



Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Masterarbeit

Einfluss von Schlackenbildner auf die
Legierungsqualität und das
Schmelzverhalten von Schwarzmasse von
Lithium-Ionen-Batterien im
pyrometallurgischen InduMelt-
Recyclingprozess

Alexander Fercher, BSc

August 2024



EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 29.08.2024



Unterschrift Verfasser/in
Alexander Fercher

Masterarbeit

Einfluss von Schlackenbildner auf die Legierungsqualität und das Schmelzverhalten von Schwarzmasse von Lithium-Ionen-Batterien im pyrometallurgischen InduMelt- Recyclingprozess

erstellt am

Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Vorgelegt von:

Alexander Fercher, BSc
11770860

Betreuer:

Dipl.-Ing. Lukas Wiszniewski
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, 29.08.2024

Danksagung

Zu Beginn möchte ich dem gesamten Team des TPT, allen voran Lehrstuhlleiter Harald Raupenstrauch, für die angenehme, lehrreiche und lustige Zeit am Lehrstuhl, sowie für die Möglichkeit danken, dass ich meine Abschlussarbeit hier schreiben konnte. Hierbei möchte ich einige besonders hervorheben. Einerseits Thomas Ehgartner, der mir bei allen möglichen kleinen Problemen im Labor mit einer schnellen Lösung zur Seite gestanden ist. Für die eigentliche Versuchsdurchführungen in der Barbarahalle möchte ich mich bei Wolfgang Rühl, Thomas McFarlane Hoad und Thomas Hochsteiner bedanken. Ohne ihre Hilfe wären die stundenlangen Versuche nicht möglich gewesen und ich mit meiner dezenten Tollpatschigkeit, wenn es um praktische Dinge geht, wohl aufgeschmissen gewesen. Ebenfalls möchte ich mich bei Manuel Riedl vom Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft für die Analyse meiner Proben, aber auch für das Beantworten all meiner Fragen bezüglich der Analysemethoden bedanken. Um meine Dankesrunde innerhalb der Universität abzuschließen, gilt der größte Dank meinem Betreuer, Lukas Wiszniewski. Danke, dass du mich über diesen einjährigen Weg voller Herausforderungen tatkräftig unterstützt und begleitet hast und ich mich so in vielen Bereichen weiterentwickeln konnte.

Ein wichtiger Teil einer jeden Arbeit ist stets das Korrekturlesen. Hier möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner lieben Frau Mama bedanken, die sich stundenlang durch nicht enden wollende Nebensätze und technisches Detailwissen gekämpft hat. Ganz generell gilt ein großer Dank meinen Eltern, die durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium und daher auch diese Arbeit erst möglich gemacht haben und mir in der gesamten Studienzeit immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind. Danke Mama! Danke Papa!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei all meinen Freunden in Leoben bedanken, welche mich immer zur richtigen Zeit wieder motiviert haben und mit mir einen großen Teil des Studiums bestritten haben. Und noch viel wichtiger, die für den notwendigen Kurzweil und Ausgleich gesorgt haben, was nie zu kurz kam. Auch möchte ich mich bei all jenen bedanken, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, welche aber ihren Teil dazu beigetragen haben, dass die Studienzeit in Leoben unvergesslich ist. Ihr alle habt diese Zeit des persönlichen Wachstums und der Weiterbildung so unglaublich gemacht.

Kurzfassung:

In dieser Masterarbeit wird einerseits untersucht, ob und in welchem Ausmaß die Zugabe von Schlackenbildnern einen positiven Einfluss auf die Schmelzfähigkeit von Schwarzmasse aus Lithium-Ionen-Batterien (LIB) hat. Andererseits wird untersucht, ob dabei die Rückgewinnungsrate von Nickel (Ni), Mangan (Mn) und Kobalt (Co) in der erhaltenen Metallphase erhöht und die Verschlackung von Lithium (Li) dennoch niedrig gehalten werden kann. Dabei wird untersucht, inwiefern sich der Transferkoeffizient von Lithium in die Gasphase verändert. Die Ausbringung von gasförmigem Lithium während eines pyrometallurgischen Recyclingprozesses für Lithium-Ionen-Batterien ist das Alleinstellungsmerkmal des InduRed-Reaktorkonzeptes, welches am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben entwickelt wurde. Genauer wurden in dieser Arbeit die Kathodenmaterialien $\text{LiNi}_8\text{Mn}_1\text{Co}_1\text{O}_2$ (NMC811), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) und LiCoO_2 (LCO) an der InduMelt-Anlage, der Batch-Version des InduRed-Reaktorkonzeptes, untersucht. Um zusätzlich die Robustheit des InduMelt-Recyclingverfahrens gegen Verunreinigungen zu untersuchen, wurden der LIB-Schwarzmasse Kupfer-, Aluminium- und Eisenanteile beigesetzt. Die Schlackenbildner wurden in die zwei Schlackensysteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ (40-45-15) und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (15-25-60) zusammengefasst. Die Analyseergebnisse der einzelnen Versuchsreihen wurden mittels Diagrammen ausführlich gegenübergestellt und diskutiert. Als wichtigste Erkenntnis dieser Arbeit geht hervor, dass die Zugabe von Schlackenbildnern eine negative Auswirkung auf die Rückgewinnung von Nickel, Mangan und Kobalt hat, den Lithiumtransferkoeffizient in die Gasphase verringert und zudem zu einem Sicherheitsrisiko für die verwendeten MgO-Tiegeln führt.

Abstract:

This master's thesis investigates whether and to what extent the addition of slag formers has a positive influence on the meltability of black mass from lithium-ion batteries (LIB). On the other hand, it is being investigated whether the recovery rate of nickel (Ni), manganese (Mn) and cobalt (Co) in the obtained metal phase can be increased and the slagging of lithium (Li) still be kept low. Additionally, the extent to which the transfer coefficient of lithium into the gaseous phase changes is being investigated. The output of gaseous lithium during a pyrometallurgical recycling process for lithium-ion batteries is the unique selling point of the InduRed reactor concept, which was developed at the Chair of Thermal Processing Technology at Montanuniversität Leoben. In this thesis, the cathode materials $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC811), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) and LiCoO_2 (LCO) were analysed in more detail on the InduMelt system, the batch version of the InduRed reactor concept. In order to additionally investigate the robustness of the InduMelt recycling process against impurities, copper, aluminium and iron were added to the LIB black mass. The slag formers were summarised in two slag systems, CaO-SiO₂-MgO (40-45-15) and Al₂O₃-CaO-SiO₂ (15-25-60). The analysis results of the individual test series were compared and discussed in detail using diagrams. The most important finding of this work is that the addition of slag formers has a negative effect on the recovery of nickel, manganese and cobalt, reduces the lithium transfer coefficient into the gas phase and also leads to a safety risk for the MgO crucibles used.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Akronyme.....	VI
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	14
2 Theoretische Grundlagen	22
2.1 Grundlagen von Lithium-Ionen-Batterien	22
2.1.1 Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien	23
2.1.2 Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien	27
2.1.3 Kathodenmaterialien	28
2.1.3.1 Schichtstrukturen	28
2.1.3.2 Olivinstruktur	30
2.1.3.3 Spinellstruktur	30
2.2 Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien	31
2.2.1 Pyrometallurgische Recyclingverfahren	31
2.2.2 Hydrometallurgische Recyclingverfahren	32
2.3 InduMelt-Recyclingverfahren	33
2.3.1 InduRed-Reaktorkonzept.....	33
2.3.2 InduMelt-Reaktorkonzept	34
2.4 Verwendungszweck Schlackenbildner	37
2.4.1 Wahl der Schlackensysteme	37

2.4.2	CaO-SiO ₂ -MgO-Schlackensystem	39
2.4.3	Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -Schlackensystem.....	40
2.5	Vorversuche im Zuge der Forschungsarbeiten am TPT	42
3	Problem- und Aufgabenstellung	44
3.1	Problemstellung.....	44
3.2	Aufgabenstellung.....	45
3.3	Hypothesen, Ziele und Nichtziele.....	46
4	Durchführung, Auswertung und Diskussion der Erhitzungsmikroskopversuche	48
4.1	Verwendete Substanzen und Geräte	48
4.2	Methodik der Versuchsdurchführung	50
4.3	Auswertung und Darstellung der Versuchsergebnisse.....	54
4.3.1	Auswahl der Zusammensetzungen für die Schmelzversuche am InduMelt-Reaktor 56	
4.3.1.1	NMC_S1-Versuchsreihe.....	56
4.3.1.2	NMC_S2-Versuchsreihe.....	57
4.3.1.3	LCO-Versuchsreihe	59
4.3.1.4	NCA-Versuchsreihe	61
5	Durchführung und Datenauswertung der InduMelt-Schmelzversuche....	64
5.1	FactSage-Simulation der InduMelt-Versuche.....	64
5.2	Beschreibung der Versuchszusammensetzungen	65
5.3	Versuchsaufbau der InduMelt-Versuche	69
5.4	Methodik der Versuchsdurchführung	70
5.5	Aufbereitung der Proben.....	70
5.5.1	Analyse mittels ICP-OES und ICP-MS	72
6	Darstellung und Diskussion der InduMelt-Ergebnisse.....	76
6.1	Vergleich der Versuche.....	76
6.1.1	NMC.....	81
6.1.2	NCA	88
6.1.3	LCO	94
6.2	Zusammenfassung beobachteter Trends.....	99
6.3	Weitere Beobachtungen bei der Versuchsdurchführung	100
6.3.1	Verlust der strukturellen Integrität der MgO-Tiegel	100
6.3.2	Problematik der Abgasstrecke.....	105
6.3.3	Problematik der Temperaturmessung	105

7	Resümee und Ausblick	107
7.1	Resümee	107
7.2	Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	111
8	Anhang A.....	122
8.1	Aufschlüsselung der verwendeten KI-Werkzeuge	122
8.2	Erklärung zur Genderproblematik	122
9	Anhang B.....	123
9.1	Ergebnisse der InduMelt-Versuche in tabellarischer Form	124
9.1.1	NMC_Ref.....	124
9.1.2	NMC_S1_30	126
9.1.3	NMC_S2_20	128
9.1.4	NCA_Ref.....	130
9.1.5	NCA_S1_20.....	132
9.1.6	LCO_Ref.....	134
9.1.7	LCO_S1_20	136
9.1.8	Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit	138
9.2	Einwaagedaten vor und nach dem InduMelt-Versuch	139

Akronyme

TPT	Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik
EHMI	Erhitzungsmikroskop
AVAW	Lehrstuhl für Abfallverwertung und Abfallwirtschaft
WF	Wiederfindungsrate

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Trendanalyse für die globale Nachfrage an den Kathodenmaterialien NCA, NMC in diversen Konfigurationen, LFP PLIB und alternativer Batterietypen [11] 15

Abbildung 2: Entwicklung der NMC-Kathodenzusammensetzung [13] 16

Abbildung 3: Prognose der zu erwartenden Menge an ausrangierten LIB pro Jahr bis 2030 [21] 18

Abbildung 4: Aufbau einer Flüssigelektrolyt-LIB-Zelle [35] 23

Abbildung 5: Verschiedene Bauformen von Lithium-Ionen-Batterien, (A) Münzform, (B) zylindrisch, (C) prismatisch, (D) Pouch-Bag [39] 24

Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer LIB-Zelle und Darstellung des Ionenflusses im Lade- und Entladefall [41] 28

Abbildung 7: Schematische Darstellung der Olivinstruktur von LFP-Kathoden [69] 30

Abbildung 8: Schematischer Aufbau des InduRed-Reaktors am Lehrstuhl für Themoprozesstechnik [78] 33

Abbildung 9: Schematische Darstellung des InduMelt-Reaktorkonzeptes [70] 35

Abbildung 10: Ternäres Phasendiagramm des Schlackensystems S1 (CaO-SiO₂-MgO) [93] 39

Abbildung 11: Erhitzungsmikroskop-Versuch des Schlackensystems S1 40

Abbildung 12: Ternäres Phasendiagramm des Schlackensystems S2 (Al₂O₃-CaO-SiO₂) [94] 41

Abbildung 13: Erhitzungsmikroskop-Versuch des Schlackensystems S2.....	42
Abbildung 14: Aufbau des Erhitzungsmikroskops [97]	52
Abbildung 15: Beispiel für die aufgezeichneten Schattenbilder am Erhitzungsmikroskop anhand des Versuchs NCA_S1_20 zwischen 1340°C und 1360°C	53
Abbildung 16: Beispiel für ein Dokumentationsfoto nach einem Erhitzungsmikroskop-Versuch anhand des Versuchs LCO_S1_20	54
Abbildung 17: Beispielhafte Gegenüberstellung zweier Erhitzungsmikroskop-Versuche...	55
Abbildung 18: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NMC_S1-Versuchsreihe..	57
Abbildung 19: Schattenbilder des Versuchs NMC_S1_20_2 im Temperaturintervall von 1300°C bis 1318°C.....	57
Abbildung 20: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NMC_S2-Versuchsreihe..	58
Abbildung 21: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der LCO_S1-Versuchsreihe ..	59
Abbildung 22: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der LCO_S2-Versuchsreihe ..	60
Abbildung 23: Messfehler des Erhitzungsmikroskops bei den Versuchen LCO_S2_30 und LCO_S2_30_2	61
Abbildung 24: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NCA_S1-Versuchsreihe ..	62
Abbildung 25: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NCA_S2-Versuchsreihe ..	63
Abbildung 26: Experimenteller Aufbau der InduMelt-Versuche	69
Abbildung 27: Konglomerat aus vier Würfeln, Legierung und Schlacke aus dem Tiegelboden des NCA_Ref-Versuchs (links); Würfel mit Anlagerungen von Legierung, Schlacke und Pulver des LCO_S1_20-Versuchs (rechts).....	71
Abbildung 28: Das zur Analyse verwendete ICP-MS	73
Abbildung 29: Das zur Analyse verwendete ICP-OES	73
Abbildung 30: Relativer Anteil aller Phasen nach der Probenaufbereitung verglichen zur Inputmasse des Kathodenmaterials.....	80
Abbildung 31: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der NMC-Versuchsreihe.....	81
Abbildung 32: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der NMC-Versuchsreihe	82

Abbildung 33: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der NMC-Versuchsreihe	83
Abbildung 34: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der NMC-Versuchsreihe	84
Abbildung 35: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der NMC-Versuchsreihe	85
Abbildung 36: Transferkoeffizient von Lithium der NMC-Versuchsreihe	86
Abbildung 37: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der NCA-Versuchsreihe	88
Abbildung 38: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der NCA-Versuchsreihe	89
Abbildung 39: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der NCA-Versuchsreihe	90
Abbildung 40: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der NCA-Versuchsreihe.....	91
Abbildung 41: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der NCA-Versuchsreihe	92
Abbildung 42: Transferkoeffizient von Lithium der NCA-Versuchsreihe	93
Abbildung 43: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der LCO-Versuchsreihe.....	94
Abbildung 44: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der LCO-Versuchsreihe	95
Abbildung 45: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der LCO-Versuchsreihe	96
Abbildung 46: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der LCO-Versuchsreihe.....	97
Abbildung 47: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der LCO-Versuchsreihe	98
Abbildung 48: Transferkoeffizient von Lithium der NCA-Versuchsreihe	99
Abbildung 49: Der gebrochene Tiegel des NMC_S1_30-Versuchs	101
Abbildung 50: Der abgebrochene Tiegelboden des NMC_S1_30-Versuchs	101

Abbildung 51: Risse im Boden des NMC_Ref-Versuchs	102
Abbildung 52: Bruchstelle des NMC_S2_20-Versuchs während der Probenaufbereitung	103
Abbildung 53: Anzeichen von Diffusion in den MgO-Tiegel anhand des NMC_S2_20- Versuchs	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der RCF-Matte 1500	36
Tabelle 2: Mischungsverhältnis der Schwarzmasse mit den Additiven Cu, Fe, Al und C für die Erhitzungsmikroskop-Versuche	49
Tabelle 3: Mischungsverhältnis der verwendeten Schlackensysteme	49
Tabelle 4: Überblick über die Mischungsverhältnisse aller Erhitzungsmikroskop-Versuche	51
Tabelle 5: Heizprogramm der Erhitzungsmikroskop-Versuche.....	53
Tabelle 6: Aufschlüsselung der sieben ausgewählten Mischungen für die InduMelt-Versuche	66
Tabelle 7: Mischungsverhältnis der Schwarzmasse mit den Additiven Cu, Fe, Al und C für die InduMelt-Versuche.....	66
Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung der verwendeten Kathodenmaterialien	67
Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung aller sieben InduMelt-Versuche in Massenprozent.....	68
Tabelle 10 : Elementare Zusammensetzung aller sieben InduMelt-Versuche in Gramm...	68
Tabelle 11: Massen der einzelnen Phasen (Legierung, Schlacken, magnetisches und nicht magnetisches Pulver) nach der Probenaufbereitung	77
Tabelle 12: Relativer Anteil aller Phasen nach der Probenaufbereitung an der Inputprobenmasse des Kathodenmaterials.....	77

Tabelle 13: Massenverlust der einzelnen Proben während des InduMelt-Versuchs	78
Tabelle 14: Gesamter Massenverlust während der InduMelt-Versuche	78
Tabelle 15: Rückgewinnungsraten der Wertmetalle Ni, Mn und Co in der Legierungsfraktion der NMC-Versuchsreihe	82
Tabelle 16: Rückgewinnungsraten der Wertmetalle Ni und Co in der Legierungsfraktion der NCA-Versuchsreihe	89
Tabelle 17: Rückgewinnungsraten von Co in der Legierungsfraktion der LCO-Versuchsreihe	96
Tabelle 18: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_Ref in mg/kg Trockensubstanz	124
Tabelle 19: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_Ref in m.%	125
Tabelle 20: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_Ref	125
Tabelle 21: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S1_30 in mg/kg Trockensubstanz	126
Tabelle 22: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S1_30 in m.%	126
Tabelle 23: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_S1_30	127
Tabelle 24: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S2_20 in mg/kg Trockensubstanz	128
Tabelle 25: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S2_20 in m.%	128
Tabelle 26: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_S2_20	129
Tabelle 27: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_Ref in mg/kg Trockensubstanz	130
Tabelle 28: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_Ref in m.%	130
Tabelle 29: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NCA_Ref	131
Tabelle 30: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_S1_20 in mg/kg Trockensubstanz	132
Tabelle 31: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_S1_20 in m.%	132
Tabelle 32: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NCA_S1_20	133
Tabelle 33: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_Ref in mg/kg Trockensubstanz	134
Tabelle 34: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_Ref in m.%	134

Tabelle 35: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs LCO_Ref.....	135
Tabelle 36: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_S1_20 in mg/kg Trockensubstanz	136
Tabelle 37: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_S1_20 in m.%	136
Tabelle 38: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs LCO_S1_20	137
Tabelle 39: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der NMC-Versuchsreihe	138
Tabelle 40: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der NCA-Versuchsreihe	138
Tabelle 41: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der LCO-Versuchsreihe	138
Tabelle 42: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_Ref-InduMelt-Versuch	139
Tabelle 43: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_S1_30-InduMelt-Versuch	139
Tabelle 44: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_S2_20-InduMelt-Versuch	140
Tabelle 45: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NCA_Ref-InduMelt-Versuch .	141
Tabelle 46: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NCA_S1_20-InduMelt-Versuch	141
Tabelle 47: Gewicht der Komponenten vor und nach dem LCO_Ref-InduMelt-Versuch .	142
Tabelle 48: Gewicht der Komponenten vor und nach dem LCO_S1_20-InduMelt-Versuch	142

1 Einleitung

Seit der Verpflichtung der Europäischen Union und ihrer Mitgliedsstaaten zum Schutz des Klimas mit der Unterzeichnung des Pariser Klimaschutzabkommens im Dezember 2015 wurden viele Anstrengungen unternommen, um den Anstieg der durchschnittlichen weltweiten Temperatur auf unter 1,5°C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu begrenzen. Dies soll u.a. durch den verringerten Ausstoß von Treibhausgasemissionen geschehen.[1]. Allein der Verkehrssektor war im Jahr 2022 für 28,3% der Treibhausgasemissionen verantwortlich [2]. Ein Instrument der Europäischen Union zur Senkung der Emissionen im Verkehrssektor ist die Steigerung des relativen Anteils von erneuerbaren Kraftstoffen wie Biodiesel oder Biomethanol durch vorgeschriebene Substitutionsmengen von konventionellen Kraftstoffen. Insgesamt wurden 2022 5,8% der fossilen Kraftstoffe durch erneuerbare ersetzt [3]. Ein weiterer großer Teil der Nachhaltigkeitsstrategie der EU ist die voranschreitende Elektrifizierung des Verkehrssektors. Laut Schätzungen der Europäischen Union werden bereits 2030 30 Millionen Elektrofahrzeuge innerhalb der EU zugelassen sein. Während diese in Anbetracht des europäischen Strommixes schon aktuell umweltfreundlicher als Verbrenner sind, stellt sich die Batterie als umwelttechnische Achillesferse heraus [4,5]. Um den ökologischen Fußabdruck der Batterien über die gesamte Lebensdauer zu verbessern und fundierte Richtlinien für eine europäische Kreislaufwirtschaft zu schaffen, wurde im Juni 2023 die europäische Batterierichtlinie aktualisiert und gleichzeitig im Dezember 2023 der Grundstein für einen europäischen Batteriepass gelegt [5–7]

In Trendanalysen wird klar, dass der globale Batteriemarkt bis 2030 rasant (25% Wachstum pro Jahr) auf 2600 GWh anwachsen wird, wobei der davon geschätzte Anteil für Elektromobilität über 80% ausmachen wird [8]. Der Anteil von elektronischen Konsumartikeln wie Handys und Laptops soll 2030 hingegen nur mehr marginale 3% des Weltmarktes

ausmachen, während der restliche Marktanteil von Batteriespeichersystemen eingenommen werden wird [8]. Mit Stand 2022 dominieren laut einer Erhebung von San Global Research LIB [9] mit Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden (LCO) mit 32,97% den Markt, da sie vor allem für tragbare Elektronikgeräte verwendet werden. Lithium-Eisen-Phosphat-Batterien (LFP) mit 12,77% und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid-Batterien (NCA) mit 11,68% Marktanteil spielen ebenso eine substantielle Rolle. Den geringsten Marktanteil haben mit 9,78% Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-Batterien (NMC). Den restlichen Marktanteil teilen sich Lithium-Mangan-Dioxid-Batterien (LMO) und Lithium-Titanat-Batterien (LTO). LMO-Batterien wurden bis etwa 2015 hauptsächlich im Fahrzeugbau eingesetzt, wobei zu beobachten ist, dass sie sukzessive von NMC-Batterien abgelöst wurden. Daher stellen NMC-Batterien heute die wichtigste LIB-Technologie im Fahrzeugbau dar und werden bis 2040 weiter stark an Bedeutung gewinnen [9–12]. Ein weiterer Grund, neben dem kleiner werdenden Marktanteil für Elektronikgeräte, warum LCO-Batterien in Zukunft an Bedeutung verlieren werden, ist die hohe Toxizität von Kobalt, sowie dessen sehr teuer und ethisch fragwürdiger Abbau. Der Trend geht daher in Richtung NMC, NCA und LFP als bevorzugte Kathodenmaterialien, da so der Anteil von Kobalt minimiert werden kann, sowie die Verwendung von Lithium-Polymer-Batterien (PLIB) und weiterer neuer Batteriearten [8]. Diese Technologien sind allerdings noch in den Anfangsstadien und somit für den heutigen Recyclingmarkt nicht relevant, wie in **Abbildung 1** zu sehen ist.

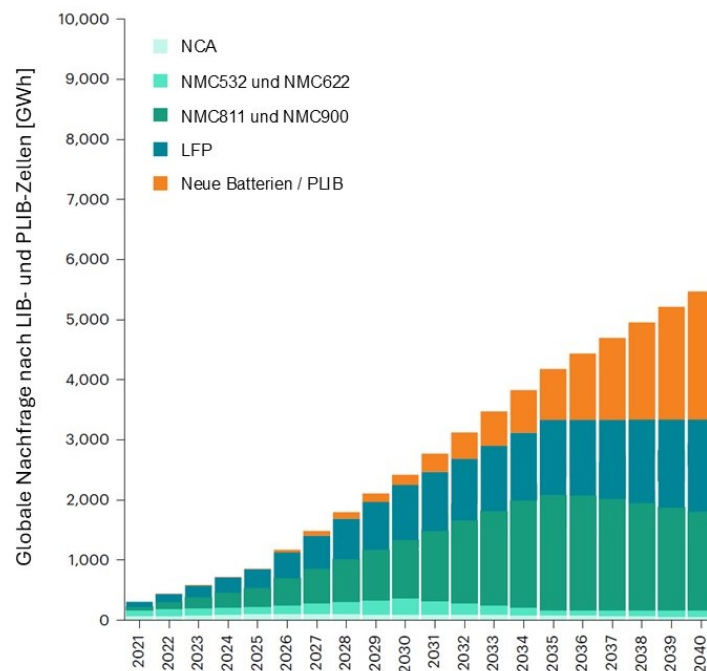


Abbildung 1: Trendanalyse für die globale Nachfrage an den Kathodenmaterialien NCA, NMC in diversen Konfigurationen, LFP PLIB und alternativer Batterietypen [11]

Ein weiterer zu beobachtender Trend unter den NMC-Batterien ist, dass durch neue chemische Zusammensetzungsverhältnisse von Nickel, Mangan und Kobalt zugunsten des höheren Nickelanteils, der Kobaltbedarf gesenkt werden kann. Die dadurch entstehenden Änderungen in die Zellchemie und der Batterieeigenschaften werden in **Kapitel 2.1.3.1** diskutiert. Dies wird in **Abbildung 2** veranschaulicht. In der Konfiguration NMC811 ist das Verhältnis demnach acht Teile Nickel zu je einem Teil Mangan und Kobalt.

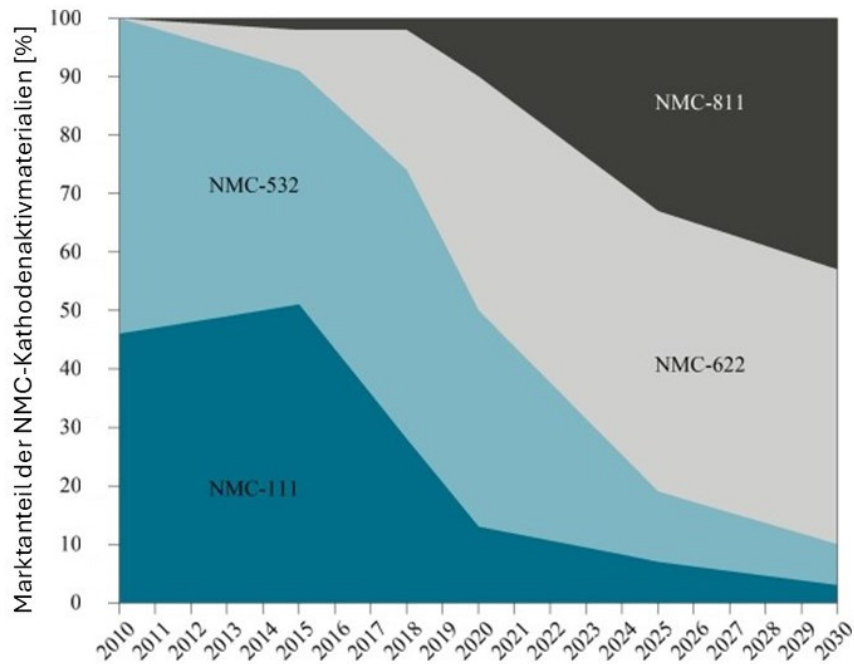


Abbildung 2: Entwicklung der NMC-Kathodenzusammensetzung [13]

Bei näherer Betrachtung des Sekundärbatteriemarktes für Elektrofahrzeuge fällt auf, dass drei Batterietechnologien dominant sind. Dazu zählen die Blei-Säure-Akkumulatoren, die Nickel-Metall-Hydrid-Akkus (NiMH) und die Lithium-Ionen-Batterien, wobei das Wachstum der LIBs am größten ist, während NiMH-Akkus den geringsten Marktanteil aufweisen und die Blei-Säure-Akkus mit dem heutigen Stand der Technik eine 99-prozentige Recyclingfähigkeit besitzen [8,14]. Die immer größer werdende Relevanz von LIB kann durch die Kombination einiger wesentlichen Charakteristika erklärt werden, durch welche sie sich von anderen Technologien positiv abhebt. Beispielsweise weisen LIB eine höhere spezifische Energiedichte, eine höhere Zellspannung und eine höhere Zyklenfestigkeit (vollständige Lade- und Entladevorgänge bis die Kapazität auf 80% des Ursprungswertes abfällt) als die Blei-Säure-Akkus und NiMH-Akkus auf. Allerdings sind die Blei-Säure-Akkus in sicherheitsrelevanten Bereichen wie der Toleranz gegen Überladung und der thermischen Stabilität den LIB überlegen [14]. Zur Problematik des thermischen Durchgehens der LIB wird in **Kapitel 2.1.3** bei der Betrachtung der einzelnen Kathodenmaterialien genauer eingegangen.

In diesem Kapitel werden auch die Unterschiede in den Zellcharakteristika näher diskutiert. Ein weiterer Faktor, der für das Marktwachstum von LIB mitverantwortlich ist, sind die großen Fortschritte im Bereich der Batterieforschung, welche zu einer signifikanten Kostenminderung pro Kilowattstunde aller Batteriearten führte. Dadurch wurde die LIB im Vergleich zum kostengünstigeren Blei-Säure-Akku für diverse Anwendungen interessanter [14,15]. Kebede et al. [15] gibt beispielsweise für ein stationäres Energiespeichersystem einer PV-Anlage die Kosten pro Kilowattstunde von Blei-Säure-Akkus mit 104,43 €/kWh und die von LIB mit 463,22 €/kWh an, wobei die Untersuchung zeigte, dass die Verwendung von LIB anstatt Blei-Säure-Akkus aufgrund der höheren Lebensdauer, der höheren Energiedichte und der geringeren Selbstentladung wirtschaftlicher ist. Allerdings bleiben die Blei-Säure-Akkus bei stationären Energiespeichern eine relevante Technologie [15].

Aufgrund dieser Eigenschaften und der aktuellen Markttrends wird ein starker Anstieg für den Bedarf all jene Materialien prognostiziert, welche für die Herstellung LIBs verwendet werden. Beispielsweise soll die Nachfrage für Lithium bis 2050 im Vergleich zum Basisjahr 2017 um bis zu 965% steigen, jene für Kobalt um bis zu 585% und jene für Nickel um 108% [8]. Um diesen enormen zukünftigen Markt sättigen zu können, muss Europa als ressourcenarme Region vermehrt auf das Recycling setzen, aber auch die gesamte Wertschöpfungskette von Abbau, Raffination bis hin zur Verarbeitung effizienter gestalten, was auch in den Zielen der Europäischen Union im Gesetz zu kritischen Rohstoffen klar ausgeführt wird [16]. Ebenso soll ein stärkerer Fokus auf die europäischen Lieferketten, die Importe der kritischen Rohstoffe und das Monitoring aller Einzelschritte gelegt werden [17]. In Bezug auf die Produktion von LIB sind die so wichtigen Elemente wie Kobalt, Lithium, Mangan, Nickel und Phosphor als strategische bzw. kritische Rohstoffe gelistet. Allerdings sind auch Elemente wie Aluminium, Kupfer und natürliches Grafit, welche für die LIB ebenso unerlässlich sind, angeführt [18].

Im Jahr 2019 schätzte die Europäische Kommission, dass in Summe 74.906 t LIB in Europa neu auf den Markt kamen [19]. Weltweit sollen 2019 rund 500.000 t LIB produziert worden sein, während 2025 erstmals die jährliche Produktion an LIB über einer Million Tonnen liegen soll [20]. Durch den stark steigenden Bedarf steigt auch die Menge an LIB am Ende ihres Lebenszyklus. Eine Untersuchung von Bloomberg L.P. aus dem Jahr 2019 schätzt den Markt an recyclebaren LIB, wie in **Abbildung 3** zu sehen, wie folgt [21].

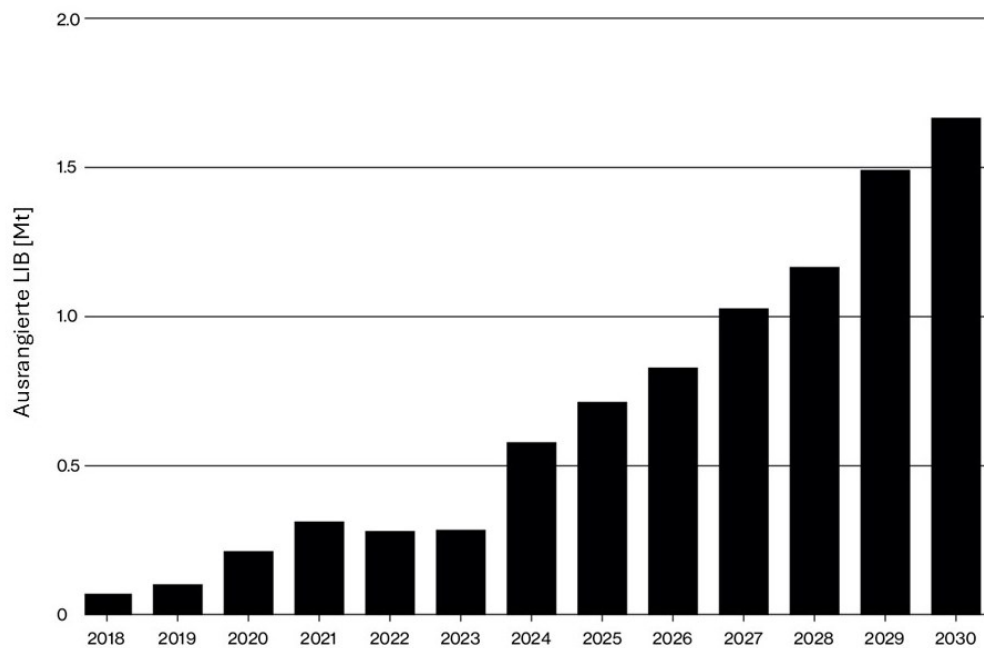


Abbildung 3: Prognose der zu erwartenden Menge an ausrangierten LIB pro Jahr bis 2030 [21]

Hierbei ist zu erkennen, dass ab 2027 mit über einer Million Tonnen ausrangierter LIB pro Jahr gerechnet wird, da die erste Generation an Elektrofahrzeugen und stationären Speichern an ihr Lebensende gelangen wird [21]. Zeng et al. [22] gehen von einem noch schnelleren Wachstum aus.

In Bezug auf die weltweiten Recyclingkapazitäten gibt es ebenso mehrere Prognosen. Laut Bernhart [23] waren 2019 unter 100.000 t pro Jahr an Recyclingkapazitäten verfügbar, wobei ein starkes globales Marktwachstum prognostiziert wurde. Schon Ende 2021 stieg die weltweite Recyclingkapazität, abgeschätzt an den 32 größten Batterierecyclinganlagen, auf 322.500 t pro Jahr an. Weitere 70.000 t pro Jahr waren zumindest in Planung. Rund zwei Drittel der Kapazitäten liegen in Ostasien, wobei China mit 188.000 t pro Jahr weltweit führend ist. In China liegt, mit einer Recyclingkapazität von 100.000 t pro Jahr, auch das größte Werk der Welt. Dort wird beispielweise eine Kombination aus pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Recyclingverfahren angewendet. In Europa waren 2021 Kapazitäten für 92.000 t jährlich installiert, während weitere 18.000 t pro Jahr in der Planungsphase waren. Somit besitzt Europa den zweitgrößten Marktanteil in diesem Sektor [20]. Durch das überlegene technische Know-how könnte Europa allerdings in den kommenden Jahren eine prominentere und führende Rolle am Recyclingmarkt für LIB einnehmen [23]. Etwas konträr dazu schätzt die Internationale Energieagentur in einem ebenfalls 2021 veröffentlichten Bericht die weltweiten Recyclingkapazitäten auf nur 180.000 t pro Jahr ein, wobei die Hälfte davon auf China entfallen. Dadurch sei China auch nicht von der dominanten Rolle als

Marktführer für LIB-Recycling zu verdrängen [24]. Auch wenn aufgrund des Fehlens von genaueren Daten die Abschätzung von Produktion und Recyclingkapazitäten von LIB nicht genau feststellbar ist, so ist doch eindeutig erkennbar, dass die jährlich anfallende Abfallmenge an LIB die verfügbaren Recyclingmöglichkeiten übersteigt. Dies ist vor allem in Europa eklatant. Daher ist der Ausbau von Recyclinganlagen und die Implementierung von neuen Technologien im Recycling unausweichlich.

