einer Temperatur von 600 °C, während die Chlorierung bei 800 °C stattfand. Als Atmosphäre kam entweder Stickstoff oder synthetische Luft zum Einsatz. Die mittels XRD durchgeführten Analysen zeigten, dass die Menge an produziertem $Mg_3(PO_4)_2$ beim Verfahrensweg hin zum Endprodukt 2 am höchsten ist. Die Massen der einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 80 dargestellt. Beim Einsatz von 16,51 g Feinfraktion brennen unter Luftatmosphäre ca. 5,32 g ab, die behandelte Fraktion wurde mit 14,67 g $MgCl_2$ vermenget und unter Stickstoffatmosphäre chloriert. Das Endprodukt (16,28 g) enthielt neben $Mg_3(PO_4)_2$ auch noch MgO , welches aus der überstöchiometrischen Zugabe von $MgCl_2$ stammte, und weitere Elemente bzw. Verbindungen. Diese konnten aufgrund der schlechten Durchmischung der Reaktanden im statischen Reaktionsgefäß nicht vollständig reagieren.

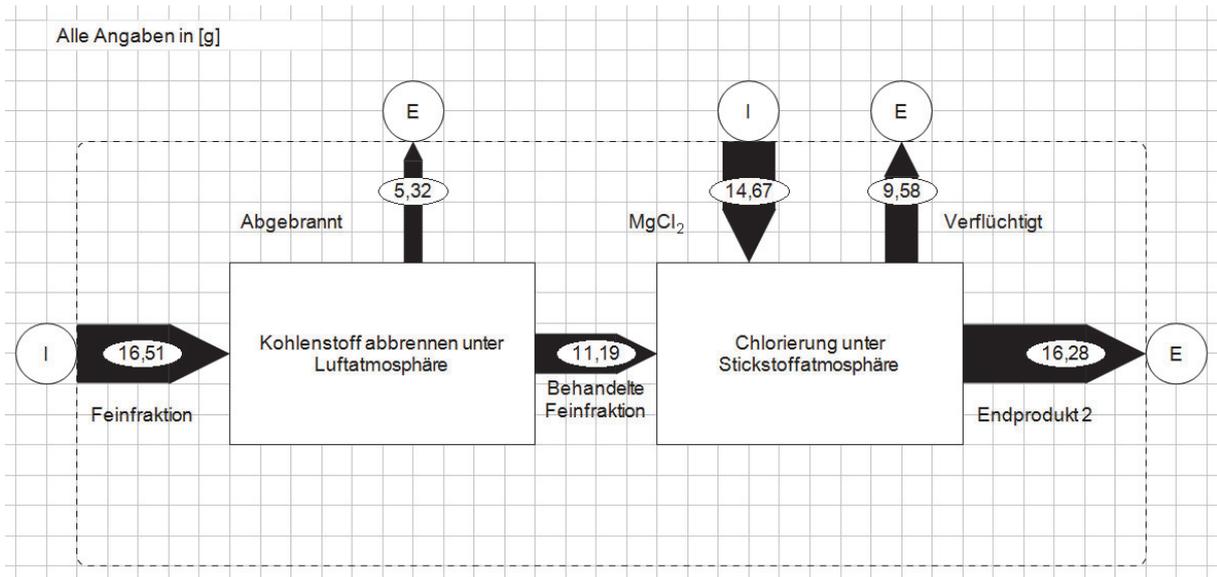


Abbildung 80: Massenbilanz der Feinfraktionschlorierung zum Endprodukt 2

Die Zusammensetzung der behandelten Feinfraktion und des Endproduktes sind in Tabelle 37 aufgelistet. Es ist zu sehen, dass das Endprodukt ca. 20 Gew.-% Farringtonit enthält, ein Teil des Phosphates liegt trotz des vorgeschalteten Waschens in Form von Wagnerit, welcher Spuren von Fluor enthält, vor. Dies ließe sich durch eine längere Waschbehandlung bzw. mit einem größeren Fest-Flüssig-Verhältnis vermeiden.

Tabelle 37: Analyse der behandelten Feinfraktion als auch des Endproduktes 2 mittels XRD

Versuch	Mineralogischer Name	Chemische Formel	Massenanteil [Gew.-%]
Behandelte Feinfraktion	Hämatit	Fe_2O_3	44
	Maghemit	$\text{Fe}_{2,87}\text{O}_4$	25
	Nalipoit	$\text{NaLi}_2(\text{PO}_4)$	6
	Lithiophosphat	Li_3PO_4	25
Endprodukt 2	Magnesium-Eisen-Oxid	$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	33
	Lithium-Eisen-Oxid	$\text{Li}_{1,2}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	5
	Wagnerit	$\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$	10
	Halit	NaCl	7
	Periklas	MgO	25
	Farringtonit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	20

Weitere Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit des entstandenen Produktes werden außerhalb des Rahmens dieser Dissertation noch durchgeführt.

5.8 Versuche im Großmaßstab

Das Versuchsaggregat an der Montanuniversität Leoben eignete sich aus sicherheitstechnischen Gründen nicht für große Mengen an Einsatzmaterial und auch nicht für vollgeladene Zellen des Typs LEV 50. Aus diesem Grund erfolgten weitere Experimente im Großmaßstab in einem sogenannten Detonationsofen sowie der dazugehörigen Ausbrennkammer, welchen Abbildung 81 darstellt. Dieser Herdwagenofen ist für Druckstöße ausgelegt und dadurch für den Einsatz von LIB geeignet. Auch die Messtechnik und Abgasbehandlungsanlage lässt einen derartigen Anwendungsfall zu.



Abbildung 81: Außenansicht der Ausbrennkammer

Dieser Ofen konnte jedoch nicht mit Stickstoff gespült werden, die Ofenatmosphäre bestand aus normaler Umgebungsluft. Eine reduzierende Umgebung war durch understöchiometrische Verbrennung von Öl möglich. Das Ofenvolumen betrug ca. 7 m³, die Temperatureinstellung und die Aufheizung der feuerfesten Ausmauerung erfolgten durch einen Ölbrenner. Einer der Ausbrennkammer nachgeschaltete Nachbrennbereiche mit darauffolgender Quenche sorgte für eine Vermeidung der Dioxin- und Furanbildung aufgrund des raschen Durchlaufens des kritischen Temperaturgebietes. Zwei Waschtürme mit unterschiedlichen pH-Werten des Waschwassers als auch ein E-Nassfilter ermöglichten eine weitere Reinigung des Abgases. Eventuell gebildetes CO ließ sich in einem CO-Katalysator entfernen und ein Aktivkohlefilter sorgte für die zusätzliche Abscheidung von enthaltenen Schadstoffen. Eine Emissionsmessung zeigte die noch enthaltenen Stoffe, welche kontinuierlich aufgezeichnet wurden.

5.8.1 Durchgeführte Versuche

In der Ausbrennkammer liefen in Summe fünf Versuche ab, wobei die Chargenmenge nach dem ersten Test von 12 auf 6 Module für die weiteren Experimente reduziert wurde. Dies erfolgte aufgrund der großen Mengen an produzierten gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, welche ein Überschreiten des zulässigen TOC-Wertes zur Folge hatten. In Tabelle 38 sind die Parameter der einzelnen Untersuchungen zu sehen.

Tabelle 38: Im Detonationsofen durchgeführte Versuche

Versuch	Anzahl Module	SoC [%]
1	12	0
2	6	50
3	6	50
4	6	100
5	6	75

In Abbildung 82 ist zu sehen, dass die Chargierung der Module um ca. 10:00 Uhr begann, wobei die Ofeninnenraumtemperatur durch die offene Türe absank, außerdem konnte ein Druckunterschied im Ofen gemessen werden. Anschließend erfolgte die Erwärmung des Einsatzgutes und nach ca. 45 Minuten kam es zu Druckschwankungen in Folge des Öffnens der Sicherheitsventile. Die Temperatur im Ofen stieg danach weiter an, wobei der Grund in einem Verbrennen der austretenden Gase lag. Die Drücke im System befanden sich bei Werten zwischen 0,1 (Überdruck) und 2,5 mbar (Unterdruck), die Druckspitzen waren sehr kurz. Dies wurde durch das rasche Öffnen der Sicherheitsventile und dem daraus resultierenden Druckanstieg verursacht. Um ca. 12.15 erfolgte das Öffnen der Brennkammer, was am wiederholten Temperaturabfall zu sehen war. Die vollkommen entladenen 12 Module führten, wie erwartet, zu keinen Schwierigkeiten. Einziges Problem waren die hohen CO-Werte, weshalb in den weiteren Versuchen eine Halbierung der Menge von den verwendeten Modulen stattfand.

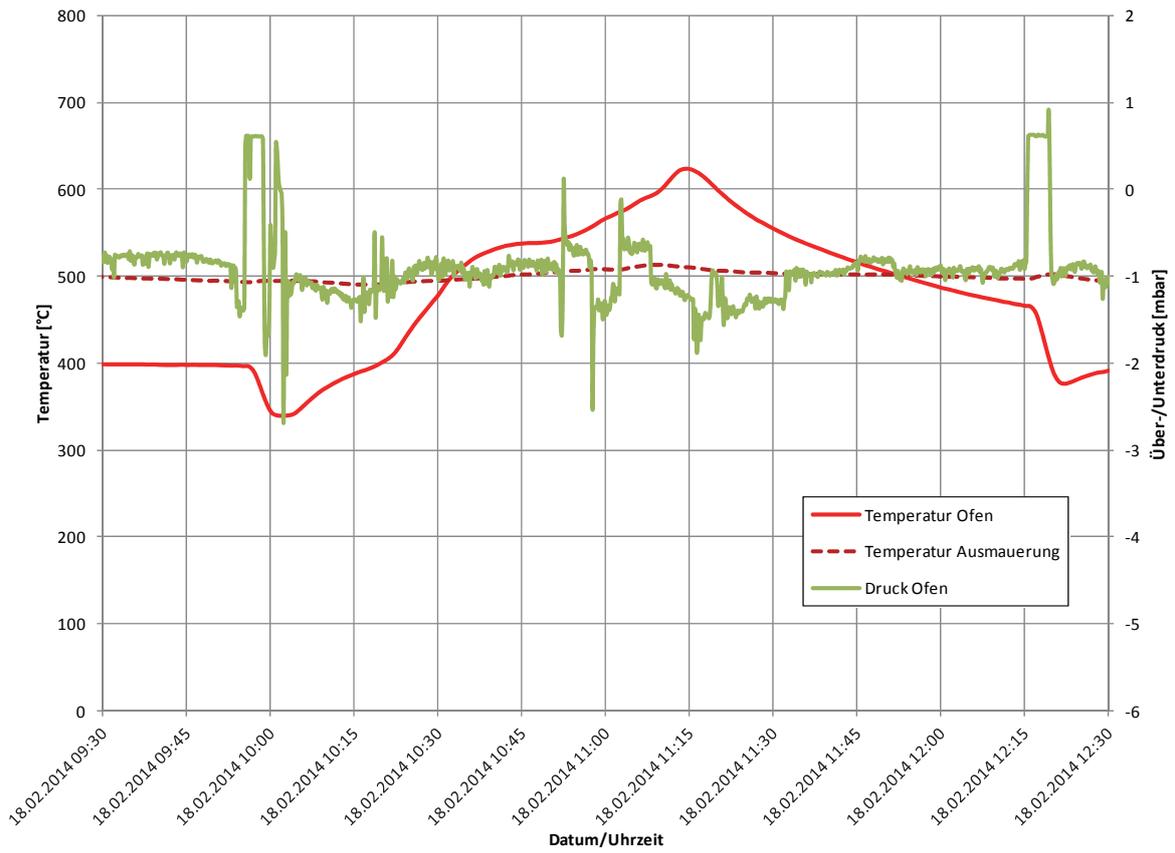


Abbildung 82: Gemessene Werte in der Ausbrennkammer bei Versuch 1^[128]

6. Alternative Anwendungsgebiete der Batterie-Recyclingprozesse

Die selektive Gewinnung von Seltenen Erden aus NiMH-Akkumulatoren ließ sich mithilfe hydrometallurgischer Verfahren realisieren, aufgrund dessen erfolgten Versuche mit weiteren ähnlichen Einsatzstoffen. Eine Kombination der Hydrometallurgie mit vor- bzw. nachgeschalteten thermischen Prozessen kann zur Gewinnung von verschiedenen Wertstoffen als auch zur Abtrennung von unerwünschten Bestandteilen, wie z.B. Kunststoffen, zielführend sein. Die Ergebnisse für das Recycling einer gemischten Magnetschrottfraction sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

6.1 Einsatzmaterial

Die für diese Versuche genutzten Magnete sind vom Typ Neodym-Eisen-Bor (NdFeB), welche heutzutage für viele verschiedene Einsatzgebiete verwendet werden. Im Bereich der erneuerbaren Energien kommen sie für die Energiegewinnung in Windkraftanlagen bis hin zu Motoren in elektrisch betriebenen Fahrzeugen zum Einsatz. Die Abbildung 83 stellt vier unterschiedliche Bauteile, welche in der zu rezyklierenden Fraction enthalten waren, dar.

Die Charakterisierung der einzelnen Magnete zeigte, dass die Typen „Klein“, „Mittel“ und „Groß“ im Durchschnitt ca. 23 % Neodym, 6,5 % Praseodym und 1,5 % Dysprosium enthalten. Der Typ „Rund“ weist kein Dysprosium, ca. 19 % Neodym und etwa 13 % Praseodym auf. Neben den eigentlichen Magneten sind noch große Mengen an Eisen im Gehäuse, Kupfer in den Leitungen, als auch verschiedene Kunststoffe verbaut. Die Masse der in den Bauteilen verarbeiteten Magnete variiert zwischen 0,20 und 5,52 g.

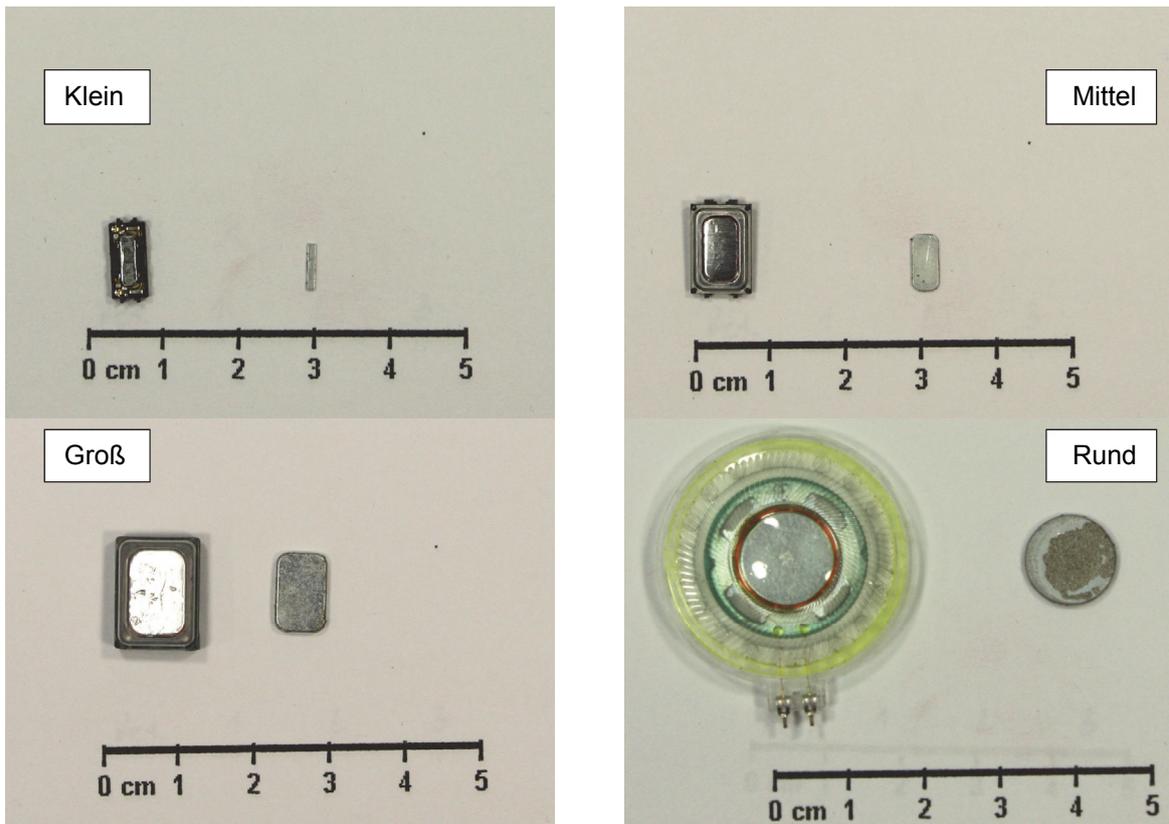


Abbildung 83: Vier verschiedene Magnete aus den einzelnen Bauteilen im Rohmaterial, jeweils mit (links) und ohne (rechts) Einfassung

Eine Untersuchung mit dem REM (Abbildung 84) zeigte die unterschiedlichen verbauten Metalle und Legierungen. Zur Versuchsdurchführung fand eine Zusammenstellung von gemischten Proben (250 g) mit jeweils der gleichen Masse und Anzahl der einzelnen Bauteile Verwendung.

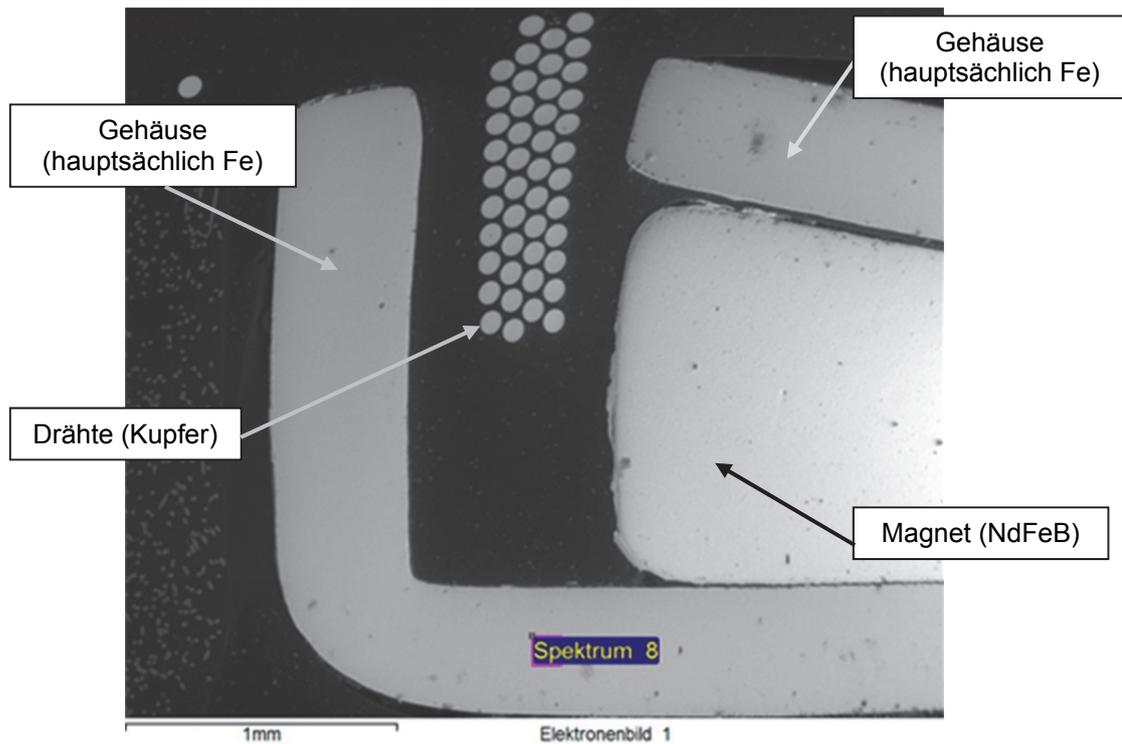


Abbildung 84: REM-Aufnahme eines Magnetbauteiles

6.2 Prozessvarianten zur selektiven Gewinnung der Wertmetalle

Für das Recycling dieser Stoffe kamen zwei unterschiedliche Routen zum Einsatz. Einerseits erfolgte eine Laugung der unbehandelten Magnete zur SE-Extrahierung und ein anschließendes Aufschmelzen des Rückstandes zur Gewinnung des enthaltenen Kupfers. Andererseits wurden die Einsatzstoffe vorab zur Kunststoffentfernung thermisch behandelt, anschließend mittels Cu-Vorlage eingeschmolzen und die entstandene Schlacke zum Recycling der SE gelaugt. In Abbildung 85 sind die beiden Varianten grafisch dargestellt.

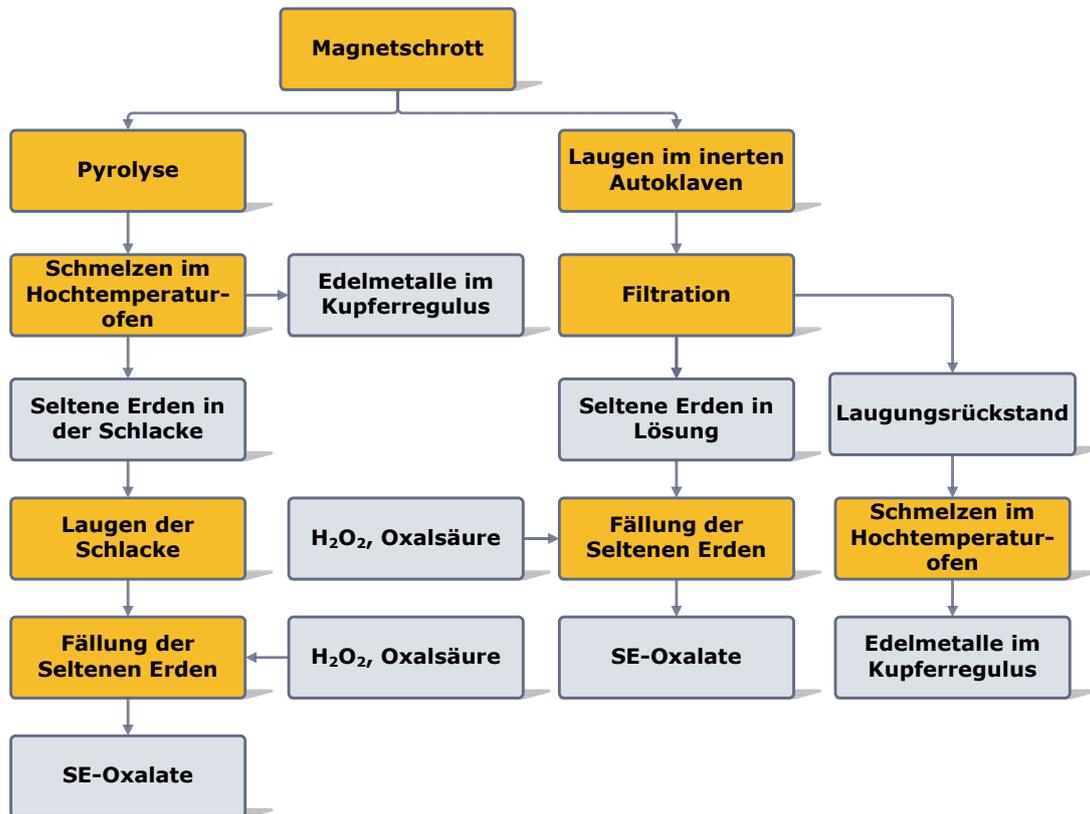


Abbildung 85: Zwei Verfahrensvarianten zur Behandlung von Magnetschrott

Die verwendeten Verfahren ähneln sich in deren Ablauf, so wurde für die Laugung verdünnte Salzsäure mit unterschiedlichen Konzentrationen genutzt und als Laugungsgefäß kam ein Autoklav zum Einsatz. Die Fällung der Seltenen Erden erfolgte jeweils durch Zugabe von Oxalsäure als auch Wasserstoffperoxid. Die Schmelztemperatur im HT-Ofen betrug jeweils 1.750 °C. Zum Vergleich der beiden Varianten wurden die Ausbringungsraten der Seltenen Erden als auch die Konzentration der SE nach den verschiedenen Laugungsschritten gemessen und gegenübergestellt.