Die Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben (TPT) und insbesondere diese Masterarbeit sollen mithilfe des InduRed-Recyclingverfahren einen Teil dazu beitragen, fundierte und sich aus vielen einzelnen Teilschritten zusammensetzende Recyclingkonzepte für LIB zu entwickeln. Dies soll durch einen pyrometallurgischen Recyclingprozess, der am TPT entwickelten, InduMelt-Anlage realisiert werden. Der Fokus wird nicht nur auf die Rückgewinnung von Lithium gelegt, sondern auch auf die Bildung einer Wertmetalllegierung, welche eine weitere Auftrennung und Rückgewinnung wirtschaftlich sinnvoll macht [25]. In dieser Arbeit sind daher detaillierte Versuche über den Einfluss von Schlackenbildnern auf das Schmelzverhalten der Kathodenmaterialien NMC, NCA und LCO durchgeführt worden, da diese mit LFP zusammen, den heutigen Markt prägen und somit auch die zukünftigen Abfallvolumina innerhalb der EU maßgeblich bestimmen werden [9]. Die Steuerung der Endeigenschaften von Legierungen und der Schmelztemperaturbereiche durch den gezielten Einsatz von Schlackenbildnern spielt in der Eisen- und Stahlindustrie, aber auch in Kupferhütten, eine wichtige Rolle [26,27]. In dieser Arbeit wurden daher Schmelzversuche mit den oben genannten Kathodenmaterialien, einmal ohne und einmal mit Schlackenbildnern, durchgeführt. Das Verzichten auf ein Vermischen verschiedener Kathodenmaterialien wird mit der Einführung des Batteriepasses 2027, welcher eingangs schon erwähnt wurde, begründet, da eine detaillierte Einsicht in die Zellchemie, sowie der notwendigen Aufbereitungsschritte der einzelnen Batterien für das Recyclingunternehmen gegeben sein wird [6]. Neben einer sortenreinen Trennung und Behandlung in den einzelnen Recyclingschritten sollen durch den Batteriepass auch genaue Informationen über Größe und Typ der Batterie, sowie deren Alter und allgemeinen Zustand gegeben sein. So zielt der Batteriepass auf eine, für jeden Batterietyp und jedes Kathodenmaterial, optimierte Recyclingstrategie ab [6]. Unter diesem Gesichtspunkt wurde diese Arbeit geschrieben.

Aber nicht nur für all jene Unternehmen, welche in der Wertschöpfungskette das Recycling übernehmen, soll der Batteriepass wertvolle Informationen und Daten liefern. So soll die Verantwortung für nachhaltiges Wirtschaften auf alle Stakeholder der Wertschöpfungskette aufgeteilt werden und dadurch ein gesunder Wettbewerb untereinander für nachhaltige

Innovationen geschaffen werden. Das geschieht u.a. auch durch die Bereitstellung kaufentscheidender Daten wie zum Beispiel dem CO₂-Fußabdruck für Konsumenten. Des Weiteren soll durch transparentes Darstellen von relevanten Daten eine Entscheidungsgrundlage geschaffen werden, welche langfristig den Lebenszeitwert der einzelnen Batterien erhöhen soll. Dies gilt sowohl für die zukünftige Gesetzgebung als auch für Händler. Ebenso soll die Risikoanalyse für Abfallunternehmen, welche für die Einsammlung, Transport und Lagerung der Batteriesysteme verantwortlich sind, unterstützt werden. So sollen durch adäquate Vorsichtsmaßnahmen die Kosten durch Unfälle und Vorfälle minimiert werden [6].

Untersuchungen in Österreich und den USA zeigen, dass die Anzahl an Unfällen, welche durch die Selbstentzündung von Batterien (insbesondere LIB) hervorgerufen wurden, in den letzten Jahren stark angestiegen sind und mit zunehmenden Abfallvolumina auch in Zukunft eine große Gefährdung darstellen werden [28,29]. Auch wenn oft die genaue Ursache eines Feuers in der Abfalllagerung in Österreich durch fehlende Kooperation seitens der Betreiber nicht zu ermitteln ist, ist laut den Studien in den Vereinigten Staaten sehr wohl der Trend zu beobachten, dass LIB eine relevante Quelle für den Ausbruch eines Feuers sind [28,29]. Ein Grund, der in beiden Quellen für die Fehleinschätzung erwähnt wird, ist die unzureichende Medienberichterstattung über die Gefahren, die durch Falschlagerung von LIB zu häufigen Schäden und Bränden führt. [28,29].

Das InduRed-Recyclingkonzept am TPT hat neben der Entfernung von Lithium über die Gasphase, auch die Konzentration von Wertmetallen wie Nickel, Eisen, Kupfer und Kobalt in einer Legierung, sowie das Verschlacken von Aluminium und weiteren Störstoffen (unedlere Metalle wie Natrium, Silicium) zum Ziel [25]. Stand der Technik sind hauptsächlich hydrometallurgische Recyclingverfahren zur Rückgewinnung von Lithium, welche weltweit von über 50 Unternehmen angewendet werden [30]. Trotz aufwändiger Vorbehandlungsschritte wie der mechanischen Zerlegung der Batterie, so wie dem Sortieren der einzelnen Komponenten und den notwendigen Nachbehandlungsschritten der verwendeten Säuren und Lösungen, in welchen die einzelnen Elemente gelöst werden, werden dem hydrometallurgischen Recyclingverfahren die größten Potentiale zugeschrieben [30]. Der große Nachteil der pyrometallurgischen Recyclingverfahren ist, dass das Lithium hauptsächlich verschlackt wird und deshalb ein hydrometallurgischer Prozess zum Herauslösen des Lithiums nachgeschaltet werden muss. Zusätzlich sind die Rückgewinnungsraten von Lithium geringer [30]. Des Weiteren wurde beobachtet, dass größere Mengen an Mangan die Verschlackung von Lithium verringert [31]. Diese Problemstellen sollen im InduMelt-Recyclingverfahren des TPT durch den Einsatz von

Schlackenbildnern und des Herauslösen von Lithium in der Gasphase umgangen werden. Im Batteriepass wird die Recyclingroute für LIB in der angestrebten Kreislaufwirtschaft für Batterien im sogenannten Cut-Off-Ansatz, welcher laut dem Batteriepass-Konsortium der transparenteste Ansatz bezüglich der Zuordnung von Emissionen über den gesamten Lifecycle der Batterie ist, wie folgt beschrieben: Nach dem Erreichen des Lebensendes einer Batterie folgt die Sammlung und die Hinführung in den Recyclingprozess. Dieses besteht aus einem Demontageschritt, einer thermischen Vorbehandlung zur Deaktivierung und einer mechanischen Aufbereitungsstufe wie z.B. dem Schreddern. Die eigentliche Rückgewinnung der Wertmetalle Lithium, Kobalt, Nickel und Mangan, sowie von Kupfer und Graphit erfolgt nach einem pyrometallurgischen Recyclingschritt durch separate hydrometallurgische Prozesse, welche die Auftrennung der einzelnen Elemente zum Ziel haben [6]. Das bedeutet, dass für die Garantie einer ausreichenden Produktreinheit- und qualität für den Wiedereinsatz in der Aktivmaterialfertigung neuer Batterien, hydrometallurgische Schritte unausweichlich sind. Die Prozessstabilität durch schwankende Massenanteile und problematische Elemente soll durch den pyrometallurgischen Prozess garantiert werden [6]. Durch den InduRed-Prozess kann ein pyrometallurgischer Prozess mit der direkten Rückgewinnung eines Kernelemente des LIB-Recyclings, nämlich Lithium, kombiniert werden. Dadurch besteht die Möglichkeit einer Vereinfachung der Prozesskette der Batterierecyclingroute, ohne dass die Reinheit der rückgewonnenen Elemente den Einsatz in der Aktivmaterialfertigung unmöglich macht. Daher kann das InduRed-Recyclingkonzept eine ausschlaggebende Rolle für das Erreichen der Wiedergewinnungsraten für kritische Batterieressourcen wie Nickel, Kobalt und Lithium, welche in den EU-Vorschriften angeführt sind und bis Ende 2027 erreicht werden sollen, spielen [5,7]. Die geforderten Zielvorgaben der stofflichen Verwertung beziehen sich dabei auf die Gesamtmenge an anfallenden Batterieabfällen und werden bis Ende 2031 nochmals verschärft. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die geforderte Rate der stofflichen Verwertung für Kobalt und Nickel 95% sowie für Lithium 80% [7].

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz und prägnant alle essenziellen Themen erörtert, die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind, beginnend mit einer grundlegenden Erklärung der Lithium-Ionen-Batterien, sowie ihrer Vorteile gegenüber anderen Batterietypen. Weiters werden die verschiedenen eingesetzten Kathodenmaterialien erklärt, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Bevor das am TPT entwickelte InduMelt-Reaktorkonzept näher beschrieben wird, folgt eine Aufschlüsselung anderer Recyclingmethoden, welche zurzeit weltweit im Einsatz sind. Da sich diese Masterarbeit mit dem Einfluss von Schlackenbildnern auf das Schmelzverhalten der Schwarzmasse von LIB beschäftigt, wird kurz angeführt, welche Schlackensysteme gewählt wurden und aus welchem Grund. Schlussendlich werden die Vorversuche am Erhitzungsmikroskop erklärt, welche die Entscheidungsgrundlage für die Versuchsdurchführungen an der InduMelt-Anlage sind.

Im Sinne der leichteren Lesbarkeit wurde in dieser Arbeit auf das Gendern verzichtet. Des Weiteren wurde während der Literaturrecherche die Suche nach wissenschaftlichen Quellen mittels KI-gestützten Programmen unterstützend erweitert. Es wurden aber keine generativen KI-Werkzeuge genutzt.

2.1 Grundlagen von Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien wurden in ihrer klassischen Form mit Graphitanoden und einer Kathode aus Übergangsmetalloxiden als Weiterentwicklung der Lithium-Batterie erstmals 1991 von Sony auf den Markt gebracht und haben seitdem ein starkes Wachstum erfahren

[32]. Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich detaillierter mit dem Aufbau und der Funktionsweise von LIB, sowie den verschiedenen Kathodenmaterialien

2.1.1 Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien

Wie bereits erwähnt, bestehen die klassischen LIB grundlegend aus einer Graphitanode, einer Metalloxidkathode, einem Elektrolyten und einer Separatorschicht. Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass der Elektrolyt flüssig und aprotisch sein muss, sprich keine Wasserstoffatome als Protonen abspalten kann [33]. Der Elektrolyt besteht üblicherweise aus einem Lithiumsalz, Lösungsmitteln und Additiven, wodurch er für Lithium-Ionen leitend wird und die gewünschten Charakteristika der Batterie erfüllen kann [33,34]. In **Abbildung 4** ist der Aufbau der LIB mit Flüssigelektrolyt schematisch dargestellt.

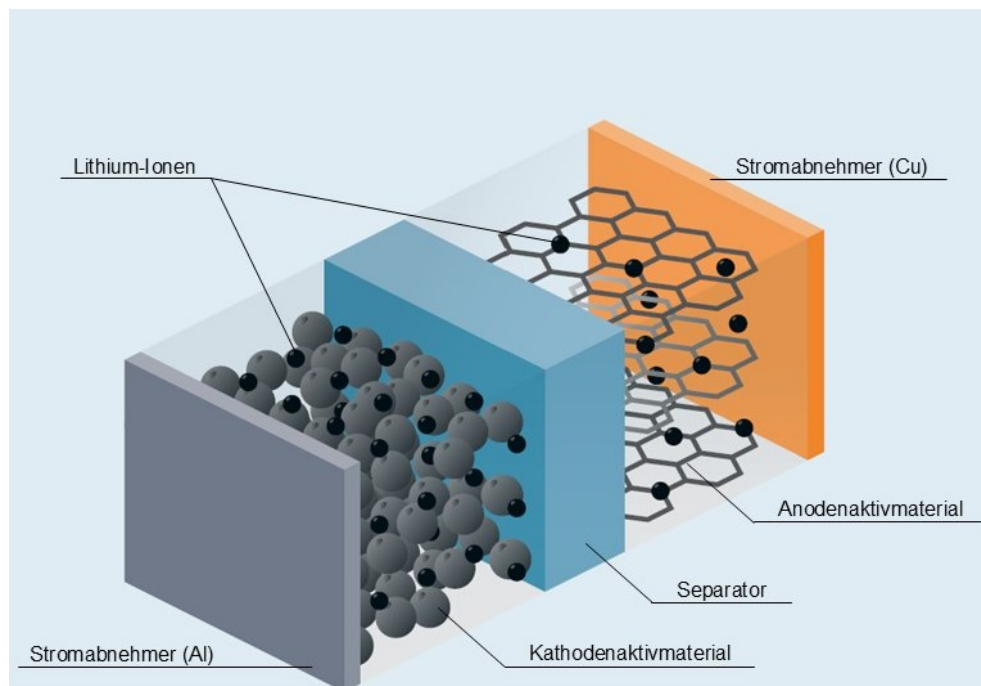


Abbildung 4: Aufbau einer Flüssigelektrolyt-LIB-Zelle [35]

Die beiden Elektroden (Kathode und Anode) bestehen jeweils aus Stromabnehmer und dem Aktivmaterial. Der Elektrolyt füllt das gesamte Zellvolumen zwischen den beiden Stromabnehmern aus und ist für die ionische Leitfähigkeit verantwortlich, während der Separator den direkten Fluss von Elektronen zwischen den Elektroden innerhalb der Zelle verhindert [35]. Diese Komponenten werden zusammenfassend auch als aktiver Teil der LIB bezeichnet, da sie aktiv an den elektrochemischen Vorgängen innerhalb der Zelle teilnehmen [33]. Die Stromabnehmer, welche passive Komponenten innerhalb der Zelle sind, bestehen aus dünnen Kupfer- oder Aluminiumfolien. Beide Elemente weisen eine gute thermische- und

elektrische Leitfähigkeit auf und können mit heutigen Herstellungsmethoden auf wenige Mikrometer Dicke gefertigt werden. Aluminium wird kathodenseitig verwendet, da es bei den höheren elektrochemischen Potentialen an der Kathode gegen Korrosion und Oxidation stabil bleibt. Bei dem elektrochemisch niedrigeren Potential an der Anode ist dies nicht mehr gegeben und daher muss anodenseitig auf Kupferfolien zurückgegriffen werden [35,36].

Ein weiteres passives Bauteil einer LIB ist das Gehäuse. Es werden hauptsächlich Edelstahl- oder Aluminiumgehäuse verwendet. Der Vorteil von Aluminiumgehäusen liegt neben der guten Wärmeleitfähigkeit vor allem im geringeren spezifischen Gewicht verglichen zu Stahl. Daher wird Aluminium dann eingesetzt, wenn auf die Batterie geringe mechanische Kräfte wirken. Ein Beispiel hierfür sind weiche Beutzelzellen. Bei höheren mechanischen Beanspruchungen wird Stahl präferiert [37]. Ein weiterer Grund, der für den Einsatz von Stahlgehäusen spricht, sind die hohen Sicherheitsanforderungen an eine Batterie, vor allem in der Automobilindustrie. Dazu zählt die höhere Temperaturbeständigkeit im Falle eines Feuers (bis 1250°C), sowie die hohe Festigkeit für erhöhte Sicherheit bei einem Unfall [38]. Der Nachteil von Stahlgehäusen ist der erhöhte Energieaufwand bei den notwendigen mechanischen Aufbereitungsschritten vor dem Recycling [37].

Man unterscheidet zwischen vier verschiedenen Formen, zu sehen in **Abbildung 5** [37,39]:

- A. Knopfzelle
- B. Zylindrische Zelle
- C. Prismatische Zelle
- D. Beutzelzelle (Pouch)

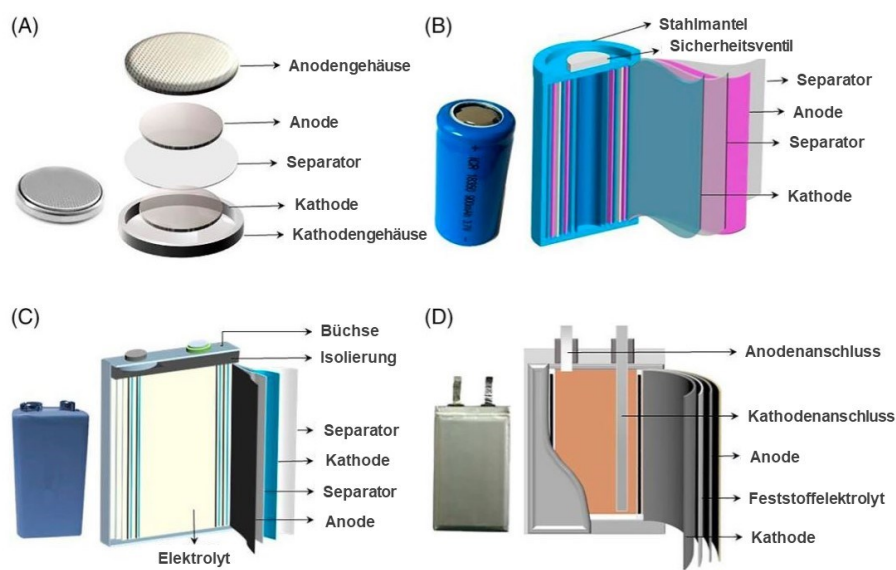


Abbildung 5: Verschiedene Bauformen von Lithium-Ionen-Batterien, (A) Münzform, (B) zylindrisch, (C) prismatisch, (D) Pouch-Bag [39]

Neben den bereits erwähnten, grundlegenden Komponenten einer LIB, können noch zusätzliche Bauteile notwendig sein wie beispielsweise ein Sicherheitsventil (B) oder herausgeführte Anschlüsse für Kathode und Anode (D). Ebenfalls ist bei der Beutelzelle (D) auch explizit die Verwendung eines Feststoffelektrolyten als Möglichkeit angeführt. Auf die Besonderheit gegenüber der klassischen LIB-Zelle wird weiter unten in diesem Kapitel eingegangen. Grafik A beschreibt die Münzbauform, welche vergleichsweise einfach gehalten und in Elektronikgeräten mit geringem Stromverbrauch geläufig ist. Zusätzlich sind sie Primärbatterien und können daher nicht wiederaufgeladen werden [40]. Bei höheren Ansprüchen an Energiedichte und Leistungsdichte sind Batterien in zylindrischer (B) bzw. prismatischer (C) Bauform üblich. Eine weitere Möglichkeit ist die Beutelzelle (D) [41]. Diese drei Bauformen sind die geläufigsten und für den Einsatz in der Automobilindustrie relevant [38]. Im Gegensatz zur Münzform können mehrere Lagen an Elektroden- und Separatorschichten mit doppelschichtigen Elektroden verbaut werden [41]. Bei Betrachtung des zylindrischen und des prismatischen Bautyps besteht der größte Unterschied in der Aufwicklung der Schichten [41]. Zylindrische Zellen enthalten mit Separatoren umwickelte Elektroden, welche eine sogenannte „Jelly Roll“ (amerikanisch) oder „Swiss Roll“ (englisch) bilden [42]. Benannt ist diese Bauform aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit einer Biskuitroulade. Die prismatische Bauform verwendet flachgedrückte „Jelly Rolls“ oder gestapelte Elektroden [42]. In Beutelzellen werden ausschließlich gestapelte Elektroden verwendet, welche beispielsweise in tragbaren Elektronikgeräten Anwendung finden [42,43].

Zusammen mit Eisen, als Hauptbestandteil des Metallgehäuses der LIB, machen Aluminium und Kupfer die drei Hauptverunreinigungen aus, mit denen man sich bei der Konzipierung eines Recyclingkonzeptes beschäftigen muss. Aufgrund ihrer hohen Reinheit ist es sinnvoll, sie zu recyceln. Dazu gibt es verschiedene Ansätze, allerdings setzen diese eine mechanische Vorauftrennung durch Schreddern der LIB und nachfolgende Sortierung voraus und sind zurzeit nur im Labormaßstab durchführbar [44]. Verglichen zu einem hydrometallurgischen Recyclingschritt bietet das InduRed-Recyclingkonzept die Möglichkeit zu einer höheren Variabilität im Inputstrom bezüglich Elemente wie Kupfer, Eisen oder anderen Störstoffen. Eine Ausnahme hierzu bildet Aluminium, welches bei zu hoher Konzentration durch das Ablaufen aluminothermischer Reaktionen zu Systemtemperaturen von über 2000°C führen kann. Daher muss die Aluminiumkonzentration auch im InduRed-Recyclingkonzept kontrolliert werden. Ein Teil des Kupfers kann zusammen mit Eisen in der Legierung bzw. der Schlacke rückgewonnen werden.

Der Separator besteht aus einer Polymerfolie, wobei hier hauptsächlich Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verwendet werden. Eine Dreifachschicht aus PP-PE-PP ist ebenso

möglich. Im Schnitt sind ist die Separatorschicht zwischen 8 und 40 μm dick [45,46]. Um die Zellsicherheit weiter zu verbessern, beschichten einige Hersteller die Separatorfolie zusätzlich mit einer Keramiksicht [45]. Wie bereits erwähnt, ist die Hauptaufgabe des Separators, den direkten Elektronenfluss und so einen internen Kurzschluss zu verhindern. Er ist daher essentiell für die Sicherheit einer Batteriezelle, während er durch eine geeignete Porosität die Lithium-Ionen passieren lassen muss [47]. Die kunststoffreiche Separatorschicht kann im Gegensatz zur Kathoden- und Anodenschicht vor der Zuführung in einen hydro- oder pyrometallurgischen Recyclingschritt entfernt werden [47].

Ein weiterer aktiver Komponent der LIB, welcher vor einem Recyclingprozess entfernt werden kann, ist der Elektrolyt. Dabei können einerseits leicht flüchtige Lösungsmittel wie Dimethylcarbonat oder Ethylmethylcarbonat, oder andererseits schwer flüchtige Lösungsmittel wie z.B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat verwendet werden. Als Leitsalz findet meist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) Anwendung [37]. Durch die leichte Entflammbarkeit und die Bildung von Lithium-Dendriten, sowie der Gefahr von Leckagen ist der Elektrolyt eine der größten Schwachstellen der LIB [48]. Abhilfe dieser drei Problemstellen sollen Feststoffelektrolyten, wie z.B. Polymerelektrolyten, schaffen. Allerdings sind auch die meisten Polymere brennbar und die Notwendigkeit zur Forschung an neuen, flammhemmenden Elektrolyten besteht weiterhin [48]. Unter Vorbehalt, dass das der perfekte Polymerelektrolyt noch nicht gefunden worden ist, bieten Feststoffelektrolyten folgende Vorteile:

- erhöhte Sicherheit durch Nichtentflammbarkeit [49]
- keine Leckage möglich [50]
- keine Probleme im Zusammenhang mit Verdampfen des Elektrolyten [50]
- keine Phasenübergänge und verbesserte Leistung bei niedrigen Temperaturen [50]
- einfache Skalierbarkeit auf Kleinanwendungen [50]
- Langlebigkeit bei hoher Speicherqualität [50]
- höhere Energiedichten von über 400 Wh/kg möglich, da durch den Einsatz von Feststoffelektrolyten die Beanspruchung des Gehäuses durch Volumenänderung des Elektrolyten abnimmt [35,51]

Nachteilig gegenüber Flüssigelektrolyten ist:

- schlechtere Ionenleitfähigkeit [52]
- hoher Innenwiderstand an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Festkörperelektrolyt, was die Schnellladefähigkeit begrenzt [53]
- Volumenänderungen während des Auf- oder Entladens [51]

- hohe Markteinführungskosten, da LIB mit Flüssigelektrolyt bereits etabliert sind [51]

Damit sind die Polymer-LIB, wie schon in der Einleitung erwähnt, die vielversprechendste Weiterentwicklung der klassischen LIB [48]. Doch künftige Abfallströme werden hauptsächlich durch Batterien mit Flüssigelektrolyten bestimmt. Daher sind bereits verschiedene Methoden zur Rückgewinnung des Elektrolytlösungsmittel, sowie des Lithiumsalzes beispielsweise in den Projekten „LithoRec“ [54] und „ReCell Center“ [55] untersucht worden. Dabei wurde gezeigt, dass das Lösemittel und ein Großteil des Salzes mittels korrosiven Verdampfens, also einer thermischen Trocknung, möglich ist. Dazu kann beispielsweise auch mit einem Schutzgas gespült werden [56]. Im Vergleich zu anderen Möglichkeiten zeigt die Trocknung die beste Effizienz bezüglich Hilfsstoffen, Energie, Prozessgestaltung und Durchsatz auf [56].

2.1.2 Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien gehören zur Klasse der Sekundärbatterien und sind sogenannte Interkalationsbatterien [57]. Das bedeutet, dass der Lade- und Entladevorgang durch das Einlagern bzw. Auslagern von Li^+ -Ionen in das Kristallgitter der Elektroden und dem gleichzeitigen Elektronenfluss erfolgt [57–59]. Die Kathode entspricht der positiven Elektrode im Ladefall, die Anode der negativen [59]. Als Kathodenmaterialien werden Übergangsmetalloxide verwendet, während die Anode aus Graphit besteht. In diesen Materialien lagern sich nun die Li^+ -Ionen ein. Während der Entladung diffundieren die Lithiumionen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten und lagern sich in den Interkalationsstellen des Kathodenmaterials ein. Zur gleichen Zeit fließen die Elektronen über die Stromabnehmer und einer externen Verbindung aufgrund der auftretenden Potentialdifferenz ebenfalls von Anode zu Kathode. Beim Ladevorgang wird durch das Anlegen einer externen Spannung der Fluss von Ionen und Elektronen umgekehrt und die Li^+ -Ionen lagern sich wieder in die Graphitstruktur ein [57,58]. Durch die Degradierung der Anode aufgrund von Alterserscheinungen kann es beim Ladevorgang dazu kommen, dass zu wenig Interkalationsplätze verfügbar sind [60]. Die Einlagerungsprozesse sind äußerst komplex und unter gewissen Umständen kann es dazu kommen, dass sich die Lithiumionen an der Anodenoberfläche anlagern und über Zeit nadelförmige Strukturen, sogenannte Dendriten, bilden [60]. Falls die Dendriten so groß werden, dass sie die Separatorschicht penetrieren, können sie einen internen Kurzschluss verursachen [60,61]. Ein weiteres Problem der Dendriten ist, dass sie bei wiederholten Laden und Entladen abbrechen können und so von

der Anode elektrisch getrennt werden. Dadurch wird die Menge an verfügbaren Lithiumionen und in der Folge die Leistungsfähigkeit der Batteriezelle verringert [60,61].

In **Abbildung 6** ist eine schematische Darstellung zum Ionenfluss in einer LIB zu sehen.

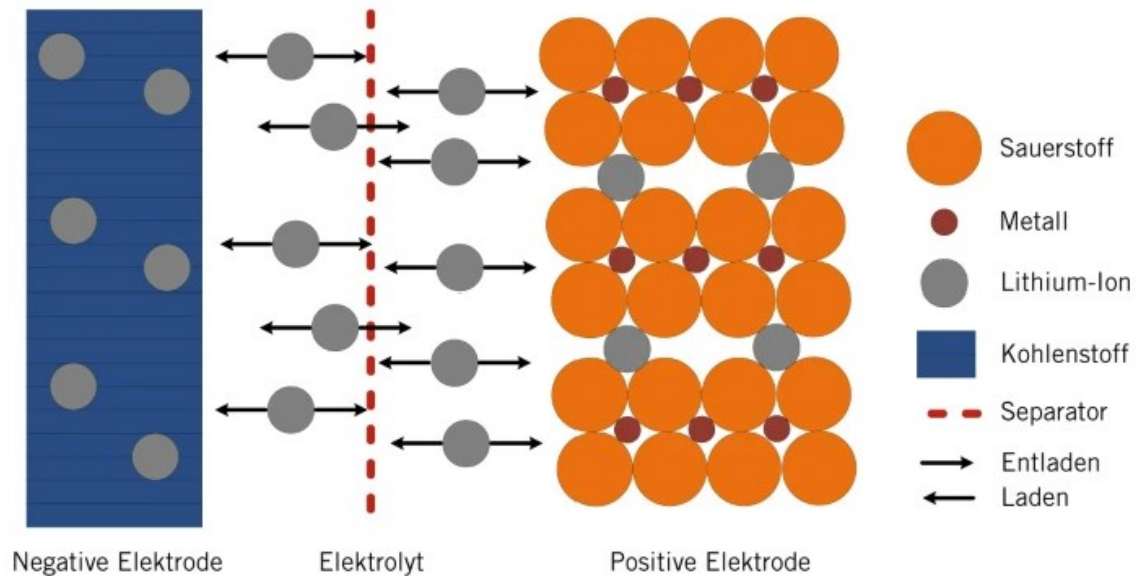


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer LIB-Zelle und Darstellung des Ionenflusses im Lade- und Entladezustand [41]

2.1.3 Kathodenmaterialien

Wie in Kapitel 1 erwähnt, werden in dieser Arbeit die Kathodenmaterialien NCA, NMC, LCO und LFP untersucht. Sie sind Übergangsmetalloxide und beinhalten teilweise kritische Wertmetalle, wodurch das Hauptaugenmerk des Recyclings auf die Rückgewinnung eben jener Metalle liegt [62]. Grundsätzlich kann man bei den Kathodenmaterialien für LIB aufgrund ihrer Kristallstruktur drei verschiedene Gruppen klassifizieren [63]. LCO, NMC und NCA weisen eine Schichtstruktur auf, LFP eine Olivinstruktur und das in dieser Arbeit nicht behandelte LiMn_2O_4 (LMO) eine dreidimensionale Spinellstruktur [63]. Jede der drei Strukturen bringt Vor- und Nachteile für die Parameter der LIB mit sich [63].

2.1.3.1 Schichtstrukturen

Die Schichtstruktur besteht aus übereinander liegenden Wertmetallschichten und dazwischen eingelagerten Li-Ionen und ermöglicht eine zweidimensionale Li-Ionen-Diffusion [64,65]. Sie bietet eine gute strukturelle Stabilität, zusammen mit einer hohen elektrischen-

und Lithium-Ionen-Leitfähigkeit. Daraus folgt eine schnelle Lade-Entlade-Fähigkeit mit guter Reversibilität [64,65]. Eine weitere positive Eigenschaft ist die hohe mögliche Betriebsspannung auf Zellebene von bis zu 4 V [64]. Das erste relevante Kathodenmaterial mit einer Schichtstruktur war LCO (LiCoO_2), welches in den 1970er-Jahren die Weiterentwicklung der Lithium-Batterie mit einer Li-Metall-Anode hin zur LIB ermöglichte [63,64]. Nachteilig an der LCO-Kathode ist die Überlappung des $\text{Co}^{3+/4+}$ -Bandes mit dem O^{2-} -Bandes, was beim Ladevorgang zu einer Sauerstofffreisetzung führen kann. Dies führt zu einer geringen chemischen Stabilität. Weiters ist die Kapazität einer LCO-basierten LIB auf rund 140 mAh/g begrenzt [63,64]. Deshalb wurden die weiteren Übergangsmetalle aus der vierten Periode (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni und Cu) als Substitution zu Kobalt erprobt, aber keine erwies sich als passender Ersatz [64].

Die hohen Kosten von Kobalt und die begrenzte Kapazität von LCO-Batterien führte allerdings zur Entwicklung der $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ -Kathode (NMC). Dabei wird der Kobalt Anteil mit Nickel und Mangan ersetzt [64]. Der Nickelanteil führt zu einer hohen Energiedichte, während durch den Mangananteil die chemische Stabilität erhöht wird. Allerdings begrenzt der höhere Nickelanteil die Lebensdauer (Zykluszahl) und senkt die Thermalstabilität, was die Gefahr an einem thermischen Durchgehen der Batterie erhöht [66]. Dennoch entwickelte sich die NMC-Kathode über die Jahre stetig Richtung größeren Nickelanteil weiter [66]. Je größer der Nickelanteil des Kathodenmaterials ist, desto höher ist der Anteil der instabilen Ni^{4+} -Ionen im geladenen Zustand. Bei zu hohen Betriebstemperaturen werden die Ni^{4+} -Ionen rapide zu Ni^{2+} -Ionen unter Sauerstoffabgabe reduziert, während sich die Nickel-Schichtstruktur in eine Spinellstruktur umwandelt. Es ist zu beobachten, dass diese kritische Temperatur mit dem Anteil an Nickel sinkt, bei NMC811 liegt sie zwischen 130°C und 150°C . Der freigesetzte Sauerstoff kann im Weiteren mit dem entflammaren Elektrolyten reagieren und zum thermischen Durchgehen der Batterie führen [63,67]. Von der anfangs entwickelten NMC111 Kathode (ein Teil Nickel zu je einem Teil Mangan und Kobalt) über NMC523 sind derzeit hauptsächlich NMC622- und NMC811-Kathoden am Markt erhältlich [13,66]. Wie eingangs schon erwähnt, spielen die NMC-Batterien trotz des Sicherheitsrisikos durch thermisches Durchgehen eine wichtige Rolle und werden von zahlreichen Autoherstellern verwendet [66].

Die NCA-Kathode mit der chemischen Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ substituiert das Mangan mit Aluminium [63,66,68]. Durch die Zugabe von Aluminium wird die Zyklusfestigkeit und damit die Lebensdauer erhöht. Allerdings ist die NCA-Batterie durch den Wegfall des stabilisierenden Mangans (bis 400°C Betriebstemperatur strukturell stabil) und dem hohen Nickelanteil noch anfälliger für das thermische Durchgehen als NMC-Batterien [66,67]. Aktuell verwendet das Unternehmen Tesla NCA-Batterien [66,68].

2.1.3.2 Olivinstruktur

Im Gegensatz zu LCO, NMC und NCA besitzt die LiFePO_4 -Kathode (LFP) eine Olivinstruktur [65]. Konträr zu den nickelbasierten Kathoden wie NMC und NCA besitzt LFP auch bei hohen Betriebstemperaturen eine große thermische Stabilität, was ein thermisches Durchgehen verhindert. Zusätzlich weist sie eine hohe Zyklenfestigkeit, durch die Verwendung von Eisen geringere Produktionskosten, eine relativ hohe Kapazität von 170 mAh/g (höher als LCO, aber geringer als NMC und NCA) und eine Betriebsspannung von 3,5V auf [65]. Die LFP-Struktur besteht aus LiO_6 - und FeO_6 -Oktaedern in Kombination mit PO_4 -Tetraedern und bildet so eine stabile Struktur. Allerdings ist dadurch nur eine eindimensionale Lithiumdiffusion möglich, was die Schnellladefähigkeit begrenzt [64,69]. In **Abbildung 7** ist der Aufbau schemenhaft dargestellt.

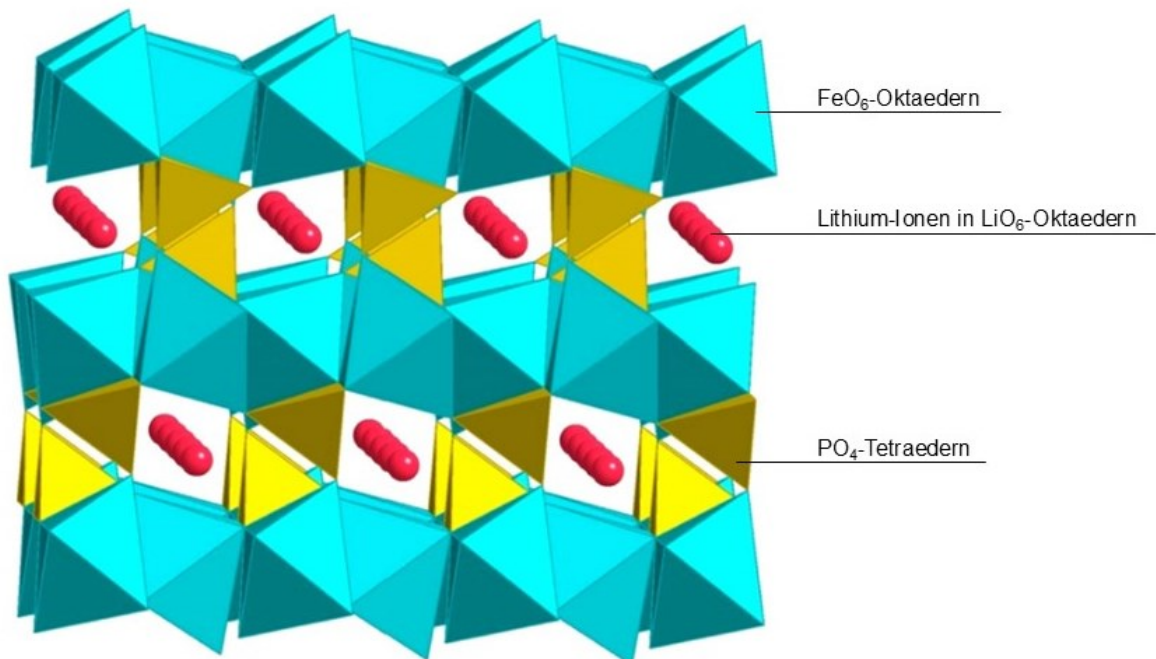


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Olivinstruktur von LFP-Kathoden [69]

2.1.3.3 Spinellstruktur

Spinellstrukturen, wie bei LiMn_2O_4 -Kathoden (LMO), bieten den Li-Ionen in einer stabilen Manganoxid-Kristallstruktur einen dreidimensionalen Diffusionsweg [64–66]. Durch die hohe Li-Ionen-Leitfähigkeit weisen LMO-Batterien ausgezeichnete Schnelllade- und Entladecharakteristika auf, während sie eine höhere Reversibilität als LCO-Batterien haben [64–66]. Ähnlich wie LCO liegt die Betriebsspannung bei 4V, während die Kosten durch die Vermeidung von Kobalt immens reduziert werden konnte [64]. Allerdings liegt die Kapazität

mit weniger als 130 mAh/g knapp unter jener von LCO. Die geringe Kapazität lässt sich dadurch erklären, da sich das Mangan bei erhöhten Betriebstemperaturen im Elektrolyten auflöst [66]. Dies geschieht schon ab 55°C [65]. Der heutige Anwendungsbereich liegt meist in einer Mischung mit NMC-Kathoden, da durch die geringen Kosten von LMO und den positiven Synergieeffekten mit NMC die Reichweite von Elektrofahrzeugen wirtschaftlich gesteigert werden kann [66].

2.2 Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien

Im folgenden Unterkapitel werden die verschiedenen Möglichkeiten zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien überblicksmäßig erörtert. Ziel ist nicht die detaillierte Darstellung jedes Verfahrens, sondern ein informativer Überblick des derzeitigen Status Quo. Vor der Zuführung zum eigentlichen Recyclingprozess erfolgen Vorbereitungsschritte, wie sichere Entladung, mechanisches Entfernen von Gehäuse und Stromsammelrfolien oder einer thermischen Vorbehandlung zur Deaktivierung des Elektrolyten [30,70].

2.2.1 Pyrometallurgische Recyclingverfahren

Ziel des pyrometallurgischen Recyclings ist das Überführen der Wertmetallfraktion in einem Hochtemperaturschritt über 1400°C durch Reduktion in eine Metalllegierung [70]. Allgemein betrachtet bestehen pyrometallurgische Recyclingverfahren hauptsächlich aus Schmelz- und Röst/Kalzinierungsschritten. Eine genaue Prozessunterscheidung kann man aufgrund von Parametern wie der Ofenatmosphäre oder den Vorbereitungsschritten treffen [30]. Ein Vorteil dieser Recyclingvariante ist, dass beispielsweise der hohe notwendige Energieeintrag durch das Verdampfen und Verbrennen von Elektrolyt und Kunststoffbestandteilen direkt im Ofen verringert werden kann [30]. Weiters macht diese Eigenschaft den pyrometallurgischen Recyclingprozess robust gegen Verunreinigungen und organische Verschmutzungen [30,70]. Durch diese ausgereifte Prozessgestaltung kann auch die Notwendigkeit zur Entfernung der Stromleiterfolien verringert werden, da Aluminium als Reduktionsmittel im Schmelzprozess dienen [20,71]. Verglichen mit einem rein hydrometallurgischen Recyclingverfahren weist der pyrometallurgische Prozess eine höhere Durchsatzmenge und Ausbeute auf [70–72]. Nachteilig ist der große Bedarf an Brennstoffen bzw. elektrischer Energie zum Erreichen der notwendigen Temperaturen [71].

Produkte des pyrometallurgischen Recyclingprozesses sind neben der Wertmetalllegierung noch Schlacke und Prozessgase [20,30]. Zur weiteren Auftrennung und Reinigung der

Metallfraktion muss ein hydrometallurgischer Schritt nachgeschaltet werden [30]. Ein weiterer Nachteil ist, dass die giftige Gasfraktion ebenfalls nachbehandelt werden muss [30,70,72]. In Hinblick auf die Rückgewinnung von Lithium weisen pyrometallurgische Verfahren einen signifikanten Nachteil auf, da das Lithium verschlackt und ohne einen weiteren aufwändigen hydrometallurgischen Schritt nicht wiedergewonnen werden kann [70,71].

2.2.2 Hydrometallurgische Recyclingverfahren

Die hydrometallurgische Herangehensweise an das Recycling von LIB kann man grundsätzlich in die chemische und die biologische Laugung unterteilen [70,73,74]. Sie bietet eine vergleichsweise wenig energieintensive Variante zum pyrometallurgischen Prozess mit gleichzeitig geringeren Investitionskosten [73]. Verwendet werden dabei chemische Reaktanden wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Wasserstoffperoxid zum selektiven Herauslösen der Wertmetalle, aber auch von Lithium. Die Metallabtrennung kann mittels Lösungsmittlextraktion, Ionenaustausch oder Fällung erfolgen [23,30,74]. Dabei können hohe Reinheitsgrade erreicht werden, während die Prozesstemperaturen unter 100°C bleiben [70,73]. Bei der Biolaugung werden zur Auflösung Mikroorganismen oder Pilze verwendet, welche zwar den Einsatz von anorganischen Säuren vermeidbar macht, aber durch die Verwendung von lebender Biomasse wird der Prozess schwieriger zu kontrollieren [70,73,74]. Neben der hohen Selektivität führen hydrometallurgische Recyclingverfahren zu geringen toxischen Abgasmengen. Weiters können zusätzlich die organischen Komponenten, als auch der Kohlenstoff rückgewonnen werden [71]. Als klare Nachteile müssen die großen Mengen an Abwasser und Schlämmen angeführt werden, welche eine Nachbehandlung erfordern. Zusätzlich ist die Ausbeute geringer als bei pyrometallurgischen Prozessen, wobei Recyclingraten bis 100% möglich sind [70,71]. Hierbei muss allerdings immer die ökonomische Komponente betrachtet werden, da das Herauslösen eines jeden weiteren Elements den Prozess erheblich komplexer und umfangreicher gestaltet [70]. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit von großen Mengen an Chemikalien [71].

Auf weitere Möglichkeiten wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, da sie vergleichsweise eine geringere Relevanz aufweisen. Stattdessen geht das nächste Unterkapitel genauer auf den InduMelt-Recyclingprozess ein, auf dem der Hauptfokus dieser Arbeit liegt.

2.3 InduMelt-Recyclingverfahren

Zu Beginn dieses Kapitels wird der Ursprung des InduMelt-Reaktors erklärt und anschließend wird genauer auf die Eigenschaften bezüglich der Behandlung von LIB-Schwarzmasse eingegangen.

2.3.1 InduRed-Reaktorkonzept

Das InduMelt-Reaktorkonzept in der heutigen Form geht auf ein Forschungsprojekt der EU aus dem Jahr 2012 zurück, welches die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche zum Ziel hatte [75]. Im Zuge dieses Projektes wurde am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der sogenannte InduRed-Reaktor entworfen. Der Name setzt sich aus der Energieeinbringung durch Induktionsspulen und die vorgesehene Reduktion von Metalloxiden zusammen [76,77]. Ein Prototyp des kontinuierlichen Reaktors mit einem Durchsatz von 10kg/h wurde in der Werkshalle des TPT gebaut und ist in **Abbildung 8** schematisch dargestellt [78].

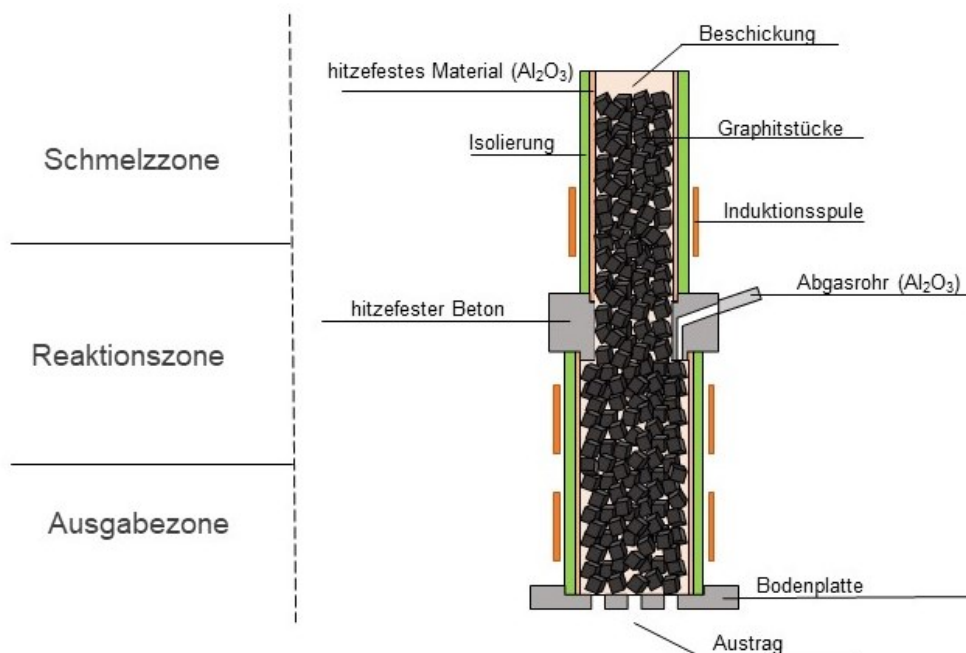


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des InduRed-Reaktors am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik [78]

Der InduRed-Reaktor besteht aus einer zylindrischen Anordnung von hitzefesten Ringen aus Aluminiumoxid. Gefüllt ist der Reaktor mit Graphitstücken, welche als Suszeptormaterial für den Wärmeeintrag dienen. Die Wärme wird aufgrund der Widerstandsverluste durch die

induzierte Spannung und dadurch auftretende Wirbelströme eingebracht [78]. Über die einzelne Steuerung der Magnetfelder der Spulen kann die eingebrachte Energie und somit die Temperaturgradienten im Reaktor verändert und kontrolliert werden. Es können Temperaturen bis 1750°C erreicht werden [25,78]. Die Reduktion der Metalloxide wird zusätzlich vom starken CO-CO₂-Verhältnis begünstigt [25].

Beschickt wird der Reaktor von oben. Im Bereich der ersten Spule erfolgt die Schmelze. Der Schmelzfilm bzw. die Schmelztropfen rinnen selbstständig in die Reaktionszone. Dort erfolgt die Überführung von Phosphor in die Gasphase und der anschließende Abzug mit anderen Prozessgasen durch das Abgasrohr. Hervorzuheben ist, dass durch den direkten Abzug der Prozessgase ungewünschte Folgereaktionen wie die Bildung von Eisenphosphaten verhindert werden kann. In der Ausgabzone wird über die unterste Spule durch den Wärmeeintrag über die Graphitwürfel sichergestellt, dass sich während dem Austrag aus dem Reaktor keine feste Phase bilden kann [25,78].

2.3.2 InduMelt-Reaktorkonzept

Im Laufe der Forschungsarbeiten am TPT wurde eine Batchvariante des InduRed-Reaktors, der sogenannte InduMelt-Reaktor, konstruiert, um das Verhalten der Materialien im Hochtemperaturbereich besser verstehen und die Versuche im Labormaßstab durchführen zu können. Hierbei wurde gezeigt, dass mithilfe dieses Reaktors auch basische Ofenschlacken behandelt werden können [25]. Eine weitere Erkenntnis und die Grundlage dieser Masterarbeit war, dass durch die Reduktion von Metalloxiden und den direkten Gasabzug aus dem Reaktor auch das Aktivmaterial von LIB recycelt und Lithium gasförmig wiedergewonnen werden kann [79]. Zu diesem Zweck wurde der Batch-Reaktor umgebaut, um diesen spezifisch auf LIB zugeschnittene Versuche durchführbar zu machen [70]. Anfangs wurden die Versuche ohne Deckel durchgeführt. Da in dieser Arbeit der Tiegel aber immer von einem Deckel abgeschlossen war, wird die nachfolgende Version des Versuchsaufbau am Batch-Reaktor aufgezeigt, welche in **Abbildung 9** zu sehen ist. Der Deckel weist einen Innendurchmesser von 128 mm und einen Außendurchmesser von 164 mm auf. Die genauen Abmaße sind in Wiszniewski et al. [80] zu finden.

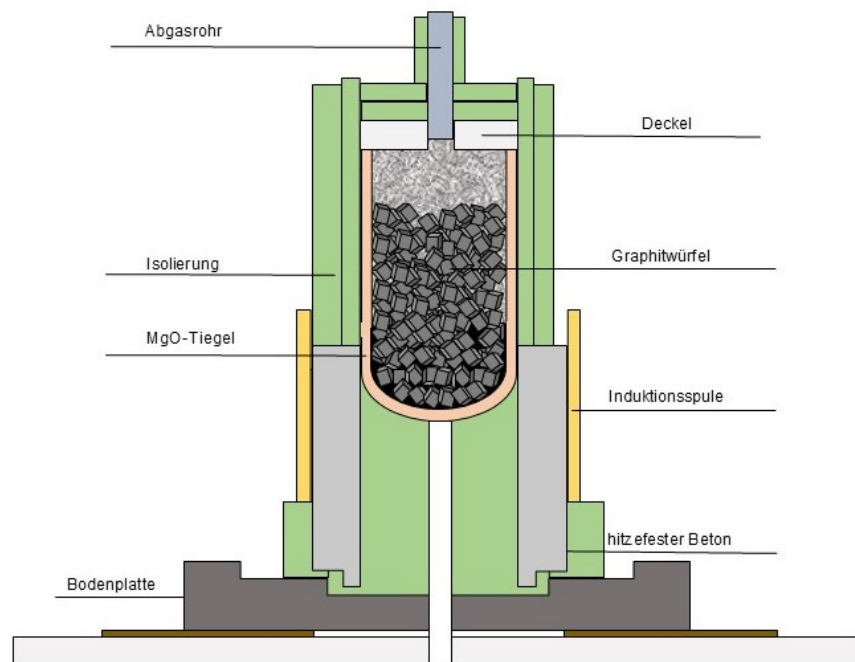


Abbildung 9: Schematische Darstellung des InduMelt-Reaktorkonzeptes [70]

Im Unterschied zum InduRed-Reaktor befindet sich im InduMelt-Reaktor zu Versuchsbeginn das Probenmaterial bereits im Tiegel. Für den Wärmeeintrag werden 45 Graphitwürfel mit 25 mm Seitenlänge verwendet [79]. Die verwendeten Würfel haben einen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich von $4\text{--}8\ \mu\Omega\text{m}$ und eine Dichte zwischen $1,55\ \text{g/cm}^3$ und $1,75\ \text{g/cm}^3$ [81]. In dieser Arbeit wurden Magnesiumoxidtiegel (MgO) verwendet. Befüllt wurde der Tiegel wie folgt: Zuerst werden 10 Würfel in den Tiegel gegeben. Anschließend wird ein Drittel des Probenmaterials hinzugefügt. Als nächster Schritt folgen 15 Würfel, gefolgt von einem weiteren Drittel des Probenmaterials. Danach folgen wieder 10 Würfel und der Rest des Probenmaterials. Ganz oben werden dann die restlichen 10 Würfel platziert. Durch die Aufteilung des Probenmaterials auf mehrere Schichten wird das Herunterrinnen der geschmolzenen Probe aus dem InduRed-Reaktor ansatzweise nachgebildet.

Der Deckel besteht aus hitzefestem Material mit Aluminiumoxidanteilen und wurde für jeden Versuch direkt am Lehrstuhl gebrannt. Isoliert wurden Tiegel und Deckel durch je zwei Schichten Thermowolle, während bei der Isolierung des Abgasrohres aufgrund der wesentlich geringeren Temperaturen auf die zweite Schicht verzichtet werden konnte. Es wurde eine RCF-Matte 1500 mit einer Anwendungsgrenztemperatur von 1350°C verwendet. Die genaue chemische Zusammensetzung der Thermowolle ist in **Tabelle 1** zu sehen. Die Dicke der Wolle beträgt 25 mm.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der RCF-Matte 1500

	Anteil [m.%]
SiO ₂	51 - 54
Al ₂ O ₃	43 - 46
Cr ₂ O ₃	2,5 - 3
Fe ₂ O ₃	< 0,2
andere	< 0,25

Eingebettet wurde der Tiegel in einem Al₂O₃-Ring auf einer Al₂O₃-Bodenplatte [70]. Um die Bildung eines Luftspaltes während des Versuchsaufbaus zu verhindern, ist der Boden ebenfalls mehrfach isoliert. Die Temperaturmessung zur Steuerung des Schmelzprozesses erfolgte redundant durch drei Thermoelemente des Typs K im Tiegel und drei S-Elementen an der Tiegelfwand. Die K-Elemente weisen einen Messbereich bis 1200°C auf und werden direkt in der Graphitwürfelschüttung in drei unterschiedlichen Höhen im Probenmaterial eingesetzt. Die Messung mit den S-Elementen wird einerseits am Tiegelboden (erkennbar in **Abbildung 9** durch den angedeuteten Freiraum), andererseits an der Tiegelfwand direkt über der Spule (also in der Mitte der Würfelschüttung) durchgeführt. Das letzte S-Element wird an der Außenseite des Deckels verbaut. Über dem Abgasrohr ist die Abgasstrecke installiert, wobei über ein Abzugrohr aus Stahl das Abgas in eine Waschflasche, gefüllt mit destilliertem Wasser, geleitet wird. Der dafür notwendige Unterdruck wird über eine Wasserstrahlpumpe erzeugt. In der Waschflüssigkeit lösen sich teilweise die Bestandteile des Abgases, darunter auch die Lithiumverbindungen. Im Unterschied zur ursprünglichen Abgasstrecke in Holzer et.al. [70] wird auf die Verwendung von einer 2,5 molaren Schwefelsäure verzichtet, sondern stattdessen reines H₂O verwendet. Nach der Versuchsdurchführung muss der Tiegel mindestens 24 Stunden abkühlen, bevor der Inhalt aufbereitet werden kann [70,79]. Die genaue Vorgehensweise der Probennachbereitung bis hin zur Analyse wird im **Kapitel 5.5** diskutiert.

Windisch-Kern et al. [79] hat mit dem InduMelt-Design gezeigt, dass rund 90% des Nickels und Kobalts der Kathodenmaterialien NMC111 und NCA in die Wertmetalllegierung wandern und über 75% des Lithiums über die Gasphase aus dem Reaktor entfernt wurden. Damit hat sich der InduMelt-Reaktor als valides Konzept für einen neuen Zugang zum LIB-Recycling erwiesen [79]. Seitdem wurden in diversen Forschungsarbeiten am TPT viele weitere Gesichtspunkte des Schmelzprozesses betrachtet, u.a. der Einfluss von Störstoffen wie Kupfer und Aluminium oder die variierende Zugabe von Kohlenstoff [82]. Forschungsfragen waren

u.a., den anfangs noch großen, nicht geschmolzenen, Pulveranteil zu verringern, die Schmelztemperatur zu senken oder welches Tiegelmateriale neben MgO sich für den Einsatz eignet. Wiszniewski et al. [80] warf in seinen Untersuchungen des InduMelt-Prozesses den möglichen Aspekt der besseren Prozesssteuerung und Senkung der notwendigen Temperatur durch Schlackenbildner auf. Diese Arbeit zielt auf die Beantwortung letzterer Fragestellung ab.

2.4 Verwendungszweck Schlackenbildner

Wie bereits erwähnt spielen Schlackenbildner in der Eisen-Stahlindustrie, aber auch in anderen Bereichen, wo Schmelzprozesse zum Einsatz kommen, eine zentrale Rolle bei der Steuerung der Eigenschaften von Legierungen und Schmelztemperaturen [26,27]. Weiters sollen Schlackenbildner eine gute Trennbarkeit von Legierung und Schlacke durch Viskosität und Dichteunterschiede ermöglichen, sowie die Anteile gewisser Elemente innerhalb vorgegebener Grenzwerte halten [83]. Im Hinblick auf das Recycling von LIB wird ihr Potential in der Fähigkeit, das Lithium gezielt in gewünschte Oxide in der Schlacke zu binden, gesehen [84]. Dabei werden die Schlackenbildner zu binären, ternären oder komplexeren Schlackensystemen zusammengefasst. Die am häufigsten verwendeten Oxide in Schlackenbildnern sind CaO, SiO₂, Al₂O₃, and MgO [85,86]. Es können aber auch Salze wie CaF₂ zum Einsatz kommen [86]. Ziel dieser Schlackensysteme ist es, die Aufnahmekapazität für die Zielelemente zu erhöhen bzw. zu verringern. Zielelemente sind meist Wertmetalle, wie Nickel, Kobalt oder Mangan [85]. Allerdings rückt Lithium immer mehr in den Fokus [84].

2.4.1 Wahl der Schlackensysteme

Die Basizität der Schlackensysteme ist eine Möglichkeit diese einzuteilen. Die Basizität beschreibt das Verhältnis zwischen basischen und sauren Bestandteilen. Als basisch werden Komponenten wie FeO, MnO und BaO bezeichnet, da sie Sauerstoffionen (O²⁻) abgeben können. Saure Komponenten können wiederum Sauerstoffionen aufnehmen. Dazu zählt beispielsweise SiO₂. Eine gewisse Sonderrolle nehmen Al₂O₃ und MgO ein, da sie ein amphoterer Verhalten widerspiegeln [83,87]. So verhält sich Aluminiumoxid in saurer Umgebung basisch und vice versa [86]. Die Basizität B₃ kann nun mit folgender Formel berechnet werden [86].

$$B_3 = \frac{(CaO) + (MgO)}{(SiO_2) + (Al_2O_3)} \quad (2-1)$$

Durch eine erhöhte Zugabe von SiO₂ und Al₂O₃ wird die Basizität demnach gesenkt. Dies hat gleichzeitig Auswirkungen auf die Viskosität, welche durch die stärkere Polymerisation zunimmt [88]. Das bedeutet, je saurer das Schlackensystem, desto viskoser [88]. Ein höherer basischer Anteil führt hingegen zu einer glasartigen Fließfähigkeit [88].

Wie Olexiy Ivanov [86] zeigt, senkt eine erhöhte Basizität eines CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-Schlackensystems die Aufnahmekapazität von Kaliumoxid. Kaliumoxid weist im Hinblick auf Lithiumoxid Ähnlichkeiten in der Komplexbildung mit Aluminium und Silizium auf, welche in Schlacken von pyrometallurgischen Prozessen jene Verbindungen sind, in denen Lithium in diversen Komplexen gebunden wird [89,90]. Konträr dazu weist Lithium in Kombination mit CaO keine Tendenz zur Komplexbildung auf [91]. Da es keine expliziten Untersuchungen zum Einfluss der Basizität auf die Verschlackung von Lithium gibt, wurde für die Wahl der zu untersuchenden Schlackensysteme in dieser Arbeit der Fokus auf einen Basizitätswert über 1, als auch möglichst geringe Silizium- und Aluminiumanteile gelegt. Zusätzlich wurde ein hoher CaO-Anteil als positiv eingeschätzt, um Lithium an der Verschlackung zu hindern.

Als ein weiterer Anhaltspunkt für die Wahl der Schlackensysteme wurde die Dissertation von Matthias Vest verwendet [92]. Die Verwendung eines Schlackensystems mit CaF₂ als Bestandteil wurde dabei im Vorhinein ausgeschlossen. Calciumfluorid führt zwar zur Bildung des gasförmigen LiF, allerdings führt das Calciumsalz zu einer erhöhten Korrosion und beschädigt Materialien wie Aluminiumoxid, welche im Tiegeldeckel enthalten sind. Zusätzlich stellt Flussspat eine Gefahr für die Arbeitssicherheit da [92]. Vest weist in seiner Arbeit auf die Problematik einer zu großen Schlackenmenge durch unzureichende Aufbereitung der Batterien hin [92]. Dadurch reichert sich zu viel Lithium in der Schlacke an. Abhilfe kann durch eine genauere Steuerung des Verhältnisses von Schlackenbildneranteil zu Probenmaterial geschaffen werden [92]. Durch Vorversuche am Erhitzungsmikroskop vor dem Einsatz im InduMelt-Reaktor wird diese Problemstellung in dieser Arbeit schon vorzeitig behandelt.

Zusammenfassend muss das ausgewählte Schlackensystem folgende Eigenschaften umfassen [92]:

- geringe Löslichkeit für Lithium
- vollständig schmelzflüssig
- geringe Viskosität
- geringe Löslichkeit für Wertmetalle (Ni, Co und Mn)

Aufgrund der gesammelten Erkenntnisse wurden folgende zwei Schlackensysteme gewählt.

2.4.2 CaO-SiO₂-MgO-Schlackensystem

Das CaO-SiO₂-MgO-Schlackensystem wird bereits in etablierten Recyclingprozessen eingesetzt [92]. In **Abbildung 10** sieht man das ternäre Phasendiagramm [93]. Zu erkennen ist, dass bei einer Zusammensetzung von 40% Massenanteil CaO, 45% Massenanteil SiO₂ und 15% Massenanteil MgO ein Schmelzbereich rund um 1400°C existiert und daher wurde auch diese Zusammensetzung erprobt. Zur besseren Darstellung des Schmelzbereichs des gewählten Mischungsverhältnisses sind die Masseanteile der einzelnen Schlackenbildner im Phasendiagramm rot eingezeichnet.

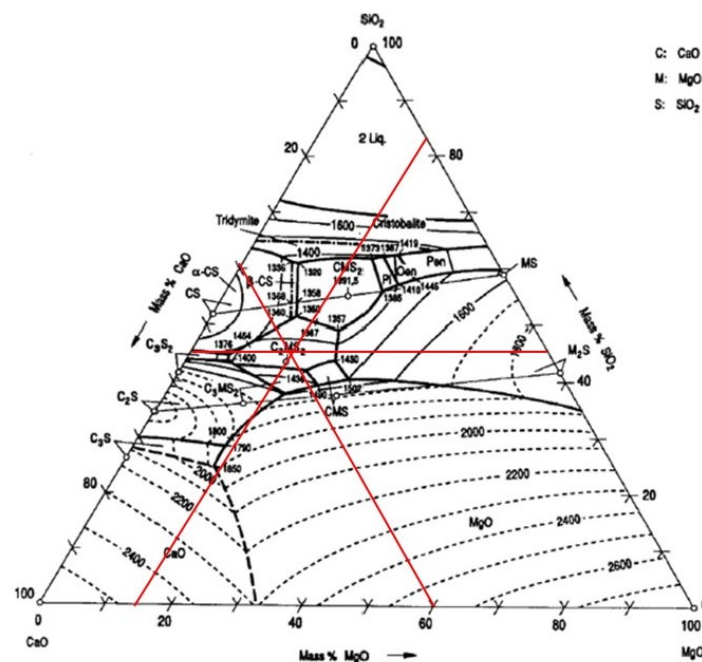


Abbildung 10: Ternäres Phasendiagramm des Schlackensystems S1 (CaO-SiO₂-MgO) [93]

Wie in **Kapitel 4.2** beschrieben wird, wurden Referenzversuche der reinen Schlackensysteme am Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit ist das Ergebnis des Erhitzungsmikroskop-Versuches für das Schlackensystem S1 in diesem Kapitel in **Abbildung 11** abgebildet. Die genaueren Erklärungen zur Durchführung dieser Versuche ist in **Kapitel 4** beschrieben.

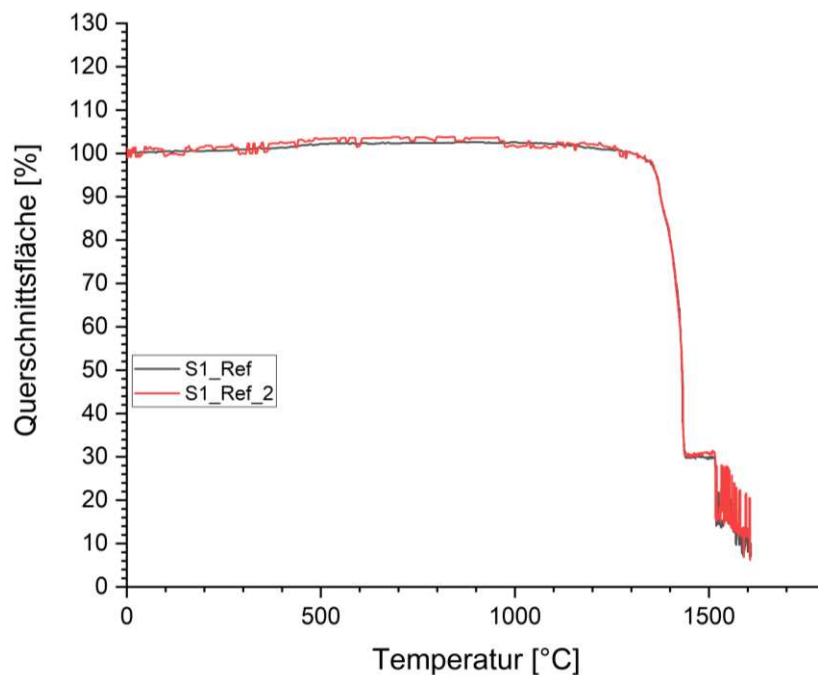


Abbildung 11: Erhitzungsmikroskop-Versuch des Schlackensystems S1

Erkennbar ist der beinahe idente Verlauf der zwei durchgeführten Versuche und der Beginn des Schmelzintervalls der Mischung zwischen 1370°C und 1420°C. Diese Daten stimmen mit jenen aus dem ternären Phasendiagramm überein.

Wichtig in diesem System ist der Anteil von MgO, da dieser die Basizität B_3 auf 1,2 periodisch anhebt. Weiters haben Untersuchungen gezeigt, dass unter CO-Atmosphäre die Verschlackung von Kobalt und Nickel nahezu nicht existent ist [92]. Zusätzlich werden Tongraphit- und Magnesiumoxidtiegel von diesem Schlackensystem nicht angegriffen [92]. Durch den Verzicht auf das Einbringen von zusätzlichem Aluminium werden auch die Reaktionspartner für eine mögliche Lithiumverschlackung minimiert [90].

2.4.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Schlackensystem}$

Das zweite verwendete Schlackensystem ist das $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Schlackensystem}$ in der Zusammensetzung mit 15% Massenanteil Al_2O_3 , 25% Massenanteil CaO und 60% Massenanteil SiO_2 . Im Gegensatz zum $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ -System ist diese Schlackenzusammensetzung mit einer Basizität B_3 von 0,3 periodisch stark sauer. Trotz der dadurch höheren Schlackenviskosität wurde dieses System ausgewählt, um einerseits deren Einfluss auf die Lithiumverschlackung zu überprüfen und andererseits, den Lithiumanteil in der Schlacke bei bewusst mehr Reaktionspartnern für eine Komplexbildung zu beobachten.

Verwendet wird das $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ -Schlackensystem in der Eisen-Stahlindustrie [92]. Es weist einen großen Spielraum an möglichen Zusammensetzungen auf, wobei teilweise die Schmelztemperaturen unter 1300°C fallen [92]. Dies soll auch bei den ausgewählten Mischungsverhältnissen der Fall sein. Positiv anzumerken ist, dass Nickel und Kobalt sich ähnlich zu Eisen verhalten und so gewisse Parallelen zum Verschlackungsverhalten dieser Elemente gezogen werden können [92]. Unter CO-Atmosphäre findet wiederum quasi keine Verschlackung von Nickel und Kobalt statt [92]. Erprobt ist dieses Schlackensystem außerdem auf Al_2O_3 -Tiegel und sollte daher den Deckel nicht angreifen [92]. In **Abbildung 12** ist das ternäre Phasensystem mit der eingezeichneten Zusammensetzung zu sehen.

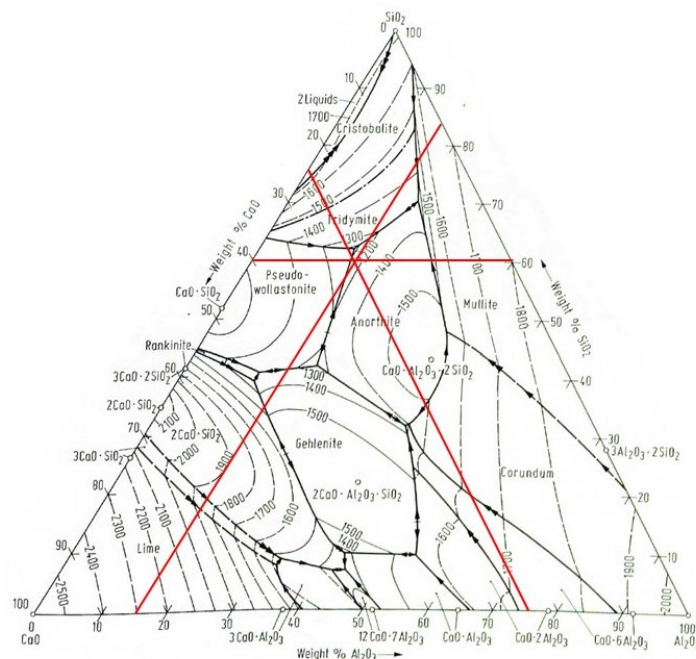


Abbildung 12: Ternäres Phasendiagramm des Schlackensystems S2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$) [94]

Im Sinne eines besseren Überblicks wurde für das Schlackensystem S2 der Verlauf der Querschnittsfläche der Erhitzungsmikroskop-Versuche direkt in diesem Kapitel in **Abbildung 13** abgebildet.