6.3 Auswertung der Ergebnisse

Die folgenden Unterkapitel beinhalten die Auswertung der einzelnen Ergebnisse bezüglich Rückgewinnungsraten der einzelnen Prozessvarianten.

6.3.1 Direktes Laugen der magnetischen Bauteile

Für die Laugung der einzelnen Proben kamen unterschiedliche Verfahrensparameter zum Einsatz. Mittels statistischer Methoden ließen sich die Gehalte an Neodym in den einzelnen Lösungen bezogen auf die Spezifikationen der einzelnen Versuche auswerten. Die Dauer der einzelnen Experimente variierte zwischen 4–6 Stunden, die Temperatur belief sich auf Werte zwischen 80–100 °C und die Konzentration der verwendeten HCl wurde zwischen 10–

32 % geändert. Dies entspricht einem Würfel als Parameterraum, bei dem neben den Eckpunkten auch Untersuchungen mit Parametern im Zentrum des vorgegebenen Bereiches stattfanden. Die Laugung im Autoklaven führte zu einem Druckanstieg auf ca. 5 bar, nach dem Abkühlen entfernte eine Filtration die unlöslichen Bestandteile vor der Analyse der erhaltenen Lösung.

Für die Auswertung der einzelnen Daten kam das Programm MODDE 7 zum Einsatz. In Abbildung 86 sind die Gehalte an Neodym bei den unterschiedlichen Parametern zu sehen, diese Darstellung zeigt die Werte bei einer Temperatur von 90 °C.

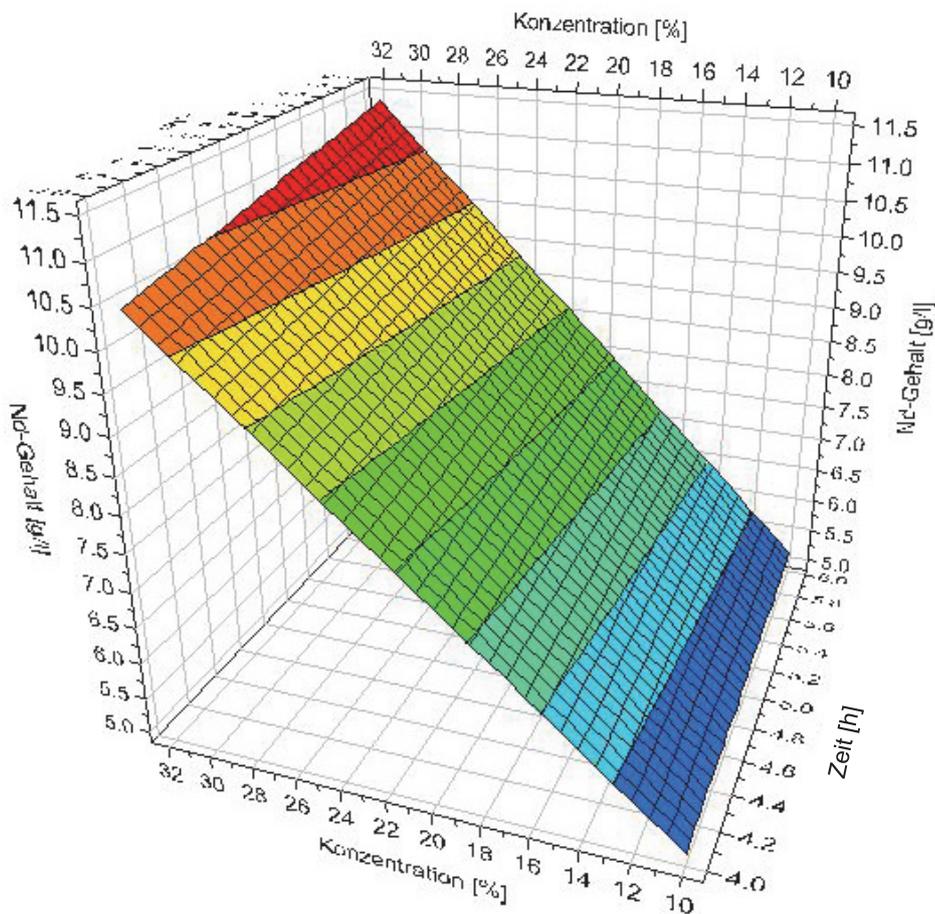


Abbildung 86: Auswertung der Neodymgehalte beim direkten Laugen bei einer Temperatur von 90 °C als Funktion von HCl-Konzentration und Laugungszeit

Die Grafik weist darauf hin, dass die Konzentration der Säure den größten Einfluss auf die Laugung und den Nd-Gehalt aufweist. Bei der Verwendung von 10 %iger HCl sind die Nd-Werte im Bereich von 5–6 g/l, während eine 32 %ige Säure Neodym-Konzentrationen zwischen 10 und 11,5 g/l bewirkt. Die Variation der Zeit zeigte keine allzu große Auswirkung auf den Zielwert.

Die anschließende Gewinnung der Seltenen Erden wurde durch Zugabe von H_2O_2 (30 %), zur Vermeidung der Mitausscheidung von Fe-Verbindungen, und Oxalsäure (50 g/l) erreicht.

Nach einer Dauer von acht Stunden erfolgte die Abtrennung der festen Bestandteile mittels Filtration, die Analyse einer exemplarischen Probe ist in Tabelle 39 zu sehen. Die selektive Fällung der Seltenen Erden zur Trennung der Begleitelemente, hauptsächlich Fe, funktionierte sehr gut. Die Ausbeute beim Laugen betrug zwischen 48 und bis zu 95 %, die Rückgewinnungsrate bei der Fällung erreichte Werte von bis zu 96 %. Über den gesamten Prozess zeigte sich für Nd ein Ausbringen von ca. 48 % und etwa 42 % für Pr.

Tabelle 39: Zusammensetzung eines typischen Fällungsproduktes

Verbindung	[Gew.-%]
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	71,90
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	20,77
$\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	6,09

Die unlöslichen Bestandteile aus dem Laugungsschritt wurden getrocknet und anschließend in 100 g geschmolzenes Kathodenkupfer chargiert. Die Analyse der Kupferreguli, welche mittels Funkenspektroskopie erfolgten, wies für Gold Werte zwischen 0,03–0,06 Gew.-% auf, dies sind umgerechnet etwa 75 mg Au in 250 g Magnetschrottprobe.

6.3.2 Thermische Vorbehandlung und Schmelzen der magnetischen Bauteile

Die zweite Prozessvariante nutzte eine thermische Vorbehandlung zur Abtrennung der Kunststoffe und ein anschließendes Schmelzen zur Gewinnung des enthaltenen Goldes in der Metallfraktion als auch die Abtrennung der Seltenen Erden der Schlacke. Die Laugung dieser Schlacke erfolgte gemäß einer statistischen Versuchsplanung, dabei wurde die Temperatur von 40–80 °C, die Dauer von 4–8 h und die Säurekonzentration von 10–32 % variiert. Wie bei der direkten Laugung kam als Versuchsplan ein würfelförmiges Modell zum Einsatz, welches Experimente an den Eckpunkten als auch im Zentrum vorschrieb. Als Zielwert diente der Neodymgehalt in der Lösung. In Abbildung 87 sind die Nd-Konzentrationen bei 90 °C und unterschiedlichen Parametern zu sehen. Es ist erkennbar, dass sich bei einer Dauer von 8 h und einer HCl-Konzentration von 32 % der höchste Wert erreichen lässt. Das Maximum bei einer thermischen Vorbehandlung lag bei ca. 4,4 g/l und somit deutlich unter den Werten der direkten Laugung.

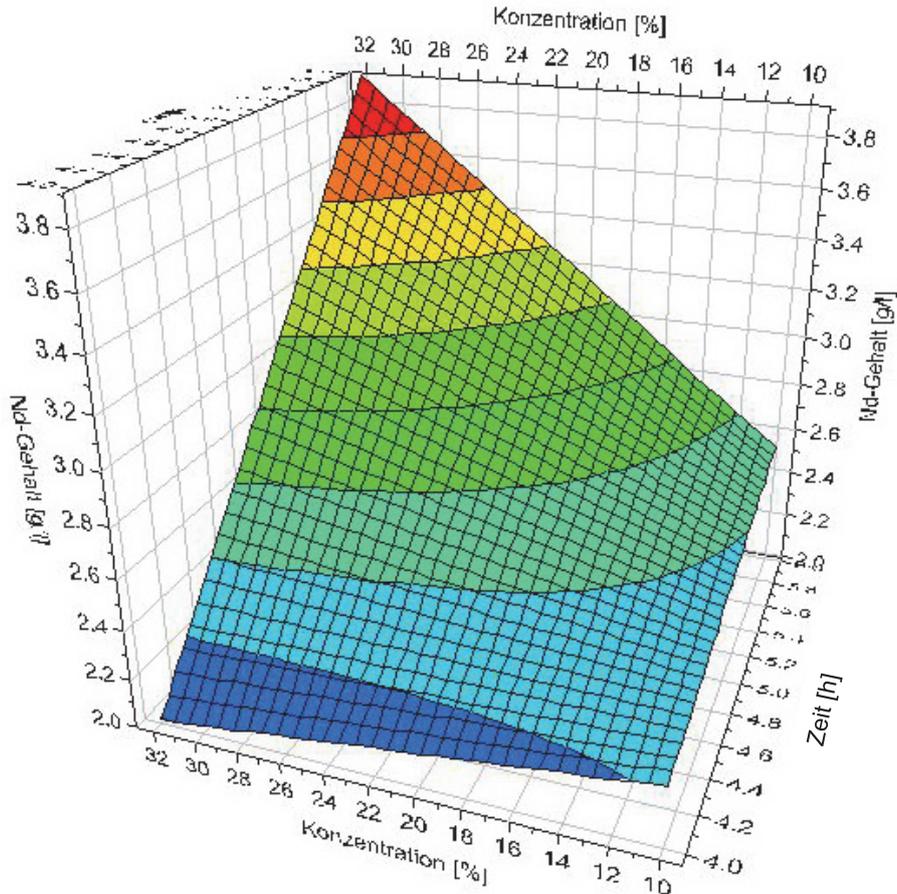


Abbildung 87: Auswertung der Neodymgehalte beim Laugen der Schlacke mit 90 °C als Funktion der HCl-Konzentration und der Laugungszeit

Die Fällung der Seltenen Erden aus den Lösungen lief nach dem gleichen Schema wie bei der direkten Laugung ab, das Ausbringen für Neodym betrug ungefähr 40 %.

6.4 Zusammenfassung der alternativen Anwendung

Ein kombinierter Prozess aus thermischen und hydrometallurgischen Verfahrensschritten eignet sich um magnetische Bauteile aus dem Bereich des Elektronikschrotts aufzuarbeiten. Eine Trennung der Edelmetalle und der Seltenen Erden wurde durchgeführt. Die Edelmetalle sammelten sich im Kupferregulus während ein Ausfällen der SE als Mischoxalat stattfand. Das direkte Laugen führt zu deutlich höheren Werten an Nd, Ausbringungsraten von bis zu 95 % waren möglich.

Die untersuchten Reguli zeigten Werte von über 300 ppm Au, dies entspricht einem deutlich höheren Wertanteil im Ausgangsmaterial als bei den Seltenen Erden. Im Hinblick auf eine Recyclinggesellschaft (Ressourcenschonung, Umweltschutz usw.) ist ein Verwertungsprozess, welcher beide Wertkomponenten gewinnt, aber durchaus sinnvoll.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der stetig steigenden Mengen an in Umlauf gebrachten sekundären Batteriesystemen ist ein Recycling zur Schonung von Ressourcen und Energie besonders wichtig. Außerdem kann dadurch einer möglichen Monopolstellung von Rohstofflieferanten entgegengewirkt werden und zusätzlich führt eine fachgerechte Verarbeitung zur Verminderung der benötigten, ohnehin schon knappen, Deponiekapazitäten. Darüber hinaus sind die von der europäischen Union vorgeschriebenen Recyclingquoten für Batterien ebenfalls einzuhalten. In wiederaufladbaren Batteriesystemen sind große Mengen an Technologiemetallen verarbeitet und im Speziellen war die Versorgungslage bei Seltenen Erden in den letzten Jahren aufgrund Exportbeschränkungen von China schwierig, wodurch es auch zu starken Schwankungen der Preise kam. Neue Lagerstätten zu erschließen oder alte Minen wieder zu reaktivieren dauert hingegen mehrere Jahre.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienten zur Entwicklung neuer Verfahrenstechnologien bzw. zur Optimierung bestehender Prozesse am Beispiel von NiMH- und Li-Ionen-Batterien. Das Recycling von Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren auf hydrometallurgischem Weg brachte gute Ergebnisse hinsichtlich der Trennung von Seltenen Erden und der enthaltenen Elemente Ni, Co und Fe. Das gewonnene Produkt war zum einen eine Mischung aus verschiedenen SE-haltigen Oxalaten und zum anderen ein Oxalat bestehend aus Co, Fe und Ni. Durch eine Kalzinierung erfolgte eine Umwandlung der Oxalate in Oxide. Diese Stoffe können als Einsatzmaterial für die erneute Primärmetallherstellung dienen. Eine Kreislaufführung der verwendeten wässrigen Lösung zum erneuten Laugen von gebrauchten NiMH-Zellen wurde ebenfalls erfolgreich getestet. Dies war aufgrund der Nutzung von Oxalsäure zu Fällung möglich, weil dadurch keine Anhebung des pH-Wertes stattfinden muss, was ebenso eine Verringerung der flüssigen Abfälle zur Folge hat. Eine direkte Verarbeitung als Ausgangsstoff für die Batterieherstellung ist schwer möglich, da sehr hohe Grade an Reinheit gefordert werden. In der SE-reichen Fraktion war es möglich, eine Anreicherung an SE-Oxiden auf bis zu 99,5 % zu erreichen, während die Ni-, Co- und Fe-reiche Fraktion nur < 1 % Seltene Erden enthielt. In diesem Zusammenhang ist die Einhaltung der vorgegebenen Prozessparameter wichtig, da ansonsten ein Mischoxid (SE, Ni, Co und Fe) im Produkt vorliegt. Probleme während des Verfahrens können sich durch eine Änderung der Zusammensetzung der Zellen ergeben. Während der Versuche erfolgte darüber hinaus eine Umstellung des Chemismus in den von außen gleich bleibenden Akkus.

Neben NiMH-Zellen konnten auch lithiumbasierende Batterien aus Elektro- und Hybridfahrzeugen verwertet werden, wobei der wichtigste Schritt beim Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in der Inertisierung besteht. Aufgrund der enthaltenen Stoffe

kommt es beim Behandeln zu unbeherrschbaren Reaktionen. Diese führen zum Verlust der enthaltenen Wertstoffe und der sogenannte „Thermal Runaway“ erzeugt hohe Temperaturen, welche den Prozess beeinträchtigen. Eine thermische Vorbehandlung führt in Kombination mit dem notwendig niedrigen Ladegrad des Speichers zu einer sicheren Weiterverarbeitung. Ein weiterer Vorteil dieses Prozesses liegt in der Entfernung des Binders innerhalb der Zelle. Aus diesem Grund können die einzelnen Fraktionen, wie zum Beispiel Kupfer und Aluminium, nach einer Zerkleinerung besser gewonnen werden. Das in der übrig bleibenden Feinfraktion enthaltene Aktivmaterial, beispielsweise Lithiumeisenphosphat oder Lithiumcobaltoxid, lässt sich ebenfalls separieren und weiter verarbeiten. Die während der Versuche ermittelten Analysen der entstehenden Gasphase sind für die Auslegung einer Pilotanlage von großer Bedeutung. Zur Erzielung der von der EU vorgeschriebenen Recyclingquote erfolgte auch eine Behandlung der aus LFP bestehenden Feinfraktion. Durch chemische Umwandlung wurde ein bioverfügbares Magnesiumphosphat erzeugt, wobei die Verflüchtigung des im Aktivmaterial enthaltenen Eisens mittels Chlorierung geschah. Das gasförmige, zwei oder dreiwertige Eisenchlorid kann durch Kondensation gewonnen werden, ein Einsatz als Flockungsmittel ist hierbei denkbar. Konzepte zum Recycling von LIB sind speziell für Fahrzeughersteller von Hybrid- und Elektrofahrzeugen wichtig, ob sich eine großtechnische Anlage in Zukunft rentieren wird hängt von der Menge an in Umlauf gebrachten Fahrzeugen und deren Lebensdauer ab.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden unterschiedliche Kombinationen von thermischen und hydrometallurgischen Verfahrensschritten angewendet, um verschiedene Fraktionen zu verwerten. Die gewonnenen Erkenntnisse kamen ebenfalls aufgrund der ähnlichen Fragestellungen bei anderen Materialien, wie beispielsweise bei Bauteilen aus der Elektronikindustrie, zur Anwendung. Die Möglichkeit der Übertragbarkeit der untersuchten Prozesse bei den Batterien auf vergleichbare Elementsysteme stellt einen wichtigen technologischen Beitrag dar. Im Speziellen erfolgte eine Verarbeitung von magnetischen Elektronikbauteilen. Ein selektives Lösen der enthaltenen Seltenen Erden fand mittels verdünnter Salzsäure statt. Die Fällung in Form von SE-Oxalaten geschah mit hohem Wirkungsgrad. Aus den unlöslichen Bestandteilen konnte mittels Schmelzversuchen und der Verwendung von Kathodenkupfer als Sammelmetall die enthaltenen Wertelemente, diese waren hauptsächlich Kupfer und Gold, gewonnen werden. Die Rückgewinnung der Seltenen Erden wurde technisch bewiesen, jedoch hängt dieser Prozessschritt sehr stark von den SE-Preisen ab.

Dem Recycling von Technologiemetallen muss in Zukunft eine höhere Aufmerksamkeit zukommen als in den vergangenen Jahren, da viele wertvolle Stoffe den Produktionskreislauf durch Deponierung, unsachgemäße Entsorgung oder illegale Exporte verlassen. EU-weite Regelungen und verstärkte Kontrollen, speziell beim illegalen Export,

sind zur Erhaltung der Produktion und zur Schonung der Umwelt besonders wichtig. Zur Sicherung einer nachhaltigen Rohstoffversorgung der EU kann Recycling einen soliden Beitrag leisten. Dennoch muss auch gleichzeitig die Primärproduktion weiter entwickelt und verbessert werden, um genügend Rohstoffe für das weitere Wachstum zur Verfügung stellen zu können.

8. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMVIT	Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
EDTA	Ethylen-diamin-Tetraacetat
EoL	End-of-Life
EV	Elektrofahrzeuge
FCC	Fluid-Cracking-Catalysts
HEDTA	N-(2-Hydroxyethyl-Ethylendiamin-Triacetat)
HEV	Hybridfahrzeuge
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
INMETCO	International Metals Reclamation Company
JMC	Japan Metals & Chemicals Co.
LCO	Lithium-Cobaltoxid
LDH	layered double hydroxides
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LSEE	Leichte Seltene Erden
MM	Massenmetalle
n. b.	nicht bestimmt
NCA	Nickel-, Cobalt- und Aluminium-Oxid
Nickel-Metall-Hydrid	Nickel-Metall-Hydrid
NMC	Nickel-, Mangan- und Cobalt-Oxid
PGM	Platingruppenmetalle
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RoW	Rest of world
RVD	Vakuumdestillation
S.N.A.M.	Société Nouvelle d'Affinage des Métaux
SE	Seltene Erden
SEE	Seltenerdelemente
SEO	Oxide der Seltenen Erden

SoC	State of Charge
SSEE	Schwere Seltene Erden
SV	Sicherheitsventil
SX	Solventextraktion
TBP	Tributylphosphat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TR	Thermal Runaway
UBR	Umicore Battery Recycling Verfahren
UHT	Ultra High Temperature
UNEP	United Nations Environmental Programme
USA	Vereinigten Staaten von Amerika
VOC	Flüchtige organische Kohlenwasserstoffe
XRD	Röntgenbeugung

9. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Kritische Rohstoffe für Hochtechnologieanwendungen ^[2]	1
Abbildung 2: Rohstoffkritikalität der Bundesrepublik Deutschland ^[4]	2
Abbildung 3: Auswahl an Preisverläufen für SE-Oxide in den Jahren 2009–2014 ^[5]	5
Abbildung 4: Vergleich der Vorkommen von verschiedenen Elementen in der Erdkruste ^[9]	6
Abbildung 5: Überblick der SE-Bergbauförderung in 2005 und 2010 sowie den Reserven ^[12]	7
Abbildung 6: Haupteinsatzgebiete der Seltenen Erden ^[8]	10
Abbildung 7: Verwendungsarten der verschiedenen Seltenen Erden ^[19]	12
Abbildung 8: Das Periodensystem der Elemente mit den EoL-Recyclingraten von unterschiedlichen Metallen ^[6]	13
Abbildung 9: Preisverlauf für Nickel von 2005 bis 2014 ^[37]	16
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer lateritischen Lagerstätte ^[41, 47]	20
Abbildung 11: Leistungs- bzw. Energiedichte von unterschiedlichen Batteriesystemen ^[48]	21
Abbildung 12: Schematischer Schnitt durch eine prismatische und eine zylindrische NiMH-Zelle ^[52, 53]	22
Abbildung 13: Weltweite Marktsituation für wiederaufladbare Batterien ^[58]	24
Abbildung 14: Schema der Behandlungsrouten bei ACCUREC ^[59]	25
Abbildung 15: Schema des „Umicore Battery Recycling“-Verfahrens ^[62]	26
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Recyclingprozesses bei S.N.A.M. ^[65]	27
Abbildung 17: Prozessablauf zur hydrometallurgischen Schlackebehandlung ^[70]	29
Abbildung 18: Extraktionskurven für Cyanex 272 und D2EHPA ^[72]	30
Abbildung 19: Absorptionsprozess mittels LDH ^[74]	32
Abbildung 20: Recyclingroute für NiMH-Zellen mit chlorierender Röstung ^[76]	33
Abbildung 21: Vergleich der verschiedenen Typen an LIB ^[86, 87]	35
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Elektroden einer LIB mit LiCoO ₂ - Kathode ^[86]	36
Abbildung 23: Masse an Elektrodenmaterial pro Fahrzeug [TESLA] (links) und Zusammensetzung einer LiCoO ₂ -Zelle (rechts) ^[96]	40
Abbildung 24: Mögliche Recyclingrouten für zerlegte Hybrid-Elektro-Fahrzeug- Zellen	40
Abbildung 25: Schema einer Membran und des gekoppelten Stofftransportes ^[101]	43
Abbildung 26: Schematische Darstellung einer mechanischen, hydro- und pyrometallurgischen Behandlungsrouten ^[106]	44
Abbildung 27: Auflösung von Co, Ni und Cu in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid ^[107]	45
Abbildung 28: Schema des Verfahrenskonzeptes von Nan ^[107]	46

Abbildung 29: Verfahrensschema der mechanisch-thermischen Aufarbeitung nach Granata ^[108]	46
Abbildung 30: Pourbaix-Diagramm von NiS, berechnet mit HSC 6 ^[112]	49
Abbildung 31: Aufbau der Elektrolyseversuche ^[114]	51
Abbildung 32: Niederschläge bei unterschiedlichen Parametern ^[114]	51
Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Elementverteilung über den Querschnitt des abgeschiedenen Kathodenmaterials ^[114]	52
Abbildung 34: Aufbau der Apparatur (schematisch) für die Laugung von NiMH-Zellen	53
Abbildung 35: Schematische Darstellung der NiMH-Laugung – erster Prozessdurchlauf	55
Abbildung 36: Ablauf der NiMH-Laugung ab dem zweiten Prozessdurchlauf	56
Abbildung 37: Modul mit 36 Zellen vom Typ A	59
Abbildung 38: REM-Aufnahme des Querschnitts einer LEV 50-Kathode	60
Abbildung 39: LEV 50-Modul (links) und Einzelzelle (rechts)	61
Abbildung 40: LEV 21F-Modul (links) und Einzelzelle (rechts)	61
Abbildung 41: Versuchsaufbau zur ersten Abschätzung des Verhaltens der Zellen bei einer Wärmebehandlung	62
Abbildung 42: Versuchsablauf bei drei Zellen vom Typ A	63
Abbildung 43: Versuchsablauf bei einer vollgeladenen Zelle vom Typ B	64
Abbildung 44: Versuchsaufbau zur Online-Gewichtsmessung während der Wärmebehandlung	65
Abbildung 45: Messdaten während der gesamten Wärmebehandlung einer entladenen Zelle vom Typ B	66
Abbildung 46: Detailansicht während der Öffnung des Sicherheitsventils	67
Abbildung 47: Messwerte während der Behandlung einer Typ B-Zelle mit 5 % Kapazität	67
Abbildung 48: Schematische Darstellung des Schöpftiegelofens mit Stahleinsatz und Abgasrohr bzw. Teile des Abgaswäschers	69
Abbildung 49: 3D- und CAD-Darstellung des Gaswäschers	70
Abbildung 50: Massenbilanz der Pyrolyse für Typ A-Einsatzmaterial	74
Abbildung 51: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ A-Zellen	75
Abbildung 52: Anteil der Fraktionen nach der Behandlung von Typ B-Zellen und Module	77
Abbildung 53: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ B-Einsatzmaterial	77
Abbildung 54: Anteil der Fraktionen nach der Behandlung von Typ C-Zellen und Module	78
Abbildung 55: Massenbilanz der Pyrolyseversuche mit Typ C-Zellen	79
Abbildung 56: Vergleich der drei Zelltypen bezüglich der Fraktionen nach der Pyrolyse	80
Abbildung 57: Vergleich der drei Zellentypen bezüglich der Fraktionen nach der Zerlegung	80

Abbildung 58: Messpunkte an der LEV 50-Zelle	81
Abbildung 59: An der Zelle befestigte Thermoelemente	82
Abbildung 60: Gesamte Messwertaufzeichnungen von der Pyrolyse einer Zelle	83
Abbildung 61: Zeitpunkte des Erreichens von 300 °C für verschiedene Messpunkte.....	84
Abbildung 62: Zeitliche Verzögerung der einzelnen Temperaturen	85
Abbildung 63: Messpunkte für die Temperaturbestimmung bei einem gesamten Modul	85
Abbildung 64: Temperaturverlauf während der Pyrolyse des LEV 50-Moduls.....	87
Abbildung 65: Zeitpunkte für das Erreichen von 300 °C für verschiedene Messpunkte.....	88
Abbildung 66: Schematischer Aufbau der Volumenstrommessungen	91
Abbildung 67: Vergleich der maximalen Volumenströme bei unterschiedlichen Ladegraden von LEV 21-Zellen	93
Abbildung 68: Vergleich der maximalen Volumenströme bei unterschiedlichen Ladegraden von LEV 50-Zellen	94
Abbildung 69: Schematischer Versuchsaufbau für die Gasanalyse.....	95
Abbildung 70: Abgasanalyse von zwei Typ C-Zellen mit einem SoC 0 %	96
Abbildung 71: Abgasanalyse einer Typ B-Zelle mit einem SoC von 0 %.....	97
Abbildung 72: Abgasanalyse inklusive Messung mittels Gasmäusen.....	98
Abbildung 73: XRD-Analyse der Feinfraktion nach der Zerkleinerung der Zellen.....	100
Abbildung 74: Schematischer Versuchsaufbau zur chemischen Umwandlung der Feinfraktion	101
Abbildung 75: Ergebnis der FactSage®-Berechnung für die Chlorierung der Feinfraktion	102
Abbildung 76: Rohofen mit angeschlossenen Apparaturen.....	105
Abbildung 77: XRD-Analyse der Feinfraktion nach der thermischen Behandlung.....	106
Abbildung 78: Löslichkeit von LiF bei unterschiedlichen Parametern	109
Abbildung 79: Versuchsablauf für die Behandlung der Feinfraktion	110
Abbildung 80: Massenbilanz der Feinfraktionschlorierung zum Endprodukt 2.....	110
Abbildung 81: Außenansicht der Ausbrennkammer.....	112
Abbildung 82: Gemessene Werte in der Ausbrennkammer bei Versuch 1 ^[128]	114
Abbildung 83: Vier verschiedene Magnete aus den einzelnen Bauteilen im Rohmaterial, jeweils mit (links) und ohne (rechts) Einfassung.....	116
Abbildung 84: REM-Aufnahme eines Magnetbauteiles.....	117
Abbildung 85: Zwei Verfahrensvarianten zur Behandlung von Magnetschrott.....	118
Abbildung 86: Auswertung der Neodymgehalte beim direkten Laugen bei einer Temperatur von 90 °C als Funktion von HCl-Konzentration und Laugungszeit.....	119
Abbildung 87: Auswertung der Neodymgehalte beim Laugen der Schlacke mit 90 °C als Funktion der HCl-Konzentration und der Laugungszeit.....	121
Abbildung 88: Aufbereitungsrouten für Erz aus Bayan Obo ^[13]	xx

Abbildung 89: Verschiedene Verfahrensrouten für die Verarbeitung von SE-, Th- und U-Mischhydroxiden ^[9]	xxi
Abbildung 90: Verfahrensrouten für die Cer-Abtrennung ^[9]	xxv
Abbildung 91: Prinzip einer kontinuierlichen Chromatographie ^[132]	xxviii
Abbildung 92: Schema einer Mixer-Settler-Apparatur ^[135]	xxx
Abbildung 93: Schematische Darstellung einer keramischen (links) und einer Reno- Schmelzflusselektrolysezelle (rechts) ^[137]	xxxi
Abbildung 94: Verfahrensschema der Co-Gewinnung nach Sherritt-Gordon ^[45, 139]	xxxiv
Abbildung 95: Verfahrensschema der Co-Herstellung in Kokkola, Finnland ^[45, 142]	xxxvi
Abbildung 96: Co-Gewinnung mit dem Gécamines-Prozess ^[45]	xxxvii
Abbildung 97: Zusammenfassung der möglichen Verfahrensvarianten für sulfidische Ni-Konzentrate ^[143]	xxxix
Abbildung 98: Verfahrensschema der ammoniakalischen Drucklaugung ^[41]	xli
Abbildung 99: Verschiedene Verfahren zur Ferronickel-Herstellung ^[47, 145]	xliv
Abbildung 100: Schematische Darstellung des CARON-Prozess ^[146]	xlvi
Tabelle 1: Produktionszahlen für Oxide der Seltenen Erden ^[14]	9
Tabelle 2: Verteilung der einzelnen Seltenen Erden in den unterschiedlichen Anwendungsgebieten [%] ^[16]	10
Tabelle 3: Übersicht von weltweiten Cobaltproduzenten ^[39]	17
Tabelle 4: Produktionsmengen verschiedener Länder für Nickel ^[42–44]	18
Tabelle 5: Durchschnittliche Zusammensetzung von NiMH-Zellen ^[54, 55]	23
Tabelle 6: Zusammensetzung der Lösung nach der Laugung ^[71]	30
Tabelle 7: Zusammensetzung nach der zweistufigen Laugung ^[72]	30
Tabelle 8: Zusammensetzung der Lösung nach der Pulverlaugung ^[107]	45
Tabelle 9: Zusammensetzung der Feinfraktion ^[108]	47
Tabelle 10: Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse	50
Tabelle 11: Zusammensetzung des Filtrates nach der Entfernung der unlöslichen Bestandteile	54
Tabelle 12: RFA-Analyse des kalzinierten Feststoffes	54
Tabelle 13: Zusammensetzung des Filtrates nach der SE-Oxalat-Fällung	55
Tabelle 14: Analyse der Lösung nach der simultanen SE-Fällung bei der Laugung eines zweiten NiMH-Akkus	56
Tabelle 15: Fällungsproduktanalyse für zwei verschiedene Prozessdurchläufe	57
Tabelle 16: Analyse des kalzinierten Fällungsproduktes bei zu langer Behandlungsdauer	57
Tabelle 17: Ergebnisse der REM-EDX-Untersuchungen an einer Typ A-Zelle	59

Tabelle 18: Zusammensetzung einer LEV 50-Zelle, ermittelt mittels REM-EDX	60
Tabelle 19: Typische Zusammensetzung eines Elektrolyten entstehenden Gasmengen.....	68
Tabelle 20: Parameter für die Pyrolyse von Zellen und Module des Typs A.....	73
Tabelle 21: Versuchsparameter für Zellen und Module des Typs B	76
Tabelle 22: Versuchsparameter für Zellen und Module des Typs C	78
Tabelle 23: Segmentzeiten für den Zellen-Pyrolyseversuch	82
Tabelle 24: Parameter für die Pyrolyse des LEV 50-Moduls.....	86
Tabelle 25: LEV 21-Versuchsparameter und Volumenströme	92
Tabelle 26: LEV 50-Versuchsparameter und Volumenströme	92
Tabelle 27: Vorschriften bezüglich Emissionsfreisetzung gemäß AVV ^[124]	98
Tabelle 28: Zusammensetzung der Probe vom Zellentyp C	99
Tabelle 29: Massen der Verbindungen und Elemente für die FactSage®-Berechnung	102
Tabelle 30: Versuchsparameter der Voruntersuchungen zur Verwertung der Feinfraktion	103
Tabelle 31: Mengen und Massen der Elemente in jeder Probe	103
Tabelle 32: Massen der bei den Versuchen verwendeten Schiffchen und Proben.....	105
Tabelle 33: Zusammensetzung der behandelten Feinfraktion	106
Tabelle 34: Massen der im Produkt enthaltenen Elemente, berechnet aus der XRD-Analyse (inkl. Analysenungenauigkeit).....	107
Tabelle 35: Analyse der behandelten Fraktion mittels ICP-MS-Screening	107
Tabelle 36: Analyse des Ausgangsstoffes nach der NaOH-Laugung mittels XRD	109
Tabelle 37: Analyse der behandelten Feinfraktion als auch des Endproduktes 2 mittels XRD	111
Tabelle 38: Im Detonationsofen durchgeführte Versuche	113
Tabelle 39: Zusammensetzung eines typischen Fällungsproduktes	120
Tabelle 40: Ausgewählte Seltene Erden mit den für ein Ausfällen nötigen pH-Werten ^[13]	xxvi

10. Literaturverzeichnis

- [1] Raw Materials Supply Group: Critical raw materials for the EU. Online: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf, (2010), Abruf: 27.01.2014.
- [2] Luidold, S. et al.: Kritische Rohstoffe für die Hochtechnologieanwendung in Österreich. Online: http://www.nachhaltigwirtschaften.at/e2050/e2050_pdf/endbericht_1311_kritische_rohstoffe.pdf, (2013), Abruf: 18.09.2013.
- [3] Buchert, M.; D. Schüler; D. Bleher: Critical metals for future sustainable technologies and their recycling potential. Online: <http://oeko.de/oekodoc/1070/2009-129-en.pdf>, (2009), Abruf: 20.07.2012.
- [4] Erdmann, L. und S. Behrendt: Kritische Rohstoffe für Deutschland. Online: <https://www.izt.de/fileadmin/downloads/pdf/54416.pdf>, (2011), Abruf: 07.03.2014.
- [5] Industrial Minerals. Online: www.indmin.com, (2013), Abruf: 19.09.2013.
- [6] Graedel, T. E.: Report 2: Recycling Rates of Metals – A Status Report. Online: http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metals_Recycling_Rates_110412-1.pdf, (2011), Abruf: 20.09.2013.
- [7] Merriman, D.: A Review of the Global Supply of Rare Earths. Online: http://www.rsc.org/images/David-Merriman_tcm18-230229.pdf, (2013), Abruf: 12.03.2014.
- [8] Schüler, D.: Seltene Erden - Daten & Fakten. Online: <http://www.oeko.de/oekodoc/1110/2011-001-de.pdf>, (2011), Abruf: 21.01.2014.
- [9] C. K. Gupta und N. Krishnamurthy: Extractive Metallurgy of Rare Earths: CRC Press, (2005).
- [10] Noyrez, E.: Rare Earths: Feast or Famine? Online: <http://www.lynascorp.com/Presentations/2013/Lynas%20Metal%20Pages%20Presentation%20120913%201255014.pdf>, (2013), Abruf: 10.03.2014.
- [11] Feasby, G. D.; D. B. Chambers und L. M. Lowe: "ASSESSMENT AND MANEGEMENT OF RADIOACTIVITY IN RARE EARTH ELEMENT PRODUCTION" in: *PROCEEDINGS OF THE 52nd CONFERENCE OF METALLURGISTS*, (2013), Seite 67–77.
- [12] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Rohstoffwirtschaftlicher Steckbriefe - Seltene Erden. Online: http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/rohstoffsteckbrief_se.pdf;jsessionid=F3518ECCBA125439E405DD0346D1EB4F.1_cid321?__blob=publicationFile&v=6, (2013), Abruf: 22.01.2014.

- [13] Richter, H. und K. Scherzmann: "Seltene Erden" in: *Chemische Technik*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006), Seite 147–166.
- [14] USGS National Minerals Information Center: RARE EARTHS. Online: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2013-raree.pdf, (2013), Abruf: 08.12.2013.
- [15] Binnemans, K. et al.: "Recycling of rare earths: a critical review", *Journal of Cleaner Production*, Ausgabe 51, Seite 1–22, (2013).
- [16] Curtis, N.: Rare Earths - WE TOUCH THEM EVERYDAY. Online: http://www.lynascorp.com/Presentations/2010/Lynas_Corps_J_P_Morgan_Presentation_September_New_York_FINAL.pdf, (2010), Abruf: 10.03.2014.
- [17] Ferron, C. J. und P. Henry: "A REVIEW OF THE RECYCLING OF RARE EARTH METALS" in: *PROCEEDINGS OF THE 52nd CONFERENCE OF METALLURGISTS*, (2013), Seite 517–531.
- [18] McLean, J. et al.: Optimizing FCC Catalyst Formulation in a High Rare Earth Cost Environment. Online: http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/1694/1130H_Stefano_Riva_-_BASF.pdf, (2012), Abruf: 11.03.2014.
- [19] Graedel, T. E.: Rare Earths and Other Scarce Metals: Technologically Vital but Usually Thrown Away. Online: http://www.rsc.org/images/Thomas-Graedel_tcm18-230232.pdf, (2013), Abruf: 09.03.2014.
- [20] Zakotnik, M.; I. R. Harris und A. J. Williams: "Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets", *Journal of Alloys and Compounds*, Ausgabe 469, Seite 314–321, (2009).
- [21] Kuchta, K.: E-Schrottreycling – Eine Zukunftsvision. Online: http://hamburgtrend.info/fileadmin/user_upload/pdf/Vortraege_2013/Kuchta_E_Schrottreycling_Eine_Zukunftsvision_01.pdf, (2013), Abruf: 11.03.2013.
- [22] Takeda, O.; T. H. Okabe und Y. Umetsu: "Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap", *Journal of Alloys and Compounds*, Ausgabe 408–412, Seite 387–390, (2006).
- [23] Murase, K.; K.-i. Machida und G.-y. Adachi: "Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapour transport", *Journal of Alloys and Compounds*, Ausgabe 217, Seite 218–225, (1995).
- [24] Kaindl, M. et al.: "Investigation on different recycling concepts for rare earth containing magnets", *Proceedings EMC 2013*, Seite 1151–1166, (2013).
- [25] Luidold, S.; A. Poscher und H. Antrekowitsch: "Concepts for the Recycling of Rare Earths from Spent Phosphors" in: *RARE EARTHS 2012*, (2012), Seite 435–446.
- [26] Scherer, V. et al.: "Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung von stabförmigen Leuchtstofflampen", DE 3410989 A1, (26.09.1985).

- [27] Wojtalewicz-Kasprzak, A.: "Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten" Dissertation, TU Clausthal, Clausthal, (2007).
- [28] Gock, E. et al.: "Verfahren zum Recycling von Dreiband-Leuchtstoffen", DE000019918793A1, (02.11.2000).
- [29] Otto, R. und A. Wojtalewicz-Kasprzak: "METHOD FOR RECOVERY OF RARE EARTHS FROM FLUORESCENT LAMPS", US 20090162267 A1, (25.06.2009).
- [30] Sun, Y.-L.; M.-Z. Tsai und Y.-H. Liu: "Method for recovering rare earth, vanadium and nickel", US 20130091989 A1, (18.04.2014).
- [31] Poscher, A.; S. Luidold und H. Antrekowitsch: "EXTRACTION OF CERIUM AND LANTHANUM FROM SPENT GLASS POLISHING AGENT" in: *PROCEEDINGS OF THE 52nd CONFERENCE OF METALLURGISTS*, (2013), Seite 543–552.
- [32] Henry, P.; S. Lamotte und J.-M. Bier: "RECYCLING OF RARE EARTH MATERIALS AT HYDROMETAL (BELGIUM)" in: *PROCEEDINGS OF THE 52nd CONFERENCE OF METALLURGISTS*, (2013), Seite 537–542.
- [33] USGS: Cobalt Statistics and Information (USGS). Online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2012-cobal.pdf>, (2012), Abruf: 21.02.2012.
- [34] Roskill Consulting Group Ltd.: Cobalt: Market Outlook to 2018. Online: <http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/cobalt>, (2014), Abruf: 09.10.2014.
- [35] USGS National Minerals Information Center: Nickel. Online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2013-nicke.pdf>, (2013), Abruf: 07.11.2013.
- [36] London Metal Exchange: LME Cobalt. Online: <http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/>, (2014), Abruf: 24.10.2014.
- [37] THE WORLD BANK GROUP: GEM Commodities. Online: <http://data.worldbank.org/data-catalog/commodity-price-data>, (2014), Abruf: 25.05.2014.
- [38] Porri, I.: Cobalt Facts - Supply Chain - Conflict Minerals. Online: <http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT%20FACTS%20-%20Supply%20Chain.pdf>, (2011), Abruf: 02.10.2013.
- [39] Porri, I.: Cobalt Facts - Cobalt Supply and Demand 2012. Online: <http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/Cobalt%20Facts%20-%20Supply%20-%20Demand%20-%202012.pdf>, (2012), Abruf: 02.10.2013.

- [40] Porri, I.: Cobalt News - April 2013. Online: http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/13-2_cobalt_news.pdf, (2013), Abruf: 02.10.2013.
- [41] Kerfoot, D.: "Nickel" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [42] USGS National Minerals Information Center: Nickel. Online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2013-nicke.pdf>, (2013), Abruf: 25.10.2013.
- [43] USGS National Minerals Information Center: Nickel. Online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2012-nicke.pdf>, (2012), Abruf: 25.10.2013.
- [44] Facts About Nickel: USGS. Online: <http://geology.com/usgs/uses-of-nickel/>, (2013), Abruf: 02.10.2013.
- [45] Donaldson, J. D.: "Cobalt and Cobalt Compounds" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2005).
- [46] Hawkins, M.: "Cobalt" in: *Chemische Technik*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006), Seite 737–752.
- [47] Kammel, R. und W. Wuth: "Kupfer und Nickel" in: *Chemische Technik*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006), Seite 609–668.
- [48] Guibert, A. de: Critical materials and alternative for storage batteries. Online: http://energy.gov/sites/prod/files/Session_B6_Anne_de_Guibert.ppt, (2010), Abruf: 20.11.2011.
- [49] RICHTLINIE 2006/66/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG, (2006).
- [50] RICHTLINIE 2008/12/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 11. März 2008 zur Änderung der Richtlinie 2006/66/EG über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren im Hinblick auf die der Kommission übertragenen Durchführungsbefugnisse, (2008).
- [51] Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Abfallvermeidung, Sammlung und Behandlung von Altbatterien und -akkumulatoren (Batterienverordnung), (2008).
- [52] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien: Die Welt der Batterien: Funktionen, Systeme, Entsorgung. Online: http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_welt_der_batterien.pdf, (2010), Abruf: 28.02.2014.