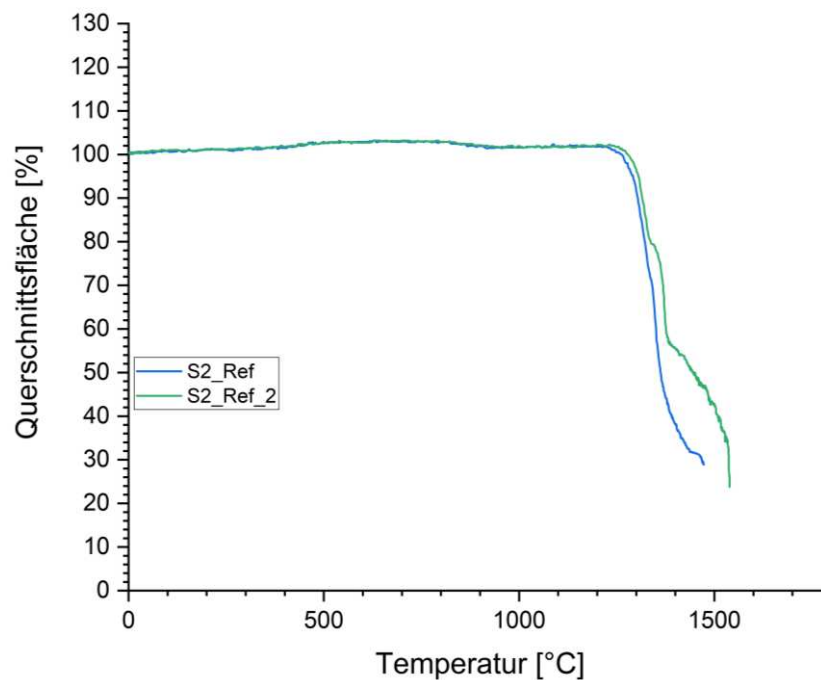


Abbildung 13: Erhitzungsmikroskop-Versuch des Schlackensystems S2

Die Verläufe der zwei Versuchsdurchläufe mit dem Schlackensystem S2 am Erhitzungsmikroskop sind ausreichend ähnlich, um den Temperaturbereich, in dem die Probe zerfließt, zwischen 1330°C und 1370°C eingrenzen zu können. Der Beginn des Schmelzprozesses liegt bei etwa 1270°C. Verglichen mit dem angegebenen Schmelzintervall im ternären Phasendiagramm liegen die Ergebnisse nahe beisammen. Der Unterschied kann auf die Argonatmosphäre im Erhitzungsmikroskop zurückzuführen sein.

2.5 Vorversuche im Zuge der Forschungsarbeiten am TPT

Im Zuge der Forschungsarbeiten und der Entwicklung des InduMelt-Reaktorkonzepts sind zahlreiche Vorversuche an einem Erhitzungsmikroskop (EHMI) durchgeführt worden. Untersucht wurden verschiedene Kathodenmaterialien auf ihr Schmelzverhalten. Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Zugabe von Kohlenstoff als Reduktionsmittel, Schlackenbildner und Verunreinigungen wie Kupfer, Eisen und Aluminium in diversen Mischungsverhältnissen [95–97]. Weiters wurde der Einfluss von inerten und reduzierenden Ofenatmosphären untersucht [82]. Mit dem direkten Vergleich zwischen dem Schmelzverhalten in inerter und reduzierender Atmosphäre, welche auch in der InduMelt-Anlage vorherrscht, kann im Weiteren das Temperaturfenster, welches für eine Schmelze im

InduMelt-Reaktor notwendig ist, abgeschätzt werden. Dies spielt in der Prozesssteuerung bei der Versuchsdurchführung eine wichtige Rolle [82]. Weiters konnten wertvolle Daten zur Prozessoptimierung an der InduMelt-Anlage akquiriert werden [97]. Zu diesem Zweck wurde auch in dieser Arbeit für jedes Kathodenmaterial und jedes Schlackensystem Schmelzversuche am EHMI durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bildeten die Entscheidungsgrundlage für die Mischungsverhältnisse der an der InduMelt-Anlage eingesetzten Proben. Untersucht wurden die Proben am EHMI auf das Temperaturintervall der Schmelze, sowie auf die minimale und maximale Ausdehnung der Querschnittsfläche zur Abschätzung der Reaktivität. Zusätzlich wurde anhand der abgekühlten Probe eruiert, ob eine vollständiger Schmelzvorgang abgelaufen ist, oder ob ein Teil der Probe nur gesintert ist. Im Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm ist der Temperaturverlauf der relativen Flächenänderung des Schattenbildes aufgezeichnet. Daraus kann man markante Punkte wie den Beginn des Sinterns bzw. der Schmelze ablesen. Durch den Anstieg der Fläche vor der Schmelze und den daraus resultierenden Hochpunkt der Kurve kann eine erste Abschätzung der Reaktivität getroffen werden, welche sicherheitstechnisch für den Versuch an der InduMelt-Anlage von Relevanz ist. Weiters ist die Endfläche von Bedeutung. Allerdings kann man durch den letztlich sich einstellenden Wert allein keine Aussagen über das Schmelzverhalten treffen. Deshalb werden dazu die Schattenbilder der Probe, sowie die Fotodokumentation der abgekühlten Probe mitkonsultiert. Aus der Kombination dieser drei Parameter kann letztlich entschieden werden, ob eine Schmelzphase vorliegt oder bis zu welchem Ausmaß das Probenmaterial nur gesintert ist. Der genaue Ablauf von Probenbereitung, Versuchsdurchführung und Analyse und Diskussion der EHMI-Ergebnisse wird in **Kapitel 4** erklärt.

3 Problem- und Aufgabenstellung

In diesem Kapitel wird anfangs kurz die allgemeine Problemstellung diskutiert, welche bei der Forschung am InduMelt-Reaktor besteht. Weiters wird die Aufgabenstellung dieser Masterarbeit angeführt, sowie Ziele und Nichtziele definiert. Abschließend wird auf die Hypothesen, welche zu Beginn der Arbeit aufgestellt wurden, eingegangen.

3.1 Problemstellung

Im Zuge der Forschungsarbeiten stellte sich als Hauptproblem heraus, dass nicht alle Zusammensetzungen von Kathodenmaterial und Aluminium- und Kupferbeimengungen schmelzfähig sind. Bei diversen Schmelzversuchen hat sich gezeigt, dass ein großer Teil am Ende nur als Sinter oder Pulver, also unreduziert bzw. nicht vollständig reduziert, vorlagen. Allerdings ist es im InduMelt-Reaktorkonzept, aber grundsätzlich auch bei jedem pyrometallurgischen Recyclingkonzept, unerlässlich, dass die gewünschten Endprodukte als Schmelze und Schlacke vorliegen. Dabei spielt der Anteil von Kohlenstoff im Verlauf der Schmelze eine entscheidende Rolle. Es muss daher mittels Vorversuchen am Erhitzungsmikroskop eine schmelzfähige Probenzusammensetzung eruiert werden. Hierbei kann einerseits auf die am TPT gesammelten Erfahrungswerte zurückgegriffen werden, andererseits müssen bei der Betrachtung neuer Stoffe hinsichtlich ihres Einflusses auf den Schmelzprozess, durch die Gegenüberstellung verschiedenster Kombinationen, neue schmelzfähige Zusammensetzungen gefunden werden. Dies ist bei der Betrachtung der bereits erwähnten Schlackensysteme der Fall.

Ein weiteres Problem sind die hohen Temperaturen, die notwendig sind, um einen vollständigen Schmelzvorgang zu garantieren. Um eine Legierung zu erlangen, müssen die im Kathodenmaterial enthaltenen Metalloxide reduziert werden, um Reinmetalle zu erhalten, welche bei unterschiedlichen Temperaturen schmelzen. Eisen weist eine Schmelztemperatur von rund 1538°C auf, Kobalt schmilzt bei 1495°C und Nickel schmilzt bei 1453°C [98]. Für die garantierte Bildung von gasförmigen Lithium kann laut Vest ab 1300°C ausgegangen werden [92]. Trotz der dadurch vorgegebenen Mindesttemperatur, muss aus rein ökonomischer Sicht die Senkung der Schmelztemperatur der Proben untersucht werden. Durch die Beigabe von Kupfer, Aluminium und Kohlenstoff konnte in vorhergegangenen Arbeiten schon eine Reduktion der Schmelztemperatur erreicht werden, allerdings besteht in dieser Hinsicht noch weiterhin Forschungsbedarf. Eine neue Herangehensweise ist die Untersuchung des Einflusses von Schlackenbildnern, mit welcher sich diese Masterarbeit beschäftigt.

Ein zusätzlicher Punkt, welcher für einen industriellen Einsatz von Bedeutung ist, ist die Einhaltung gewisser Grenzwerte bezüglich der Anteile der Elemente in der Legierung und der Schlacke, welche von den nachgeschalteten Auftrennungsschritten bzw. der Einsatzbereiche der Produkte des InduMelt-Prozesses bestimmt werden. Da sich das InduMelt-Recyclingkonzept in einen nachhaltigen europäischen Kreislauf eingliedern soll, wobei aufwändige Nachbereitungsschritte möglichst verhindert werden sollen, müssen in diesem Bereich noch Untersuchungen durchgeführt werden. Ein erster Ansatz ist hier wiederum der Einsatz von Schlackenbildnern.

Durch die aufgezeigten Problemstellungen ergeben sich die Aufgabenstellungen dieser Arbeit, welche systematisch aufgearbeitet werden.

3.2 Aufgabenstellung

Aus der Problemstellung definiert sich nun die Aufgabenstellung und die Vorgehensweise dieser Masterarbeit. Es soll der Einfluss der zwei ausgewählten Schlackensysteme auf das Schmelzverhalten der Schwarzmasse von LCO-, NMC-, NCA- und LFP-Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien untersucht werden. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

- Auswahl der Schlackensystem nach eingehender Literaturrecherche
- Herstellung einer synthetischen Schwarzmasse durch Mischen der Kathodenmaterialien mit Kupfer, Aluminium, Eisen und Kohlenstoff
- Mischen der Schlackensysteme

- Referenzversuche der Kathodenmaterialien ohne Zugabe von Schlackenbildnern am Erhitzungsmikroskop
- Referenzversuche der reinen Schlackensysteme, um den abgelesenen Schmelzpunkt unter Argonatmosphäre zu bestätigen
- Vermengung der Proben in den ausgewählten Verhältnissen
- Schmelzversuche am Erhitzungsmikroskop
- Darstellung der Ergebnisse in Origin 2022b und Auswahl der geeignetsten Mischung für den Einsatz an der InduMelt-Anlage
- Durchführung von Referenzversuchen ohne Schlackenbildnern an der InduMelt-Anlage
- Durchführung der Schmelzversuche mit Schlackenbildnern an der InduMelt-Anlage
- Probenaufbereitung und Analyse
- Darstellung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen über den Einfluss der Schlackenbildner

3.3 Hypothesen, Ziele und Nichtziele

Zu Beginn dieser Arbeit wurden folgende Hypothesen aufgestellt:

- Die Beimengung von Schlackenbildnern senkt die Schmelztemperatur der Schwarzmasse von LCO, NCA, NMC und LFP.
- Die Beimengung von Schlackenbildnern verhindert das Verschlacken von Nickel, Kobalt und Mangan.
- Der Einsatz von Schlackenbildnern im InduMelt-Prozess vermindert den Transferkoeffizienten von gasförmigem Lithium nicht.

Des Weiteren wurden die Ziele und Nichtziele dieser Masterarbeit wie folgt definiert:

- Es soll eine schmelzfähige Zusammensetzung von Kathoden-Schwarzmasse und Schlackensystem für jedes Kathodenmaterial gefunden werden.
- Es sollen die Ergebnisse der Schmelzversuche an der InduMelt-Anlage gegenübergestellt und analysiert werden.
- Es soll die Forschungsfrage, ob Schlackenbildner zu einer verbesserten Prozesssteuerung an der InduMelt-Anlage beitragen können und zugleich den

notwendigen Energieeintrag durch Senkung der Schmelztemperaturen ermöglichen können, beantwortet werden.

- Es sollen keine Untersuchungen über mögliche Alternativen bei den Tiegelmaterialeien getroffen werden.
- Es sollen keine Veränderungen am baulichen Gesamtkonzept der InduMelt-Anlage, wie beispielsweise der Abgasstrecke, angestrebt werden.

4 Durchführung, Auswertung und Diskussion der Erhitzungsmikroskopversuche

Dieses Kapitel behandelt die Vorversuche am Erhitzungsmikroskop, welche durchgeführt wurden, um das jeweils beste Mischungsverhältnis zwischen Kathodenmaterial und Schlackensystem für die Versuche in der InduMelt-Anlage zu bestimmen. Zusätzlich sind diese Schmelzversuche die Entscheidungsgrundlage, welches der in **Kapitel 2.4.2** bzw. **Kapitel 2.4.3** beschriebenen Schlackensystem beigemischt wurde. Ein weiteres Augenmerk wurde auf die Temperatur gelegt, bei welcher die Schmelze eintritt, sowie die maximale relative Änderung der Querschnittsfläche, um die Reaktivität der Probe abschätzen zu können.

4.1 Verwendete Substanzen und Geräte

Wie bereits erwähnt, wurden in dieser Arbeit die Kathodenmaterialien LCO, NMC811, NCA und LFP verwendet. Die Kathodenmaterialien wurden vom chinesischen Batterieproduzenten Gelon Energy Cooperation zu Verfügung gestellt. Zusätzlich wurden Kohlenstoff-, Aluminium-, Eisen- und Kupferzuschläge zugemischt. Zur besseren Übersicht sind in **Tabelle 2** die Mischungsverhältnisse angeführt, wobei 11% Massenanteil Kohlenstoff den stöchiometrischen Bedarf zur Reduktion der Wertmetalle beschreibt [99]. Dieser Wert wurde in der Masterarbeit von Matthias Baldauf [99] für NMC622 und NCA errechnet und wird seitdem am TPT für alle Kathodenmaterialien bei Erhitzungsmikroskop-Versuchen verwendet. Kupfer und Eisen wurden zu je 3% Massenanteil zugemischt und Aluminium wird mit 2% Massenanteil beigemengt.

Tabelle 2: Mischungsverhältnis der Schwarzmasse mit den Additiven Cu, Fe, Al und C für die Erhitzungsmikroskop-Versuche

	Anteil [m.%]
Kupfer	3
Eisen	3
Aluminium	2
Kohlenstoff	11
Kathodenmaterial	81

Die beigemengten Additive wurden am TPT vor Verwendung analysiert. Das verwendete Kupferpulver weist demnach eine Reinheit von 99,649% auf. Für den Eisenanteil wurden Eisenspäne mit einer Korngröße unter 125 µm und mit einer Reinheit von 89,481% verwendet. Die Reinheit des Aluminiumpulvers beträgt 99,054% und jene des Kohlenstoffpulvers 99,714%.

Es wurden die folgenden Kathodenmaterialien verwendet:

- LCO (LiCoO_2)
- NMC811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$)
- NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$)
- LFP (LiFePO_4)

Die zwei Schlackensysteme wurden wie in **Tabelle 3** zu sehen zusammengemischt, wobei im weiteren Verlauf dieser Arbeit das Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ als S1 und das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ als S2 bezeichnet werden.

Tabelle 3: Mischungsverhältnis der verwendeten Schlackensysteme

Bezeichnung	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Basizität
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[-]
S1	0,0	40	45	15	1,2
S2	15	25	60	0,0	0,3

Laut Herstellerangaben liegt die Reinheit der Schlackenbildner bei den folgenden Werten:

- Al_2O_3 mit mindestens 99,6%
- CaO mit mindestens 97,3%
- SiO_2 mit mindestens 99%

- MgO mit mindestens 98%

4.2 Methodik der Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn am Erhitzungsmikroskop wurden die Proben an einer METTLER AT261 Delta Range® Laborwaage in ausgewählten Verhältnissen gemischt. Zuerst wurde eine Probe jedes Kathodenmaterials mit Kupfer-, Eisen- und Aluminiumverunreinigungen sowie 11% Massenanteil Kohlenstoff erstellt, welche am Erhitzungsmikroskop als Referenzmessung und in der späteren Auswertung dazu dienten, den Einfluss der Schlackenbildner auf das Schmelzverhalten zu verifizieren. Weiteres wurden die zwei ausgewählten Schlackensysteme in den bereits angeführten Verhältnissen vermengt. Auch hier wurden Referenzmessungen am Erhitzungsmikroskop durchgeführt, um das Schmelztemperaturintervall aus dem Dreiphasendiagramm, welches das hauptsächliche Entscheidungsmerkmal für das Mischverhältnis der Schlackensysteme war, zu bestätigen. Anschließend wurde die Probe des Kathodenmaterials mit dem Schlackensystem vermengt und am Erhitzungsmikroskop untersucht. Dabei wurden die Kathodenmaterialien mit 10% Massenanteil, 20% Massenanteil und 30% Massenanteil Schlackenbildnerzugabe erprobt. Bei NMC_S2 wurde zusätzlich das Verhältnis mit 15% Massenanteil Schlackenbildnern im Erhitzungsmikroskop betrachtet. Der Versuch mit 15% Massenanteil des Schlackensystems S2 wurde durchgeführt, um zu bestätigen, dass die schmelzfähige Mischung nicht zwischen 10% Massenanteil und 20% Massenanteil Schlackenbildnerzugabe liegt. NMC war das erste Kathodenmaterial, welches mit Beigabe von Schlackenbildnern in der Versuchsreihe am EHMI betrachtet wurde. In weiterer Folge wurde auf die Versuchszusammensetzung mit 15% Massenanteil Schlackensystem verzichtet. Im Laufe der Versuchsdurchführung am Erhitzungsmikroskop und den Versuchsergebnissen des Kathodenmaterials LFP wurde beschlossen, dass die Betrachtung von LFP aufgrund der bereits vergleichsweise sehr niedrigen Schmelztemperatur in dieser Arbeit nicht weiter von Relevanz ist. Stattdessen wurde das thermodynamische Verhalten und die Kinetik von LFP in einer eigenständigen Arbeit untersucht.

Zur besseren Übersicht sind in der nachfolgenden **Tabelle 4** alle Versuche und ihre Mischverhältnisse angeführt.

Tabelle 4: Überblick über die Mischungsverhältnisse aller Erhitzungsmikroskop-Versuche

Versuchsnummer	Bezeichnung	Cu	Fe	Al	C	Kathodenmaterial	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
Einheit		[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]
1	NMC_Ref	3,00	3,00	2,00	11,00	81,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	NCA_Ref	3,00	3,00	2,00	11,00	81,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	LCO_Ref	3,00	3,00	2,00	11,00	81,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	LFP_Ref	3,00	3,00	2,00	11,00	81,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	S1_Ref	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,00	45,00	15,00
6	S2_Ref	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,00	25,00	60,00	0,00
7	NMC_S1_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	0,00	12,00	13,50	4,50
8	NMC_S1_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	0,00	8,00	9,00	3,00
9	NMC_S2_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	4,50	7,50	18,00	0,00
10	NMC_S2_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	3,00	5,00	12,00	0,00
11	NMC_S2_15	2,55	2,55	1,70	9,35	68,85	2,25	3,75	9,00	0,00
12	NMC_S2_10	2,70	2,70	1,80	9,90	72,90	1,50	2,50	6,00	0,00
13	LFP_S1_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	0,00	12,00	13,50	4,50
14	LFP_S1_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	0,00	8,00	9,00	3,00
15	LFP_S1_10	2,70	2,70	1,80	9,90	72,90	0,00	4,00	4,50	1,50
16	LCO_S1_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	0,00	12,00	13,50	4,50
17	LCO_S1_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	0,00	8,00	9,00	3,00
18	LCO_S1_10	2,70	2,70	1,80	9,90	72,90	0,00	4,00	4,50	1,50
19	LCO_S2_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	4,50	7,50	18,00	0,00
20	LCO_S2_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	3,00	5,00	12,00	0,00
21	LCO_S2_10	2,70	2,70	1,80	9,90	72,90	1,50	2,50	6,00	0,00
22	NCA_S1_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	0,00	12,00	13,50	4,50
23	NCA_S1_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	0,00	8,00	9,00	3,00
24	NCA_S1_10	2,70	2,70	1,80	9,90	72,90	0,00	4,00	4,50	1,50
25	NCA_S2_30	2,10	2,10	1,40	7,70	56,70	4,50	7,50	18,00	0,00
26	NCA_S2_20	2,40	2,40	1,60	8,80	64,80	3,00	5,00	12,00	0,00

Die Versuchsbezeichnung setzt sich dabei aus dem untersuchten Kathodenmaterial, dem verwendeten Schlackensystem und dessen Anteil in Massenprozent nach dem Schema Kathodenmaterial_Schlackensystem_Massenanteil des Schlackensystems zusammen. Jeder der in **Tabelle 4** angeführten Versuche wurde zur Vergleichbarkeit wiederholt. Für die Wiederholungsversuche wurde am Ende noch die Ziffer 2 angehängt (zum Beispiel NMC_S1_30_2). Falls die zwei durchgeführten Versuche mit gleicher Zusammensetzung in ihrem Temperaturverlauf stark divergierten, wurde ein dritter Versuch durchgeführt. In weiterer Folge wurden jene zwei Versuche in die Bewertung aufgenommen, die ein deckungsgleiches Verhalten über die Temperaturskala aufwiesen. Die ersten sechs durchgeführten Versuche mit der Beifügung „_Ref“ beschreiben die Vergleichsversuche der einzelnen

Kathodenmaterialien und der reinen Schlackensysteme, wie in **Tabelle 2** und **Tabelle 3** dargestellt.

Die Versuche wurden an einem Erhitzungsmikroskop durchgeführt, welches in **Abbildung 14** zu sehen ist.

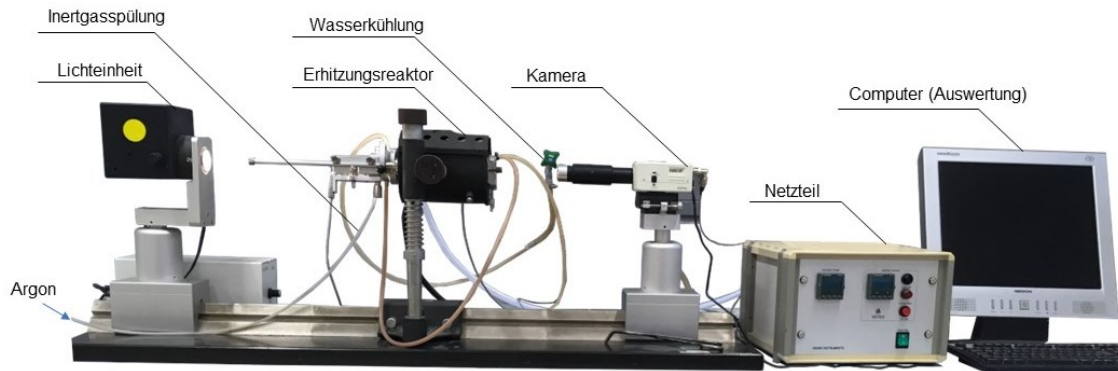


Abbildung 14: Aufbau des Erhitzungsmikroskops [97]

Die Probenvorbereitung erfolgt durch händisches Pressen des Materials in eine zylindrische Probe, welche anschließend auf einem Plättchen aus Al_2O_3 platziert wurde. Der Grund, warum Aluminiumoxid verwendet wird, ist der hohe Schmelzpunkt unter Argonspülung, welcher 2049°C beträgt [100]. Während der Aufheizphase wurde der Reaktorraum mit $3,5 \text{ l/min}$ Argon gespült, um ungewünschte Reaktionen mit Sauerstoff und eine Rissbildung der Probe zu verhindern [101]. Die Argonzufuhr erfolgt wie in **Abbildung 14** dargestellt. Während dem Versuch wird die Probentemperatur über ein Thermoelement des Typs S gemessen. Weiters wird die Ofenwandtemperatur gemessen. Um ein Überhitzen und in Folge eine Beschädigung der diversen Komponenten zu verhindern, wird während der Versuchsdurchführung die entstehende Wärme über einen Kühlwasserkreislauf abgeführt. Zur Messung der Querschnittsfläche über das Schattenbild der Probe wird noch eine Lichteinheit, sowie eine Kamera benötigt. Die Bildaufnahmen starten ab einer erreichten Probentemperatur von 100°C und werden mindestens alle 10 Sekunden aufgezeichnet. Die Aufzeichnung der Messdaten und Bildaufnahmen erfolgt automatisch über das Messprogramm am Computer. Über das Netzteil wird die Heizrate gesteuert, sowie die Temperaturen der Ofenwand und der Probe angezeigt. Das Ergebnis des Erhitzungsmikroskop-Versuchs besteht aus dem Querschnittsflächenverlauf über das eingestellte Temperaturintervall und den dazugehörigen Schattenbildern. Beispielhaft ist in **Abbildung 15** eine Reihe von Schattenbildern des Versuchs `NCA_S1_20` zwischen 1340°C und 1360°C zu sehen.

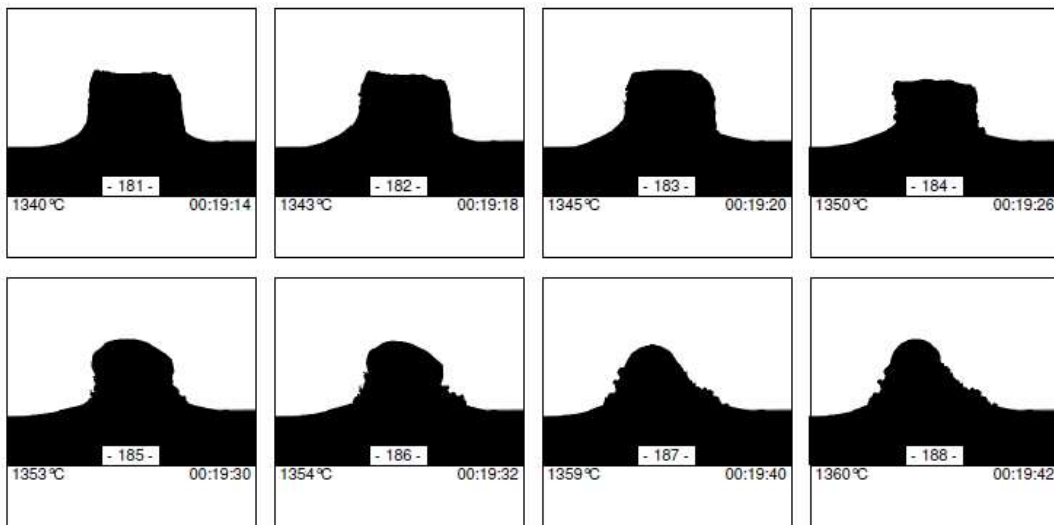


Abbildung 15: Beispiel für die aufgezeichneten Schattenbilder am Erhitzungsmikroskop anhand des Versuchs NCA_S1_20 zwischen 1340°C und 1360°C

Das verwendete Heizprogramm soll die Bedingungen im InduRed-Reaktor möglichst realistisch nachbilden und ist in **Tabelle 5** angeführt. Die Steuerung des Aufheizprozesses erfolgt über die Temperatur der Reaktorwand, welche am Ende des Heizprogramms 1700°C erreicht. Die Probe hat am Ende der Aufheizphase 1607°C, da bei dieser Temperatur mit Sicherheit von einem vollständigen Schmelzvorgang auszugehen ist. Nach Erreichen der Maximaltemperatur und einer fünfminütigen Haltephase kühlt die Probe wieder auf Raumtemperatur ab. In der Abkühlphase kann die Argonspülung ausgesetzt werden. Schlussendlich wird von der abgekühlten Probe eine Aufnahme für die Fotodokumentation erstellt. In **Abbildung 16** ist mit dem Versuch ein Beispiel hierfür zu sehen.

Tabelle 5: Heizprogramm der Erhitzungsmikroskop-Versuche

Temperaturintervall	Heizrate
Raumtemperatur – 1350°C	80°C/min
1350°C – 1450°C	50°C/min
1450°C – 1700°C	10°C/min
1700°C	5 Minuten Haltezeit

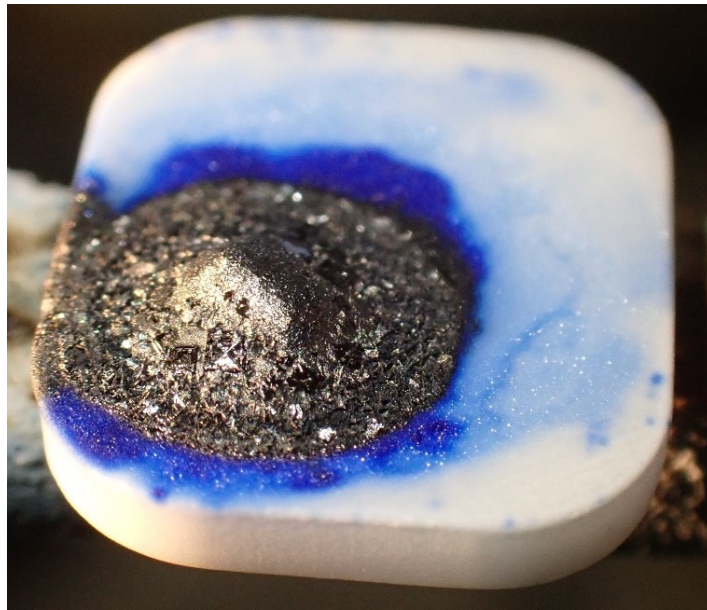


Abbildung 16: Beispiel für ein Dokumentationsfoto nach einem Erhitzungsmikroskop-Versuch anhand des Versuchs LCO_S1_20

In **Abbildung 16** ist ein Beispiel für einen gut abgelaufenen Schmelzvorgang anhand des Versuchs LCO_S1_20 zu erkennen. Typisch hierfür ist die Bildung eines Schmelzkegels und dem sukzessiven Verfließen der Probe um den Kegel. Die blaue Färbung des Al_2O_3 -Blättchens, auf welchem die Probe platziert ist, weist auf den hohen Kobaltgehalt hin und entsteht durch die Oxidation von elementarem Kobalt zu Kobaltaluminat.

4.3 Auswertung und Darstellung der Versuchsergebnisse

Nach Durchführung aller Erhitzungsmikroskop-Versuche wurden die Ergebnisse als Excel-Datei exportiert und in Origin 2022b eingefügt. Mittels Origin wurden die einzelnen Versuche im Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm gegenübergestellt und analysiert. Durch den direkten Vergleich der einzelnen Versuche mit dem Referenzversuchen der reinen Kathodenmaterialien können markante Unterschiede aufgeschlüsselt werden. Besonderes Augenmerk waren hierbei, wie bereits erwähnt, die Schmelztemperatur, sowie die minimale Ausdehnung in Kombination mit den Schattenbildern und der Fotodokumentation zur Bestimmung des Schmelzverhaltens. Zusätzlich kann mittels der maximalen Ausdehnung, im Temperaturbereich vor der Schmelze, eine erste Abschätzung zur Reaktivität der Probe getroffen werden. Ein weiteres Indiz ist hierbei das starke Auf- und Abspringen der Probe. Beispielhaft sind hierfür in **Abbildung 17** die Versuche NMC_S1_30_2 und als direkter Vergleich NMC_Ref_2 angeführt.

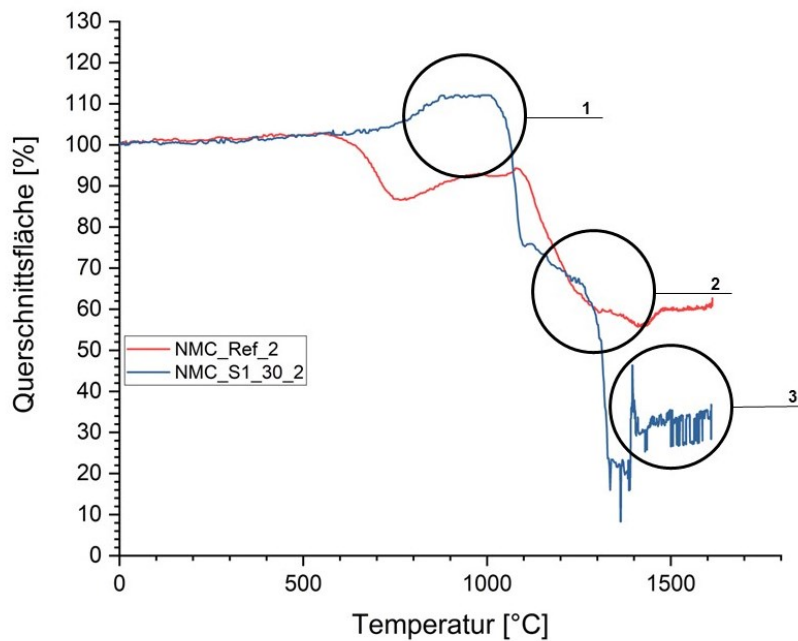


Abbildung 17: Beispielhafte Gegenüberstellung zweier Erhitzungsmikroskop-Versuche

Der Versuch NMC_Ref_2 bildet den typischen Verlauf eines Versuchs ohne vollständig ablaufendem Schmelzvorgang ab. Der Beginn und der typische Verlauf der Schmelze können im Bereich 2 erkannt werden. Die Schmelze tritt bei Temperaturen über 1300°C auf und charakterisiert sich durch die raschen Flächenabnahme der Probe. Zusätzlich ist in diesem Bereich ein Verfließen der Probe und das Bilden eines Schmelzkegels auf den Schattenbildern zu sehen. Nach dem vollständigen Ablaufen der Probe wird ein Minimum der Querschnittsfläche erreicht. Im weiteren Temperaturintervall bis zum Erreichen von 1607°C Probertemperatur (Bereich 3) kann man das Springen der Probe und das Einpendeln auf einen neuen Flächenwert erkennen. Dies ist dem Ablaufen von Folgereaktionen in diesem Temperaturbereich zuzuschreiben. Zusätzlich kann das Messprogramm des Erhitzungsmikroskop oft keine eindeutige und gerade Referenzlinie bilden, wodurch das Ergebnis noch stärker verzerrt wird. Dies ist vor allem bei stark zerflossenen, also stark geschmolzenen Proben der Fall. Aus diesem Grund kann zur Bestimmung der Schmelzfähigkeit nicht nur die minimale bzw. endgültige Querschnittsfläche herangezogen werden. Vielmehr muss, wie bereits erwähnt, der Verlauf der Schmelze anhand der Schattenbilder, sowie die Fotodokumentation betrachtet werden. Im Bereich 1 erkennt man anhand des Verlaufs des Versuchs NMC_S1_30_2 das Aufblähen der Probe. Dies ist wiederum den ablaufenden Reaktionen geschuldet. Typischerweise beginnt ab etwa 1000°C das Sintern der Probe, welches sich ebenfalls in einer Flächenabnahme der Probe bemerkbar macht.

4.3.1 Auswahl der Zusammensetzungen für die Schmelzversuche am InduMelt-Reaktor

In diesem Kapitel werden die Versuche jedes Kathodenmaterials mit Schlackenbildnern gegenübergestellt und erklärt, aufgrund welcher Eigenschaften die Versuchszusammensetzung für die InduMelt-Versuche ausgewählt wurden. Dadurch, dass die Betrachtung von LFP in der InduMelt-Anlage nicht in dieser Masterarbeit aufgenommen wurde, konnte ein zweiter InduMelt-Versuch mit einem der anderen Kathodenmaterialien durchgeführt werden. Die Wahl fiel hierbei auf NMC, da wie eingangs schon erwähnt, diesem Kathodenmaterial das größte Marktwachstum zugeschrieben wird [8]. Infolgedessen wurden die Ergebnisse Versuchsreihe von NMC mit dem Schlackensystem S1 bereits im Zuge des 28th International Congress for Battery Recycling (ICBR) im September 2023 veröffentlicht [102]. Sie bleiben aber weiterhin Teil dieser Masterarbeit und werden im Laufe der nächsten Kapitel analysiert und mit den anderen Versuchen gegenübergestellt.

4.3.1.1 NMC_S1-Versuchsreihe

Aufgrund von Vorversuchen am TPT im Hinblick auf den 28th International Congress for Battery Recycling wurde herausgefunden, dass mit einem Schlackenbildneranteil von 10% Massenanteil bzw. 15% Massenanteil keine Schmelze erreicht werden konnte. Daher wurden am Erhitzungsmikroskop rein die Mischungen mit 20% Massenanteil und 30% Massenanteil des Schlackensystems S1 in Kombination mit dem Kathodenmaterial NMC811 untersucht. Die Verläufe sind in **Abbildung 18** dargestellt.

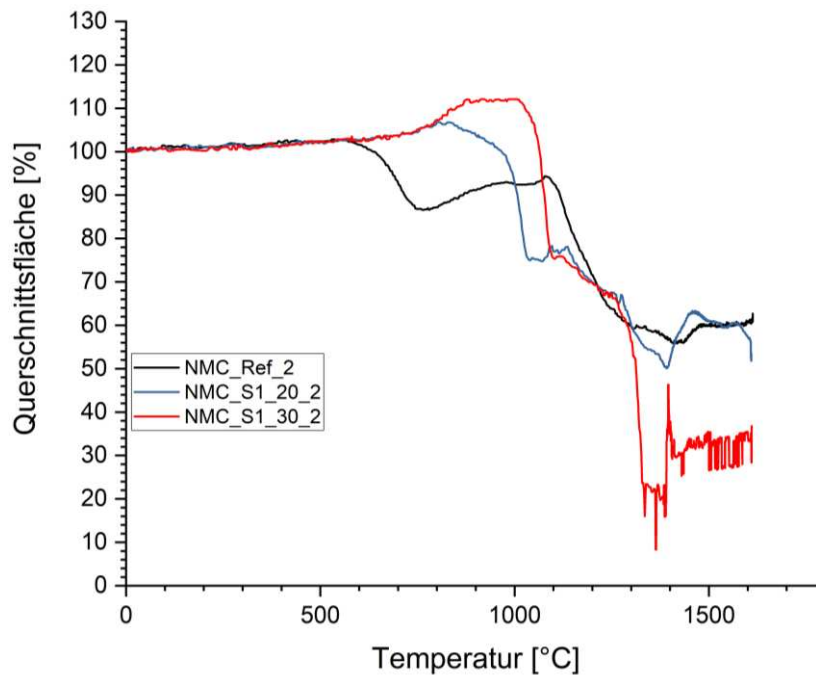


Abbildung 18: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NMC_S1-Versuchsreihe

Als Vergleichsbasis wurde zusätzlich der Referenzversuch abgebildet. Es ist erkennbar, dass der Versuch NMC_S1_20_2 keine schmelzfähige Mischung ist. Auch wenn der Versuch NMC_S1_30_2 nach der Schmelze eine starke Reaktivität aufweist und so potenziell den Tiegel während des InduMelt-Versuchs angreifen kann, fiel die Wahl auf diese Probenzusammensetzung. Der Beginn der Schmelze liegt zwischen 1300°C und 1309°C, wie anhand der Schattenbilder in **Abbildung 19** zu sehen ist. Bei NMC_S1_20_2 bleibt bis zur Endtemperatur der zylindrische Probenkegel erkennbar.

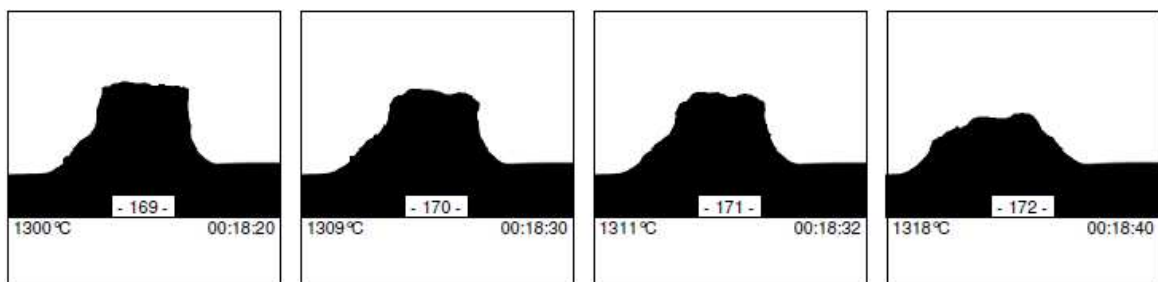


Abbildung 19: Schattenbilder des Versuchs NMC_S1_20_2 im Temperaturintervall von 1300°C bis 1318°C

4.3.1.2 NMC_S2-Versuchsreihe

Wie bereits in Kapitel 4.2 erklärt, wurden an NMC vier verschiedene Mischungsverhältnisse des Schlackensystems S2 getestet. Die Verläufe sind in **Abbildung 20** dargestellt.

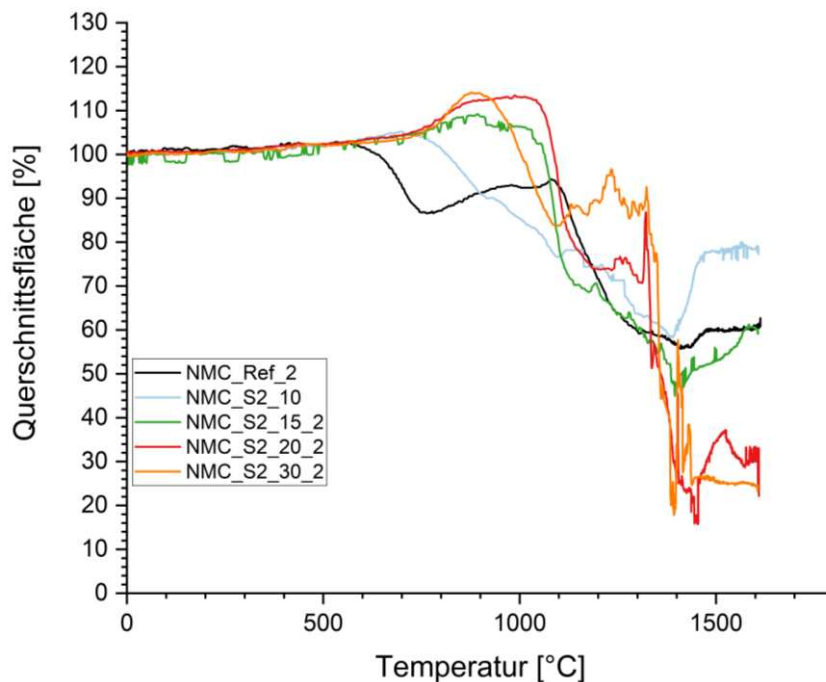


Abbildung 20: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NMC_S2-Versuchsreihe

Es ist erkennbar, dass die Endwerte von NMC_S2_10 und NMC_S2_15_2 stark dem des Referenzversuch ähneln. Es ist bei allen drei Versuchen kein vollständiger Schmelzvorgang abgelaufen und sie waren deshalb für die Betrachtung in der InduMelt-Anlage nicht weiter von Interesse. Im Falle der Versuche NMC_S2_20_2 und NMC_S2_30_2 liegt in beiden Fällen zu Versuchsende eine geschmolzene Probe vor. Der Versuch mit 20% Massenanteil beginnt ab etwa 1318°C zu schmelzen, während der Versuch NMC_S2_30_2 seinen Schmelzbeginn bei rund 1309°C hat. An der Stärke des Aufblähverhaltens beider Versuche um 900°C sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Die Höchstwerte liegen rund um 110%. Die Sinterphase des Versuchs NMC_S2_20_2 beginnt im Vergleich etwa 150°C später, wobei sie stärker ausfällt als jene des Versuchs mit 30% Massenanteil S2. Da sich die beiden Versuche bezüglich ihrer maximalen Ausdehnung und des Schmelzbeginns kaum unterscheiden, wurde aufgrund der höheren Reaktivität von NMC_S2_30_2 im Bereich vor der Schmelze, sowie direkt danach, die Mischung NMC_S2_20 für den Versuch in der InduMelt ausgewählt. Ein weiterer Vorteil dieser Mischung ist, dass der relative Anteil von Schlackenbildnern geringer ist und deshalb potenziell weniger Lithium verschlackt werden kann. Aus diesem Grund wurde sich im Zweifelfall immer die Mischung mit weniger Schlackenbildner gewählt.

4.3.1.3 LCO-Versuchsreihe

Zum besseren Überblick wurden die Versuchsreihen mit LCO als Kathodenmaterial und den Schlackensystemen S1 bzw. S2 getrennt betrachtet und in der **Abbildung 21** und **Abbildung 22** angeführt.

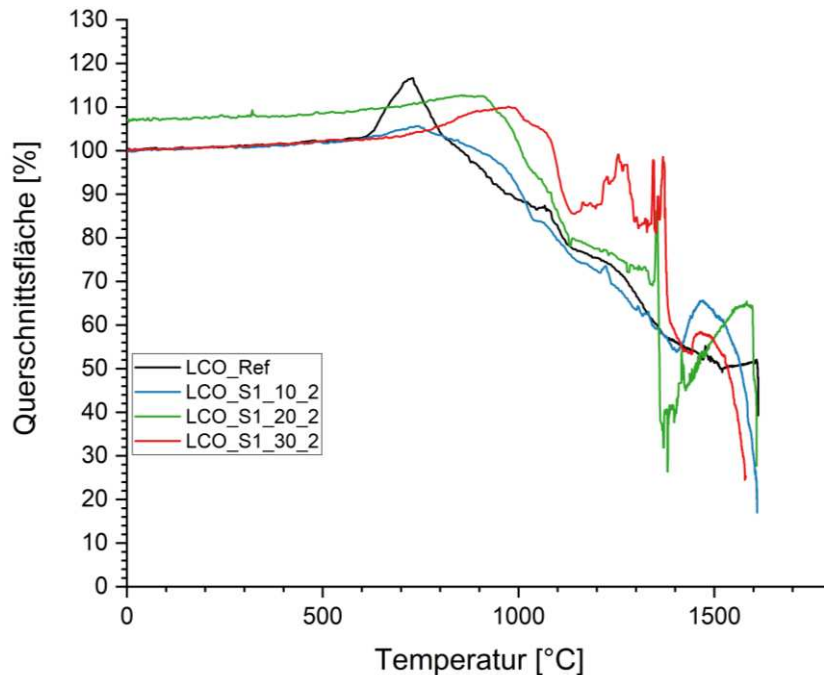


Abbildung 21: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der LCO_S1-Versuchsreihe

Bei der Verwendung des Schlackensystems S1 waren alle Mischungen schmelzfähig, wobei sich der Beginn der Schmelze bei den einzelnen Versuchen erheblich unterscheidet. Der Versuch LCO_S1_10_2 beginnt erst bei 1550°C zu zerfließen, während dieser Prozess bei LCO_S1_30_2 schon ab 1346°C einsetzt und sich von 1387°C bis 1440°C eine geschmolzene Halbkugel bildet. Bei der Mischung LCO_S1_20_2 liegt der Schmelzbeginn rund um 1340°C, wobei man schon ab 1370°C eine Halbkugel ausmachen kann, welche spätestens ab 1398°C eindeutig ausgebildet ist. Da die Mischung mit 30% Massenanteil vor der Schmelze auch eine höhere Reaktivität aufweist, wurde LCO_S1_20 als geeignetstes Mischungsverhältnis mit dem Schlackensystem S1 bewertet. Der erhöhte Flächenwert von 107% von LCO_S1_20_2 zu Beginn geht auf einen Messfehler des Erhitzungsmikroskops zurück. Da der Niedrigtemperaturbereich allerdings von untergeordneter Bedeutung ist und dieses Verhalten im zweiten durchgeführten Versuch mit dieser Mischung nicht beobachtet wurde, ist dieser Fehler zu vernachlässigen. Das generell höhere Schmelzintervall aller LCO-Versuche geht auf den hohen Schmelzpunkt von Kobalt (1495°C) zurück [98].

Es folgt die Analyse der LCO_S2-Versuchsreihe.

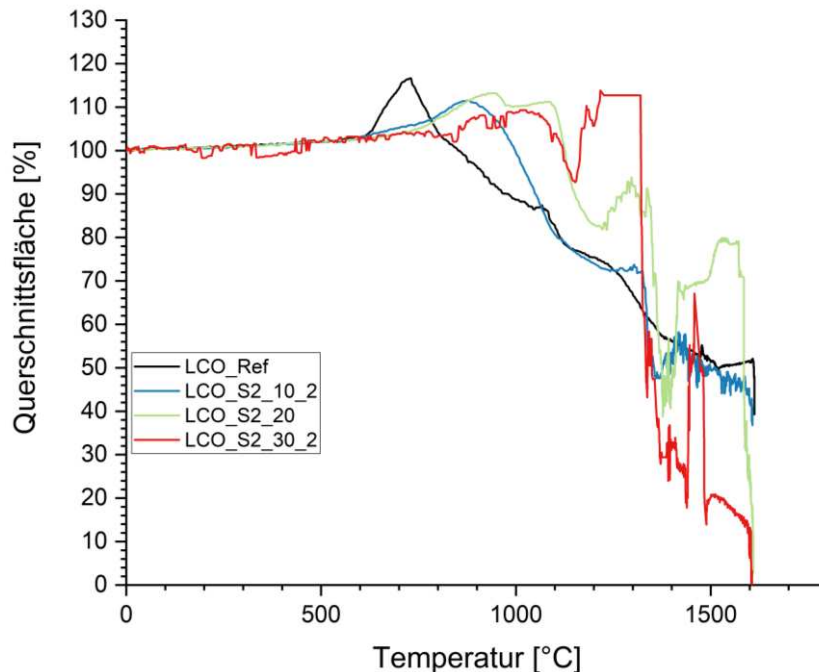


Abbildung 22: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der LCO_S2-Versuchsreihe

Bei der Analyse der Versuche mit dem Schlackensystem S2 wurde wiederum festgestellt, dass alle Probenmischungen eine vollständig geschmolzene Phase aufwiesen. Während die Versuche LCO_S2_10_2 und LCO_S2_20 in etwa die gleiche maximale Ausdehnung von 110% aufweisen, wurde die Probe mit 30 Massenprozent Schlackenbilderanteil aufgrund der hohen Reaktivität vor der Schmelze ausgeschlossen. Das in **Abbildung 22** zu erkennende Plateau zwischen 1220°C und 1320°C geht auf einen Messfehler des Erhitzungsmikroskop zurück. Die tatsächlichen Querschnittsflächenwerte liegen zumindest jenseits der 140%. Dies ist in **Abbildung 23** genauer aufgeschlüsselt, wobei beide Versuche mit 30% Massenanteil S2 dargestellt sind. Bei der Durchführung des Versuchs LCO_S2_30, welcher in dunkelblau dargestellt ist, ist an dessen Verlauf der gleiche Messfehler zu sehen. So starke Reaktionen erhöhen die Gefahr eines Bruchs des MgO-Tiegels während des InduMelt-Versuchs beträchtlich.

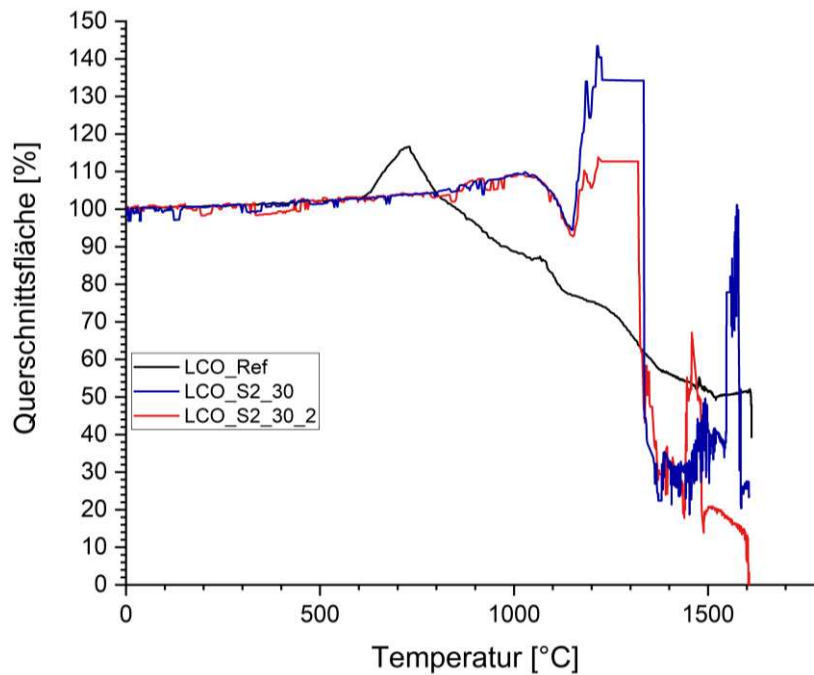


Abbildung 23: Messfehler des Erhitzungsmikroskops bei den Versuchen LCO_S2_30 und LCO_S2_30_2

Bei der Betrachtung des Schmelzbegins in **Abbildung 22** fällt auf, dass der Versuch LCO_S2_10_2 mit 1330°C eine etwas geringere Temperatur aufweist als die Probe LCO_S2_20 mit etwa 1350°C. Da zusätzlich die ablaufenden chemischen Reaktionen nach der Schmelze bei der Mischung mit 20% Massenanteil S2 wesentlich stärker ausfallen, wurde die Zusammensetzung LCO_S2_10 als geeignetste Zusammensetzung der LCO_S2-Versuchsreihe bestimmt.

Schlussendlich wurden die Mischungen LCO_S1_20 und LCO_S2_10 gegenübergestellt, um die Mischungszusammensetzung für den InduMelt-Versuch zu eruieren. Da sich die markanten Werte wie maximale Ausdehnung und Temperatur zu Schmelzbeginn kaum unterscheiden, wurde aufgrund der Basizität das basische Schlackensystem S1 in der Zusammensetzung LCO_S1_20 zur Erprobung im InduMelt-Reaktor ausgewählt.

4.3.1.4 NCA-Versuchsreihe

Die Gegenüberstellung der NCA-Versuche wurde deckungsgleich zu jener der LCO-Versuche durchgeführt. In **Abbildung 24** sind zuerst die Versuche mit dem Schlackensystem S1 gegenübergestellt.

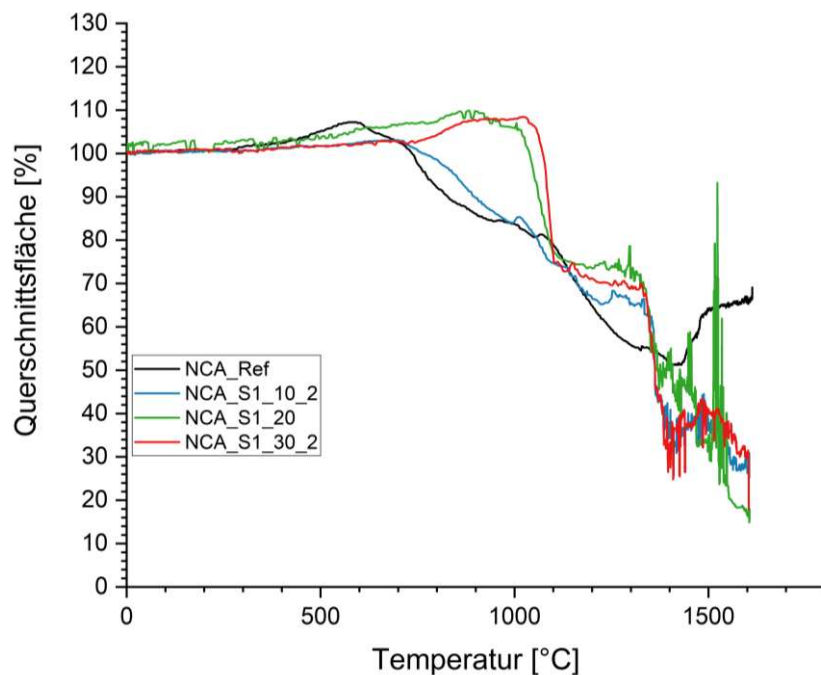


Abbildung 24: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NCA_S1-Versuchsreihe

Die drei Versuche weisen alle einen vollständig abgelaufenen Schmelzvorgang auf. Zusätzlich liegen die Temperaturen für den Schmelzbeginn bei allen Probenzusammensetzungen zwischen 1350°C und 1360°C. Das Verhalten vor Sinterbeginn ist bei den Versuchen NCA_S1_20 und NCA_S1_30_20 nahezu ident und es gibt kaum ein Aufblähen. Der Sinterverlauf des Versuchs NCA_S1_10 ist vergleichbar mit dem Referenzversuch. Da allerdings die maximale Flächenausdehnung aller Versuche sehr gering ist, wurde dieses Entscheidungsmerkmal bei der Auswahl der für die InduMelt-Anlage geeignetsten Mischung vernachlässigt. Die Reaktivität der Proben nach dem abgelaufenen Schmelzprozess ist bei jeder Zusammensetzung ausgeprägt. Der starke Ausschlag bei der Probe NCA_S1_20 wurde bei der Wiederholung des Versuchs nicht mehr beobachtet und daher wurde als Mittelweg die Zusammensetzung mit 20 Massenprozent Schlackenbildneranteil für den Einsatz in der InduMelt in Betracht gezogen.

Dazu folgt im Anschluss die Darstellung der NCA_S2-Versuchsreihe in **Abbildung 25** und die Gegenüberstellung mit dem Versuch NCA_S1_20.

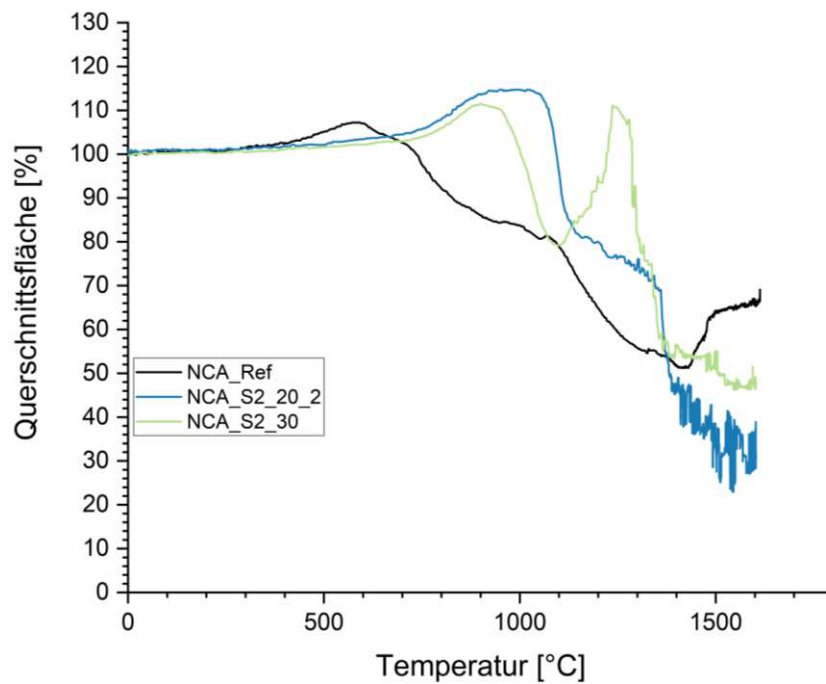


Abbildung 25: Querschnittsflächen-Temperatur-Diagramm der NCA_S2-Versuchsreihe

Bei den Versuchen mit der Beimengung des Schlackensystems S2 wurde die Zusammensetzung NCA_S2_30 von einem Einsatz in der InduMelt-Anlage ausgenommen, da keine vollständig abgelaufener Schmelzvorgang zu beobachten war. Zusätzlich weist die Probe eine starke Reaktivität im Temperaturbereich von 1170°C bis 1330°C auf. Vergleicht man nur den Versuch NCA_S2_20_2 mit dem Versuch NCA_S1_20, fällt auf, dass durch die Beigabe des Schlackensystems S2 die Werte der maximalen Erhöhung der Querschnittsfläche, sowie der Beginn des Schmelzintervalls erhöht werden. Daher wurde für den InduMelt-Versuch das Kathodenmaterial NCA unter Zugabe von 20% Massenanteil des Schlackensystems S1 verwendet. Weiters erlaubt dieses Mischungsverhältnis den direkten Vergleich zwischen LCO und NCA anhand der InduMelt-Schmelzversuche.

5 Durchführung und Datenauswertung der InduMelt-Schmelzversuche

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Versuchsaufbau der InduMelt-Anlage und der Versuchsdurchführung. Weiters wird die Methodik der Versuchsaufbereitung bis hin zur Analyse erklärt. Dabei wird genauer auf die vorliegenden Phasen des Versuchsmaterials eingegangen, welches sich aus der Legierung, der Schlackenphase, dem magnetischen und nichtmagnetischen Pulver sowie der Waschflüssigkeit zusammensetzt. Im ersten Unterkapitel werden die Ergebnisse einer FactSage-Simulation über die Reduktionsvorgänge von Lithium-Metall-Oxiden in einer der InduMelt-Anlage nachempfundenen Umgebung aufgeschlüsselt.

5.1 FactSage-Simulation der InduMelt-Versuche

Aus der Dissertation von Matthias Vest [92] geht hervor, dass ab 1300°C auf jeden Fall von einer Lithiumgasphase ausgegangen werden kann. Um weiteres Wissen über die Reaktionschemie von LIB-Elementen speziell unter der im InduMelt-Reaktor vorherrschenden CO-Atmosphäre zu generieren, wurde parallel zu dieser Arbeit im Projekt „FuLIBatteR“ in Kooperation mit der K1-MET GmbH durch Elizaveta Cheremisina eine FactSage-Simulation im Temperaturbereich von 700°C bis 1600°C durchgeführt. Ziel dieser Simulation war die Betrachtung der chemischen Vorgänge bei der Reduktion von Lithium-Metall-Oxiden in einer CO-Atmosphäre. Die Ergebnisse zeigen, dass im Temperaturbereich unter 1000°C allein die Reduktion der edlen Metalloxide wie Nickeloxid und Kobaltoxid stattfindet. Das vorhandene Manganoxid wird erst ab 1300°C reduziert. Dabei ist darauf zu achten, dass der CO-

Partialdruck ausreichend hoch ist, da Mangan ansonsten reoxidiert und sich mit Kobalt und Lithium in der Schlacke bindet. Lithium liegt in diesem Prozess als festes Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) vor und beginnt ab etwa 1100°C instabil zu werden. Durch den Zerfall des Lithiumcarbonats bildet sich das gasförmige Lithiumoxid (Li_2O). Dies entspricht der gewünschten Reaktion im InduMelt-Schmelzprozess und ermöglicht den Abzug von Lithium in der Gasphase. Erkennbar ist die Bildung von gasförmigem Lithium anhand der Zunahme des Dampfdrucks. Je höher dabei die Temperatur ist, desto schneller erfolgt die Umwandlung. Dies deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus der Dissertation von Matthias Vest [92].

Bei einer zweiten Simulation über die Reduktion von LIB-Elementen unter CO-Atmosphäre bei Zugabe des Schlackensystems S1 wurde gezeigt, dass die Zugabe von SiO_2 eine stark stabilisierende Wirkung hat. Dadurch wird Lithium bis 1500°C in eine feste Silikat-Verbindung gebunden und erst über 1500°C vollständig in die Gasphase übergeführt. Positiv wirkt sich die Zugabe der Schlackenbildner auf die Bildung einer metallischen Lösungsphase von Nickel und Kobalt aus. Mangan wird durch die Zugabe von SiO_2 allerdings nicht reduziert, da es in einer Clinopyroxenphase ($\text{NiMnSi}_2\text{O}_6$) in der Schlacke gebunden ist. Dies würde bedeuten, dass durch die Zugabe von Schlackenbildnern keine Senkung der Prozesstemperatur möglich ist, da 1600°C notwendig sind, um gasförmiges Lithium garantieren zu können. Es muss allerdings angemerkt werden, dass für die FactSage-Simulation das Lithium-Metall-Oxid im Mischungsverhältnis 1:1 mit dem Schlackensystem S1 betrachtet wurde. Für die Kalkulation mittels FactSage wurde ein Überangebot an Reagenzien untersucht, was einen wesentlichen Unterschied zu den Mischungsverhältnissen zwischen Kathodenmaterial und Schlackensystem in dieser Masterarbeit darstellt.

Die FactSage-Ergebnisse widersprechen in einigen Punkten den gezeigten positiven Eigenschaften der Schlackenbildner, welche anhand der EHMI-Versuche erkennbar sind. Der Grund hierfür kann die Argon-Atmosphäre am Erhitzungsmikroskop sein. Die Ergebnisse der InduMelt-Versuche werden in **Kapitel 6.1** dargestellt, wobei in der folgenden Diskussion auf die FactSage-Simulation referenziert wird. Weiters werden die simulierten Resultate mit den Versuchsergebnissen verglichen.

5.2 Beschreibung der Versuchszusammensetzungen

In **Tabelle 6** sind die sieben Probenzusammensetzungen für die InduMelt-Schmelzversuche übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 6: Aufschlüsselung der sieben ausgewählten Mischungen für die InduMelt-Versuche

Versuchsnummer	Kathodenmaterial	Bezeichnung	Schlackensystem	
			S1	S2
Einheit			[m.%]	[m.%]
1	NMC	NMC_Ref	0	0
2	NMC	NMC_S1_30	30	0
3	NMC	NMC_S2_20	0	20
4	LCO	LCO_Ref	0	0
5	LCO	LCO_S1_20	20	0
6	NCA	NCA_Ref	0	0
7	NCA	NCA_S1_20	20	0

Hierbei ist anzumerken, dass sich das Mischungsverhältnis der Schwarzmasse mit den ausgewählten Additiven (Cu, Fe, Al und C) im Vergleich zu den Erhitzungsmikroskop-Versuchen geringfügig geändert hat. Aufgrund des geringeren O₂-Partialdrucks in der InduMelt-Anlage wird die Umwandlung von C in CO anstatt in CO₂ begünstigt. Daher muss eine größere Menge Kohlenstoff beigemischt werden, um die Metalloxide vollständig reduzieren zu können. Der Kohlenstoffanteil wird deshalb auf 17% Massenanteil erhöht. Dies ist ein Erfahrungswert aufgrund von Versuchen in Rahmen diverser InduMelt-Versuchsdurchführungen am TPT und keineswegs ein optimaler Anteil für alle Kathodenmaterialien oder Versuchszusammensetzungen. Die Anteile von Kupfer, Eisen und Aluminium bleiben unverändert. In **Tabelle 7** ist die Zusammensetzung der Schwarzmasse zur Übersicht angeführt.

Tabelle 7: Mischungsverhältnis der Schwarzmasse mit den Additiven Cu, Fe, Al und C für die InduMelt-Versuche

	Anteil [m.%]
Kupfer	3
Eisen	3
Aluminium	2
Kohlenstoff	17
Kathodenmaterial	75

Die Zusammensetzung der verschiedenen Kathodenmaterialien wurde am TPT mittels ICP-OES bestimmt und ist in **Tabelle 8** zu sehen.

Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung der verwendeten Kathodenmaterialien

Kathoden- reinmaterial	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	O ₂
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]
LCO	7,41	61	0	0	0	0	31,59
NMC811	7,6	5,9	49,75	5,65	0	0	31,1
NCA	7,38	5,3	56,1	0	0	0,92	30,3

Aufgrund dieser Daten kann die Zusammensetzung aller Proben vor dem Einsatz in der InduMelt-Anlage berechnet werden. In **Tabelle 9** sind die errechneten Werte in Massenprozent angeführt, während in der **Tabelle 10** die Anteile aller Elemente in Gramm zu sehen sind. Das Gesamtgewicht der Proben belief sich auf jeweils 400 g.

Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung aller sieben InduMelt-Versuche in Massenprozent

Versuchs- bezeichnung	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Cu	Al	Mg	Ca	Si	C	O ₂
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]
NMC_Ref	5,70	4,43	37,31	4,24	3,00	3,00	2,00	0,00	0,00	0,00	17,00	23,33
NMC_S1_30	3,99	3,10	26,12	2,97	2,10	2,10	1,40	2,71	8,58	6,31	11,90	28,73
NMC_S2_20	4,56	3,54	29,85	3,39	2,40	2,40	3,19	0,00	3,57	5,61	13,60	27,89
NCA_Ref	5,54	3,98	42,08	0,00	3,00	3,00	2,69	0,00	0,00	0,00	17,00	22,73
NCA_S1_20	4,43	3,18	33,66	0,00	2,40	2,40	2,15	1,81	5,72	4,21	13,60	26,45
LCO_Ref	5,56	45,75	0,00	0,00	3,00	3,00	2,00	0,00	0,00	0,00	17,00	23,69
LCO_S1_20	4,45	36,60	0,00	0,00	2,40	2,40	1,60	1,81	5,72	4,21	13,60	27,22

Tabelle 10 : Elementare Zusammensetzung aller sieben InduMelt-Versuche in Gramm

Versuchs- bezeichnung	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Cu	Al	Mg	Ca	Si	C	O ₂
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
NMC_Ref	22,80	17,70	149,25	16,95	12,00	12,00	8,00	0,00	0,00	0,00	68,00	93,30
NMC_S1_30	15,96	12,39	104,48	11,87	8,40	8,40	5,60	10,85	34,31	25,24	47,60	114,91
NMC_S2_20	18,24	14,16	119,40	13,56	9,60	9,60	12,75	0,00	14,29	22,44	54,40	111,56
NCA_Ref	22,14	15,90	168,30	0,00	12,00	12,00	10,76	0,00	0,00	0,00	68,00	90,90
NCA_S1_20	17,71	12,72	134,64	0,00	9,60	9,60	8,61	7,24	22,87	16,83	54,40	105,79
LCO_Ref	22,23	183,01	0,00	0,00	12,00	12,00	8,00	0,00	0,00	0,00	68,00	94,77
LCO_S1_20	17,78	146,40	0,00	0,00	9,60	9,60	6,40	7,24	22,87	16,83	54,40	108,89

5.3 Versuchsaufbau der InduMelt-Versuche

In diesem Unterkapitel wird zuerst kurz der Aufbau der InduMelt-Anlage am TPT beschrieben. Die verwendete Konfiguration, welche schon in **Kapitel 2.3.2** schematisch dargestellt wurde, ist in **Abbildung 26** zu sehen. Einziger Unterschied ist die Platzierung des dritten S-Thermoelements, welches in diesem Aufbau direkt über dem zweiten liegt. Dies wurde lediglich zur Überprüfung der Messwerte des zweiten S-Elements kurzfristig durchgeführt. Während der sieben InduMelt-Versuche dieser Masterarbeit war das S-Element wie beschrieben am Deckel platziert.