-
- [53] Kopera, J. J.: Inside the Nickel Metal Hydride Battery. Online: http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf, (2004), Abruf: 28.02.2014.
- [54] R. Weyhe, Ed.: Stoffliche Verwertung moderner Batteriesysteme: TK-Verlag, (2010).
- [55] Müller, T. und B. Friedrich: "Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries", Journal of Power Sources, Ausgabe 158, Seite 1498–1509, (2006).
- [56] Zelinsky, M.; J. Koch; M. Fetcenko: HEAT TOLERANT NiMH BATTERIES FOR STATIONARY POWER. Online: http://www.battcon.com/PapersFinal2010/ZelinskyPaper2010Final_12.pdf, (2010), Abruf: 04.03.2014.
- [57] Pillot, C.: The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020. Online: <http://www.rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2013/04/Batteries-2012-Avicenne-Energy-Batteries-Market-towards-20251.pdf>, (2013), Abruf: 05.12.2013.
- [58] Pillot, C.: The worldwide battery market 2012-2025. Online: http://www.avicenne.com/articles_energy.php, (2013), Abruf: 03.04.2014.
- [59] Recycling of NiMH-batteries. Online: <http://www.accurec.de/treatment-and-recycling/technologies/nimh-batteries>, (2010), Abruf: 05.05.2014.
- [60] Best Practice Municipal Waste Management. Online: http://www.anpm.ro/ghid/data_de/ACU.pdf, (k.A.), Abruf: 28.04.2014.
- [61] Friedrich, B. et al.: Verfahrensentwicklung zur Verwertung von Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Alt-Batterien mit optimierter Recyclingeffizienz. Online: <http://www.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24679.pdf>, (2008), Abruf: 05.05.2014.
- [62] Caffarey, M.: Umicore Precious Metals Refining. Online: <http://www.serdc.org/Resources/Documents/Summit%20Presentations/SERDC%20Summit%20Presentation%20-%20Mark%20Caffarey.pdf>, (2012), Abruf: 28.04.2014.
- [63] Chapell, H.: Battery Recycling: Best Practices: Recycling Rechargeable Batteries. Online: <https://www2.unece.org/wiki/download/attachments/4064080/EVE-02-07e.pdf?api=v2>, (2012), Abruf: 05.04.2014.
- [64] Volkswagen Group France and SNAM partner on recycling hybrid and EV batteries. Online: <http://www.greencarcongress.com/2014/02/20140218-vgfsnam.html>, (2014), Abruf: 05.05.2014.
- [65] Pistoia, G. et al.: Used Battery Collection and Recycling, 1st ed.: Elsevier; Elsevier Science, (2001).
- [66] Karjalainen, T.: AkkuSer Oy: Mobile Phone and Battery Recycling Service. Online: <http://www.teec.ee/docs/HazWa/AkkuSer%20Presentation.pdf>, (k.A.), Abruf: 28.04.2014.

-
- [67] Wray, P.: Honda announces large rare earth recycling effort. Online: <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/honda-announces-large-rare-earth-recycling-effort>, (2012), Abruf: 23.04.2012.
- [68] Japan Metals & Chemicals Co, Ltd. Online: <http://www.jmc.co.jp/en.html>, (2014), Abruf: 05.05.2014.
- [69] Müller, T. und B. Friedrich: A New Metallurgical Process for Recycling of Discarded Nickel-Metallhydride-Batteries. Online: http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/data/publications/2002_tms_paeper_id_4409.pdf, (2002), Abruf: 05.05.2014.
- [70] Heegn, H.: Rückgewinnung der Wertmetalle Nickel, Kobalt und Seltene Erden aus Nickel-Metallhydrid-Batterieschrott für den erneuten Einsatz in Batterielegierungen. Online: http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RW0141_-_Abschlussbericht.pdf, (2004), Abruf: 05.05.2014.
- [71] Pietrelli, L. et al.: "Rare earths recovery from NiMH spent batteries", Hydrometallurgy, Ausgabe 66, Seite 135–139, (2002).
- [72] Rodrigues, Luiz Eduardo Oliveira Carmo und M. B. Mansur: "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries", Journal of Power Sources, Ausgabe 195, Seite 3735–3741, (2010).
- [73] Lyman, J. W. und G. R. Palmer: "PROCESS FOR TREATING AB5 NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERY SCRAP", US, 5,429,887, (04.06.1995).
- [74] Gasser, M. und M. Aly: "Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel–metal-hydride batteries using synthetic adsorbent", International Journal of Mineral Processing, Ausgabe 121, Seite 31–38, (2013).
- [75] Nalawade, P. et al.: "Layered double hydroxides: A review", Journal of Scientific & Industrial Research, Ausgabe 68, Seite 267–272, (2009).
- [76] Kuzuya, T.; S. Hirai und V. V. Sokolov: "Recovery of valuable metals from a spent nickel–metal hydride battery: Selective chlorination roasting of an anodic active material with CCl₄ gas", Separation and Purification Technology, Ausgabe 118, Seite 823–827, (2013).
- [77] Dixini, P. et al.: "Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system", Journal of Power Sources, Ausgabe 260, Seite 163–168, (2014).
- [78] Tzanetakis, N. und K. Scott: "Recycling of nickel-metal hydride batteries. II: Electrochemical deposition of cobalt and nickel", J.Chem.Technol.Biotechnol, Ausgabe 79, Seite 927–934, (2004).
- [79] "Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals", J.Chem.Technol.Biotechnol, Ausgabe 79, Seite 919–926, (2004).

-
- [80] Kleinsorgen, K. et al.: "PROCESS FOR THE RECOVERY OF METALS FROM USED NICKEL/METAL HYDRIDE STORAGE BATTERIES", US005858061A, (12.01.1999).
- [81] Kleinsorgen, K. et al.: "Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus gebrauchten Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren", WO96/19841, (27.06.1996).
- [82] Kleinsorgen, K. et al.: "Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus gebrauchten Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren", Deutschland, DE 4445496 A1, (1996).
- [83] T. Yoshida, H. Ono, and R. Shirai, Eds.: Recycling of Used Ni-MH Rechargeable Batteries: TMS, (1995).
- [84] Zhang, P. et al.: "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries", Hydrometallurgy, Ausgabe 50, Seite 61–75, (1998).
- [85] Chen, H. et al.: "Progress in electrical energy storage system: A critical review", Progress in Natural Science, Ausgabe 19, Seite 291–312, (2009).
- [86] Tuebke, J.: Grenzen der Elektromobilität - Energieeffizienz, Reichweite und Lebensdauer. Online: http://www.bvl.de/misc/filePush.php?mimeType=application/pdf&fullPath=/files/441/442/526/417/644/DLK10_B5_2_Praesentation_Tuebke,_Jens.pdf, (2010), Abruf: 09.05.2014.
- [87] Brandt, K.: Stand der Technik von Li-Ionen-Batterien für Plug-in Hybridfahrzeuge. Online: http://www.zvei-elektromobilitaet.org/general/ecartec/2009-10-13_Brandt.pdf, (2009), Abruf: 09.05.2014.
- [88] Nitta, N. und G. Yushin: "High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles", Part. Part. Syst. Charact, Ausgabe 31, Seite 317–336, (2014).
- [89] Kleine-Möllhoff, P. et al.: Die Batterie als Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität der Zukunft Herausforderungen – Potenziale – Ausblick. Online: http://www.esb-business-school.de/fileadmin/_research/dokumente/Diskussionsbeitraege/2012-3-Reutlinger-Diskussionsbeitraege-Mark-Mngmt-E-Mobility-Batterie.pdf, (2012), Abruf: 08.05.2014.
- [90] Schaible, B. und W. Nendwich: Ausbau der Wertschöpfungskette für Batteriesysteme in der Region Stuttgart. Online: http://www.bba-bw.de/files/bba-bw_-_ausbau_der_wertsch__pfungskette_fuer_batteriesysteme_120404.pdf, (2011), Abruf: 09.05.2014.
- [91] Toshiba's SCiB battery for the Fit EV Toshiba's SCiB battery for the Fit EV. Online: <http://www.greencarcongress.com/2011/11/scib-20111117.html>, (2011), Abruf: 09.05.2014.

-
- [92] Song, M.-K.; Y. Zhang und E. J. Cairns: "A Long-Life, High-Rate Lithium/Sulfur Cell: A Multifaceted Approach to Enhancing Cell Performance", *Nano Letters*, Ausgabe 13, Seite 5891–5899, (2013).
- [93] van Noorden, R.: Der Akku wird neu erfunden. Online: <http://www.spektrum.de/alias/zukunft-der-batterie/der-akku-wird-neu-erfunden/1280637>, (2014), Abruf: 12.05.2014.
- [94] Hartmann, P. et al.: "A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO₂) battery", *Nat Mater*, Ausgabe 12, Seite 228–232, (2013).
- [95] Seiwert, M.: E-Auto-Batterien: Daimler und Evonik suchen Partner für Li-Tec. Online: <http://www.wiwo.de/unternehmen/auto/dramatischer-preisverfall-e-auto-batterien-daimler-und-evonik-suchen-partner-fuer-li-tec/8350860.html>, (2013), Abruf: 07.05.2014.
- [96] Beermann, M.: Quo Vadis Elektroauto? Grundlagen einer Road Map für die Einführung von Elektro-Fahrzeugen in Österreich. Online: http://www.eeg.tuwien.ac.at/eeg.tuwien.ac.at_pages/events/iewt/iewt2011/uploads/presentation_iewt2011/Pr_303_Beermann_Martin.pdf, (2011), Abruf: 12.05.2014.
- [97] Patterson, M. L.: Anode Materials for Lithium Ion Batteries. Online: <http://nano.indiana.edu/documents/MPatterson.pdf>, (2009), Abruf: 12.05.2014.
- [98] J. Sullivan, L. Gaines, A. Burnham: "Role of Recycling in the Life Cycle of Batteries", *Supplemental Proceedings: Volume 1: Materials Processing and Energy Materials*, TMS, (2011).
- [99] Kwade, A. und G. Bärwaldt: LithoRec: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. Online: <http://www.erneuerbar-mobil.de/de/projekte/foerderprojekte-aus-dem-konjunkturpaket-ii-2009-2011/batterierecycling/abschlussberichte-recycling/abschlussbericht-liothorec.pdf>, (2012), Abruf: 14.05.2014.
- [100] Treffer, F.: "Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge: Lithium-Ionen Batterierecycling Initiative - LiBRi", (2011).
- [101] Noll, H. und M. Siebenhofer: Recycling von Metallionen aus Lithiumbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. Online: http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/Files/i4340/eninnov2012/files/lf/LF_Noll.pdf, (2012), Abruf: 15.05.2014.
- [102] M. Chen, F. Zhang, J. Zhu: "A Preliminary Investigation for Spent LIBs Recycling", *Supplemental Proceedings: Volume 1: Materials Processing and Energy Materials*, TMS, (2011).
- [103] Zhang, P. et al.: "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries", *Hydrometallurgy*, Ausgabe 47, Seite 259–271, (1998).
- [104] Nan, J.; D. Han und X. Zuo: "Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction", *Journal of Power Sources*, Ausgabe 152, Seite 278–284, (2005).
-

- [105] Shin, S. M. et al.: "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes", *Hydrometallurgy*, Ausgabe 79, Seite 172–181, (2005).
- [106] Al-Thyabat, S. et al.: "Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review", *Minerals Engineering*, Ausgabe 45, Seite 4–17, (2013).
- [107] Nan, J. et al.: "Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries", *Hydrometallurgy*, Ausgabe 84, Seite 75–80, (2006).
- [108] Granata, G. et al.: "Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations", *Journal of Power Sources*, Ausgabe 212, Seite 205–211, (2012).
- [109] Dorella, G. und M. B. Mansur: "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues", *Journal of Power Sources*, Ausgabe 170, Seite 210–215, (2007).
- [110] Bertuol, D. A.; A. M. Bernardes und J. A. S. Tenório: "Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals", *Journal of Power Sources*, Ausgabe 193, Seite 914–923, (2009).
- [111] Luidold, S. und H. Antrekowitsch: "Recovery of rare earth metals from waste material by leaching in non-oxidizing acid and by precipitation using sulphates", *EP 2444507 A1*, (25.04.2012).
- [112] HSC Chemistry. 6: Outotec, (2006).
- [113] Poscher, A.: "Elektrolyse von Lösungen aus der Aufbereitung von NiMeH-Akkus" Masterarbeit, Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, (2011).
- [114] Kaindl, M.; A. Poscher und S. Luidold: "Kreislaufschließung beim Recycling von Nickelmetallhydrid-Akkumulatoren" in: *Recycling und Rohstoffe*: TK Verlag, (2014), Seite 321–339.
- [115] Arnberger, A. Dissertation in Ausarbeitung, Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben, Leoben, (i.A.).
- [116] BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung: F E S T L E G U N G Nr. D/BAM/GGVSEB (ADR)/2.2-72/13-rev.1. Online: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/adr/Other_notif/13-0072rev1-VW_F.pdf, (2013), Abruf: 20.05.2014.
- [117] Targray Technology International Inc.: Lithium Ion Battery Electrolyte Solutions. Online: <http://www.targray.com/li-ion-battery/electrolyte>, (2015), Abruf: 10.01.2015.
- [118] Scholz, R.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren: Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte: Teubner, (2001).

- [119] Bracker, G.-P.: Pyrolyse: Eine Technologie für das 21. Jahrhundert. Online: www.ks-net.ch/de/fachgebiete/syngas/Pyrolyse-Technologie-des-21.-Jahrhunderts.doc, (k.A.), Abruf: 21.05.2014.
- [120] Blaschke, N. B.: "Thermische Behandlung ausgewählter Fraktionen" Bakkalaureatsarbeit, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben, (2014).
- [121] TU Wien: STAN. Online: <http://www.stan2web.net/>, (2012), Abruf: 21.05.2014.
- [122] Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt, EN ISO 5167, (2004).
- [123] Wühl, T.: "Abgasanalyse von speziellen Pyrolysegasen" Bakkalaureatsarbeit, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben, (2014).
- [124] Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen (Abfallverbrennungsverordnung - AVV), (2014).
- [125] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank Eisen(II)-chlorid. Online: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001490.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001490.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), (k.A.), Abruf: 18.04.2013.
- [126] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank Eisen(III)-chlorid. Online: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001500.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001500.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), (k.A.), Abruf: 18.04.2013.
- [127] Lithiumfluorid. Online: <http://toxcenter.org/stoff-infos/l/lithiumfluorid.pdf>, (k.A.), Abruf: 26.09.2013.
- [128] Bernd Humpl: Betriebstechnische Großversuche, (2014).
- [129] Alex, P.; A. K. Suri und C. K. Gupta: "Processing of xenotime concentrate", Hydrometallurgy, Ausgabe 50, Seite 331–338, (1998).
- [130] Vijayalakshmi, R. et al.: "Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths", Hydrometallurgy, Ausgabe 61, Seite 75–80, (2001).
- [131] Byers, C. H.; A. W. Doty und V. T. Taniguchi: "[DE] Methode zur kontinuierlichen Verdrängungschromatographie und Vorrichtung. [EN] A continuous displacement chromatographic method and apparatus. [FR] Méthode en continu de chromatographie de déplacement et appareil.", EP 0371648 A1, (06.06.1990).
- [132] Pacan, B. und S. Dröge: Stoffliche und energetische Nutzung von Stroh. Online: <http://pfi->

- biotechnology.de/uploads/media/Stoffliche_und_energetische_Nutzung_von_Stroh_01.pdf, (2010), Abruf: 17.02.2014.
- [133] Gottstein, G.; M. Winning und B. Friedrich: "Metalle" in: *Chemische Technik*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006), Seite 1–68.
- [134] Saleh, M. I.; M. Bari und B. Saad: "Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene", *Hydrometallurgy*, Ausgabe 63, Seite 75–84, (2002).
- [135] Gmehling, J.: Grundoperationen. Online: http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/download/Vorlesung_SS08/Grundoperationen/Grundoperationen3.pdf, (2008), Abruf: 15.05.2014.
- [136] McGill, I.: "Rare Earth Elements" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2005).
- [137] Winnacker/Küchler *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, (2006).
- [138] Reinhardt, K. und H. Winkler: "Cerium Mischmetal, Cerium Alloys, and Cerium COMpounds" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [139] Kerfoot, D.: "PROCESS FOR THE SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL", US, 5,468,281.
- [140] OM Group, Inc. History. Online: <http://www.fundinguniverse.com/company-histories/om-group-inc-history/>, (k.A.), Abruf: 05.11.2013.
- [141] TheCDI: Production Statistics. Online: <http://www.thecdi.com/cobalt-stats>, (k.A.), Abruf: 05.11.2013.
- [142] National Materials Advisory Board: *Cobalt Conservation Through Technological Alternatives*: National Academy Press, (1983).
- [143] Hilbrans, H. und W. Hinrichs: *Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe*: Bundesanstalt f. Geowissenschaften u. Rohstoffe, (1999).
- [144] Clark, F. F. und R. S. Rickard: "Abtrennung von Selen aus kupferhaltigen Lösungen", DE2502006 (A1).
- [145] SLN: De la terre au metal. Online: <http://www.sln.nc/sites/default/files/Poster-Terre-au-metal-g.jpg>, (k.A.), Abruf: 26.09.2014.
- [146] Pawlek, F.: *Metallhüttenkunde*: Walter de Gruyter, (1983).
- [147] Köse, C. H.: "Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores" Master Thesis, (2010).

11. Anhang

In diesem Teil des Anhangs werden die Prozesse zur Herstellung der Metalle und Legierungen genauer beschrieben.

11.1 Herstellung der Seltenen Erden

Dieses Kapitel beschreibt die Erzeugung der Seltenen Erden aus den verschiedenen Erzen.

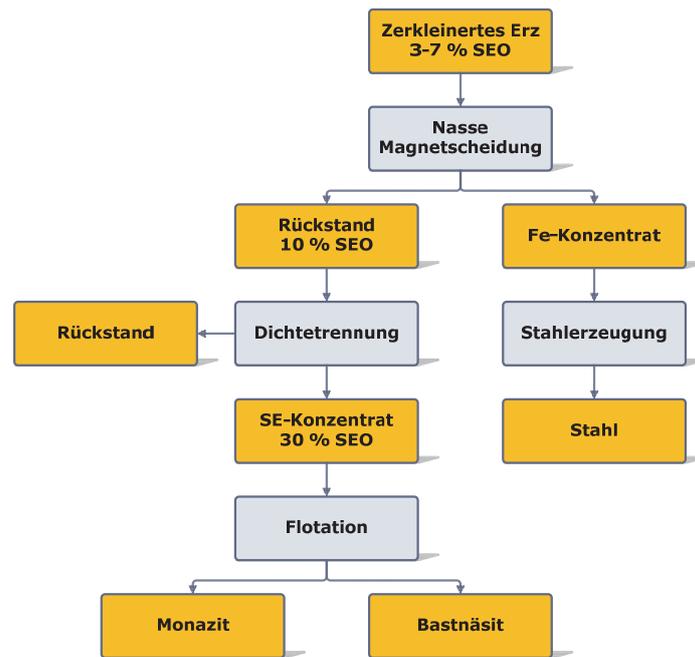
11.1.1 Erzanreicherung

Für einen späteren Aufschluss der Rohstoffe erfolgt zunächst eine physikalische Anreicherung, um die Menge an unerwünschten Begleitelementen zu verringern.

Oftmals liegen Monazit-Erze bereits als Sande vor, wenn dies jedoch nicht der Fall ist, muss eine Zerkleinerung durchgeführt werden. Die Trennung der auf eine entsprechend kleine Korngröße gebrachten Ausgangsstoffe erfolgt zuerst über eine Dichtentrennung, die Entfernung von Quarz mit einer Dichte der Schwerelösung von $2,6 \text{ g/cm}^3$ ist der erste Schritt. Dies kann mittels Setzmaschinen, Schütteltische, Schlämmverfahren usw. erfolgen. Eine Verwendung von Flotationsverfahren und elektrischen sowie magnetischen Feldern führt zu einer weiteren Aufteilung der Erze, typische Begleitminerale sind Kassiterit, Ilmenit, Rutil oder Zirkon.

Für die Erze aus Mountain Pass in den Vereinigten Staaten von Amerika (USA) gibt es ein eigenes, speziell dafür ausgelegtes Aufbereitungsverfahren, dabei erfolgt ein Brechen, Mahlen und Flotieren, die Anreicherung der SE-Oxide liegt im Rahmen von 7–10 % auf bis zu 60 %. Eine Laugung mit Salzsäure löst die enthaltenen Erdalkal karbonate, durch Glühen kann ein Produkt mit einem Gehalt von ca. 94 % an Oxiden der Seltenen Erden erzeugt werden.

Die Aufbereitung der Erze aus Bayan Obo ist in Abbildung 88 dargestellt, nach einer Zerkleinerung erfolgt eine Eisenabtrennung, dieses dient als Einsatzmaterial in der Stahlerzeugung. Eine Schwerentrennung des ca. 10 % SE-Oxide enthaltenden Rückstandes reichert diesen auf ca. 30 % an. Die Bastnäsitabtrennung und -konzentrierung auf ca. 65 % SEO geschieht mittels Flotation, Monazit wird aus dem Rückstand in einer weiteren Flotationsstufe aufkonzentriert.

Abbildung 88: Aufbereitungsrouten für Erz aus Bayan Obo^[13]

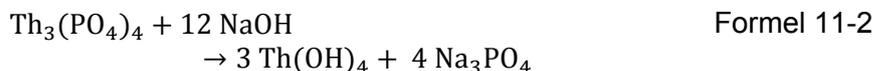
Die so hergestellten Konzentrate müssen für die weitere Gewinnung aufgeschlossen werden, die verschiedenen Verfahren werden nachfolgend erklärt.

11.1.2 Aufschluss der verschiedenen Konzentrate

Der Aufschluss von Monazit kann durch sauren oder basischen Angriff erfolgen. Bei der Verwendung von Schwefelsäure ist es möglich, selektiv Thorium oder die Seltenen Erden in Lösung zu bringen, aber auch eine vollständige Auflösung beider ist durchführbar. Die Säurebehandlung erfolgt bei Temperaturen zwischen 200–220 °C, die Lösung kann über unterschiedliche Routen weiterverarbeitet werden.^[9]

Als eine Möglichkeit dient die Neutralisation mittels NH_4OH auf einen pH-Wert von ca. 1,05, dadurch erfolgt eine Fällung des Thoriums und eines kleinen Teils der Seltenen Erden. Ein weiteres Anheben des pH-Wertes bewirkt die Fällung der SE-Hydroxide, die letzte Ammoniumhydroxid-Zugabe auf einen pH-Wert von ca. 6 führt zu einer Fällung des Urans und der restlichen enthaltenen SE. Aus den radioaktiven Fällungsprodukten U und Th ist es möglich, durch eine Solventextraktion (SX) mit Tributylphosphat (TBP) eine selektive Trennung der enthaltenen Seltenen Erden zu erzielen. Neben der Neutralisation mit NH_4OH kann auch Natriumoxalat hinzugegeben werden, dadurch erfolgt eine Fällung von Th und den SE, während Uran in der Lösung verbleibt. Durch eine Kaustifizierung wird das Natriumoxalat wiedergewonnen, eine Kalzinierung und ein weiteres Auflösen der Feststoffe in HNO_3 führen zur Möglichkeit der Solventextraktion mittels TBP. Bis auf Cer verbleiben die Seltenen Erden im Raffinat, Thorium und Cer können aus der organischen Phase selektiv reextrahiert werden.^[9]

Neben dem sauren ist auch ein alkalischer Aufschluss möglich, nach einer Zerkleinerung erfolgt die Zugabe von NaOH, dabei wird das Phosphat nach Formel 11-1 und Formel 11-2 umgewandelt.



Diese Reaktionen werden bei ca. 140 °C mit feingemahlenem Monazit durchgeführt, anschließend erfolgt ein Waschen mit heißem Wasser, dies löst das Phosphat und das restliche NaOH, während die SE-Verbindungen und das Thoriumhydroxid im Rückstand verbleiben. Dieser kann mittels verschiedener Wege weiterverarbeitet werden, diese sind in Abbildung 89 dargestellt.