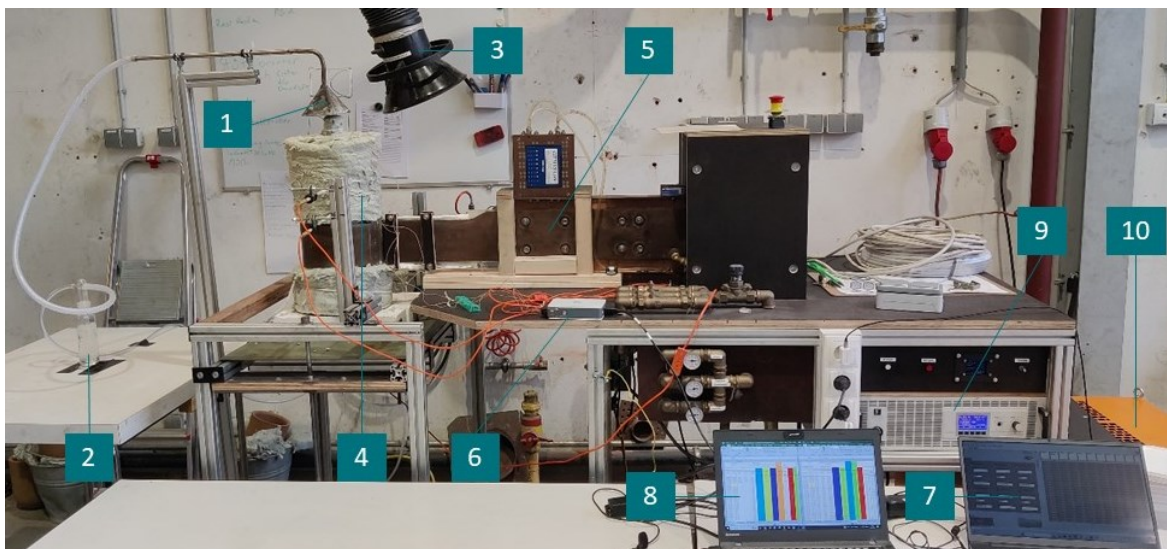


Abbildung 26: Experimenteller Aufbau der InduMelt-Versuche

Im linken Teil von **Abbildung 26** ist die Abgasstrecke zu sehen. Durch den Stahlabzug (1) wird über den erzeugten Unterdruck einer Wasserstrahlpumpe das Abgas abgezogen. Das gasförmige Lithium soll sich entweder als Lithiumhydroxid (LiOH) oder als Li_2CO_3 in der Waschflüssigkeit lösen. Während den Versuchen zu dieser Masterarbeit war pro Versuch nur eine Waschflasche mit destilliertem Wasser (2) im Einsatz. Während der Versuchsdurchführungen wurde beobachtet, dass eine starke Färbung der Waschflüssigkeit eintritt, was sukzessiv zu einem gasförmigen Austritt, sowie Materialanlagerungen nach der Waschflasche führte. Daher besteht die Annahme, dass die Waschflüssigkeit im Verlauf des Experiments gesättigt wurde. Es können daher über die Analyse der Waschflüssigkeit keine quantitativen Aussagen zum Lithiumtransferkoeffizienten in die Flüssigkeit getroffen werden. Diese Aufgabenstellung war nicht Teil dieser Masterarbeit und wird gesondert in Kooperation mit der VTU-Gruppe, dem TÜV-SÜD und dem Lehrstuhl für Verfahrenstechnik

des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben in Zuge eines eigenen Projekts behandelt. Über dem Stahlabzug wurde auch noch das werkshalleneigene Abzugssystem (3) ausgerichtet, um selbst bei starker Rauchentwicklung keine toxischen Gase freizusetzen. Am, mit dem bereits beschrieben Isoliermaterial eingepackten, Tiegel (4) sind außen die S-Thermoelemente (oranges Kabel) zu erkennen, sowie die Kupferspule (5). Die S-Elemente laufen mit den K-Thermoelementen in einer Messkarte des NI-9213 (6) der Firma National Instruments zusammen und werden über LabVIEW ausgewertet und am Messlaptop angezeigt. Der Messlaptop (7) ist ganz rechts zu sehen. Mittels zweiten Laptops (8) wurden die Temperaturen in 10 Minuten-Schritten festgehalten und mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel wurde die aktuelle Heizrate berechnet. Über die Heizrate erfolgt die Steuerung des Versuchs anhand der darüber zu sehenden Leistungselektronik (9). Dabei wurde die Stromstärke durch die Spule eingestellt, während die Spannung selbstständig dazu geregelt wurde. Je nach Einkopplungsverhalten der Graphitwürfel können an der InduMelt bis zu 7 kW Leistung über die Spule übertragen werden. Die Kühlung der Spule erfolgt über ein eigens gefertigtes Kühlaggregat (10).

5.4 Methodik der Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn wurden die Proben an der METTLER AT261 Delta Range® Laborwaage, wie bereits beschrieben, zusammengemischt. Mittels einer Tischwaage FKB 36-von KERN & SOHN GmbH wurden der Tiegel, der Deckel, das Abgasrohr, die Würfel, sowie die Dämmungen für Deckel und Mantel abgewogen und im Versuchsprotokoll festgehalten. Im Anschluss wurden die Graphitwürfel, die Probe und die K-Thermoelemente wie in **Kapitel 2.3.2** in den MgO-Tiegel gegeben und innerhalb der Spule platziert. Zur Befestigung der Manteldämmung wurde eine feuerfeste Schnur verwendet. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur des Tiegels wurde die Temperatur über eine Stunde gehalten, bevor der Tiegel aus der Spule gehoben wurde. Nach der Abkühlphase erfolgte als nächster Schritt die Aufbereitung der Probe und des Tiegels, welche im nächsten Kapitel beschrieben wird.

5.5 Aufbereitung der Proben

Dieses Kapitel beschreibt die Schritte zur Aufbereitung der Proben nach dem InduMelt-Versuch. Während der Abkühlphase sammeln sich die flüssigen Schmelz- und

Schlackenphasen größtenteils im Boden des Tiegels, während sich der Rest an den Würfeln festsetzt. Beispiele hierfür sind in **Abbildung 27** angeführt.

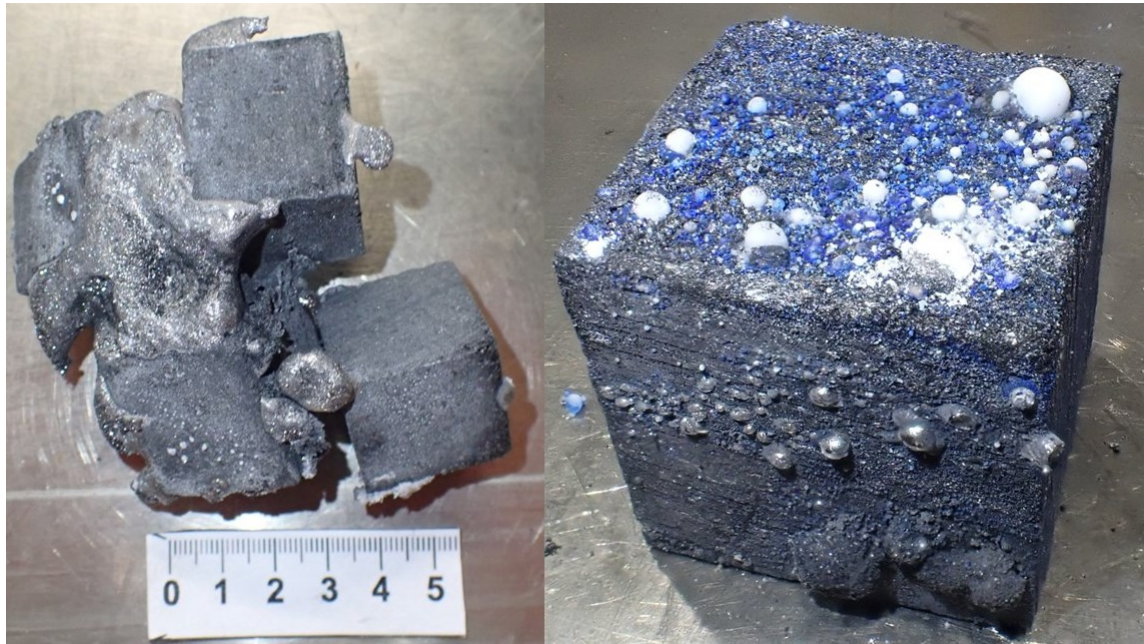


Abbildung 27: Konglomerat aus vier Würfeln, Legierung und Schlacke aus dem Tiegelboden des NCA_Ref-Versuchs (links); Würfel mit Anlagerungen von Legierung, Schlacke und Pulver des LCO_S1_20-Versuchs (rechts)

Daher müssen alle Würfel von Anlagerungen von Legierung oder Schlacke händisch befreit werden. Des Weiteren wird die Innenfläche des Tiegels abgekratzt. Das erhaltene Material wurde in zwei Gruppen aufgeteilt. Einerseits wurde das gesamte Probenmaterial, welches von den Würfeln abgekratzt wurde, zusammengefasst. Hier war zumeist ein hoher Pulveranteil zu erkennen, welcher hauptsächlich von den Graphitwürfeln gelöst wurde. Die zweite Probenmenge war all jenes Material, welches sich im Tiegel befand bzw. von der Tiegelwand abgekratzt wurde. Hierbei war der Anteil von Legierung und Schlacke wesentlich höher, während das Pulver hauptsächlich aus MgO bestand und von der Tiegelwand stammt. Das Gewicht von Deckel, Abgasrohr und jenes der Dämmungen wurde nach der Abkühlphase wieder gewogen und protokolliert.

Nach der Aufbereitung und Unterteilung in die zwei Herkunftsklassen, wurde das Material an einem Siebturm des Typs AS 200 der Firma Retsch GmbH in eine Fein- und Grobfraction unterteilt. Hierbei wurden folgende sechs Klassen definiert:

- Legierung (> 1 mm Durchmesser)
- Schlacke (> 1 mm Durchmesser)
- Pulver magnetisch Würfel (< 1 mm Durchmesser)
- Pulver nicht magnetisch Würfel (< 1 mm Durchmesser)

- Pulver magnetisch Tiegel (< 1 mm Durchmesser)
- Pulver nicht magnetisch Tiegel (< 1 mm Durchmesser)

Die Abtrennung der magnetischen Bestandteile erfolgte händisch mittels einem Neodym-Magneten. Bei der Trennung machte man sich den Effekt zunutze, dass die Schlackenfraktion aus Oxiden besteht und deshalb nicht magnetisch ist. Anhand des gesamten Pulveranteils kann man den Verlauf der Reduktion während des InduMelt-Versuchs abschätzen. Das Ziel hierbei ist es, den Anteil des Pulvers so gering wie möglich zu halten. Dies bezieht sich vor allem auf die magnetische Fraktion, da der unmagnetische Pulveranteil hauptsächlich aus Graphit und MgO besteht, welche von der Probenaufbereitung stammen.

Nach der vollständigen Aufbereitung wurden die sechs Klassen wieder an der METTLER AT261 Delta Range® Laborwaage abgewogen und im Protokoll vermerkt. Ebenso wurde der leere Tiegel und die sauberen Graphitwürfel gewogen. Dadurch erhält man nach der Gegenüberstellung aller Komponenten des InduMelt-Versuchs vor und nach der Versuchsdurchführung in einer Massenerhaltungsgleichung den Gewichtsanteil, der über die Gasphase abgezogen wurde. Die benutzte Formel ist anbei angeführt.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Reaktor, leer, vor}} + m_{\text{Deckel, vor}} + m_{\text{Abgasrohr, vor}} + m_{\text{Würfel, vor}} + m_{\text{Probe, vor}} = & \quad (5-1) \\
 m_{\text{Reaktor, leer, nach}} + m_{\text{Deckel, nach}} + m_{\text{Abgasrohr, nach}} + m_{\text{Würfel, sauber, nach}} \\
 + \sum m_{\text{Feststoffe, nach}} + m_{\text{Gasphase}}
 \end{aligned}$$

Die Summe der Feststoffe nach dem Versuch setzt sich aus der Legierung, der Schlacke und allen Pulverfraktionen zusammen. Durch Umformen kann die Masse der Gasphase berechnet werden.

5.5.1 Analyse mittels ICP-OES und ICP-MS

Für den Nachweis, in welchen Phasen die chemischen Elemente gebunden sind, wurde eine Analyse mittels ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und ICP-MS (induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie) durchgeführt. Die Analysen wurden vom Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) an der Montanuniversität Leoben durchgeführt, wobei für die ICP-MS eine Agilent 7500 Massenspektrometer von Agilent Technologies Inc. verwendet wurde (**Abbildung 28**). Das

ICP-MS-Screening wurde in Anlehnung an die ÖNORM EN ISO 17294-2:2017-01 durchgeführt.



Abbildung 28: Das zur Analyse verwendete ICP-MS

Für die ICP-OES wurde ein Varian Vista MPX CCD Simultaneous ICP-OES eingesetzt, welches ebenfalls von der Firma Agilent Technologies Inc. hergestellt wurde. Das optische Massenspektrometer ist in **Abbildung 29** zu sehen. Rechts daneben sieht man den verwendeten Autosampller. Das ICP-OES-Screening wurde nach der ÖNORM EN ISO 11885:2009-11 durchgeführt.



Abbildung 29: Das zur Analyse verwendete ICP-OES

Es wurde die Legierung, die Schlacke, die Waschflüssigkeit, sowie die Gesamtmenge des magnetischen und unmagnetischen Pulvers getestet. Bei der Analyse der Waschflüssigkeit wurde zuerst über einen 0,45 µm Filter filtriert und aufgeschlossen. Im Anschluss wurden der Filtrerrückstand und die Flüssigkeit separat getestet.

Die NMC-Proben wurden auf die Elemente Aluminium, Kobalt, Eisen, Kupfer, Lithium, Mangan und Nickel untersucht. Bei den NCA-Proben wurde Mangan aus der Analyse weggelassen. In den LCO-Proben wurde auf die Elemente Aluminium, Kobalt, Eisen, Kupfer und Lithium getestet. Zusätzlich wurden zur Analyse noch die Elemente Calcium, Magnesium oder Silizium, je nach beigemengtem Schlackensystem, hinzugefügt. Die Waschflüssigkeiten und der Filtrerrückstand wurden nur auf Lithium untersucht, da für den InduMelt-Recyclingprozess und die Validierung des Einsatzes von Schlackenbildner nur die Entfernung von Lithium betrachtet wird.

Die Probenvorbereitung erfolgte mittels Königswasseraufschluss nach ÖNORM EN 13657:2002-12 (Abschnitt 6.3) oder mittels Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656:2021-05 (Verfahren B). Königswasser besteht zu drei Vierteln aus Salzsäure (HCl) und zu einem Viertel Salpetersäure (HNO₃). Die Mischung dieser zwei starken Säuren wird verwendet, da sich dadurch selbst widerstandsfähige Materialien auflösen. Die Salpetersäure überführt die Metalle durch Oxidation in ihre ionische Form, in welcher sie durch die Chloridionen der Salzsäure in Komplexe gebunden wird. Durch die vollständige Auflösung kann eine homogene Lösung für die Analyse garantiert werden.

Als Hauptanalysemethode wurde die optische Emissionsspektrometrie gewählt. Während der Analyse am AVAW wurde bemerkt, dass die Wiederfindungsrate bei der Detektierung der oben genannten Elemente bei den Schlacke- und Pulverproben einen geringen Wert aufwies (teilweise unter 20%). Die Wiederfindungsrate WF wurden in den Prüfberichten automatisch berechnet und setzt sich aus der Summe des relativen Anteils (mg/kg Trockensubstanz) aller Elemente einer Phase zusammen. Sie stellt ein Indiz für die Genauigkeit der Messung dar. Bei einer Wiederfindungsrate von 100% wurden alle Elemente einer Probe detektiert. Im Falle einer Wiederfindungsrate über 100% kann der Fehler auf die Messungenauigkeit der ICP-OES, sowie Verunreinigungen, zurückgeführt werden. Aufgrund der teilweise niedrigen Wiederfindungsraten wurden die betroffenen Proben zusätzlich mittels ICP-MS untersucht. Bei der ICP-MS wurden neben den zu untersuchenden Elementen eine größere Palette an Elementen, wie zum Beispiel Magnesium, in die Betrachtung aufgenommen. Zusätzlich weist die Massenspektrometrie eine höhere Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Matrizen auf und kann so Elemente in oxidischen Verbindungen genauer nachweisen. Zusätzlich zur größeren Menge an Elementen wurde bei der Wiederfindungsrate der ICP-MS die

Umrechnung der Elemente in ihre oxidische Form berücksichtigt. Trotz dieser Korrekturen in der Analyse bleiben die Wiederfindungsraten der Schlacken- und Pulverproben bei der ICP-MS im Bereich zwischen 50% und 70%. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass mittels induktiv gekoppelter Plasma-Spektrometrieanalysen keine Silikatverbindungen (anorganische SiO_2 -Verbindungen) detektiert werden können. Durch den Einsatz von Schlackensystemen mit hohem Anteil von Siliziumdioxid entstand bei der Analyse so ein beträchtlicher systematischer Fehler. Um ein kongruentes Ergebnis aller Proben zu gewährleisten, beziehen sich die Werte in **Kapitel 6** rein auf die ICP-OES, während die ICP-MS-Werte nur zur Validierung verwendet wurden.

Für die Detektion der oxidischen Phasen eignet sich am besten die Röntgendiffraktometrie (XRD). Allerdings sind mittels XRD-Analysen kaum quantitative Aussagen zu treffen. Eine weitere alternative Analysemethode ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Mit dieser Methode können sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die verschiedenen Elemente getroffen werden. Dadurch weist die RFA die beste Analysegenauigkeit für die InduMelt-Proben auf. Da allerdings im zeitlichen Rahmen dieser Masterarbeit kein RFA-Gerät zur Verfügung stand, wurde auf die Analyse mittels ICP-OES, mit einer Überprüfung durch eine ICP-MS, zurückgegriffen. Dies lässt sich auch mit den Zielen der Arbeit begründen, wo neben der Lithiumentfernung das Hauptaugenmerk auf die Legierungen gerichtet wurde, welche mittels ICP-OES gut analysierbar sind. Die Abweichung der Wiederfindungsraten bei den Legierungsproben kann vermutlich mit einer eingesetzten Oxidation an der Oberfläche der Proben erklärt werden.

6 Darstellung und Diskussion der InduMelt-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die aufbereiteten Ergebnisse der InduMelt-Versuche gegenübergestellt. Zuerst werden die Analyseergebnisse tabellarisch aufgeschlüsselt. Aus diesen Werten berechnet sich die absolute Ausbeute der einzelnen Elemente in der Legierung, der Schlacken und in der Pulverphase. Auf Basis dieser Resultate kann der Einfluss der Schlackenbildner bestimmt werden. In diesem Zusammenhang werden auch weitere allgemeine Beobachtungen während der InduMelt-Versuche zusammengefasst.

6.1 Vergleich der Versuche

Bevor die drei Kathodenmaterialien getrennt betrachtet werden, sind in **Tabelle 11** das Gewicht der einzelnen Phasen aller Versuche nach der Probenaufbereitung und der magnetischen Trennung angeführt.

Tabelle 11: Massen der einzelnen Phasen (Legierung, Schlacken, magnetisches und nicht magnetisches Pulver) nach der Probenaufbereitung

Versuchs- bezeichnung	Legierung	Pulver magnetisch	Pulver nicht magnetisch	Schlacke	unbekannt	Summe
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
NMC_Ref	204,97	7,23	3,46	1,93	0,41	218,00
NMC_S1_30	133,90	10,91	14,02	14,35	5,59	178,77
NMC_S2_20	155,80	25,90	17,65	8,10		207,44
NCA_Ref	190,58	20,08	5,62	3,76		220,04
NCA_S1_20	161,72	24,67	26,78	4,65		217,82
LCO_Ref	206,06	18,61	8,49	1,90		235,05
LCO_S1_20	175,45	23,79	22,11	2,23		223,57

Bei den Versuchen NMC_Ref und NMC_S1_30 wurde jeweils ein Konglomerat aus Legierung und Schlacke, welches nicht trennbar und genau zu identifizieren war, gefunden. Dieses Konglomerat wurde bei der weiteren Analyse nicht berücksichtigt, da der Anteil an der Gesamtmasse vernachlässigbar klein ist und das Ergebnis nicht maßgeblich beeinflusst wird. Aus den Ergebnissen aus **Tabelle 11** kann weiters der relative Anteil der einzelnen Phasen an der Gesamtmasse des Kathodenmaterials vor dem Versuch berechnet werden. Dies ist in **Tabelle 12** dargestellt. Ebenso kann der Massenverlust des Probenmaterials während des InduMelt-Versuchs berechnet werden, was in **Tabelle 13** angeführt ist. Der Massenverlust bezieht sich hierbei auf die Gesamtprobenmasse vor Versuchsbeginn (400 g). Es ist erkennbar, dass bei allen Versuchen ein Massenverlust zwischen 41% Massenanteil und 56% Massenanteil aufgetreten ist.

Tabelle 12: Relativer Anteil aller Phasen nach der Probenaufbereitung an der Inputprobenmasse des Kathodenmaterials

Versuchs- bezeichnung	Legierung	Pulver magnetisch	Pulver nicht magnetisch	Schlacke	unbekannt	Summe
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]
NMC_Ref	51,24	1,81	0,87	0,48	0,10	54,50
NMC_S1_30	47,82	3,90	5,01	5,13	2,00	63,85
NMC_S2_20	48,69	8,09	5,51	2,53	0,00	64,82
NCA_Ref	47,65	5,02	1,41	0,94	0,00	55,01
NCA_S1_20	50,54	7,71	8,37	1,45	0,00	68,07
LCO_Ref	51,51	4,65	2,12	0,48	0,00	58,76
LCO_S1_20	54,83	7,43	6,91	0,70	0,00	69,87

Tabelle 13: Massenverlust der einzelnen Proben während des InduMelt-Versuchs

Versuchs- bezeichnung	Massenverlust		
	Einheit	[g]	[m.%]
NMC_Ref	182,00	45,50	
NMC_S1_30	221,23	55,31	
NMC_S2_20	192,56	48,14	
NCA_Ref	179,96	44,99	
NCA_S1_20	182,18	45,55	
LCO_Ref	164,95	41,24	
LCO_S1_20	176,44	44,11	

Gemäß der Gleichung (5-1) aus **Kapitel 5.5** kann über die Betrachtung des Massenunterschieds des leeren Reaktors, des Deckels, des Abgasrohres, der Würfel und der Probe vor und nach dem Versuch die Masse bestimmt werden, die über die Gasphase entweicht. Die abgewogenen Werte für den Reaktor, den Deckel, das Abgasrohr und die saubereren Würfel sind in **Anhang 9.2** zu finden. Diese Werte sind direkt dem Versuchsprotokoll entnommen. Die Betrachtung aller Komponenten, die während des Versuches Kontakt zum Probenmaterial hatten, bezieht den in Tiegel und Deckel diffundierten Anteil mit ein. Somit kann eine genauere Aussage über den Massenverlust als bei einer alleinigen Betrachtung der Probenmassen getroffen werden, wie in **Tabelle 13** angeführt.

In **Tabelle 14** sind die gesamten Massendifferenzen der einzelnen Versuche tabellarisch dargestellt.

Tabelle 14: Gesamter Massenverlust während der InduMelt-Versuche

Versuchs- bezeichnung	Gesamter Massenverlust		
	Einheit	[g]	[m.%]
NMC_Ref	217,00	54,25	
NMC_S1_30	282,92	70,73	
NMC_S2_20	162,56	40,64	
NCA_Ref	181,80	45,45	
NCA_S1_20	184,58	46,15	
LCO_Ref	190,91	47,73	
LCO_S1_20	160,29	40,07	

Der Vergleich des prozentuellen Massenverlustes der Probe aus **Tabelle 13** zeigt, dass die Versuche mit Zugabe von Schlackenbildnern höhere Werte als die Referenzversuche aufweisen. Betrachtet man den Anteil der Metallphase, auf welcher der Hauptfokus der Analyse liegt, so ist erkennbar, dass die Ergebnisse zwischen Referenzversuch und den zugehörigen Schlackenversuche in einem ähnlichen Bereich liegen. In der NMC-Versuchsreihe weist der Referenzversuch einen etwas höheren Anteil der gewonnenen Legierungsfraktion verglichen zur eingesetzten Kathodenmaterialmenge auf. Für die NCA-Versuchsreihe und die LCO-Versuchsreihe ist dieser Trend umgekehrt. Bei der Betrachtung der relativen Schlackenmengen ist aufgrund der Zugabe von Schlackenbildner ein klar höherer Wert bei den Schlackenversuchen zu sehen, allerdings bleibt der Anteil gering (<6% Massenanteil). Ein weiterer Trend, der zu erkennen ist, ist die Massenzunahme der Pulverfraktion bei Versuchen mit Schlackenbildner verglichen mit den Referenzversuchen. Diese Zunahme ist vor allem in der nicht magnetischen Pulverfraktion zu sehen und ist ebenso auf den Einsatz der Schlackenbildner zurückzuführen. Erst bei der Betrachtung der elementaren Zusammensetzungen der nicht magnetischen Pulverfraktion in den folgenden Unterkapiteln kann ein Schluss bezüglich der Reduktionsrate der Wertmetalle Nickel, Kobalt und Mangan getroffen werden. In **Abbildung 30** sind die Anteile der einzelnen Phasen verglichen mit der Inputmasse veranschaulicht. Hier sind die eben genannten Trends gut erkennbar. In den folgenden Unterkapiteln wird für jedes Kathodenmaterial einzeln auf die Analyseergebnisse eingegangen und die Trends genauer diskutiert.

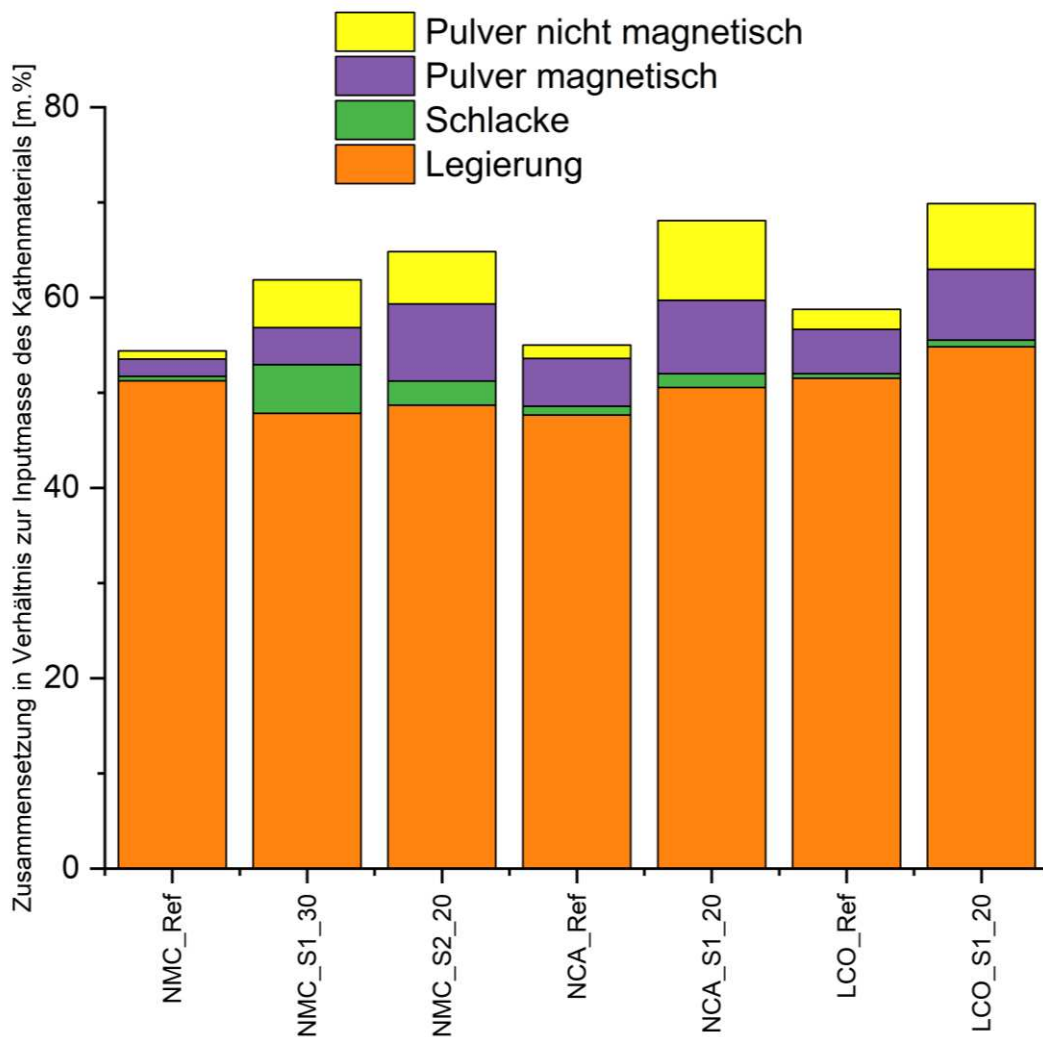


Abbildung 30: Relativer Anteil aller Phasen nach der Probenaufbereitung verglichen zur Inputmasse des Kathodenmaterials

Zur besseren Übersicht ist die tabellarische Aufschlüsselung der weiteren Ergebnisse im **Anhang 9.1** zu finden. Beispielhaft werden für NMC_Ref die Ergebnisse in den einzelnen Tabellen erörtert. In **Tabelle 18** sind die Ergebnisse der ICP-OES zu sehen (Angaben in mg/kg Trockenmasse), welche in **Tabelle 19** in Massenprozent umgerechnet wurden. Aus der Multiplikation der relativen Massenanteile der einzelnen Elemente an den vier Phasen mit der Gesamtmasse der Phasen nach dem InduMelt-Versuch (**Tabelle 11**) erhält man die Massen aller Elemente in den einzelnen Phasen. Diese Ergebnisse sind in **Tabelle 20** dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass die Masse von Lithium im Filtrerrückstand aufgrund der geringen Menge an Filtrerrückstand (wenige mg) nicht genau feststellbar ist. Die Ergebnisse der anderen sechs InduMelt-Versuche sind gleichermaßen angeführt. Abschließend wird in **Anhang 9.1.8** die Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der zusammengehörigen Versuche

tabellarisch angeführt. Wie bereits erwähnt, kann anhand dieser Werte allerdings keine quantitative Aussage über den Lithiumgehalt in der Waschflasche getroffen werden.

6.1.1 NMC

In diesem Unterkapitel wird näher auf die drei NMC-Versuche eingegangen. Zur besseren direkten Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse mittels Origin 2022b in diversen Diagrammen aufbereitet, welche im Folgenden dargestellt werden. Mittels der Grafiken erfolgt die Beurteilung über den Einfluss der Schlackenbildner auf das Schmelzverhalten.

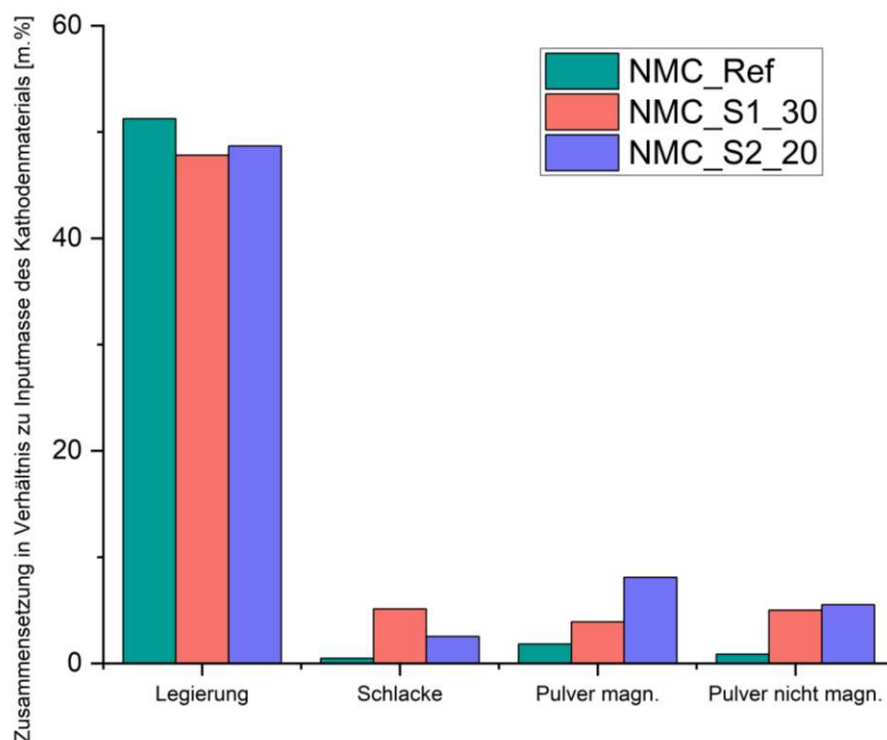


Abbildung 31: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der NMC-Versuchsreihe

In **Abbildung 31** wird der Anteil der Phasen, gemessen zur Inputmasse des Kathodenmaterials vor dem Versuch, dargestellt. Dies entspricht den Werten aus **Tabelle 12**. Hier wird nochmals der Trend deutlich, dass mit Zugabe der Schlackenbildner der Anteil der Metallphase nur in sehr geringem Ausmaß abnimmt. Neben einer Abnahme des Metallanteils sinkt auch der Anteil aller Wertmetalle in der Legierung, wie **Abbildung 32** aufzeigt.

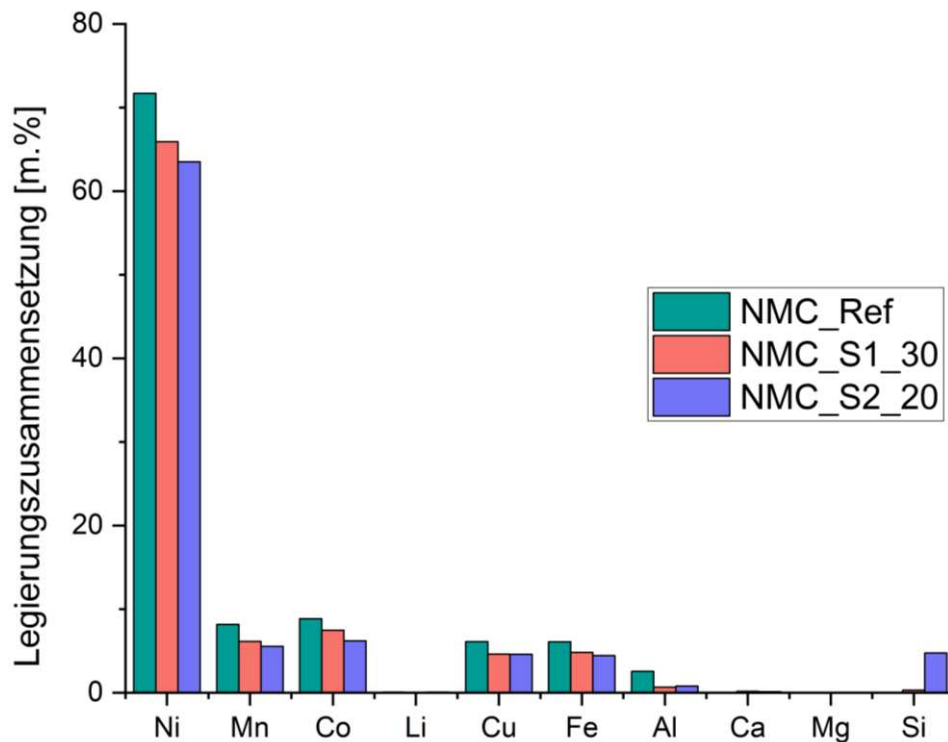


Abbildung 32: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der NMC-Versuchsreihe

Waren in der Metallfraktion des Versuchs NMC_Ref beispielsweise noch 71,7% Massenanteil Nickel enthalten, so sinkt der Nickelanteil im Versuch NMC_S1_30 auf 65,9% Massenanteil und im Versuch NMC_S2_20 auf 63,9% Massenanteil. Derselbe Trend ist mit Mangan und Kobalt zu erkennen, sowie mit Kupfer, Eisen und Aluminium. Dies ist gleichbedeutend mit der Abnahme der Rückgewinnungsrate von Nickel, Mangan und Kobalt in der Legierung. Dies ist in **Tabelle 15** veranschaulicht.

Tabelle 15: Rückgewinnungsraten der Wertmetalle Ni, Mn und Co in der Legierungsfraktion der NMC-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Ni	Mn	Co
Einheit	[%]	[%]	[%]
NMC_Ref	98,47	98,80	102,49
NMC_S1_30	84,46	69,18	80,73
NMC_S2_20	82,86	63,65	68,33

Durch die Abnahme des relativen Anteils der wertvollen Metalle in der Legierung wird die Wirtschaftlichkeit der Auftrennung der Legierung in die einzelnen Metallfraktionen vermindert. Weiters negativ für die Aufbereitung der Legierung ist der Siliziumanteil in der NMC_S2_20-Versuchsreihe. Dieser kann allerdings damit erklärt werden, dass bei der Magnettrennung teilweise Schlackenteilchen von einer Metallphase mitgerissen und daher ebenfalls aus der nichtmagnetischen Masse entfernt wurden. Positiv bei allen drei Versuchen ist, dass Lithium nur marginal (unter 0,1%) in der Metallphase zu finden ist.

Wie eingangs bereits erwähnt und in **Abbildung 31** gut zu erkennen ist, ist die Zunahme des Pulveranteils bei Zugabe von Schlackenbildnern. Die elementare Zusammensetzung für den magnetischen Pulveranteil ist in **Abbildung 33** zu sehen, während jene für den nicht magnetischen Pulveranteil in **Abbildung 34** abgebildet ist.

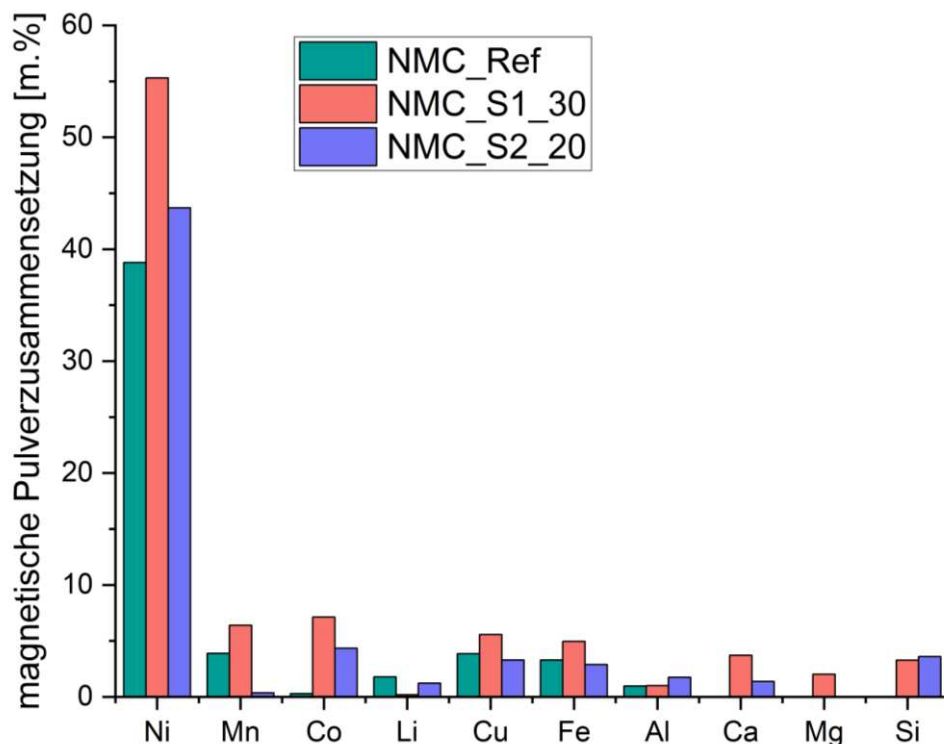


Abbildung 33: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der NMC-Versuchsreihe

Die Schlussfolgerung auf die chemischen Reaktionsvorgänge anhand der Betrachtung der Elementarzusammensetzung des metallischen Pulveranteils erweist sich als schwierig, da der Hauptanteil des Pulvers aus kleinen Metallteilchen mit einer Korngröße unter 1 mm besteht. Der Grund, warum diese in der Pulverfraktion zu finden sind, liegt hauptsächlich in der händischen Aufbereitung der Würfel. Da dabei zur Befreiung der Würfel von Metall- und

Schlackenteilen teilweise auch abrasive Methoden verwendet werden müssen, steigt der Metallanteil im Pulver. Daher wird der metallischen Pulverfraktion im Zuge der Ergebnisdiskussion eine weniger bedeutende Rolle zuteil. Ein weiteres Indiz, warum die Ergebnisse in **Abbildung 33** mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sind, ist der relevante Anteil an Calcium, Magnesium und Silizium. Diese Elemente liegen nicht metallisch vor, werden aber bei der Magnettrennung von Metallkörnern mitgerissen.

In der darunterliegenden **Abbildung 34** sind die Massenanteile der einzelnen Elemente in der nicht magnetischen Pulverfraktion aufgeschlüsselt.

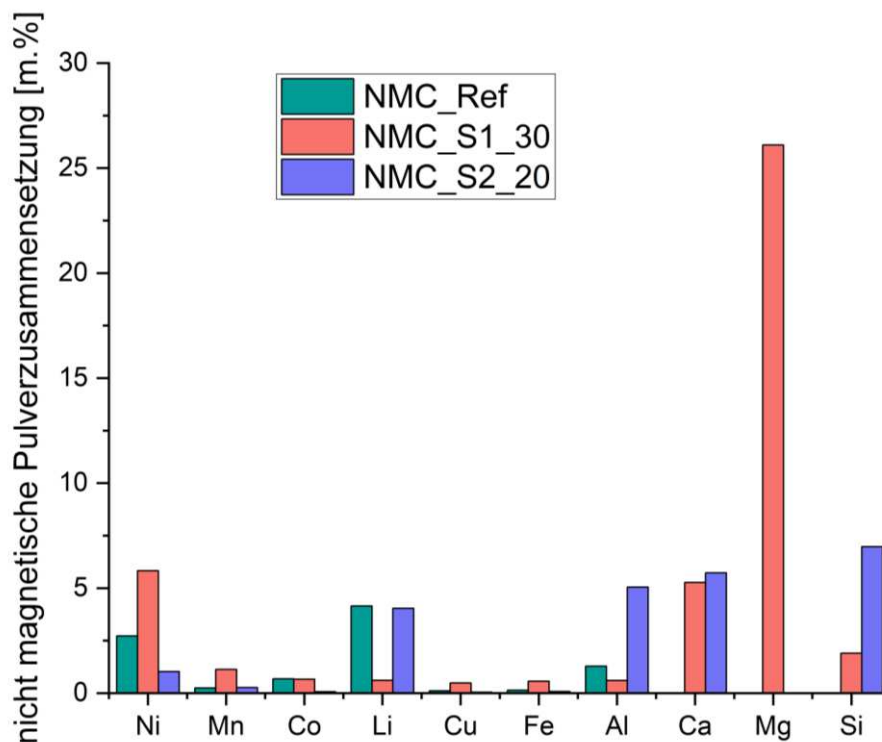


Abbildung 34: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der NMC-Versuchsreihe

Besonders der Anteil der Wertmetalle Nickel, Mangan und Kobalt im nicht magnetischen Pulveranteil, der am Ende der Abkühlphase zu finden ist, ist ein Indiz dafür, ob der Versuch lange genug in ein ausreichend hohes Temperaturfenster gebracht wurde bzw. ob ausreichend Reduktionsmittel zur Verfügung standen. Das Auftreten einer unzureichend langen Temperaturperiode für eine vollständige Reduktion der Wertmetalle sollte durch die Haltezeit von einer Stunde und einer tendenziell höheren Endtemperatur als laut EHMI-Versuchen notwendig, verhindert werden. Allerdings weist sich die genaue Temperaturmessung im Hochtemperaturbereich (über 1200°C) als große Herausforderung heraus und die genaue Temperatur im Inneren des Tiegels lässt sich nur über Erfahrungswerte

der Temperaturspreizung zwischen K-Thermoelenteten und S-Themoelementen abschätzen, da die K-Elemente ab 1200°C keine verlässlichen Daten mehr liefern.

Der vergleichsweise hohe Nickelanteil des Versuches NMC_S1_30 in der nicht magnetischen Pulverfraktion stellt eine Ausnahme zum erwarteten Effekt bei der Verwendung von Schlackenbildnern dar, da mit der Zugabe von 30% Massenanteil des Schlackensystems S1 genügend Reduktionsmittel vorhanden sein müssten. Bestätigt wird der positive Einfluss der Schlackenbildner im Versuch NMC_S2_20. Hier sind bei den Metallen Nickel, Kupfer und Aluminium ein niedriger Anteil als im Referenzversuch zu erkennen, während Mangan und Kobalt annähernd in identer Konzentration vorliegen. Erwähnenswert ist auch die Konzentration von Lithium im nicht metallischen Pulveranteil, welche bei NMC_Ref und NMC_S2_20 bei 4,15% Massenanteil bzw. bei 4,04% Massenanteil liegt, während NMC_S1_30 einen Lithiumanteil bei 0,61% Massenanteil aufweist.

In **Abbildung 35** ist die Zusammensetzung der erhaltenen Schlackenfraktionen der NMC-Versuche abgebildet.

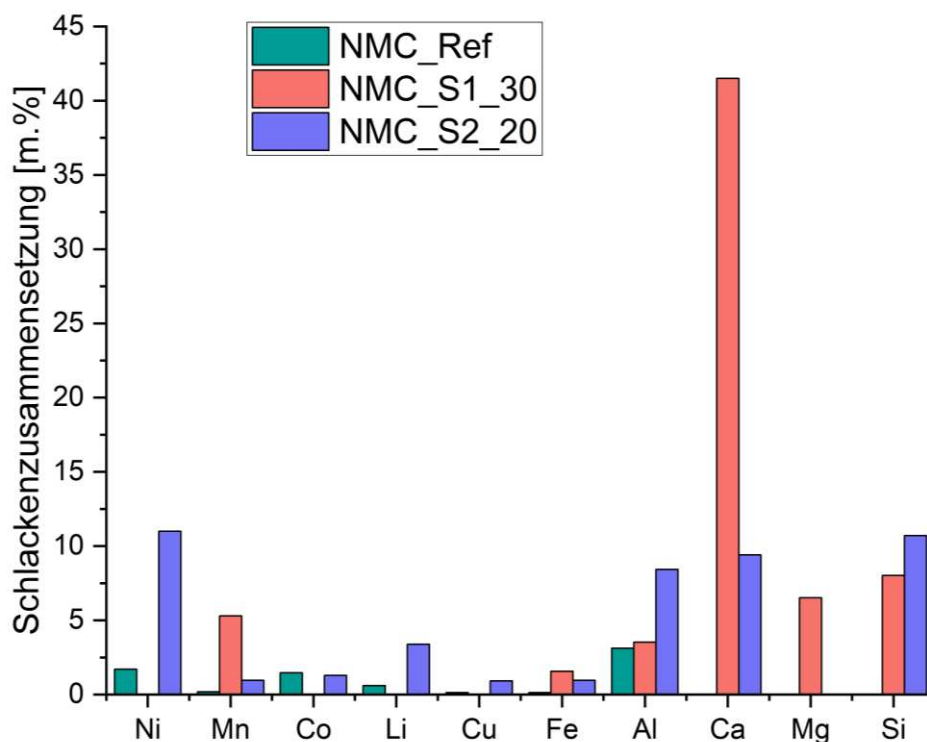


Abbildung 35: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der NMC-Versuchsreihe

Bei der Betrachtung der Schlackenzusammensetzung fällt auf, dass der Referenzversuch sehr geringe Anteile an Wertmetallen in der Schlackenfraktion aufweist. Vor allem unter Berücksichtigung, dass durch die händische Aufbereitung der Proben keine hundertprozentige Trennung zwischen Metall- und Schlackenphase möglich ist, kann bei dem Versuch NMC_Ref

davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Verschlackung von Wertmetallen kommt. Etwas anders sieht es bei Verwendung des Schlackensystems S2 aus. Hier ist erkennbar, dass sowohl Nickel als auch Lithium zu einem merklich höheren Anteil in die Schlacke gebunden werden als bei den anderen zwei Versuchen. Vor allem der Lithiumanteil in der Schlacke kann durch die höheren Anteile an Aluminium und Silizium erklärt werden, welche Lithium in Form von Komplexen in der Schlacke binden. Dies zeigt auch der höhere Anteil dieser Elemente in der Schlackenfraktion des Versuchs NMC_S2_20. Eine Vermeidung von Nickel, Kobalt, Lithium und Kupfer in der Schlackenfraktion lässt sich durch den Einsatz des Schlackensystems S1 im Versuch NMC_S1_30 nachweisen. Alle Elemente lagen während der ICP-OES unter der Detektionsgrenze von 60 mg/kg TS. Allerdings steigt durch den Einsatz des Schlackensystems S1 der Anteil von Mangan in der Schlacke. Dabei landen 6,41% des eingesetzten Mangans verglichen zur Inputmasse in der Schlacke, während die Werte hierfür bei NMC_Ref und NMC_S2_20 unter 1% liegen.

Abschließend wird der Transferkoeffizient von Lithium verglichen. Der Transferkoeffizient gibt an, wieviel Prozent des in der Ausgangsprobe des Versuchs eingebrachten Lithium nicht in der Legierung, der Schlacke oder den Pulverfraktionen gefunden wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Prozentsatz des Lithiums, der dem Transferkoeffizienten entspricht, entweder über die Gasphase entfernt wurde oder in Form einer Verbindung in das Tiegelmateriale hineindiffundiert ist. Eine grafische Darstellung ist in **Abbildung 36** zu sehen.

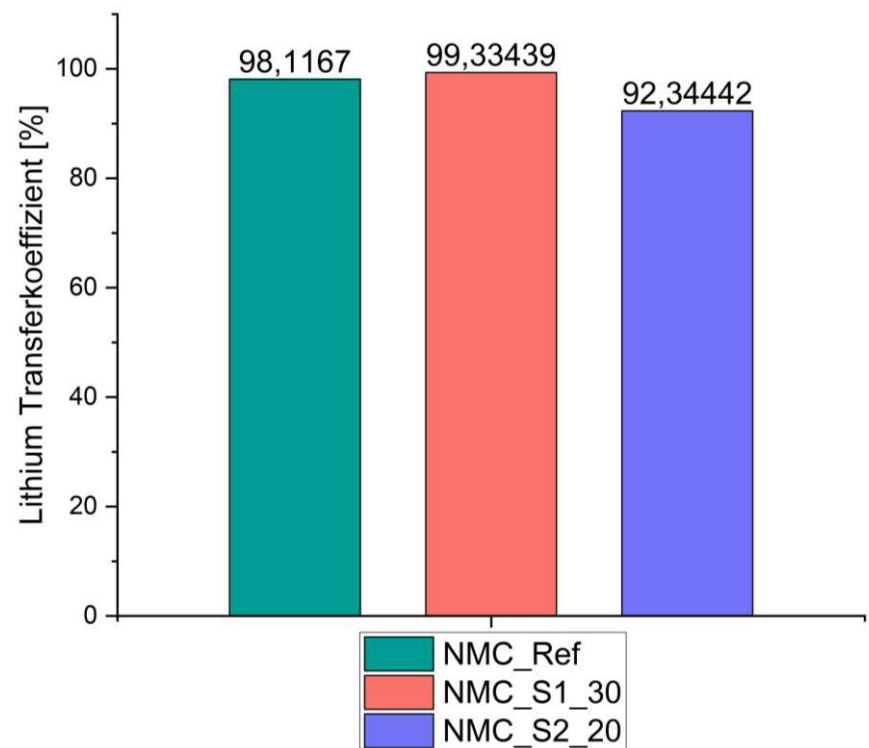


Abbildung 36: Transferkoeffizient von Lithium der NMC-Versuchsreihe

Es ist erkennbar, dass bei den Versuchen NMC_Ref und NMC_S1_30 in keiner der erhaltenen Phasen ein relevanter Anteil des Lithiums zu finden war. Einzig in der Schlackenphase, sowie im magnetischen und nicht magnetischen Pulver von NMC_S2_20 sind mit 1,51%, 1,75% bzw. 3,91% des eingebrachten Lithiums größere Anteile zu finden.

6.1.2 NCA

In diesem Unterkapitel erfolgt der Vergleich zwischen dem Versuch NCA_Ref und NCA_S1_20. Für den ersten Überblick ist in **Abbildung 37** die prozentuelle Aufteilung der einzelnen Phasen der NCA-Versuche abgebildet. Hierbei ist erkennbar, dass durch den Einsatz der Schlackenbildner der Anteil der Legierung im Vergleich zur Inputmasse des Kathodenmaterials von 47,65% Massenanteil auf 50,54 % Massenanteil steigt. Dies weist auf einen positiven Einfluss der Schlackenbildner auf das Reduktionsverhalten der Metalle hin. Der Anteil der Schlackenfraktion bleibt allerdings trotz 80 g Schlackenbildnern zu Versuchsbeginn beinahe ident. Dies lässt eine Diffusion der Schlackenbildner in den Tiegel vermuten. Bei der Betrachtung der Pulverfraktion fällt vor allem beim nicht magnetischen Anteil die Zunahme durch die Schlackenbildner auf.

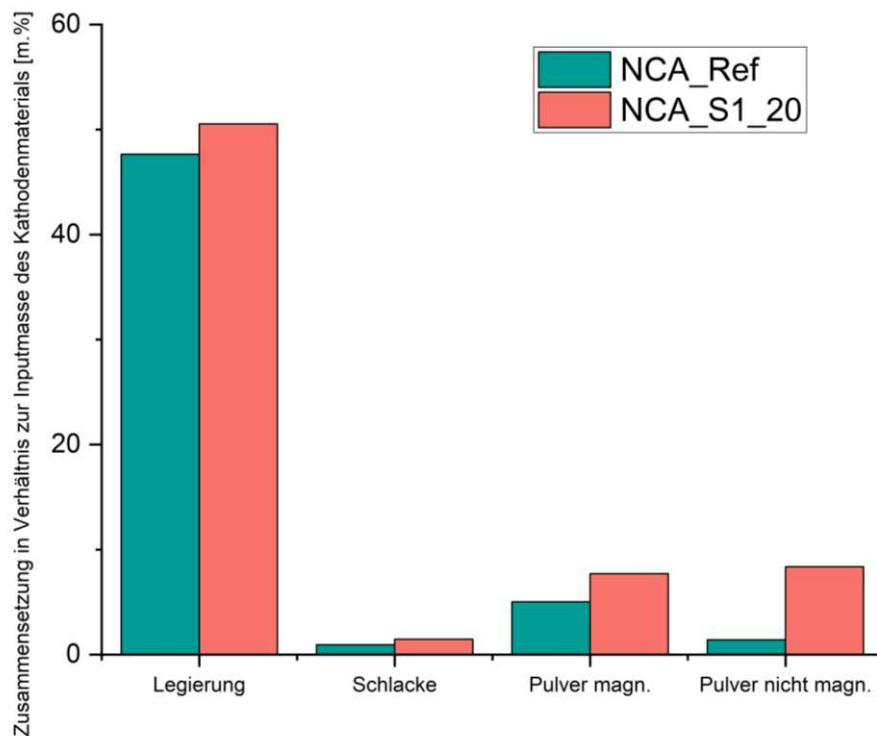


Abbildung 37: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der NCA-Versuchsreihe

Bei der näheren Betrachtung der Legierungszusammensetzung, welche in **Abbildung 38** zu sehen ist, fällt vor allem der Unterschied im Nickelanteil auf. In der Metallphase des Versuchs NCA_Ref ist mit 80,2% Massenanteil wesentlich mehr Nickel detektierbar als in der Legierung des Versuchs NCA_S1_20. Dort beträgt der Nickelanteil nur 56,7% Massenanteil.

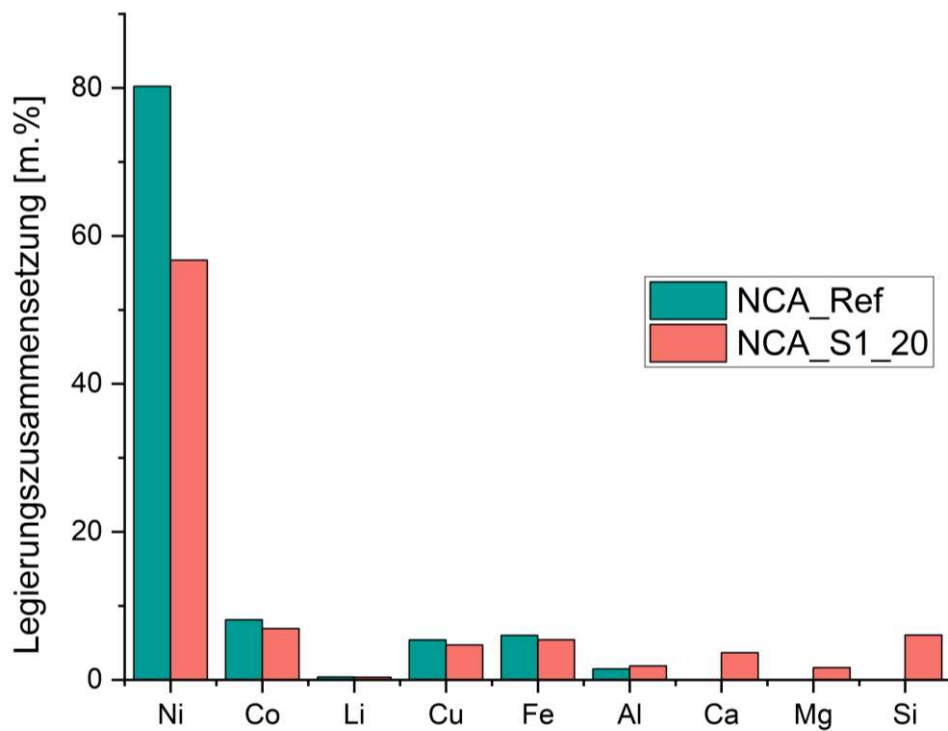


Abbildung 38: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der NCA-Versuchsreihe

Dies hat weiters zur Folge, dass im Referenzversuch 90,82% des eingebrachten Nickels in der Metallphase zu finden ist, während im Versuch mit Schlackenbildnern nur 68,11% in der Schmelzphase auffindbar ist. Die Rückgewinnungsraten sind in **Tabelle 16** zu sehen. Selbst unter Berücksichtigung des Nickels in der metallischen Pulverphase beträgt der rückgewonnene Nickelanteil nur 78,91%. Wenn man bei der Betrachtung des Referenzversuches den magnetischen Pulveranteil ebenfalls mitkalkuliert, beträgt die Nickeltransferrate 97,14%. Ein ähnlicher Trend ist bei Kobalt zu sehen, welcher beim Versuch NCA_Ref zu 97,21% in der Metallphase landet. Das bedeutet, dass der Einsatz des Schlackensystems S1 die Reduktion von Nickel und Kobalt negativ beeinflusst.

Tabelle 16: Rückgewinnungsraten der Wertmetalle Ni und Co in der Legierungsfraktion der NCA-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Ni	Co
Einheit	[%]	[%]
NCA_Ref	90,82	97,21
NCA_S1_20	68,11	88,11

Die hohe Transferrate von Nickel und Kobalt aus den NCA-Kathoden in die die Metallphase des Versuchs NCA_Ref weist auf eine hochwertige Metallfraktion hin. Somit hat in dieser Betrachtung die Zugabe von Schlackenbildnern einen negativen Einfluss auf die Rückgewinnung von Nickel und Kobalt.

Vergleicht man die Anteile der anderen Elemente in der Legierung miteinander, fallen kaum größere Unterschiede auf. Einzig die geringe Konzentration der Elemente Calcium, Magnesium und Silizium durch unzureichende Auftrennung während der Probenaufbereitung ist zu beobachten. Lithium ist bei beiden Versuchen in einer Konzentration unter 0,4% Massenanteil vorhanden.

In **Abbildung 39** ist die elementare Zusammensetzung des magnetischen Pulveranteils zu erkennen.

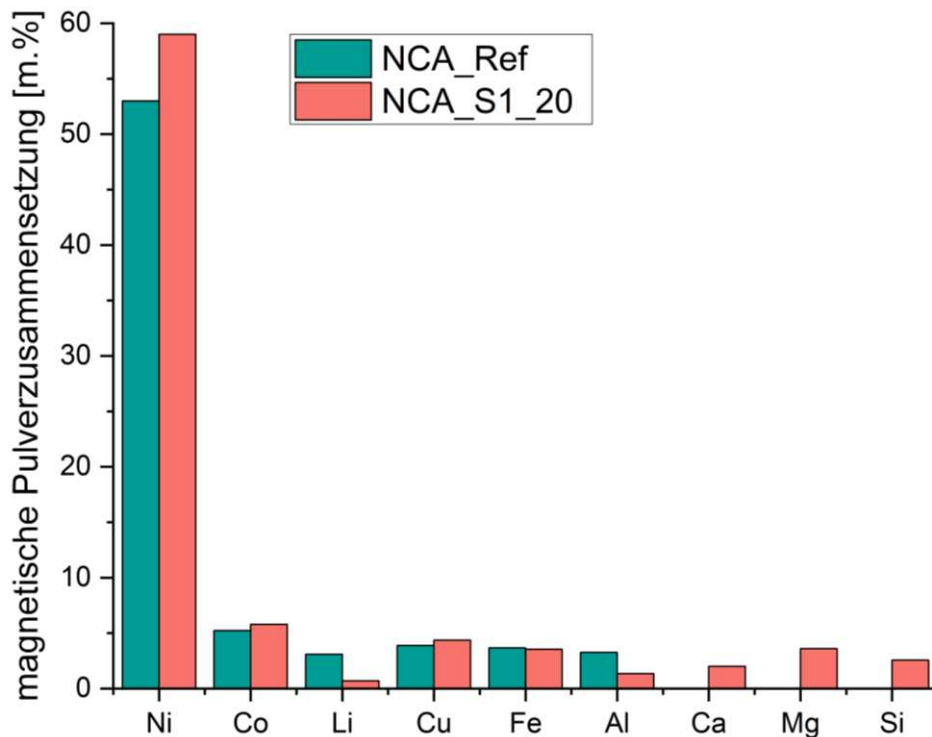


Abbildung 39: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der NCA-Versuchsreihe

Hierbei ist ähnlich wie bei der Zusammensetzung der Legierung bei den Elementen Kobalt, Kupfer, Eisen und Aluminium kaum ein Unterschied zwischen den zwei Versuchen zu erkennen. Zudem weisen beide Versuche eine hohe Konzentration an Nickel auf. Dies ist aufgrund der Kathodenzusammensetzung von NCA und der bereits erwähnten Problematik der Probenaufbereitung nicht verwunderlich. Anzumerken ist allerdings, dass durch den Schlackenbildner weniger Lithium in der magnetischen Pulverfraktion zu finden ist. Geht hier

beim Referenzversuch noch 2,8% des eingebrachten Lithiums verloren, so sind es beim Versuch NCA_S1_20 unter 1%. Dies ist insofern erwähnenswert, da die absolute Pulvermasse unter Zugabe der Schlackenbildner größer ist als die des Referenzversuchs. Ähnlich wie in der Legierung sind auch in der magnetischen Pulverphase bei der Magnetabscheidung geringe Mengen der Elemente Ca, Mg und Si mitgerissen worden.

In **Abbildung 40** ist die Zusammensetzung des nicht magnetischen Pulveranteils abgebildet.

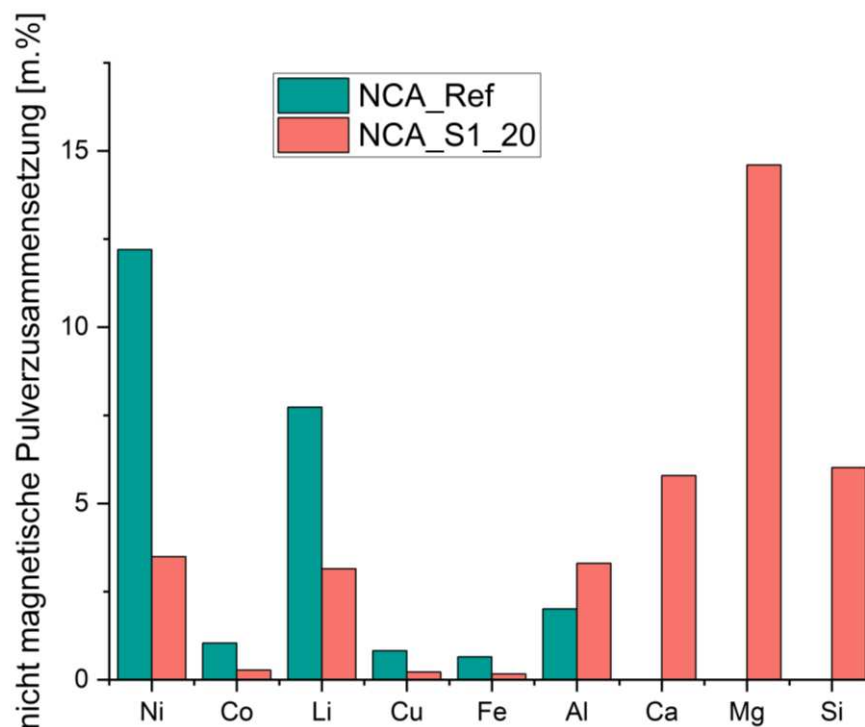


Abbildung 40: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der NCA-Versuchsreihe

Vergleicht man die zwei NCA_Versuche bezüglich der Zusammensetzung ihrer unmagnetischen Pulverfraktion, fällt der vergleichsweise hohe Anteil von Nickel und Lithium des Referenzversuchs auf. Dies kann auf ein Unterangebot an Reduktionsmitteln zurückzuführen sein, wobei für einen gewissen Prozentsatz die Aufbereitung der Proben verantwortlich sein kann. Bei dieser Betrachtung muss man allerdings auf die absolute Menge des nicht magnetischen Pulveranteils verweisen. Der Versuch NCA_Ref weist mit 5,62 g eine wesentlich geringere Masse auf als der Versuch mit Schlackenbildnern mit 26,78 g. Dadurch weist der Referenzversuch letztendlich, gemessen am Gesamtinput an Nickel, eine geringere Transferrate auf als der Versuch mit Schlackenbildner. Gleiches gilt für den Lithiumanteil des

Versuchs NCA_Ref. Im Pulvermaterial des Referenzversuchs liegen etwa 2% des eingebrachten Lithiums vor, während im nicht magnetischen Pulver des NCA_S1_20-Versuchs über 4,7% des eingebrachten Lithiums detektierbar sind. Das Vorhandensein von Ca, Mg und Si lässt sich wiederum durch das verwendete Schlackensystem erklären.

In **Abbildung 41** ist die elementare Zusammensetzung des Schlackenanteils abgebildet.

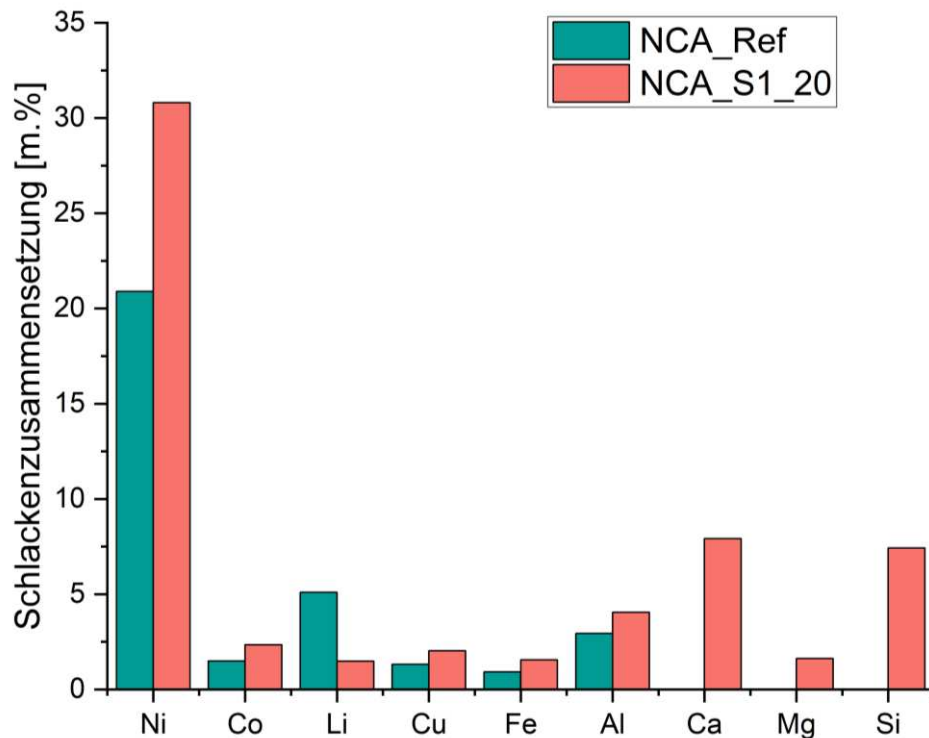


Abbildung 41: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der NCA-Versuchsreihe

Im Gegensatz zu den Pulverfraktionen ist die Gesamtmenge an Schlacke mit 3,76 g für den Referenzversuch und 4,65 g für den Schlackenbilderversuch sehr ähnlich. Deshalb wandert beim Versuch NCA_S1_20 mit 1,06% Nickel verglichen zur Gesamtmasse zu Beginn des Versuchs mehr als doppelt so viel Nickel in die Schlacke als im Referenzversuch. Dasselbe gilt für Kobalt, auch wenn der Anteil sehr gering ist. Allerdings weist die Schlacke von NCA_Ref einen höheren Lithiumanteil auf. Dadurch kann man den Schluss ziehen, dass der Einsatz des Schlackensystems S1 zu einer geringeren Lithiumverschlackung auf Kosten der Wertmetalle Nickel und Kobalt führt. Die Anteile der restlichen Elemente unterscheiden sich nur unwesentlich.

Schlussendlich kann wieder der Transferkoeffizient von Lithium verglichen werden. Wie in **Abbildung 42** zu sehen ist, liegen die Werte mit 91,18% für NCA_Ref und 90,67% bei NCA_S1_20 nur marginal auseinander.

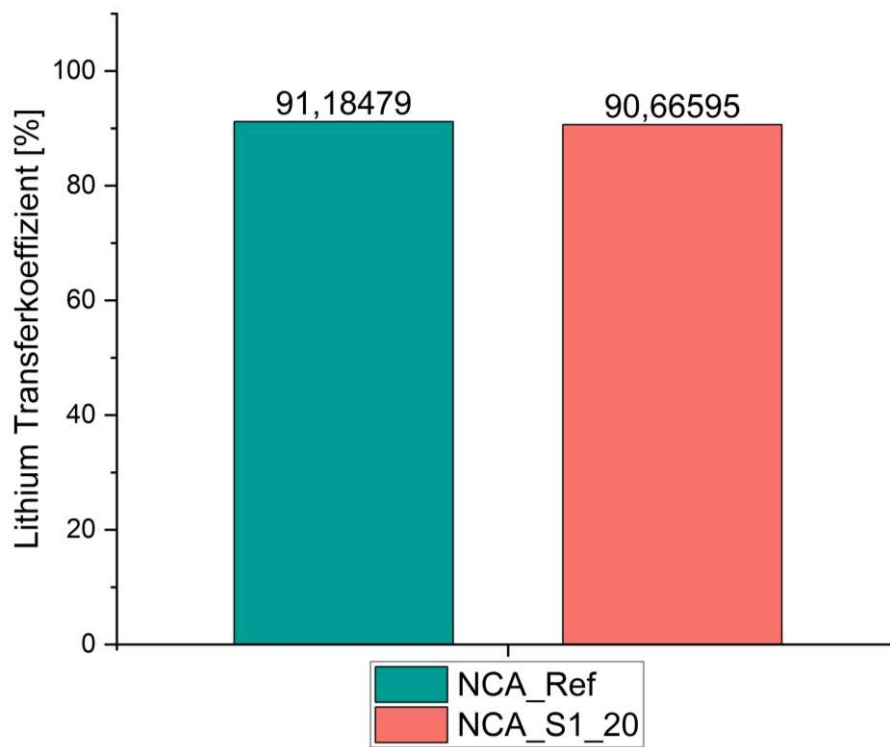


Abbildung 42: Transferkoeffizient von Lithium der NCA-Versuchsreihe

6.1.3 LCO

Abschließend werden die Versuche LCO_Ref und LCO_S1_20 gegenübergestellt. Äquivalent zur Vorgehensweise bei den anderen zwei Kathodenmaterialien wird in **Abbildung 43** zuerst die Zusammensetzung der vier Phasen in Verhältnis zur Probenmasse vor Versuchsdurchführung abgebildet.