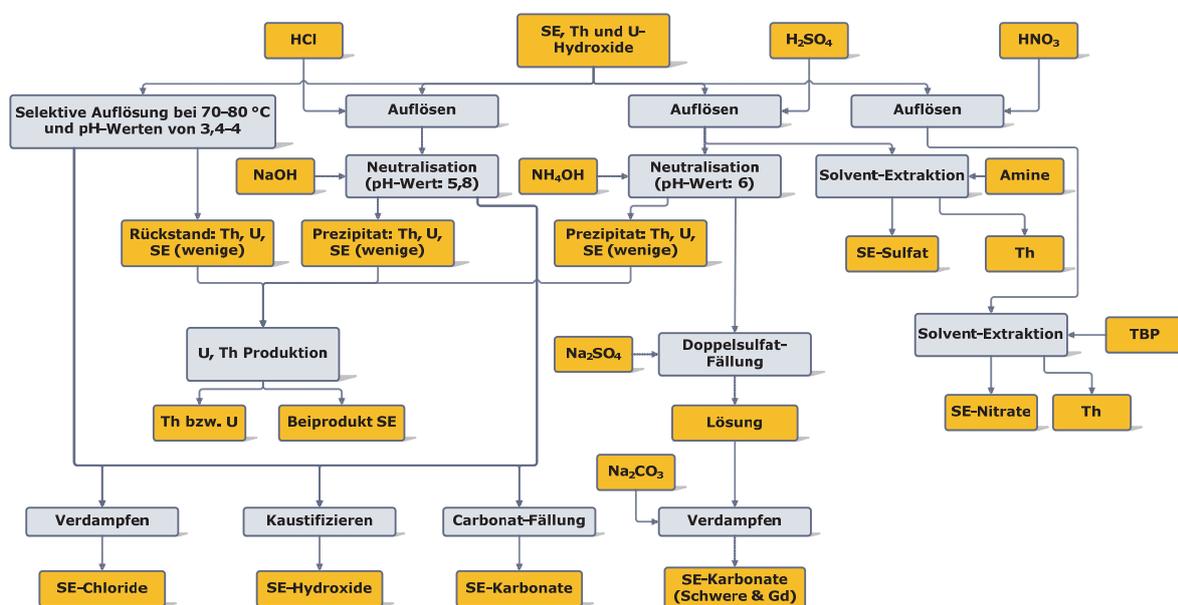
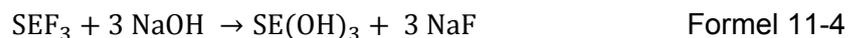
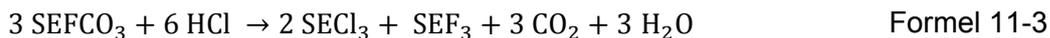


Abbildung 89: Verschiedene Verfahrensrouten für die Verarbeitung von SE-, Th- und U-Mischhydroxiden^[9]

Die SE-Verbindungen können mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion in die einzelnen Elemente oder deren Verbindungen aufgespalten werden.

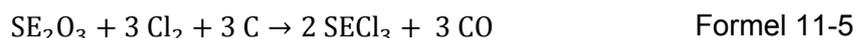
Das in Kapitel 2.1.1.2 erwähnte Bastnäsit-Konzentrat aus der Mountain Pass Lagerstätte, mit einem Anteil an über 90 % SEO, wird mittels 30%iger Salzsäure gelaugt, das vorher bei der Röstung oxidierte Ce^{4+} verbleibt im Rückstand, welcher als Vorprodukt für die weitere Cer-Gewinnung dient. Das Flouorkarbonat teilt sich bei der Laugung in ein chloridisches SE-Produkt, welches in Lösung geht, und einen flouridischen SE-Anteil, dieser muss nachfolgend mittels NaOH behandelt werden. Die beiden Lösevorgänge sind in Formel 11-3 und Formel 11-4 beschrieben.^[9, 13]



Eine Vermengung der Hydroxide mit der sauren chloridischen Lösung und einer Einstellung des pH-Wertes auf ca. 3 führt zu einem Ausfall einiger unlöslicher Schwermetalle als auch von unerwünschten Erzbestandteilen. Nach diesem Schritt erfolgt ein Eindampfen der Lösung zur Gewinnung eines SECl_3 -Salzes.^[9, 13]

In China wird für das Aufschließen der Bastnäsit- bzw. Bastnäsit-Monazit-Konzentrate Schwefelsäure verwendet. Nach der Vermengung kommt das entstehende Produkt in einen Drehrohrofen, dabei findet bei Temperaturen zwischen 500–600 °C ein Austreiben von HF und SiF_4 statt, die festen Rückstände enthalten wasserlösliche Sulfate der Seltenen Erden als auch unlösliche Verbindungen wie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Die SE-Sulfate werden anschließend selektiv mit Wasser gelöst und als Natrium-Doppelsulfat gefällt. Dazu muss noch eine Natriumchlorid- bzw. -hydroxid-Zugabe erfolgen. Die anschließende Zuführung einer starken NaOH-Lösung bedingt die erneute Auflösung und Umwandlung in Hydroxide, diese können abgetrennt und erneut mit HCl gelaugt werden. Eine Auftrennung in die einzelnen Seltenen Erden findet mittels Solventextraktion statt.^[9, 13]

Ein Hochtemperaturaufschluss ist ebenfalls möglich, dabei erfolgt eine Herstellung von Pellets aus SE-Erzen, Kohle und einem Bindemittel, welche nach dem Trocknen (150 °C) in einen Ofen eingebracht werden. Durch Zugabe bzw. Spülen mit Chlorgas setzt sich das SE-Oxid in einer exothermen Reaktion zu SECl_3 um, wie in Formel 11-5 zu sehen ist.^[9, 13]



Das Chlorid liegt in flüssiger Form vor und kann aus dem Schmelzreaktor abgestochen werden. In der Schmelze befinden sich noch die Chloride der Alkali- und Erdalkalielemente, der Rest der unerwünschten Elemente wurde über das Abgas entfernt.^[9, 13]

Der Aufschluss von Yttererden kann mittels unterschiedlicher hydrometallurgischer Verfahren durchgeführt werden.

Jener des Minerals Xenotim erfolgt ähnlich dem des Monazits mit heißer Schwefelsäure. So werden die SE-Phosphate durch eine Laugung mit H_2SO_4 bei bis zu 300 °C in Sulfate konvertiert, bei SE-Konzentrationen kleiner 10 % im Erze ist es sinnvoll, den Feststoff mit konzentrierter Säure zu vermengen und die gesamte Masse auf 300 °C zu erhitzen. Eine anschließende Laugung führt zu einer Auflösung von 80–90 % der Seltenen Erden. Die Fällung und Gewinnung von Yttrium und den schweren Seltenen Erden in Form von Doppelsulfaten ist nicht möglich, da diese eine hohe Löslichkeit in dieser Form besitzen.

Alternativ kann ein Schmelzprozess mit flüssigem NaOH (400 °C) stattfinden, anschließend erfolgt die Gewinnung der SE aus dem Material durch Zugabe von Wasser und NH_4Cl . Eine erneute Laugung mit HCl führt zur Gewinnung der SE-Chloride.

Alex et al.^[129] beschreiben ebenfalls zwei Möglichkeiten, um das Yttrium zu extrahieren. Dabei kann einerseits eine alkalische Laugung bei 100–140 °C zum Einsatz kommen (Feststoff zu Flüssig-Verhältnis ca. 1:30), das filtrierte und wieder abgekühlte Material wird mit Wasser gewaschen. Eine Weiterbehandlung des festen Rückstandes mit 30%iger HNO_3 und anschließendem Filtern führt zu einer Lösung, aus welcher die SE mittels Oxalsäure gefällt werden. Andererseits kann das Material auch mit geschmolzenem NaOH bei 400–600 °C behandelt, nach der Abkühlphase mit heißem Wasser gewaschen und anschließend gleich wie bei der Laugung mit einer NaOH-Lösung verfahren werden. Extraktionsraten von über 95 % sind bei optimalen Prozessparametern erreichbar, bei der Nutzung von flüssigem NaOH kann ein geringerer Verbrauch von Natriumhydroxid erreicht werden.^[129]

Eine Röstung des Xenotims bei 900 °C nach einer Vermischung mit Natriumkarbonat ist auch möglich, um nachfolgend die Phosphate auszuwaschen, die verbleibenden Verbindungen mit HCl zu lösen und anschließend die Seltenen Erden in Form von Chloriden zu gewinnen.

Xenotim kann ebenfalls nach einem Zerkleinerungs- und Röstschritt mit konzentrierter H_2SO_4 gelaugt und anschließend das wasserlöslich Yttriumsulfat ausgewaschen werden. Eine darauffolgende Zugabe von Oxalsäure führt zu einer Fällung von Yttriumoxalat, welches mittels einer Kalzination in ein Oxid umgewandelt wird.

Ein Prozess, welcher mit einer H_2SO_4 -Laugung sowie einer Ammonium- bzw. Natrium-pyrophosphatfällung arbeitet, wird von Vijayalakshmi et al.^[130] beschrieben. Die SSE reichern sich im Filtrat an und können per Oxalatfällung gewonnen werden.^[9, 13]

Die yttrium-enhaltenden Tonerdminerale und Ionenaustauschertone können durch Waschen mit NaCl bzw. NH_4Cl -Lösungen behandelt werden. Dabei trennen sich die adsorbierten Seltenen Erden ab, eine anschließende Oxalatfällung führt zu den Verbindungen.^[13]

11.1.3 Trennung der einzelnen Seltenen Erden nach dem Aufschluss

Wie bereits erwähnt ist das chemischer Verhalten der einzelnen Seltenen Erden sehr ähnlich, eine selektive Trennung untereinander wird dadurch extrem aufwändig. Aufgrund geringfügiger Unterschiede in der Löslichkeit von Salzen, der Hydrolyse von Ionen und der Bildung von komplexen Spezies gelingt es trotzdem auf unterschiedliche Wege eine

Trennung durchzuführen. Die oben genannten Differenzen können z.B. beim Ionenaustausch, bei der Solventextraktion, bei Kristallisationsverfahren usw. eingesetzt werden. Bestimmte SE weisen neben dem dreiwertigen Zustand auch noch vierwertige Formen auf, wie z.B. Cer, Praseodym oder Terbium, auch zweiwertige Formen sind möglich (Samarium, Europium und Ytterbium). Eine Trennung von Seltenen Erden, welche unterschiedliche Zustände aufweisen können, ist durch Oxidation und Reduktion möglich, da sich die chemischen Eigenschaften mit der Wertigkeit ändern.^[9]

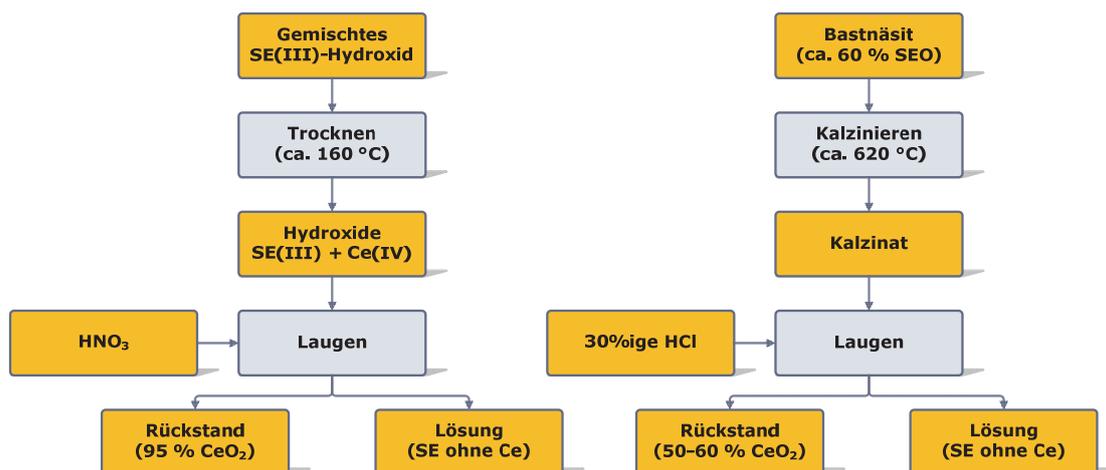
Die Trennfaktoren zwischen benachbarten Seltenen Erden sind meist sehr niedrig, dies bedeutet, dass für eine selektive Gewinnung der Separationsschritt sehr oft durchgeführt werden muss. Der Trennfaktor β_t beschreibt das Resultat bzw. die Effektivität einer durchgeführten Auftrennung von zwei Spezies bezugnehmend auf die beiden Verteilungskoeffizienten, wie in Formel 11-6 gezeigt.^[9, 13]

$$\beta_t = \frac{D_A}{D_B} \qquad \text{Formel 11-6}$$

Für einen Laugungsprozess zeigt D_A das Verhältnis des Gehaltes eines Stoffes A in der festen Phase zu dessen Konzentration im Laugungsmedium. Bei einem β_t -Wert von ungefähr 1 ist die Auftrennung von zwei Stoffen schlecht.^[13]

11.1.3.1 Selektive Oxidation

Aus einem Gemisch von Seltenen Erden lässt sich das am häufigsten vorkommende Cer am einfachsten abtrennen, zwei Verfahrensvarianten sind in Abbildung 90 dargestellt. Das Ce kann relativ einfach vom 3-wertigen in den 4-wertigen Zustand überführt werden, z.B. für Bastnäsit durch eine Temperaturerhöhung auf 650 °C oder ebenfalls durch eine Erwärmung oder Trocknung von SE-Hydroxiden bei ca. 160 °C. Das Ce(IV) lässt sich aus einer oxidisch-hydroxidischen SE-Mischung von den dreiwertigen Elementen durch selektive Auflösung der dreiwertigen SE mittels verdünnter Säure oder durch komplettes Auflösen der gesamten SE und anschließender Fällung des Cers separieren.^[9]

Abbildung 90: Verfahrensrouten für die Cer-Abtrennung^[9]

Wenn ein komplett Cer-freies SE-Gemisch nötig ist, dann muss neben dem Fällungsschritt, dieser hat nur ca. 99,8 % Ausbringen, noch eine weitere Trennung, zum Beispiel eine Solventextraktion mittels Tributylphosphat, durchgeführt werden.^[9]

Cerchlorid lässt sich auch durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid oder Natriumhyperchlorid oxidieren, als Reaktionsprodukt fällt $\text{Ce}(\text{OH})_4$ an.^[13]

Die Gewinnung der vierwertigen Verbindungen von Praseodym und Terbium kann nicht durch eine selektive Fällung wie beim Cer stattfinden, da beide in wässrigen Medien nicht stabil sind. Eine Möglichkeit bietet die Fällung in geschmolzenem Kaliumhydroxid, z.B. in Form eines Oxides nach Zugabe von KCl. Der Feststoff kann durch Dekantieren gewonnen werden.^[9]

11.1.3.2 Selektive Reduktion

Wie bereits erwähnt, können Sm, Eu und Yb auch im zweiwertigen Zustand vorliegen. Eine Abtrennung dieser Elemente kann jedoch erst nach einer Anreicherung (SX oä.) stattfinden, da ansonsten die Konzentrationen zu gering sind.

Eine Abtrennung von Europium ist durch eine Reduktion mittels Zink möglich, dieses reduziert Sm und Yb nicht. Eine anschließende Fällung in Form eines Sulfates durch Zugabe von MgSO_4 und BaCl_2 ermöglicht die Gewinnung, ein selektives Auflösen des Eu aus dem Mischsulfat (Ba und Eu) mittels HCl und die darauffolgende Fällung erzeugen $\text{EuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit einer Reinheit von 99,9 %. Auch eine photochemische Reduktion des Europiums ist möglich, ein anschließendes Auflösen und Fällen führt zur gewünschten Verbindung.^[9]

Die metallothermische Reduktion von Halogeniden der Seltenen Erden, z.B. mittels Kalzium, führt dazu, dass sich Sm, Eu und Yb in der Schlacke sammeln, da sie auf diesem Wege nicht in metallische Form gebracht werden können.^[9]

11.1.3.3 Kristallisation und Fällung

Bei der Kristallisation von Seltenen Erden erfolgt die Nutzung der unterschiedlichen Löslichkeiten von Salzen. Diese kann durch Eindampfen, Änderung des Lösungsmittels oder durch Anpassung der Temperatur eingestellt werden. Nach Unterschreiten der Löslichkeit scheiden sich Kristalle aus der Lösung aus, ein Sammeln dieser und eventuelles Wiederauflösen führt zu einer Anreicherung. Für Ceriterden (LSE), diese umfassen Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium und Europium, kann eine Trennung in reine Substanzen in 5–100 Schritten erfolgen. Eine Aufspaltung der Yttererden (SSE) erfordert bis zu 40.000 Trennungsschritte.^[13]

Eine selektive Fällung von SE ist auch durch die Anpassung des pH-Wertes möglich. In Tabelle 40 sind einige Elemente mit den pH-Werten aufgelistet, bei denen ein Ausfallen stattfindet.^[13]

Tabelle 40: Ausgewählte Seltene Erden mit den für ein Ausfallen nötigen pH-Werten^[13]

Element	pH-Wert
Lu	6,3
Yb	6,3
Gd	6,83
Eu	6,83
La	7,82

Eine grobe Trennung ist durch die Fällung in Form von Natriumdoppelsulfaten gegeben, die LSE (La, Ce, Pr, Nd und Sm) bilden unlösliche Sulfate, während die SSE (Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Y) in Lösung bleiben.^[9, 13]

Eine Separierung von Yttrium kann durch eine nacheinander durchgeführte Doppelsulfat- und Natriumhydroxid-Fällung gut erreicht werden. Als Sulfat bleibt Y in Lösung, während Lanthan bis Samarium unlösliche Verbindungen bilden, das Hydroxid von Y ist unlöslich, Europium bis Lutetium bleiben jedoch gelöst. Die Doppelsulfate von Eu, Dy und Gd sind teilweise löslich, deshalb erfolgt keine optimale Trennung.^[9]

Hochreines Yttrium kann durch eine Doppelchromatfällung unter Zugabe von Ammoniumionen oder Kalium erzeugt werden, die Fällung findet aus HCl-Lösungen statt.^[9]

11.1.3.4 Zersetzung bei erhöhter Temperatur

Werden Nitrate von dreiwertigen Seltenen Erden an Luft erhitzt, so zersetzen sich die Elemente absteigend gereiht nach ihren Ordnungszahlen. Als Produkte entstehen die Nitrate und Oxide der einzelnen Elemente. Bei der Erwärmung von dreiwertigen Cer-Salzen kommt

es schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu einer Bildung von vierwertigen Cer-Verbindungen, wie bei der Verarbeitung von Bastnäsit bereits beschrieben. Eine Temperaturbehandlung der Hydroxide der LSE bei ca. 100 °C führt zu einer Umwandlung des Cers in $\text{Ce}(\text{OH})_4$, dieses ist im Gegensatz zu den anderen LSE-Hydroxiden nur sehr schwer löslich. So kann mit verdünnter HNO_3 eine Auflösung von 99,3 % der $\text{SE}(\text{OH})_3$ erreicht werden, während nur ca. 0,26 % des Cerhydroxides in Lösung geht.^[13]

11.1.3.5 Aufspaltung mittels Ionenaustauschverfahren

Die Anwendung von Ionenaustauschern bzw. Ionenaustauscherharzen beruht auf der Möglichkeit, dass sich positiv (Kationenaustauscher) oder negativ (Anionenaustauscher) geladene Ionen an eine unlösliche, organische Matrix binden. Dabei erfolgt ein Austausch des mobilen Ions der Matrix mit dem Ion aus der Lösung. Der Ionenaustauscher arbeitet prinzipiell zweistufig, im ersten Schritt erfolgt die Adsorption am Trägermaterial, während in der zweiten Stufe das Ion durch Änderung der äußeren Umstände wieder desorbiert wird. Der Ionenaustausch beruht auf folgenden Regeln:

- (1) Ein Ion mit höherer Ladung ersetzt eines mit niedrigerer.
- (2) Bei gleich geladenen Ionen ersetzt das größere das kleinere.
- (3) Das schwerere Ion ersetzt das leichtere.

Der Verteilungskoeffizient D_A , wie in Formel 11-7 dargestellt, beschreibt das Verhältnis vom jeweiligen Stoff, in diesem Falle A, in den zwei unterschiedlichen Phasen, für einen zweiten Stoff B kann ein Quotient D_B verwendet werden. Wie bereits in Formel 11-6 gezeigt, errechnet sich β als Quotient der beiden Verteilungskoeffizienten D_A und D_B . Ein Wert für β von 1 zeigt, dass keine Trennung des Stoffes auftritt.

$$D_A = \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \quad \text{Formel 11-7}$$

Bereits im Jahr 1893 konnte mittels Ionenaustausch eine Trennung von Yttrium und Gadolinium durchgeführt werden. Obwohl die Affinität der einzelnen Seltenen Erden zum Austauscherreagenz mit deren Größe von Lanthan bis hin zum Lutetium abnimmt, kann aufgrund des Verteilungskoeffizienten keine direkte zufriedenstellende Aufspaltung stattfinden. Mit der Entwicklung von komplexbildenden Stoffen [wie z.B. Ethylen-diamin-Tetraacetat EDTA oder N-(2-Hydroxyethyl-Ethylendiamin-Triacetat) HEDTA] konnte eine deutliche Veränderung von D_A erreicht werden, dies führte zur Möglichkeit der Aufspaltung der einzelnen Komplexe. Mittels EDTA können alle SE, bis auf die Paare Europium-Gadolinium, Ytterbium-Lutetium und Dysprosium-Yttrium, voneinander getrennt werden. Die

Stabilitäten der Dy- bzw. Y-HEDTA-Komplexe unterscheiden sich jedoch in größerem Maße, dies lässt eine Trennung zu. Die Temperatur ist ein wichtiger Einflussfaktor beim Ionenaustausch, so unterscheiden sich die Möglichkeiten der Trennung von Yttrium, Terbium und Dysprosium mittels EDTA als auch die Entfernung von Elementen, welche nicht zur Gruppe der Seltenen Erden gehören, wie z.B. Blei, in unterschiedlichen Temperaturbereichen. So sind die HEDTA-Komplexe von Tm, Yb und Lu bei Raumtemperatur nur mit einer Konzentration von 0,018 M löslich, während bei 92 °C 0,072 M möglich sind. Ammonium-EDTA kann zur Trennung von bis zu 15 Elementen der Seltenen Erden in einem einzigen Durchlauf mit einer Reinheit von 99,99 % verwendet werden. Die Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses, der sogenannten kontinuierlichen Verdrängungschromatographie, von Byers et al.^[131] kombiniert die herkömmliche absatzweise betriebene Chromatographie mit dem kontinuierlich arbeitenden, annularen Verfahren (CAC). Ein Schema ist in Abbildung 91 dargestellt, durch die Rotation der Säule kommt es zur Auftrennung der einzelnen Produkte.^[9]

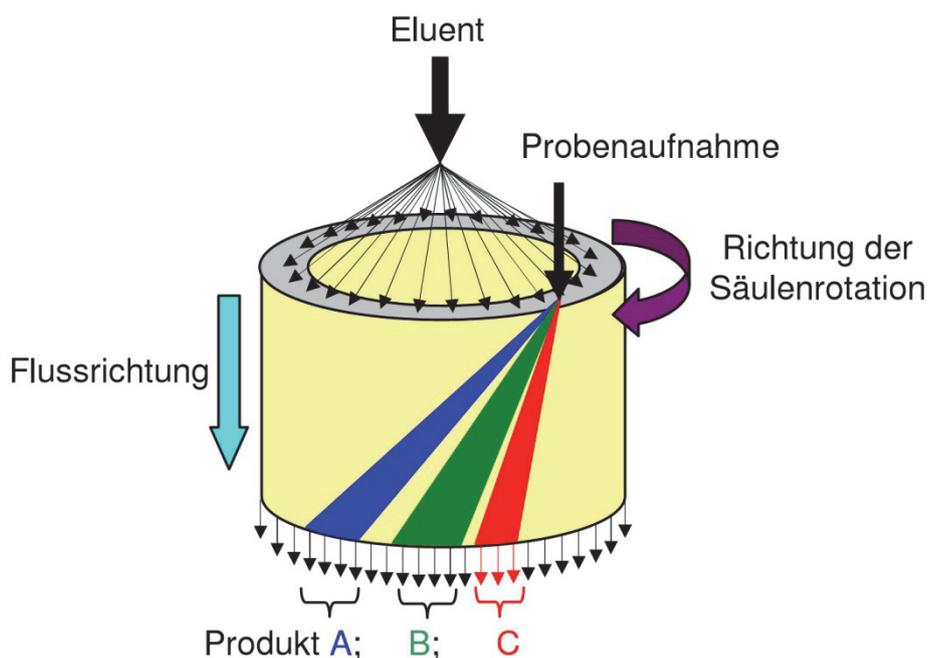


Abbildung 91: Prinzip einer kontinuierlichen Chromatographie^[132]

Heutzutage finden Ionenaustauscher nur noch wenig Einsatz, wie zum Beispiel bei der Herstellung von sehr reinen Seltenen Erden, im Bereich von 6N bis 8N. Die Trennung lässt sich durch eine Verwendung von feinkörnigen Austauscherharzen und unter erhöhtem Druck schneller durchführen.^[13]

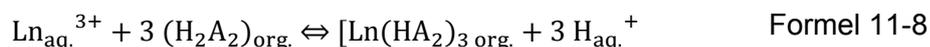
11.1.3.6 Solventextraktion von Seltenen Erden

Zur Trennung von mehreren Komponenten in zwei flüssigen Phasen kann die Solventextraktion genutzt werden. Diese beruht auf dem Gleichgewicht beim Massentransport von der einen in die andere flüssige Phase. Als Flüssigkeiten kommen eine wässrige Lösung und eine organische Phase zum Einsatz, welche miteinander nicht mischbar sind. Diese werden in einem Mischer intensiv durchmischt, wodurch sich eine große Kontaktfläche ausbilden kann, über welche die entsprechenden Ionen selektiv von der einen in die andere Lösung übergehen können.^[133]

Die organische Phase besteht aus mehreren Komponenten:

- SX-Reagenz, welches mit dem zu extrahierenden Ion eine reversible Verbindung eingeht (5–30 Vol.-%)
- Lösungsmittel, um für eine dünnflüssige organische Phase zu sorgen (65–95 Vol.-%)
- Modifier, dient zur Stabilisierung des gebildeten Komplexes in der organischen Phase (0–10 Vol.-%)

Eine beispielhafte Reaktion, die Extraktion von dreiwertigen Lanthanoiden aus einem chloridischen Medium mittels Cyanex 272,^[134] wird in Formel 11-8 gezeigt, die Richtung der Reaktion kann über den pH-Wert gesteuert werden.^[133]



Der Verteilungskoeffizient K_d bzw. D , wie in Formel 11-9 beschrieben, gibt die Konzentration der jeweiligen Komponente in der organischen Phase zur Konzentration in der wässrigen Lösung an. Er ist von der Temperatur, dem pH-Wert, dem Druck und der Konzentrationen der Komponenten abhängig.^[133]

$$K_d = \frac{c_{\text{org.}}}{c_{\text{aq.}}} = f(T, p, \text{pH}, c) \quad \text{Formel 11-9}$$

In Abbildung 92 ist schematisch eine Mixer-Settler-Apparatur, welche die industriell am meisten genutzte Form bildet, dargestellt. Im Mixer erfolgt eine intensive Durchmischung der beiden Flüssigkeiten, um eine große Kontaktfläche zu schaffen. Im anschließenden Absetzbecken (Settler) werden sie durch Dichteunterschiede wieder voneinander getrennt. Ein eventuell gebildeter Schlamm, welcher sich meist zwischen den Schichten anordnet, kann ebenso abgezogen werden.^[133]

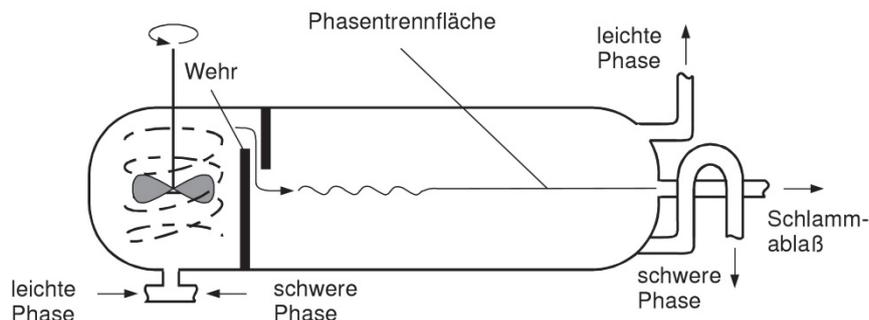


Abbildung 92: Schema einer Mixer-Settler-Apparatur^[135]

Für ausreichende Trenngrade sind meistens mehrere Stufen notwendig, wobei die einzelnen Lösungen im Gegenstrom geführt werden. Zur Rückextraktion, der Wiedergewinnung der zu produzierenden Komponente, muss gestrippt werden, wobei die beladene organische Phase mit einer reinen wässrigen Lösung behandelt wird. Es läuft die Reaktion wie in Formel 11-8 rückwärts ab. Anschließend muss das Ion aus der wässrigen Lösung gewonnen werden (Elektrolyse, Fällung usw.).^[133]

Es gibt für eine große Anzahl von Ionen unterschiedliche SX-Reagenzien, welche je nach pH-Wert, Temperatur, Druck und Konzentration spezifisch auf einzelnen Komponenten wirken.

11.1.4 Gewinnung der Metalle und Legierungen aus den Selten-Erd-Verbindungen

Aus den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Konzentraten muss für gewisse Anwendungsfälle die Weiterverarbeitung zum reinen Metall und Metallgemisch erfolgen. Dies kann einerseits mittels Schmelzflusselektrolyse oder andererseits durch eine metallothermische Reduktion stattfinden. Eine Gewinnung aus einer wässrigen Phase ist aufgrund des elektropositiven Charakters nicht möglich.^[136]

11.1.4.1 Schmelzflusselektrolyse

Im Falle von Cermischmetall, einer Legierung aus verschiedenen Ceriterden, kann die Gewinnung ohne vorhergehende Trennung der Seltenen Erden untereinander stattfinden. Dabei erfolgt die Gewinnung aus SE-Chloriden, welche wasserfrei sein müssen. Der Prozess kann in Keramik- (siehe Abbildung 93 links) oder in Eisen- bzw. Grafit-Zellen durchgeführt werden. Als Zuschläge dienen SE-Fluoride und -Oxide als auch einige Salze wie NaCl, NaF usw., dadurch kann der Schmelzpunkt gesenkt und bei niedrigerer Temperatur gearbeitet werden.^[136, 137]

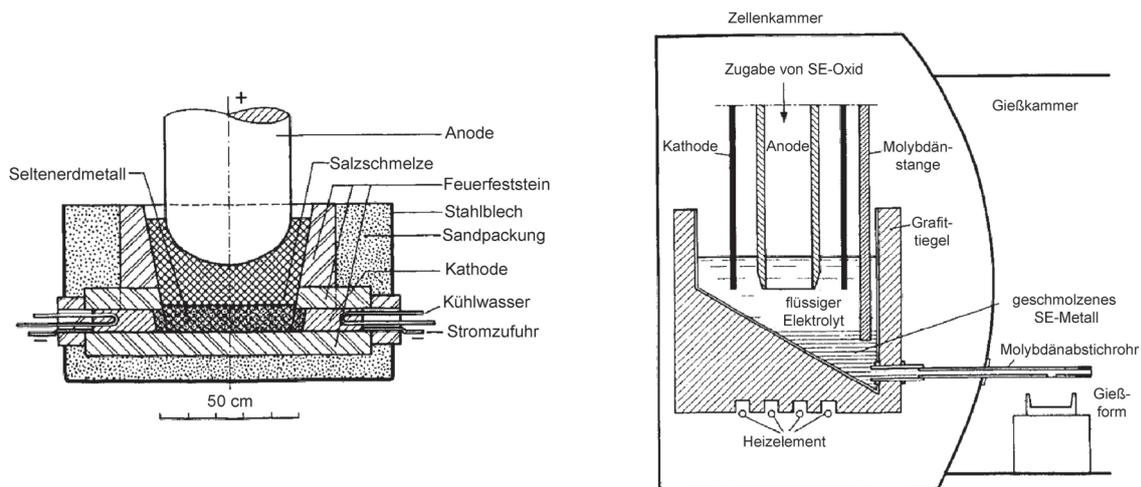


Abbildung 93: Schematische Darstellung einer keramischen (links) und einer Reno-Schmelzflusselektrolysezelle (rechts)^[137]

In Grafit- bzw. Eisen-Zellen erfolgt die Abscheidung des Mischmetalls in Form von festen Dendriten, erst am Ende des Prozesses wird die Temperatur durch eine Erhöhung der Spannung und des Strom angehoben und das Metall geschmolzen. Der Abstich erfolgt zwischen 850–950 °C, das flüssige Metall wird durch die Elektrolytschicht vor Oxidation geschützt.^[138]

In kontinuierlich arbeitenden, keramischen Zellen erfolgt eine Befüllung mit wasserfreien SE-Chloriden. Das am Boden der Zelle abgeschiedene flüssige Metall wird vom Elektrolyten durch eine Schicht aus SE-Chloriden getrennt, diese wirkt als elektrischer Widerstand und dient der Heizung der Zelle. Der Abstich kann ein- bis zweimal am Tag stattfinden. Die Anode muss während des Betriebes nachgefahren werden, da sie durch Oxidation angegriffen wird. Im Elektrolyt sammeln sich nicht abscheidbares Eu_2O_3 und Sm_2O_3 , welches sich anschließend weiterverarbeitet lässt.^[136]

Eine Verwendung von flüssigem Cadmium oder Zink führt zu einer Möglichkeit der Schmelzflusselektrolyse für Sm, Eu und Yb.^[136]

Die Gewinnung von reinen SE-Metallen kann ebenfalls mittels Schmelzflusselektrolyse geschehen, dazu ist der Einsatz sogenannter Reno-Zellen, wie in Abbildung 93 rechts zu sehen, möglich. La, Ce, Pr und Nd können ähnlich dem Verfahren zur Gewinnung von Mischmetall produziert werden, Gadolinium bis Lutetium aufgrund der hohen Schmelzpunkte nicht. Die Verwendung eines Fluoridbades (LiF , BaF_2 und SEF_3) in einer vakuumdichten bzw. unter Schutzgas betriebenen Zelle führt dazu, dass flüssiges Metall, auch Gd–Lu, an einer Molybdänkathode abgeschieden werden kann.

11.1.4.2 Metallothermische Reduktion

Als Reduktionsmittel kommen Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z.B. Calcium oder Lithium, als auch Aluminium zum Einsatz, es können Chloride als auch Oxide der Seltenen Erden verarbeitet werden.^[136]

Bei Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym werden bevorzugt die Chloride reduziert, dies geschieht in feuerfesten, mit MgO ausgemauerten Tiegeln bei Temperaturen von ca. 1.100 °C.^[136]

Die Reduktion von Gadolinium bis Lutetium als auch Scandium muss bei höheren Temperaturen im Bereich von 1.500–1.600 °C stattfinden, dazu erfolgt der Einsatz von Tantal-Tiegeln in Schutzgas bzw. Vakuum.^[136]

Die Herstellung von metallischem Samarium, Europium oder Ytterbium kann durch eine Reduktion mit reinem Cer bzw. Cermischmetall geschehen. Eine Mischung der Reaktionspartner und ein Formen von Pellets oder dünnen Scheiben ist der erste Schritt. Die unter diesen Bedingungen flüchtigen Elemente Sm, Eu und Yb können an einem Kühler kondensiert werden, weitere Destillationsschritte führen zu reineren Metallen führen.^[136]

11.1.5 Raffination der Metalle

Zur Entfernung der bei der Herstellung eingetragenen Verunreinigungen kann das SE-Metall unter Schutzgas bzw. Vakuum umgeschmolzen werden. Eine Zugabe von Wolframpulver als Getter in die Reaktionskammer führt zum Abbinden von Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Noch enthaltenes Zn, Cd, Mg oder Ca können durch eine Destillation abdampfen, das SE-Metall, welches anschließend in einer Schwammform vorliegt, wird in einem Elektrolichtbogenofen geschmolzen.^[136]

11.2 Cobalt-Herstellung

Die Herstellung von Cobalt kann mittels hydro-, pyro- und elektrometallurgischen Prozessen stattfinden. Die meisten Verfahren arbeiten jedoch mit einer hydrometallurgischen Extraktion, der anschließenden Abtrennung von unerwünschten Begleitelementen und der Metallgewinnung durch Elektrolyse. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Prozesse näher beschrieben.

Die Extraktion aus Co-Erzen kann mit Hilfe saurer als auch basischer Laugungsreagenzien erfolgen. Bei der sauren Laugung lassen sich verschiedene Behandlungen anwenden.

- Laugung oxidischer Erze mit Schwefelsäure inklusive einem Reduktionsmittel
- Oxidierendes Rösten des sulfidischen Erzes und Extraktion von Cobaltsulfat

- Sulfatisierendes Rösten
- Drucklaugung mit H_2SO_4 , Sauerstoffzugabe möglich

Bei der Laugung mit basischen Reagenzien erfolgt eine Bildung von Hexamincobalt(II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Beim Sherrit-Gordon-Prozess wird mit einer ammoniakalischen Drucklaugung gearbeitet.

Der größte Teil der Co-Produktion passiert jedoch nicht mit reinen Co-Erzen, sondern als Nebenprodukt der Kupfer- und Nickelherstellung. Diese Verfahren werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

11.2.1 Cobaltgewinnung aus Nickelerzen

Aus sulfidischen Nickelerzen lässt sich in einem Röst- oder Schmelzprozess ein Stein erzeugen, welcher das gesamte Cobalt, Nickel und Kupfer enthält. Diese Sulfide können zum Beispiel mit dem Sherrit-Gordon-Prozess^[45, 139] weiterverarbeitet werden. Diese Technologie ist in Abbildung 94 dargestellt. Der Stein, welcher aus ca. 10 % Nickel, 2 % Kupfer, 0,4 % Cobalt, 30 % Eisen und Schwefel besteht, wird in einer Drucklaugung unter Zugabe von Luft und NH_3 bei 83 °C und 0,7 MPa Druck behandelt. Dabei erfolgt eine Sulfatisierung der Sulfide, wodurch sich lösliche Co(III)- und Ni(II)-Hexamin-Sulfate bilden. Ein Großteil des gelösten Kupfers fällt bei der anschließenden Ammoniakrückgewinnung wieder als Sulfid aus, dies findet mittels einer Destillation statt. Die erzeugte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff versetzt.

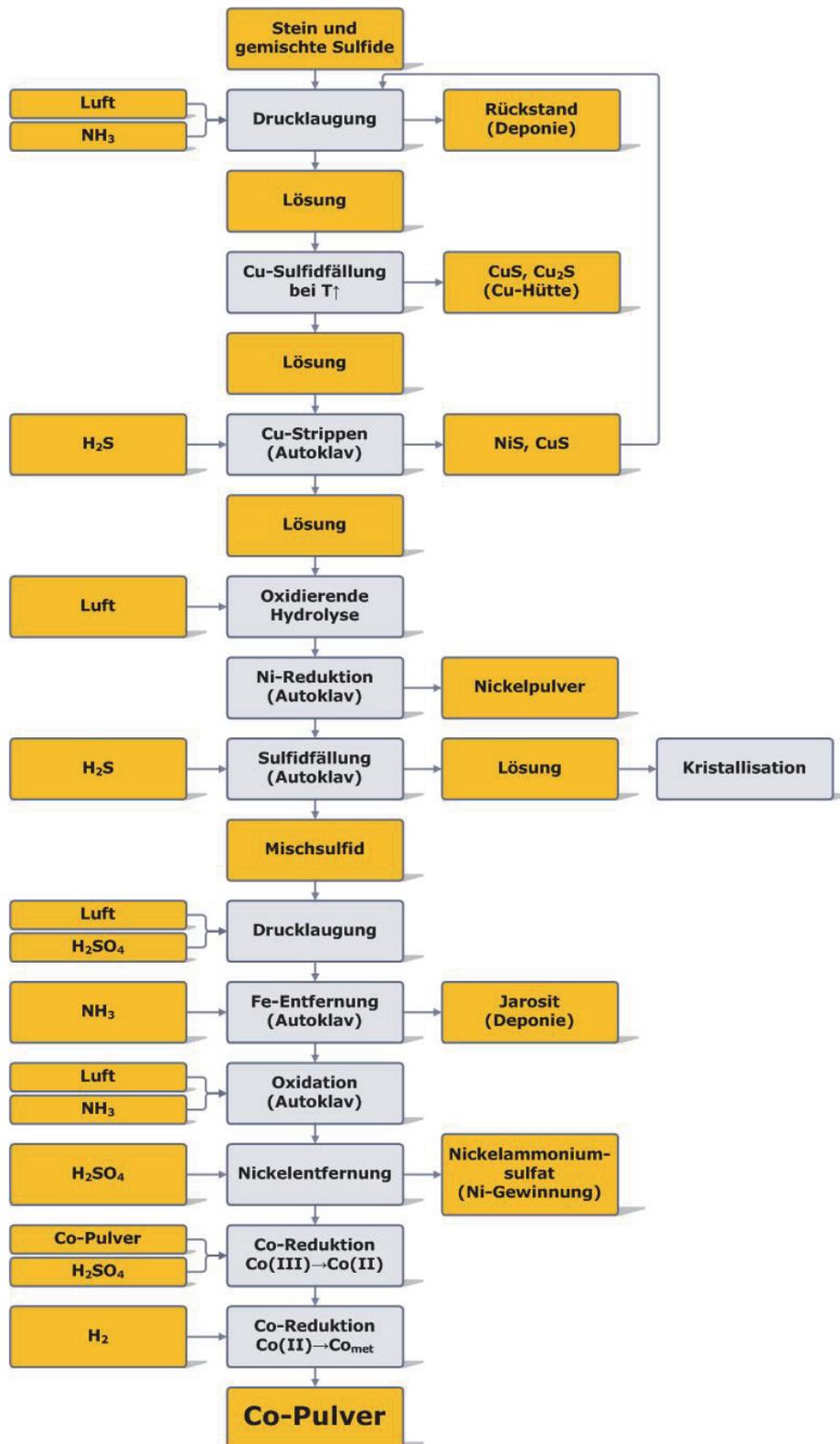


Abbildung 94: Verfahrensschema der Co-Gewinnung nach Sherritt-Gordon^[45, 139]

Dadurch fallen das restliche Kupfer und das Nickel in Form von Sulfiden aus und gehen in den Drucklaugungsprozess zurück. Eine oxidierende Hydrolyse der Lösung findet durch Beaufschlagung mit Luft statt, dabei erfolgt bei 6,5 MPa eine Konvertierung der restlichen Sulfide und Sulfamate in Sulfate. Im nächsten Schritt kommt es durch eine

Wasserstoffzugabe und der Reduktion (Autoklav bei 3,6 MPa) zu einer Ausscheidung von Nickelpulver. Die Lösung, welche jetzt ca. 1–1,5 g/l Nickel bzw. Cobalt enthält, wird wieder mit Schwefelwasserstoff versetzt, dadurch bilden sich unlösliche Ni- und Co-Sulfide, welche in gemischter Form ausfallen und separiert werden. Ein Eindampfen der Restlösung führt zur Kristallisation von Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das Mischsulfid lässt sich mit Schwefelsäure unter Spülung von Luft laugen, dies erfolgt bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 6,4 MPa. Das noch enthaltene Eisen kann bei einem pH-Wert zwischen 2,5 und 3 als Jarosit nach einer Zugabe einer NH_3 -Lösung ausgefällt und anschließend entsorgt werden. Eine Oxidation des in der Lösung verbliebenen Co(II) zu einem gut löslichen Cobalt(III)-Pentamin-Komplex mittels NH_3 und Luft ermöglicht die anschließende selektive Fällung von Nickelammoniumsulfat, dieses gelangt zur Nickelgewinnung. Die Reduktion des Co(III)-Komplexes zu Co(II) erfolgt durch Zugabe von Cobaltpulver und Schwefelsäure, die Reduktion zum Co-Pulver lässt sich über eine Behandlung mit Wasserstoff bei einem Druck von 4,6 MPa und einer Temperatur von 120 °C erreichen.

Neben der ammonalkalischen Drucklaugung kann ebenfalls eine schwefelsaure Laugung bei erhöhtem Druck vorgenommen werden. In Abbildung 95 ist der schematische Prozessablauf der OM-Group-Anlage^[140] in Kokkola zu sehen, dort wurden im Jahre 2012 10.574 t^[141] Cobalt erzeugt, womit dieses Werk der größte Co-Produzent weltweit ist. Der gemischte Co-Ausgangsstoff wird in einem Wirbelschichtofen bei einer Temperatur von ca. 680 °C geröstet und anschließend mit Wasser gelaugt. Eine Reinigung der Lösung erfolgt durch Zugabe von H_2S und MgO , wodurch Fe, Zn und Cu ausfallen. Nach der Reinigung entsteht durch weiteres H_2S ein gemischtes Ni-Co-Produkt, welches in einem schwefelsauren Medium bei 140 °C und 1 MPa Druck erneut gelaugt wird. Die restlichen Verfahrensschritte ähneln dem Sherritt-Gordon-Prozess, mittels Pentamin-Komplex-Bildung und mehreren Reduktionsstufen kann reines Co-Pulver gewonnen werden.

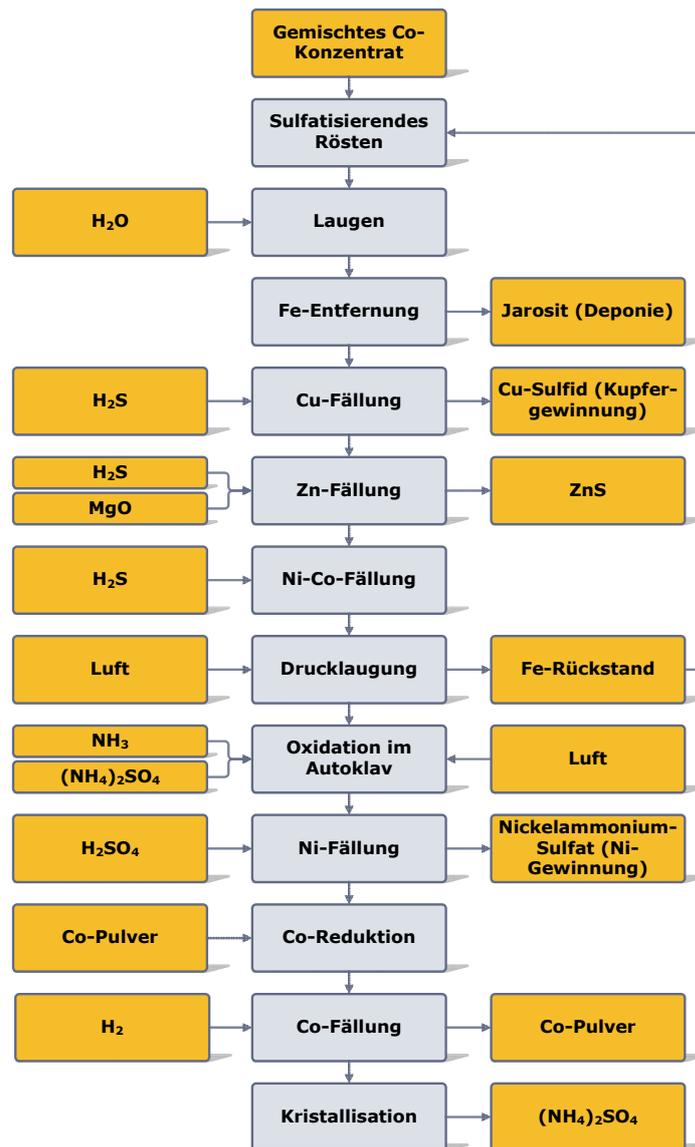


Abbildung 95: Verfahrensschema der Co-Herstellung in Kokkola, Finnland^[45, 142]

Auch eine Laugung mit chloridischen Medien (HCl bzw. Fe(III)Chlorid) ist möglich.^[45]

Neben sulfidischen Nickelerzen sind auch lateritische ein bedeutender Rohstoff für die Cobaltproduktion. Diese werden unter Druck mittels Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 250 °C gelaugt. Anschließend erfolgt eine Neutralisierung und Reinigung, danach steht die Ausgangslösung für die Solventextraktion mit einem pH-Wert von 4,4 zur Verfügung. Das zu ca. 90 % mittels SX abgetrennte Co wird als Sulfid gefällt und einer weiteren Raffination und einem Elektrolyseprozess zugeführt, um metallisches Cobalt zu erhalten.

11.2.2 Cobaltgewinnung aus Kupfercobalterzen

Viele Kupfererze enthalten auch Cobalt, weshalb Technologien zur selektiven Gewinnung der beiden Metalle entwickelt wurden, wie zum Beispiel der in Abbildung 96 dargestellte Gécamines-Prozess. Die Erze, welche hauptsächlich in Zaire und Sambia auftreten, werden

sulfatisierend geröstet, wodurch sich Cu und Co in das jeweilige lösliche Oxid umwandeln, während Fe als unlöslicher Hämatit verbleibt. Die Laugung des Röstgutes erfolgt mit H_2SO_4 , diese stammt aus der Kupferelektrolyse. In diesen Schritt werden auch oxidische Konzentrate eingebracht.^[45]

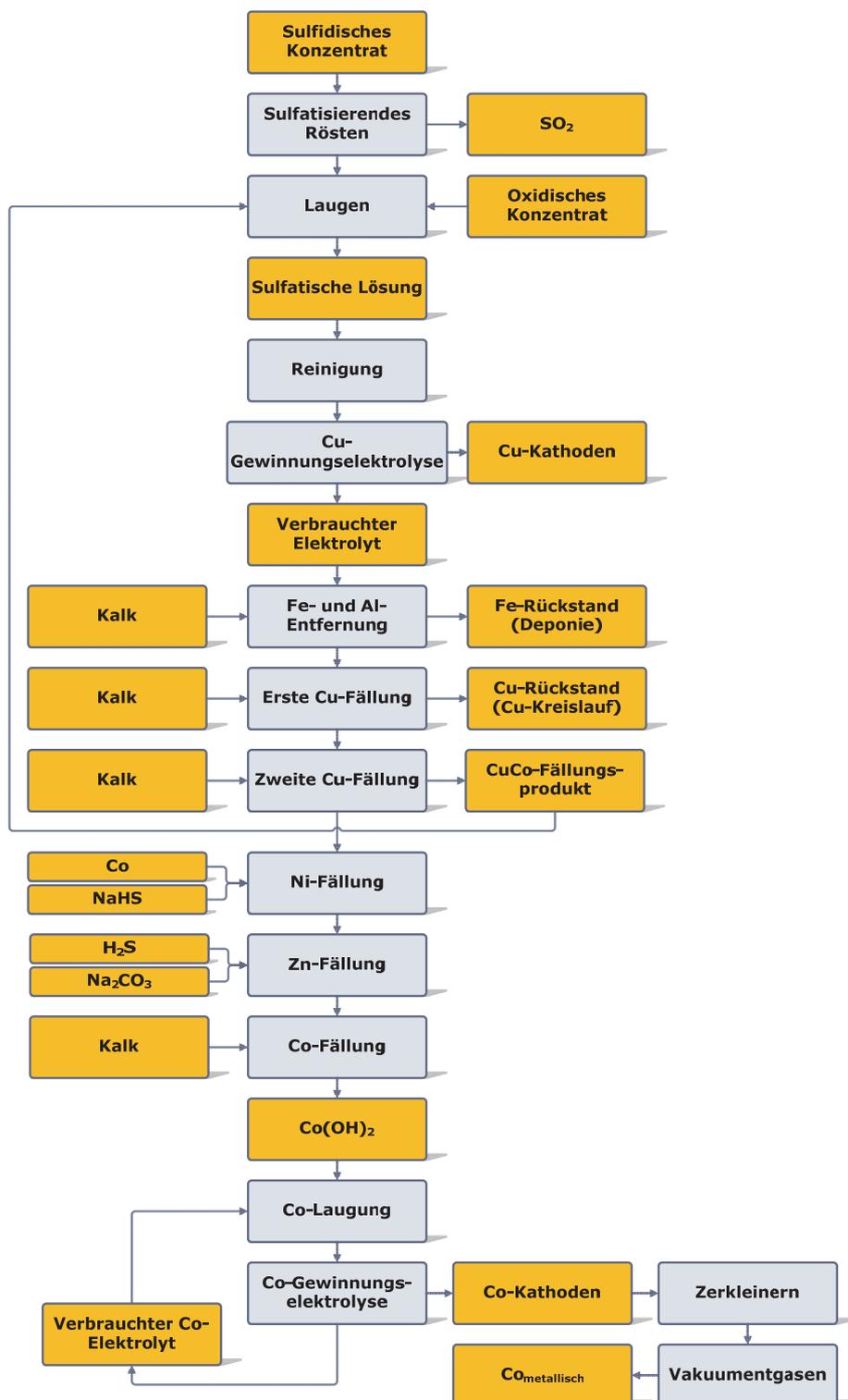


Abbildung 96: Co-Gewinnung mit dem Gécamines-Prozess^[45]

Nach einer Reinigung und der anschließenden Cu-Gewinnungselektrolyse können Eisen und Aluminium nach einer Kalkzugabe entfernt werden. Weitere Kalkzufuhr bewirkt zwei Cu-Fällungsschritte, das erste Produkt daraus geht in die Cu-Route, während der zweite Feststoff, ein Cu-Co-Mischpräzipitat, erneut in der Laugung Einsatz findet. Das noch in der Lösung verbleibende Nickel bildet nach einer Co- und NaHS-Zugabe ein unlösliches Nickelsulfid. Das Zink reagiert mit dem daraufhin zugegebenen H_2S und Na_2CO_3 ebenfalls zu einem unlöslichen Sulfid. Die Cobaltgewinnung erfolgt durch Kalkzugabe, daraufhin gebildetes $\text{Co}(\text{OH})_2$ wird mit verbrauchtem Elektrolyt aus der Co-Elektrolyse gelaut und der Co-Gewinnungselektrolyse zugeführt.

11.3 Nickel-Herstellung

Nach der Aufbereitung der Erze beträgt der Ni-Gehalt in den Konzentraten $< 10 \%$. Diese müssen über verschiedenste hydro- und/oder pyrometallurgische Verfahren weiterbehandelt werden, um die enthaltenen Wert- und Begleitelemente, neben Ni sind das meist Cu, Fe, Co, As und Edelmetalle, zu separieren.

11.3.1 Verarbeitung von sulfidischen Konzentraten

Heutzutage gibt es weltweit nur noch sehr wenige aktive Lagerstätten, welche einen sulfidischen Erzkörper bearbeiten, wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, kommen die größten Mengen an Nickel aus lateritischen Lagerstätten.

Die Verarbeitung von sulfidischen Erzen erfolgt entweder gemeinsam mit den vergesellschafteten Elementen wie Cu und Fe oder aber nach einer Auftrennung der einzelnen Fraktionen. Diese Separierung wird hauptsächlich in Kanada durchgeführt, dabei entsteht ein nickel- (Pentlandit), ein kupfer- (Chalkopyrit) und ein eisenhaltiges (Pyrrhotit) Konzentrat.^[41]

Sulfidische Nickelkonzentrate werden zu ca. 90 % mittels pyrometallurgischen Verfahren verarbeitet. Dabei erfolgen nacheinander eine Röstung, ein Schmelzen und zuletzt das Konvertieren des Steins. In Abbildung 97 sind die unterschiedlichen Verfahrensschemata für verschiedene Konzentrate grob dargestellt, welche in diesem Kapitel ausführlich beschrieben werden.

Einige Konzentrate enthalten neben Nickel und den Edelmetallen nur wenige Verunreinigungen und lassen sich daher relativ einfach verarbeiten. Nach dem partiellen Rösten, dem anschließenden Schmelzen und Verblasen ist der Nickelstein sofort elektrolytisch weiter verarbeitbar. Ein Angebot von günstigem Erdgas ermöglicht es, das Konzentrat nach dem Schwebeschmelzen und Verblasen, der Stein hat danach ca. 72 % Nickel, mit hydrometallurgischen Schritten zu behandeln. Dabei erfolgt eine Drucklaugung

mittels Ammonsulfatlaugung, wobei auch noch Ammoniak hinzugegeben wird. Während des Prozesses entsteht Ammonsulfat. Dieses kann teilweise ausgeschleust werden und Einsatz als Dünger finden. Die Nickelmetallgewinnung funktioniert mittels Wasserstoffreduktion aus der Lösung, das Produkt lässt sich zu Nickel-Rondellen versintern.^[143]

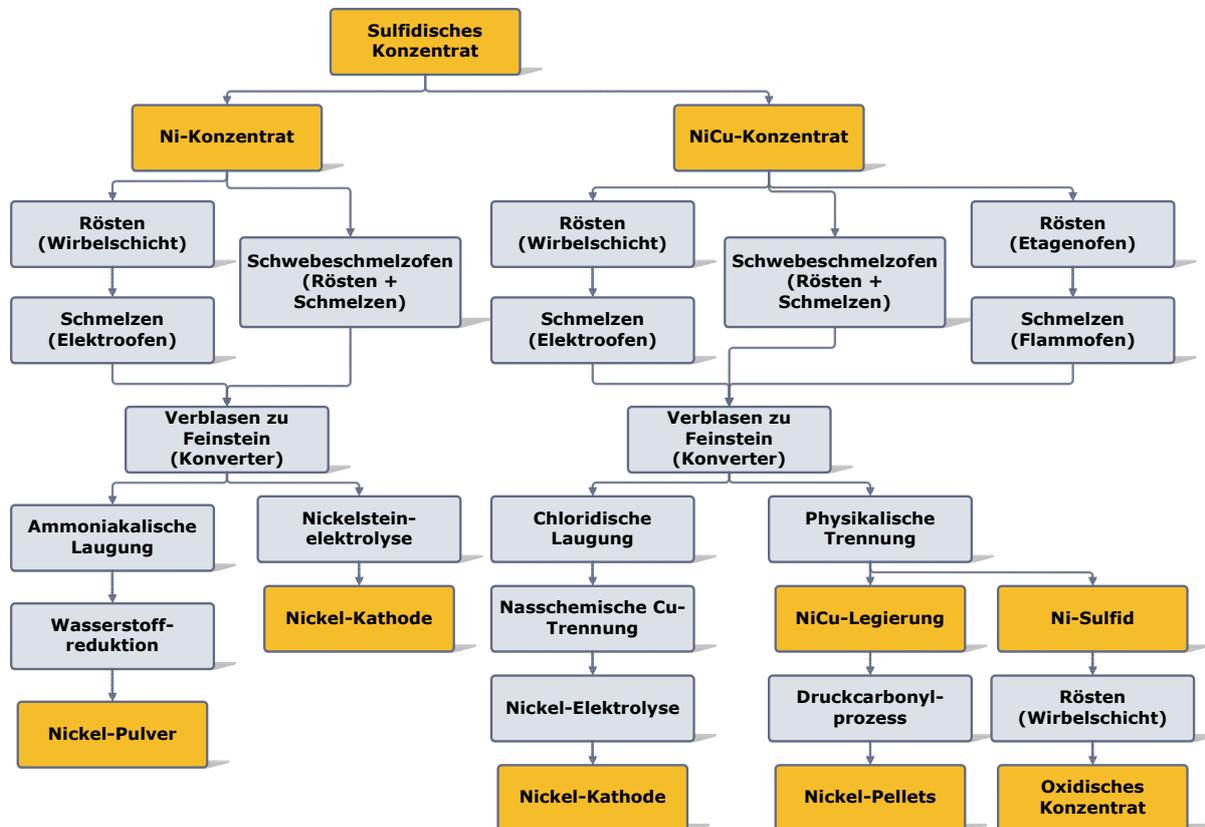
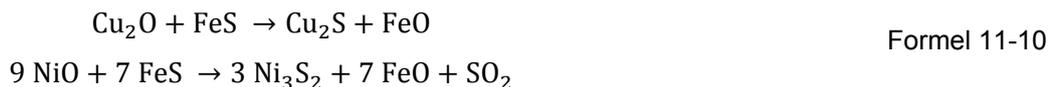


Abbildung 97: Zusammenfassung der möglichen Verfahrensvarianten für sulfidische Ni-Konzentrate^[143]

Konzentrate mit Kupfer als Begleitelement werden ebenfalls zu Beginn geröstet, dabei ist darauf zu achten, dass Nickel im Gegensatz zu Kupfer leichter oxidiert. Nach dem Rösten enthält der Nickelstein mehr Eisen als bei der entsprechenden Behandlung von Kupferkonzentraten. Die Röstung wird bei Temperaturen zwischen 600–700 °C durchgeführt, dabei kommt es zu einer Oxidation von ca. 50 % des Eisens und von etwa 5 % des Nickels und Kupfers. Als Aggregat kann sowohl ein Mehretagenröstofer als auch eine Wirbelschicht dienen, die Reaktion ist stark exotherm, welche eine autotherme Röstung ermöglicht.^[41, 42] Es gibt auch Varianten die mit Temperaturen bis zu 1.100 °C in einer Wirbelschicht arbeiten, Ziel dieses Prozesses ist die direkte Gewinnung von NiO. Vor der Aufgabe erfolgt hierbei ein Pelletieren des Einsatzstoffes. Ein Zusatz von ca. 10 % totgeröstetem Material verhindert ein Zusammenkleben der Pellets während des Prozesses. Das Produkt ist hierbei ein NiO mit einem Restschwefelgehalt von 0,2 %, eine zweite Wirbelbettröstung kann den Gehalt auf unter 0,005 % senken. Dieses Produkt dient als Legierungszusatz bei der Stahlproduktion.^[41, 42]

Das Röstgut wird anschließend geschmolzen, dazu kommen Flamm- und Elektroöfen oder Flash-Reaktoren zum Einsatz. Der resultierende Ni-Cu-Stein enthält noch ca. 0,5–3 % Eisen und bis zu 22 % Schwefel, die Gangart, das restliche Eisenoxid und zugegebenes SiO₂ als Flussmittel bilden eine fayalitische Schlackenphase, welche abzuziehen und zu entsorgen ist. Die ca. 5 % an oxidischen Ni- und Cu-Verbindungen reagieren mit dem noch vorhandenen Eisensulfid laut Formel 11-10, wodurch wieder ein Metallsulfid entsteht und die Verluste gering gehalten werden.



Nach dem Schmelzen erfolgt das Konvertieren des Steins, dabei wird das restliche enthaltene Eisen verschlackt. Es gehen auch größere Mengen an Ni und Cu in die Schlacke, weshalb diese wieder Einsatz im Schmelzprozess findet.^[41, 42]

Der Feinstein, welcher bei der Konvertierung als Produkt entsteht, enthält noch ca. 1 % Eisen, 20 % Schwefel, zwischen 40–70 % Nickel und als Rest Kupfer. Ist der Cu-Gehalt kleiner als 10 % erfolgt eine ammoniakalische Drucklaugung, Laugung mit Fe(III)-Chlorid oder eine Elektroraffination des Steins. Sind die Gehalte an Kupfer höher wird eine Laugung mit Schwefelsäure oder Salzsäure durchgeführt.

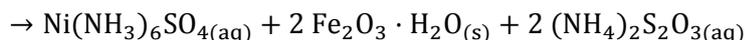
Somit erfolgt die weitere Verarbeitung nach unterschiedlichen Verfahrensschemata, dabei kann einerseits eine hydrometallurgische Prozesskette durchlaufen oder andererseits mittels Tempern und anschließendem Abtrennen des Cu-Sulfids durch Flotation eine Trennung bewirkt werden. Als Laugungsverfahren kommen eine ammoniakalische Drucklaugung, eine schwefelsaure Drucklaugung oder eine chloridische Laugung in Frage.

11.3.1.1 Hydrometallurgische Verarbeitung des Nickel-Kupfer-Feinsteines

Wird mit einer Chloridlösung gearbeitet, erfolgt zeitgleich ein Zusatz von Chlorgas, dieses stammt aus der nachfolgenden Elektrolyse. Einerseits ist der Einsatz von Eisen(III)-Chlorid aus dem Fe-Entfernungsschritt möglich, andererseits auch eine Cu- bzw. Ni-Chloridlösung aus der Kupferrückstandbehandlung. Die Temperatur beträgt ca. 110 °C und entspricht ca. der Siedetemperatur der Lösung. Das Mitauflösen von Schwefel und Kupfer wird durch Redox-Potenzial-Messungen verhindert. Durch eine zweite Laugungsstufe bei 140–145 °C unter weiterer Zugabe von Nickel-Kupfer-Feinstein erfolgt eine Reduktion des Cu-Gehaltes in der Lösung von 7 g/l auf unter 0,5 g/l. Diese an Ni, Co und Fe reiche Lösung wird mittels NiCO₃ und Chlorgas vom Eisen gereinigt, es fällt Eisenschlamm aus. Die Cobaltgewinnung aus der Lösung erfolgt mittels Solventextraktion (Extraktionsmittel: Triisooktylamin TIOA) und anschließender Gewinnungselektrolyse. Aus der Ni-reichen Lösung lässt sich durch Chlorzugabe der Rest an Cu, Fe, Co, As, Pb und Mn entfernen und anschließend das Nickel

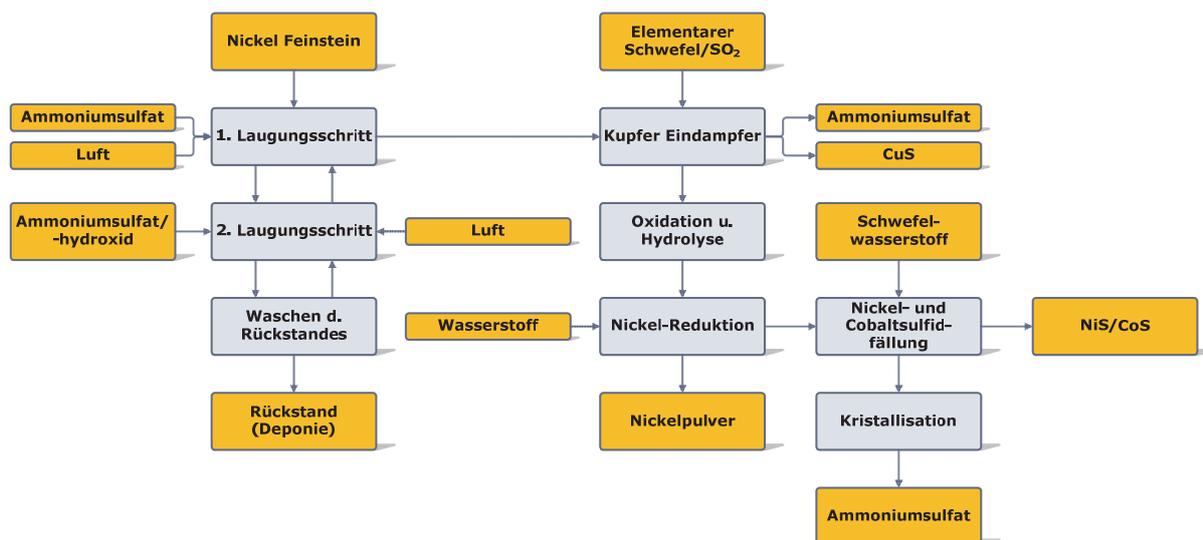
an der Kathode bei der Gewinnungselektrolyse gewinnen. Festes Kupfersulfid aus der zweiten Laugungsstufe kann geröstet, gelaugt und per Elektrolyse verwertet werden.^[41]

Ein weiteres Laugungsverfahren ist die ammoniakalische Drucklaugung, das Verfahrensschema ist in Abbildung 98 zu sehen. Der Feinstein wird gemahlen und unter Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Luft bei einer Temperatur von ca. 85 °C gelaugt, dabei lösen sich Nickel, Cobalt und Kupfer, während Eisen als unlösliches hydratisiertes Oxid ausgeschleust werden kann. In Formel 11-11 ist der Laugungsvorgang beschrieben.^[41]



Formel 11-11

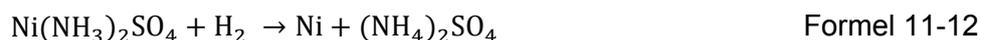
Nach dem Laugen enthält die Lösung ca. 60 g/l Ni, bis zu 2 g/l Co, 5–10 g/l Cu und 130 g/l NH_3 . Das Kupfer, welches in Form von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ vorliegt, wird in einem Eindampfprozess als CuS gefällt, dies erfolgt durch eine Zugabe von elementarem Schwefel oder SO_2 . Die Weiterbehandlung der Restlösung geschieht in einem Autoklaven bei 235 °C und einem Druck von 4 MPa, dadurch werden die Schwefelverbindungen in Sulfate umgewandelt, dies verbessert die Produktqualität des Nickelpulvers. Dieses entsteht durch Wasserstoffreduktion bei 200 °C und 3,6 MPa Druck der Lösung, das nicht vollständig ausgefällte Nickel und Cobalt wird in einem weiteren Behandlungsschritt zu NiS/CoS verarbeitet.^[41]

Abbildung 98: Verfahrensschema der ammoniakalischen Drucklaugung^[41]

Eine weitere Möglichkeit der Behandlung besteht in einem schwefelsauren hydro-metallurgischen Prozess, welcher bei Steinen mit relativ niedrigem Schwefelgehalt verwendet wird. Dazu muss der Feinstein zuerst gemahlen und anschließend bei einer Temperatur von ca. 80 °C gelaugt werden. Als Laugungsreagenz dient verbrauchter

Elektrolyt aus der Kupfergewinnungselektrolyse, welcher noch gelöstes Cu enthält. Das metallische Nickel löst sich, während das Kupfer auszementiert. Zur so gewonnenen kupferfreien Lösung kommt für die Bleientfernung Bariumhydroxid, wodurch Blei- und Bariumsulfat als Feststoff ausfallen. Die Cobaltgewinnung aus der Lösung erfolgt durch Zugabe von schlammigem Nickel(III)hydroxid, dadurch fällt Co in Form von Cobalt(III)hydroxid aus und dient als Einsatzstoff für das Pentamin-Verfahren zur Co-Erzeugung. Die gereinigte Ni-haltige Lösung gelangt in den Elektrolyse-Prozess, dabei werden Ni-Kathoden produziert. Der nicht komplett gelöste Feinstein wird nach dem ersten Laugungsschritt noch weiter behandelt, um das enthaltenen Ni und Cu zu gewinnen, die Bedingungen sind stärker oxidierend und die Säurekonzentration ist höher.

Neben der basischen Drucklaugung gibt es auch die Möglichkeit diese mit einem sauren Medium durchzuführen. Dies geschieht bei Temperaturen zwischen 135–160 °C sowie einem Druck von 0,1–1 MPa und wird hauptsächlich bei PGM-haltigen Konzentraten durchgeführt. Die Extraktionsraten für Ni, Cu und S betragen über 99,9 %, somit eignet sich der Rückstand als direkter Einsatzstoff für die PGM-Gewinnung. Als Laugungsreagenz kommt wie schon bei der Laugung unter Normaldruck der verbrauchte Elektrolyt aus der Kupfergewinnungselektrolyse zum Einsatz, eine Behandlung der entstehenden Suspension mit Nickelpulver und Natriumhydrogensulfid führt zum Ausfallen von Kupfer und ermöglicht die Abtrennung mitsamt den unlöslichen Bestandteilen des Konzentrates. Eine weitere Laugung des Rückstandes mit verbrauchtem Elektrolyten führt zu einem Auflösen des Cu, wodurch ein PGM-Konzentrat im Rückstand verbleibt. Das noch in dieser Lauge enthaltene Selen wird mittels SO_2 ^[144] als Feststoff (Cu(I)-Selenid) gefällt und das Kupfer anschließend mittels Gewinnungselektrolyse kathodisch abgeschieden. Die nickelreiche Lösung ist nach der Ni-Pulver- bzw. NaHS-Zugabe noch mit Eisen verunreinigt, die Entfernung erfolgt durch Zugabe von Ammoniumhydroxid in einem Autoklaven bei 150 °C, wodurch neben Jarosit auch Pb- und Arsenverbindungen ausfallen. Eine weitere Zugabe von Ammoniumhydroxid führt zur Bildung eines Nickel(II)diamin-Komplexes, welcher unter Druck laut Formel 11-12 durch Wasserstoffreduktion zu Nickelpulver reduziert werden kann.



Das restliche Nickel und das Cobalt werden als gemischtes Salz gewonnen und dem Sherrit-Pentamin-Prozess zur Cobaltgewinnung zugeführt.^[41]

11.3.1.2 Pyrometallurgische Nickel-Kupfer-Feinsteinverarbeitung

Ein pyrometallurgischer Prozess zur Auftrennung der einzelnen Wertkomponenten ist das sogenannte Inco-Steinseparierungsverfahren. Dieses beruht auf unterschiedlichen

Löslichkeiten der einzelnen Steinbestandteile in flüssigem Natriumsulfid, wodurch sich zwei flüssige Schichten ausbilden. Zum einen der leichtere Na/Cu/Fe-Stein, zum anderen ein Ni_3S_2 -Stein mit höherer Dichte.^[41, 143]

Eine weitere Möglichkeit bietet ein langsames Abkühlen des Steins, bei einer unterstöchiometrischen Menge an vorhandenem Schwefel bildet sich neben Cu_2S und Ni_3S_2 auch eine Ni-Cu-Legierung, welche außerdem die meisten Edelmetalle enthält. Das Abkühlen geschieht in Tiegeln, dabei wird der Stein in etwa vier Tagen von 1.000 °C auf 200 °C gebracht. Nach einer Zerkleinerung der Fraktion kann mittels Magnetscheidung und Flotation eine Trennung in drei Fraktionen durchgeführt werden. Das Cu-Sulfid (ca. 73 % Cu und 5 % Ni) findet Einsatz als Ausgangsmaterial in der Kupferherstellung, die magnetische Ni-Cu-Legierung (ca. 65 % Ni und 20 % Cu) ist Ausgangsprodukt für das Nickel-Carbonylverfahren (siehe Kapitel 11.3.3) während das Ni-Sulfid in einem Wirbelbettröster, wie in Kapitel 11.3.1 beschrieben, verarbeitet wird.^[41]

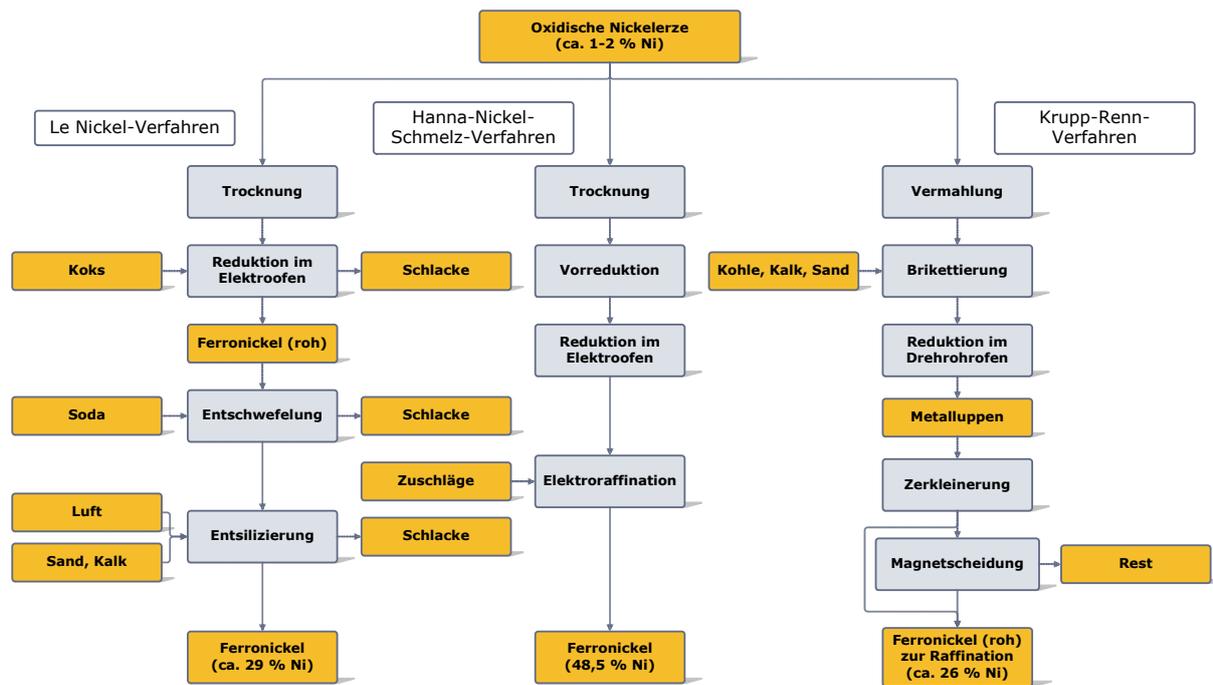
11.3.2 Verarbeitung von oxidischen Ausgangsstoffen

Im Gegensatz zu den sulfidischen Erzen ist bei diesen eine Anreicherung auf physikalischem Wege nicht möglich. Die oxidischen Ausgangsstoffe müssen direkt verhüttet werden, dies bedeutet einen 2–3-mal so hohen Energiebedarf.^[41]

11.3.2.1 Pyrometallurgische Verarbeitung von oxidischen Ni-Erzen

Da der Einsatz von Nickel zu einem Großteil als Legierungselement für Stähle erfolgt, stellt das direkte Schmelzen der oxidischen Konzentrate zu Ferronickel ein weit verbreitetes Verfahren dar. Andererseits ist es auch möglich, das Erz unter Zugabe von Schwefel in Form eines Steins zu schmelzen und anschließend zu reinem Nickel zu raffinieren oder auch das Ferronickel durch Schwefelung und Fe-Entfernung zu einem Stein umzusetzen.^[41, 47]

Verschiedene Verfahrenskonzepte zur Ferronickelherstellung sind in Abbildung 99 dargestellt.

Abbildung 99: Verschiedene Verfahren zur Ferronickel-Herstellung^[47, 145]

Die Verarbeitung des Einsatzmaterials beim Le-Nickel-Verfahren erfolgt zweistufig, zuerst wird in einem Drehrohrofen eine Trocknung und ein Austreiben des Hydratwassers bei ca. 700 °C durchgeführt, anschließend das Schmelzen in einem Elektroofen. Dieser Prozess kann nur ablaufen, wenn das Ausgangsmaterial (MgO-, SiO₂-, Ni- und Fe-Gehalte) den Anforderungen entspricht und keine Flussmittel nötig sind. Um die Technologie auch mit anderen Einsatzstoffen durchführen zu können, wurden die Temperaturen im Drehrohrofen auf bis zu 1.000 °C angehoben, um ein vollständiges Dehydrieren zu gewährleisten und eine teilweise Reduktion des Materials durch Zugabe von z.B. Anthrazit als Reduktionsmittel, bereits vor dem E-Ofen durchzuführen (ca. 40 % des Nickels). Das Material aus dem Drehrohrofen wird in einen E-Ofen chargiert und die Erhitzung erfolgt mittels Strahlung des Lichtbogens und/oder über die Widerstandserwärmung der Schlacke auf Temperaturen zwischen 1.400–1.650 °C. Das erzeugte Ferronickel enthält zwischen 15–25 % Ni, die Schlacke nur ca. 0,1 %. Bis zu Ni-Gehalten von ca. 45 % sind die Verluste bei der anschließenden Raffination in die Schlacke gering, danach steigen sie an. Es gibt auch Varianten, bei welchen keine Zugabe von Reduktionsmitteln erfolgt, die Fe- und Ni-Oxide werden geschmolzen, anschließend in einen Pfannenofen transferiert und dort mit Ferrosilizium reduziert.^[41, 47]

Beim sogenannten Falcondo-Ferronickel-Prozess erfolgt ein Brikettieren der Einsatzstoffe und anschließendes Einbringen in einen Schachtofen. Die Reduktion zum metallischen Nickel und FeO wird mittels Gas durchgeführt, somit muss kein flüssiges oder festes Reduktionsmittel zugegeben werden. Die Weiterverarbeitung des Schachtofenproduktes

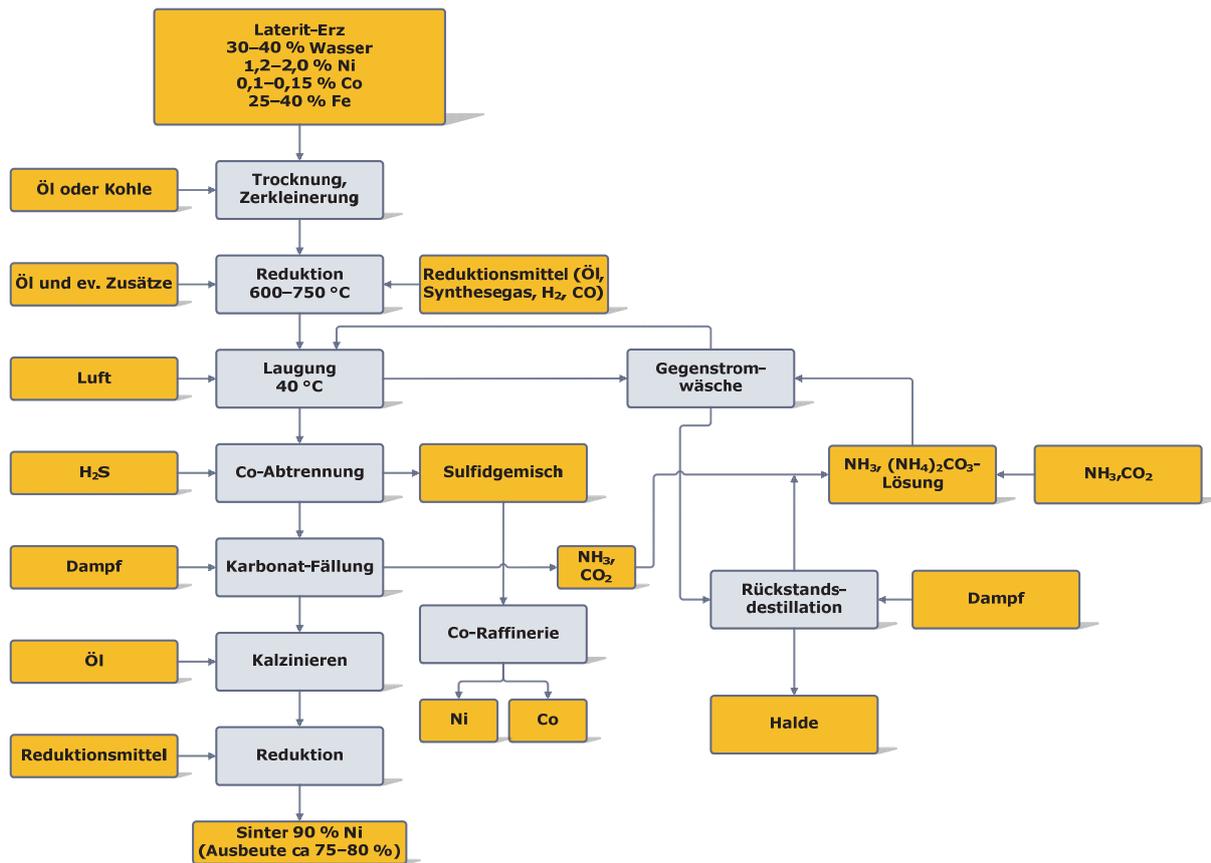
erfolgt durch Schmelzen im Elektroofen, dabei trennt sich die Metall- von der Schlackenphase.^[41]

Zur Verwendung von Ferronickel zum Legieren von Stahl müssen die Elemente Schwefel, Kohlenstoff, Silizium, Phosphor und Sauerstoff auf geringe Werte eingestellt werden. Das Ferronickel aus dem Drehrohr-Elektroofen-Prozess enthält oft hohe Werte an C und S. Eine reduzierende Atmosphäre führt zur Entfernung von S, anschließend werden oxidierend mit speziellen Schlackenbildnern die Gehalte an C, P und Si verringert. Stammt das Ferronickel aus dem Falcondo-Prozess findet nur eine Absenkung von P und S statt, die Werte für Si und C steigen während der Behandlung. Die Entschwefelung erfolgt in einem Elektrolichtbogen- oder Induktionstiegelofen während die Absenkung der Silizium-, Kohlenstoff- und Phosphorgehalte in einem Konverter, welcher mit Sauerstoff geblasen wird, passiert. Zur S-Entfernung erfolgt eine Behandlung mit Natriumkarbonat, Kalkstein oder Calciumkarbid in einer Schüttelpfanne.^[41]

11.3.2.2 Hydrometallurgische Verarbeitung von oxidischen Ni-Erzen

Die hydrometallurgische Behandlung von oxidischen Ausgangsstoffen kann unter verschiedenen Drücken als auch mit unterschiedlichen Laugungsreagenzien stattfinden. Diese Verfahren behandeln hauptsächlich lateritische Erze, diese enthalten neben Nickel auch Cobalt, Eisen und Chrom.

Der sogenannte CARON-Prozess nutzt eine selektive Reduktion bei maximal 760 °C, eine Laugung mit einer Ammoniak-Lösung und anschließend eine Laugenreinigung zur Gewinnung der einzelnen Wert-Metalle bzw. -Verbindungen. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 100 zu sehen, neben Nickel findet auch eine Gewinnung von Cobalt statt. Nach der Trocknung und Zerkleinerung des Erzes erfolgt unter Zugabe eines Reduktionsmittel die selektive Reduktion zu Nickel, während das enthaltene Eisen nur zu FeO reagiert. Das Produkt daraus wird mit einer $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3$ -Lösung behandelt, dadurch bildet sich ein Aminkomplex, anschließend findet eine Abtrennung und eine Umwandlung zu Nickelkarbonat bzw. Nickeloxid statt. Aus der Lösung kann die Cobaltabtrennung durch eine Sulfidfällung erfolgen, das Mischsulfid kommt zur Raffination in eine Co-Hütte.^[41, 146]

Abbildung 100: Schematische Darstellung des CARON-Prozesses^[146]

Neben der ammoniakalischen Laugung ist auch ein schwefelsaurer Aufschluss unter erhöhtem Druck möglich. Dieses sogenannte „Moa-Bay“-Verfahren nutzt eine Laugung bei ca. 240–250 °C und einem Druck von 3,5–4,3 MPa, wodurch Ni und Co in Lösung gehen während Eisen im Rückstand bleibt. Die Gewinnung von Ni und Co aus der wässrigen Phase, welche vorab neutralisiert werden muss, erfolgt durch Fällung in Form von Sulfiden bei 120 °C und einem Druck von 1,1 MPa mit einer Ausbeute von ca. 99 %.^[41, 146] Neben der Sulfidfällung wird ebenfalls die Solventextraktion zur Trennung und Gewinnung eingesetzt.^[147]

Als Verbesserung fand die Entwicklung des Amex-Prozesses statt, das Ausgangsprodukt wird in zwei Fraktionen mit unterschiedlichen MgO-Gehalten geteilt. Eine Kalzinierung und anschließende Laugung bei Atmosphärendruck der Fraktion mit dem hohen Magnesia-Anteil führt zu einer Reduzierung der Säuremenge bei der Drucklaugung, außerdem muss kein Neutralisierungsmedium verwendet werden.^[41, 146]

11.3.3 Raffination

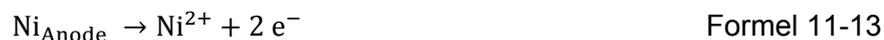
Die Raffination führt zu den gewünschten Reinheiten, welche für unterschiedliche Anwendungen benötigt werden. Dieser Schritt lässt sich auf unterschiedliche Weisen

durchführen, neben der Elektrolyse besteht auch die Möglichkeit der Carbonylverflüchtigung und der Wasserstoffreduktion. Meistens wird Nickel in Form einer Ferrolegierung genutzt, da ein Einsatz als Legierungselement für Stahl die häufigste Anwendung darstellt.^[41, 146]

11.3.3.1 Nickelelektrolyse

Die Nickelelektrolyse kann ebenso wie beim Kupfer auf zwei verschiedene Arten betrieben werden. Zum einen als Raffinationselektrolyse mit löslichen Nickel-Anoden und zum anderen in Form einer Gewinnungselektrolyse mit unlöslichen Anoden.^[41]

Bei der Raffinationselektrolyse kann der Einsatz von Roh-Nickel oder auch von Nickelstein erfolgen. Wird Nickel in metallischer Form verwendet, laufen die Reaktionen wie in Formel 11-13 und Formel 11-14 ab.



Diese symmetrische Reaktion findet bei einer Spannung von ca. 1,6 V statt, die unedleren Verunreinigungen (Fe, Co, Pb usw.) gehen in Lösung, während die edleren Elemente (Au, Sn, PGM usw.) im Anodenschlamm anfallen. Der Elektrolyt muss laufend gereinigt werden, um eine Mitabscheidung von anderen Stoffen zu verhindern und wird direkt in den kathodischen Abschnitt der Elektrolysezelle aufgegeben. Dieser ist über eine poröse Membran mit der restlichen Zelle verbunden. Der Einsatz von Nickelstein (Ni_3S_2) als Anode ist ebenfalls möglich. Der Schwefelgehalt soll über 15 % liegen, da sich bei zu niedrigen Werten die ebenfalls enthaltene Nickellegierung löst und der Stein gelangt in den Anodenschlamm. Bei höheren Gehalten erfolgt eine gleichmäßige Korrosion der Anode und elementarer Schwefel verbleibt im Rückstand. Die Zellspannung beträgt ca. 2,8 V und steigt während des Prozesses auf ca. 4,0 V. Die Reinigung des Anolyten findet durch Fällung und Zementation von Elementen wie As oder Cu statt, bevor er in den kathodischen Bereich gepumpt wird. Die Eisenentfernung geschieht ebenfalls durch Fällung in Form von Hydroxiden nach einer Oxidation in den dreiwertigen Zustand oder durch Solventextraktion mittels TBP.^[41]

Auch die Gewinnungselektrolyse aus einer mit Nickel beladenen Lösung ist möglich. Die unlöslichen Anoden bestehen in sulfatischen Elektrolyten aus Blei bzw. Bleilegierungen, während in chloridischen Lösungen ein Titansubstrat mit PGM-Oxid-Ummantelung Einsatz findet. In SO_4 -haltigen Systemen muss die Kathode vom Anolyten separiert werden, da ansonsten durch Wasserstoffbildung die Stromausbeute sinkt. Die Kathoden bestehen aus

Nickelstarterblechen. Chloridische Elektrolyten nutzen in Polyester eingehüllte Anoden, um das entstehende Chlorgas zu sammeln.^[41]

11.3.3.2 Nickel-Carbonylprozess

Bei diesem Verfahren erfolgt die Reinigung aufgrund der selektiven Verflüchtigung von Nickeltetracarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Temperaturen zwischen 40–80 °C. Die reversible Zersetzung findet zwischen 150–300 °C statt, die Verunreinigungen bilden entweder keine flüchtigen CO-Verbindungen oder zersetzen sich bei anderen Temperaturen. Der Prozess kann unter Atmosphärendruck oder mit Hochdruck bei ca. 20 MPa betrieben werden.^[41]