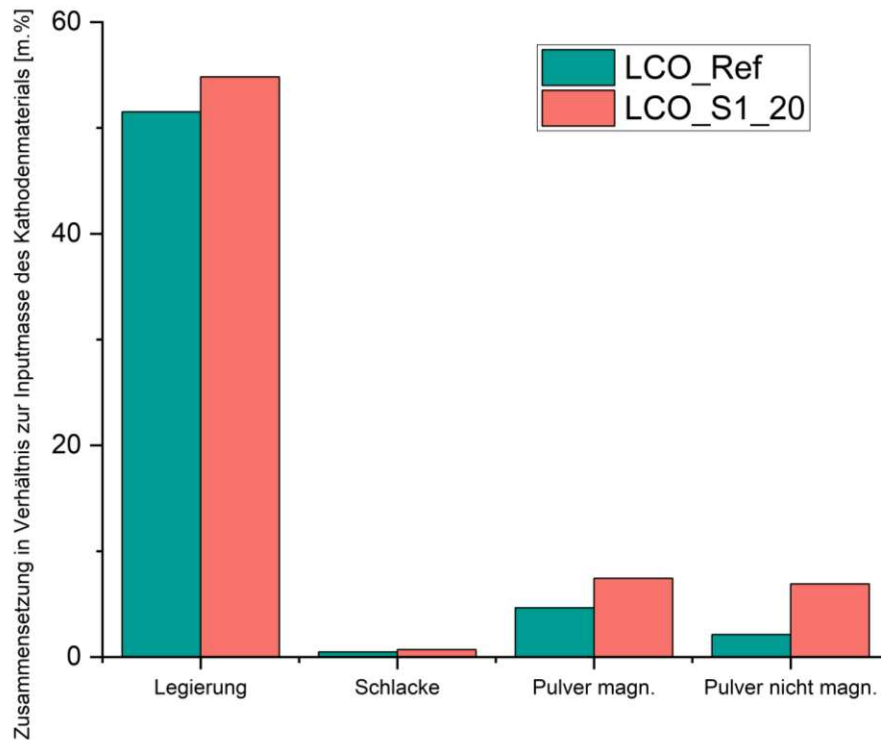


Abbildung 43: Aufschlüsselung der relativen Anteile der einzelnen Phasen im Verhältnis zur Inputmasse des Kathodenmaterials der LCO-Versuchsreihe

Man erkennt den gleichen Trend in den Zusammensetzungen wie bei den NCA-Versuchen. Der Legierungsanteil im Referenzversuch ist mit 51,51% Massenanteil etwas geringer als beim Versuch mit Schlackenbildnern, bei dem die Legierungsphase 54,83% Massenanteil der Inputmasse des Kathodenmaterials beträgt. Erwähnenswert ist, dass beide LCO_Versuche kaum eine Schlackenphase aufweisen (jeweils unter 1% Massenanteil). Bei der magnetischen und der nicht magnetischen Pulverfraktion weist der Versuch LCO_S1_20 die größeren relativen Anteile auf.

Betrachtet man nun die Zusammensetzung der Metallphase beider Versuche lt. **Abbildung 44**, fällt der hohe Kobaltanteil von über 77% Massenanteil auf des Referenzversuches auf. Die Legierung des Schlackenbildners besteht hingegen nur aus etwa 60 m.& Kobalt. Dies

bedeutet, dass beim Versuch LCO_Ref um die 87% des eingebrachten Kobalts in der Metalllegierung zu finden sind, während unter Einsatz von Schlackenbildnern dieser Anteil auf 71,4% sinkt.

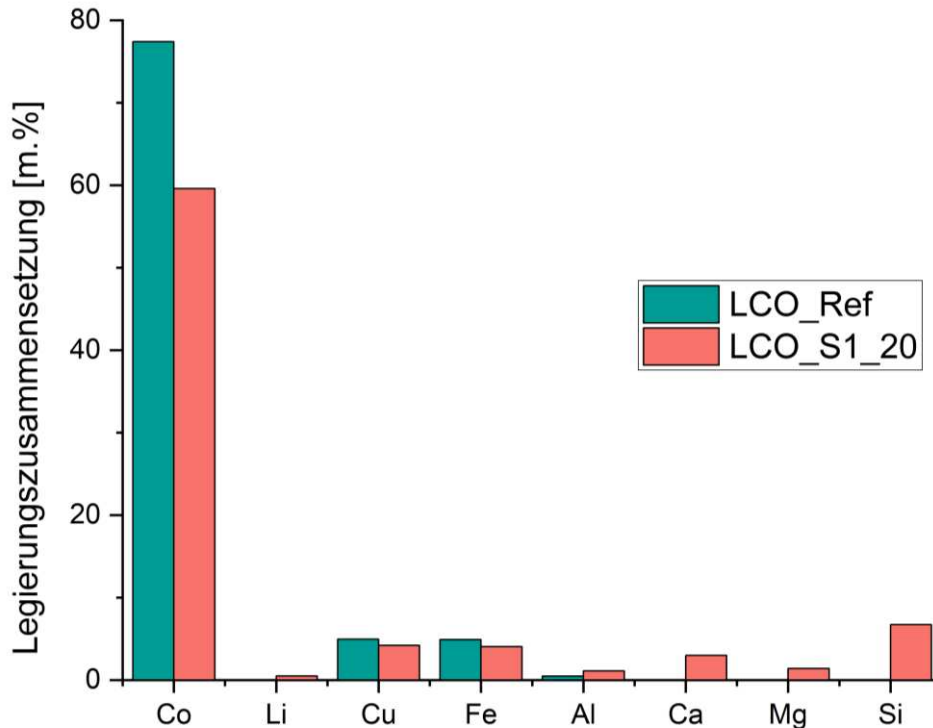


Abbildung 44: Elementare Zusammensetzung der Legierungsfraktionen der LCO-Versuchsreihe

Lithium ist bei dem Versuch LCO_S1_20 in einer Konzentration von etwa 0,5% Massenanteil in der Legierung vorhanden, während es beim Referenzversuch praktisch nicht vorkommt. Die relativen Anteile von Kupfer, Eisen und Aluminium ähneln sich bei beiden Versuchen sehr und machen jeweils weit unter 5% Massenanteil der Legierung aus. Anzumerken ist, dass die Wiederfindungsraten der beiden LCO-Versuche mit 87,76% für LCO_Ref und 80,56% für LCO_S1_20 merklich von 100% abweichen. Dies lässt auf ein stärkeres Oxidationsverhalten an der Oberfläche der Legierung während der Lagerung schließen. Die marginalen Anteile der Schlackenbildner-elemente Ca, Mg und Si sind auf Einschlüsse in der Metallphase zurückzuführen.

Betrachtet man den Kobaltanteil der Legierung, in Relation zum gesamten eingebrachten Kobalt, ist erkennbar, dass die Rückgewinnungsrate für den Referenzversuch über 87% liegt. Dieses Ergebnis bestätigt weiters den Trend, dass die Zugabe von Schlackenbildnern die Rückgewinnung von Wertmetallen in der Legierung verschlechtert. In der Metallphase des LCO_S1_20-Versuchs sind nur etwa 71% des anfänglichen Kobalts zu finden. Die Rückgewinnungsraten der beiden Versuche sind zusätzlich in **Tabelle 17** gegenübergestellt.

Tabelle 17: Rückgewinnungsraten von Co in der Legierungsfraction der LCO-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Co
Einheit	[%]
LCO_Ref	87,149
LCO_S1_20	71,427

In **Abbildung 45** ist die Zusammensetzung des magnetischen Pulveranteils beider LCO-Versuche zu erkennen.

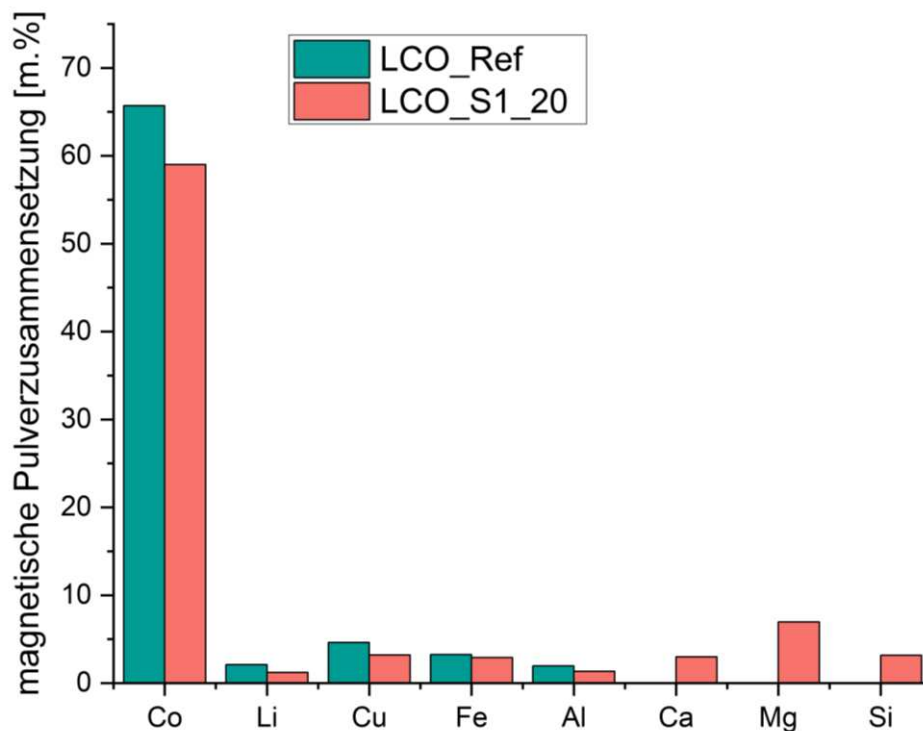


Abbildung 45: Elementare Zusammensetzung der magnetischen Pulveranteile der LCO-Versuchsreihe

Ähnlich zu den bereits diskutierten Versuchen besteht der hohe Anteil an Wertmetallen, in diesem Fall Kobalt, hauptsächlich aus feinen Teilchen, die während der Aufbereitung der Proben nach den Schmelzversuchen anfielen. Lithium ist in beiden Fällen kaum vorhanden und auch die Anteile der Verunreinigungen Kupfer, Eisen und Aluminium fallen sehr gering aus, wobei im magnetischen Pulver des Referenzversuch jeweils marginal höhere Konzentrationen zu finden sind. Wirkliche Trends über die Effektivität von Schlackenbildnern bei der Verbesserung des InduMelt-Recyclingkonzeptes sind allerdings nicht ablesbar. Die

Gesamtmassen der beiden magnetischen Pulverfraktionen liegen bei 18,61 g für LCO_Ref und 23,79 g für LCO_S1_20.

Einen größeren Unterschied in den Gesamtmassen sieht man bei der Betrachtung der nicht magnetischen Pulverfraktion, deren Zusammensetzungen in **Abbildung 46** zu sehen sind.

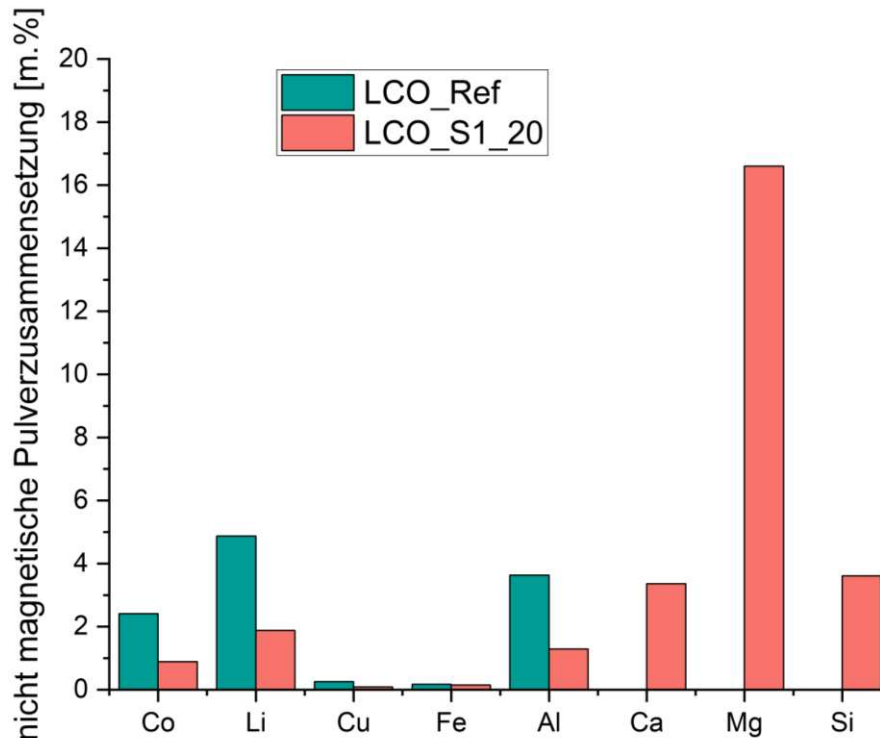


Abbildung 46: Elementare Zusammensetzung der nicht magnetischen Pulveranteile der LCO-Versuchsreihe

Der Referenzversuch weist insgesamt 8,49 g an nicht magnetischen Pulver auf, während jene Fraktion durch den Einsatz der Schlackenbildner im Versuch LCO_S1_20 auf 22,11 g ansteigt. Ähnlich zu den anderen zwei Versuchen, in denen das Schlackensystem S1 beigemischt wurde, ist der Magnesiumanteil in der unmagnetischen Pulverfraktion am höchsten. Neben einem höheren Kobalt- und Lithiumanteil weist der Referenzversuch eine merklich höhere Konzentration von Aluminium auf, während Kupfer und Eisen kaum detektierbar sind.

Wie anfangs bereits erwähnt, weisen die beiden LCO-Versuche eine sehr geringe Schlackenfraktion auf. In der Schlackenzusammensetzung des Referenzversuches sind 13,3% Massenanteil Kobalt zu finden, in jener des Schlackenbildnerversuches 20,7% Massenanteil. Trotzdem verschlacken insgesamt jeweils unter 0,5 g Kobalt. Abgebildet ist die Zusammensetzung in **Abbildung 47**.

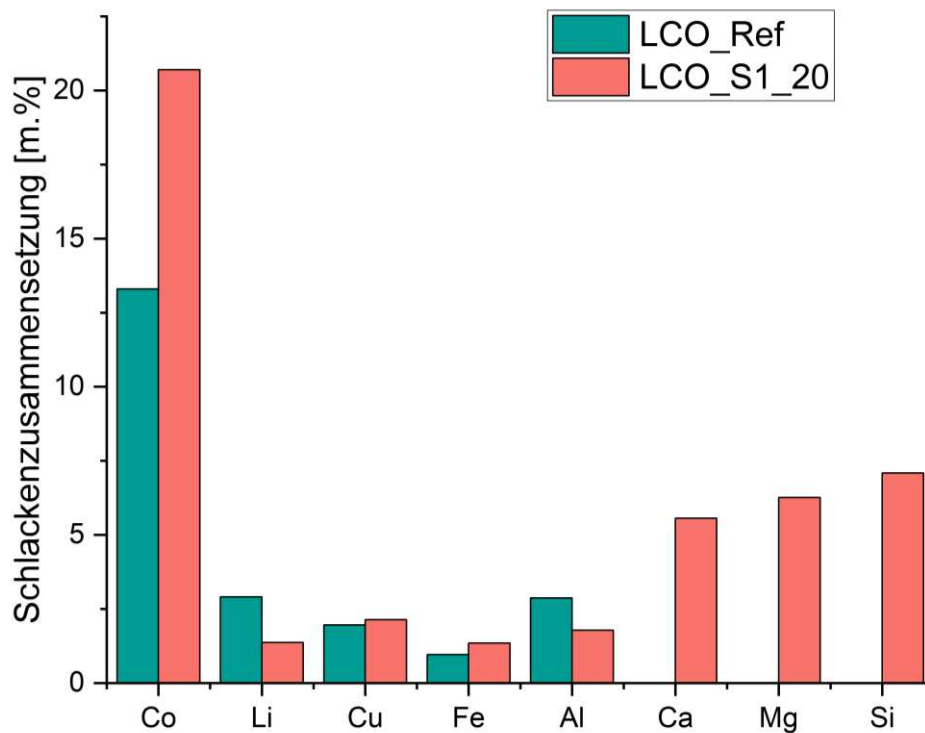


Abbildung 47: Elementare Zusammensetzung der Schlackenfraktionen der LCO-Versuchsreihe

Wie bei den beiden anderen Versuchen, in denen das Schlackensystem S1 zum Einsatz kam, zeigt sich auch hier der Trend, dass die Verwendung dieser Schlackenkonfiguration das Einbinden von Lithium in Verbindungen in der Schlackenphase mindert. So wird im Vergleich zum Referenzversuch anstatt 2,91 % nur etwa 1,3 % Lithium verschlackt. Dies ist vermutlich auch auf die geringere Konzentration von Aluminium in der Schlacke des LCO_S1_20-Versuch zurückzuführen, da Aluminium ein bekannter Komplexbildner mit Lithium ist [90]. Die Verschlackung von Kupfer und Eisen ist annähernd ident und im marginal niedrigen Bereich.

Abschließend sind in diesem Unterkapitel die Transferkoeffizienten von Lithium für LCO_Ref und LCO_S1_20 in **Abbildung 48** gegenübergestellt.

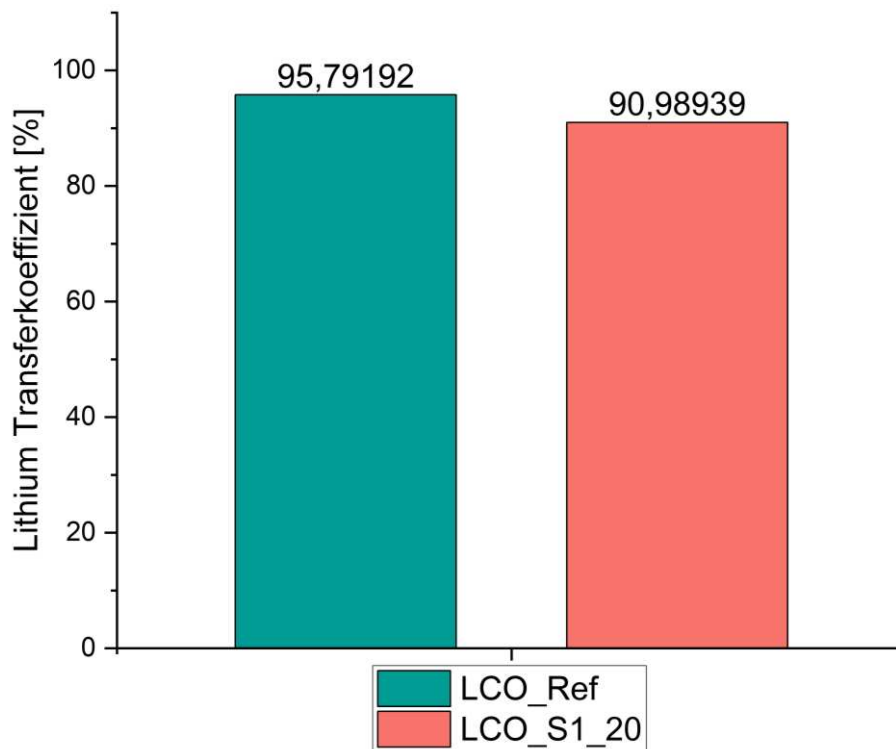


Abbildung 48: Transferkoeffizient von Lithium der NCA-Versuchsreihe

Der Unterschied kann hauptsächlich durch den höheren Anteil von Lithium in der Metallphase des Schlackenbildners erklärt werden, denn in dessen Legierung bindet sich insgesamt 4,88% des eingesetzten Lithiums. Zum Vergleich findet man in der Legierung von LCO_Ref nur 0,334% des anfänglichen Lithiums.

6.2 Zusammenfassung beobachteter Trends

Über den Verlauf der Analyse sind folgende Trends beobachtet worden:

- Die Lithiumtransferraten aller Versuche liegen über 90%, wobei einzig der Versuch NMC_S1_30 einen höheren Wert als der Referenzversuch aufweist.
- Der Einsatz des Schlackensystems S1 vermindert den relativen Massenanteil von Lithium in der Schlacke.
- Der Einsatz des Schlackensystems S2 erhöht den relativen Massenanteil von Lithium in der Schlacke aufgrund des höheren Aluminiumanteils.
- Der Einsatz von Schlackenbildnern führt zu einer größeren Menge an magnetischen und nicht magnetischen Pulvern.

- Es kommt zu hohen Anteilen von Wertmetallen in der magnetischen Pulverfraktion aufgrund der abrasiven Trennungsmethode bei der Aufbereitung der Würfel.
- Die Rückgewinnungsrate von Wertmetallen (Ni, Mn, Co) in der Legierung ist in den Referenzversuchen am höchsten.
- Der Massenverlust des Probenmaterials während des InduMelt-Versuchs steigt bei der Zugabe von Schlackenbildnern, was allerdings nicht gleichbedeutend mit einem höheren Austrag in der Gasphase ist, da ein Teil des Probenmaterials in den Tiegel und den Deckel diffundiert.
- Durch die Beimengung von Schlackenbildnern steigt die Konzentration von Lithium in der Waschflüssigkeit, während die Konzentration von Lithium im Filterrückstand sinkt. Die Ausnahme bildet jeweils die LCO-Versuchsreihe.
- Durch die Zugabe von Schlackenbildnern sinkt der Anteil der Legierung in Relation zur Inputmasse.

6.3 Weitere Beobachtungen bei der Versuchsdurchführung

Bei der Versuchsphase dieser Masterarbeit an der InduMelt-Anlage sind drei große Punkte aufgefallen, die das Ergebnis der Versuche zwar nicht direkt beeinflusst haben, aber doch von essenzieller Bedeutung für die sichere Versuchsdurchführung sind. Dies ist zum einen der Bruch der MgO-Tiegel während bzw. direkt nach dem Versuch, was bei den vorhergegangenen InduMelt-Versuchen am TPT nicht der Fall war. Die weiteren Punkte betreffen die Effizienz der Abgasstrecke, sowie die Temperaturmessung. Jene drei Punkte werden in den folgenden Unterkapitel diskutiert.

6.3.1 Verlust der strukturellen Integrität der MgO-Tiegel

Während der Versuchsdurchführung des Versuchs NMC_S1_30 brach der Tiegel im unteren Drittel. Dies geschah schon im Betrieb und wurde evident, als der Tiegel zu Beginn der Abkühlphase aus der Spule herausgehoben werden sollte. In **Abbildung 49** ist der gebrochene Tiegel in der Spule zu sehen, während **Abbildung 50** den abgedeckten Tiegelboden mit der Würfelschüttung zeigt.

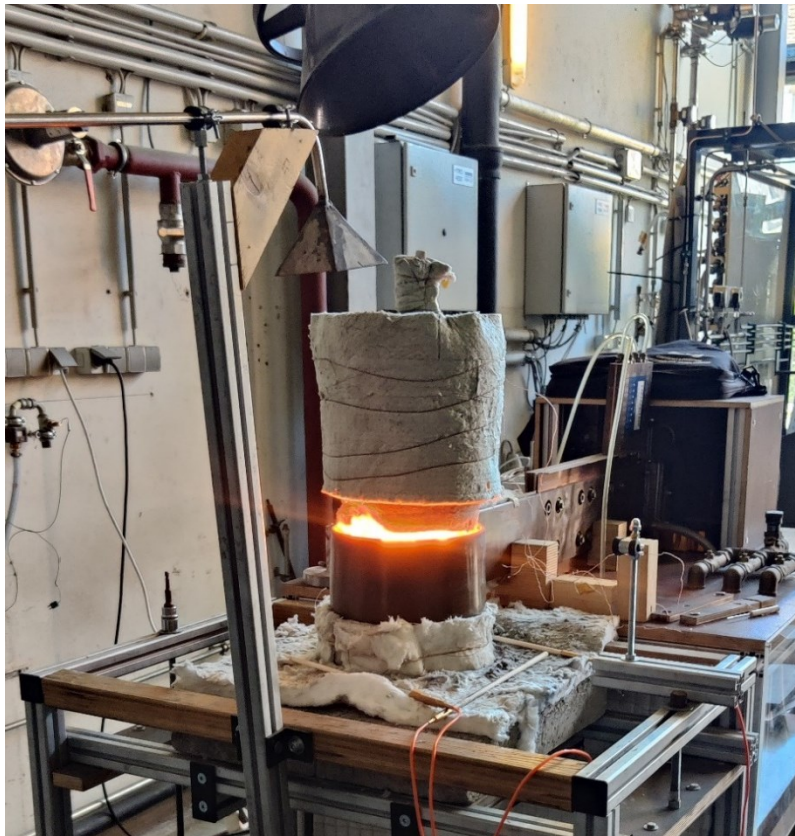


Abbildung 49: Der gebrochene Tiegel des NMC_S1_30-Versuchs



Abbildung 50: Der abgebrochene Tiegelboden des NMC_S1_30-Versuchs

Der komplette Verlust der strukturellen Integrität des Tiegels während bzw. direkt nach der Versuchsdurchführung stellt ein großes Sicherheitsrisiko dar, da so die heißen Würfel aus dem Reaktorraum, deren Oberflächentemperatur jene des Reaktorraums nochmals überschreitet,

direkt in Kontakt mit den Personen im Umfeld des Versuchs kommen können. Auch durch die getroffenen Sicherheitsvorkehrungen am TPT vor Durchführung eines jeden InduMelt-Versuchs bleibt das Restrisiko in einem nicht akzeptablen Bereich. Der Bruch des Tiegels wurde in erster Linie der Zugabe der Schlackenbildner zugeschrieben, da bei vorhergegangenen Versuchen am TPT mit dem gleichen Tiegelmateriale kein Bruch aufgetreten ist. Da der Versuch NMC_S1_30 der erste Versuch dieser Masterarbeit unter Zugabe eines Schlackensystems war, wurde aus Sicherheitsgründen für die weiteren Versuche mit Schlackenbildnern beschlossen, den Anteil jener auf maximal 20% Massenanteil zu begrenzen.

Bei der Betrachtung des Tiegels nach dem NMC_Ref-Versuch wurden zwar leichte Risse im Boden des Tiegels festgestellt, allerdings war die strukturelle Integrität des Tiegels nicht betroffen. In **Abbildung 51** ist der Tiegel des NMC_Ref-Versuchs zu sehen.



Abbildung 51: Risse im Boden des NMC_Ref-Versuchs

Die Tiefe und Breite der Risse bildeten sich bei dem Versuch NMC_Ref vermutlich durch eine unzureichende Isolierung und den dadurch zu hohen Temperaturgradienten an der Außenwand des Tiegels in der Abkühlphase. Ein Argument, welches für diese Annahme spricht, ist, dass nach dem Herausheben des Tiegels aus der Spule keine schmelzflüssige Phase auf der Bodenplatte zu erkennen war und der Tiegel durch diese Belastung nicht brach. Um dieses Problem vorzubeugen, wurde in den weiteren Versuchen jeweils eine extra Schicht Thermowolle in der Abkühlphase um den Tiegel gewickelt. Diese Vorsichtsmaßnahmen beugen allerdings nur den Bruch des Tiegels in der Abkühlphase vor. Bei der Durchführung

des NMC_S2_20 wurden bei der Inspektion nach dem Auskühlen des Versuchs starke Risse entlang der vertikalen Mitte und der Horizontalen im gleichen Höhenbereich wie beim Tiegel des NMC_S1_30-Versuchs entdeckt. Bereits beim Anheben des Tiegels im Sinne der Aufbereitung brach der Tiegel des NMC_S2_20-Versuchs, wie in **Abbildung 52** abgebildet. Dies verstärkt die These, dass durch die Beigabe von Schlackenbildnern die strukturelle Integrität der MgO-Tiegel stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Weiters spricht dafür, dass die Tiegel der drei Referenzversuche wesentlich geringere bis gar keine Spuren von Rissen aufwiesen. Dennoch wurde im geringen Maße bemerkt, dass auch ohne Zugabe von Schlackenbildnern, der Tiegel angegriffen wurde.



Abbildung 52: Bruchstelle des NMC_S2_20-Versuchs während der Probenaufbereitung

Als Grund für den Bruch der Tiegel wird die Diffusion von Verbindungen, die Lithium mit den Elementen der Schlackenbildner eingeht, vermutet. Dadurch werden Spannungen im Tiegelmateriale hervorgerufen, welche schlussendlich zu einem Verlust der strukturellen Integrität führen. In **Abbildung 53** ist das Ausmaß der Diffusion anhand desselben Tiegels zu sehen.



Abbildung 53: Anzeichen von Diffusion in den MgO-Tiegel anhand des NMC_S2_20-Versuchs

In Untersuchungen von Wiszniewski et al. [80] wird als möglicher Grund für den Bruch der Zementanteil des MgO-Tiegels auf Basis von Forsterit (Mg_2SiO_4) oder Calciumsilikat (CaSiO_4) benannt. Durch die Zugabe von Schlackenbildnern mit Elementen wie Silizium, Calcium und Magnesium kommt es zu einer erhöhten Diffusion von Lithium, welches Verbindungen mit diesen Elementen eingehen kann, in den Tiegel. Dadurch kann das eingebrachte Lithium, Atome in den Silikatverbindungen des Zementanteils des MgO-Tiegels ersetzen, was zur lokalen Bildung einer schmelzfähigen Phase ab etwa 1000°C führt. Dadurch kommt es zu Verschiebungen in der Kristallstruktur des MgO-Tiegels und in weiterer Folge zum Verlust der strukturellen Integrität während der Abkühlphase, oder wie der Versuch NMC_S1_30 gezeigt hat, schon in der Aufheizphase. Bei der weiterführenden Forschung über den Einfluss von Schlackenbildner auf das Tiegelmateriale wurde von Wiszniewski et al. [103] herausgefunden, dass die Zugabe von Schlackenbildner zusätzlich zur eben genannten Problematik die Verschlackung von Mangan erhöht. Weiters wurde gezeigt, dass dadurch Mangan in einer Verbindung mit den Schlackenbildnern in den Tiegel diffundiert. Eine Diffusion von Mangan in den Tiegel wurde ohne die Beimengung von Schlackenbildner nicht beobachtet.

Bei einem Vergleich zwischen den vier Versuchen mit Schlackenbildnern wurden ebenfalls Unterschiede im Ausmaß der Schäden am Tiegel bemerkt. Wie die oben angeführten Abbildungen vermuten lassen, war die Rissbildung durch Diffusion von Lithium beim Kathodenmaterial NMC am stärksten. Der Versuch LCO_S1_20 wies ebenso eine signifikante Rissbildung auf, während das Phänomen bei dem Versuch NCA_S1_20 am geringsten auftrat.

Im Gegensatz zu den MgO-Tiegeln wurden die Deckel kaum angegriffen. Dies liegt vor allem daran, dass im Bereich des Deckels kein direkter Kontakt zu den flüssigen und bis zu 1700°C heißen Legierungs- und Schlackenphasen bestand. Deshalb kann der jetzige Deckel aus

Feuerfestbeton mit großen Al_2O_3 -Anteilen beibehalten werden. Die Tiegelproblematik zeigt auf, dass im Falle weiterer Untersuchungen von Schlackenbildnern an der InduMelt-Anlage der Einsatz von alternativen Tiegelmaterialeien wie Cr_2O_3 oder SiC in Erwägung gezogen werden sollte.

6.3.2 Problematik der Abgasstrecke

Ein weiterer Punkt, der während der Versuchsdurchführungen auffiel, ist die Effizienz der Abgasstrecke. Bei allen Versuchen wurde nach der zeitnahen Sättigung der Waschflüssigkeit mit den gelösten Verbindungen beobachtet, dass ein Großteil des weiterhin abgezogenen Abgases entweder direkt aus dem Reaktor am Abgasrohr vorbeiströmte oder über die Wasserstrahlpumpe in den Abfluss gelangte. Auf eine umfassende Umstrukturierung der Abgasstrecke wurde im Zuge dieser Masterarbeit verzichtet, da die quantitative Analyse der Waschflüssigkeit auf Lithium nicht im Vordergrund stand. Stattdessen wurde über das Waschwasser und den Filtrerrückstand qualitativ Lithium nachgewiesen und über den Transferkoeffizienten, sowie den Massenverlust die gasförmige Entfernung von Lithium aus dem Reaktorraum belegt.

6.3.3 Problematik der Temperaturmessung

Wie bereits erwähnt, stellt die Temperaturmessung ein weiteres Problem während des InduMelt-Schmelzversuchs dar. Der Grund hierfür ist, dass die K-Thermoelemente im Inneren des Reaktors und der Würfelschüttung nur bis zu 1200°C verlässliche Temperaturwerte messen können. Die 1200°C -Grenze bezieht sich hierbei auf die Oberflächentemperatur der Graphitwürfel, da dort die K-Elemente direkt aufliegen. Das bedeutet, dass der Verlust von verwendbaren Temperaturdaten aus dem Reaktorraum schon weit vor dem Erreichen einer relevanten Reaktorinnenraumtemperatur auftreten kann. Weiters können Temperaturspitzen auf einem niedrigen Temperaturniveau auftreten und die Messwerte der K-Elemente zusätzlich verzerren.

Die daraufhin notwendige Schätzung der Reaktorinnentemperatur aufgrund der zuvor beobachteten Temperaturspreizung zwischen K- und S-Thermoelementen ist aufgrund der sich ändernden Probenzusammensetzungen und Heizraten nicht immer genau. So kann es dazu kommen, dass die Zieltemperatur überschritten wird und so das Tiegelmateriale weiterem

Belastungen ausgesetzt wird. Zwar kann durch die Erfahrungswerte bei mehrmaliger Versuchsdurchführung dieses Problem bis zu einem gewissen Grad vermindert werden, allerdings ist eine Simulation der Temperaturentwicklung während eines InduMelt-Versuchs zur Erhöhung der Sicherheit und Steuerbarkeit unabdingbar.

Aufgrund der ungenauen Temperaturbestimmung im Hochtemperaturbereich können mittels der InduMelt-Versuche keine fundierten Aussagen bezüglich des Einflusses von Schlackenbildnern auf die notwendige Schmelztemperatur getroffen werden. Anhand der Erhitzungsmikroskop-Versuche wurde evident, dass unter Argonatmosphäre die Beimengung von Schlackenbildnern dazu beiträgt, dass ein vollständiger Schmelzvorgang abläuft bzw. die notwendige Temperatur für die Schmelze senkt. Um den Einfluss der Schlackenbildner unter den in der InduMelt-Anlage vorherrschenden Bedingungen beurteilen zu können, müsste eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) der Versuchsmischungen durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Untersuchung einer neuen Versuchsreihe mit und ohne Schlackenbildner, wobei die Versuche bei den jeweils relevanten Temperaturen, welche am Erhitzungsmikroskop bestimmt wurden, gestoppt werden. Im Anschluss müssten die erhaltenen Phasen genau beurteilen.

7 Resümee und Ausblick

Dieses Kapitel reflektiert die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der in Kapitel 3.3 definierten Hypothesen und gibt einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen.

7.1 Resümee

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Schlackensysteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ auf das Schmelzverhalten der mit Kupfer,- Eisen- und Aluminiumadditiven verunreinigten Schwarzmasse der Kathodenmaterialien NMC, NCA und LCO untersucht. Die Vorversuche am Erhitzungsmikroskop erlauben zwar eine erste Abschätzung bezüglich des Schmelzverhaltens, allerdings spielt der Einfluss der reduzierenden CO-Atmosphäre in der InduMelt-Anlage eine große Rolle. Bei der Betrachtung bezüglich des relativen Anteils der Legierungsfraktion gemessen an der Inputmasse des Kathodenmaterials ist zu erkennen, dass sich die Referenzversuche nur marginal von den Versuchen mit Schlackenbildner unterscheiden. In der NMC-Versuchsreihe weist hierbei der Referenzversuch leicht höhere Werte auf, bei den anderen zwei Versuchsreihen jeweils der Versuch mit Schlackenbildner. Dies bedeutet, dass konträr zu den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskop-Versuche, wo nur durch Beimengung der Schlackensysteme eine Schmelzphase erzielt werden konnte, die Schmelzfähigkeit der Referenzversuche annähernd gleich gut ist wie der Versuch mit Schlackenbildner. Durch die Problematik der Temperaturmessung und der damit verbundenen Prozesssteuerung an der InduMelt-Anlage ist bezüglich der Senkung der notwendigen Temperatur für das Schmelzintervall allerdings keine eindeutige Antwort zu finden.

Eine Deutung bezüglich der Schmelzfähigkeit aufgrund des Anteils der Pulverfraktion der einzelnen Versuche erweist sich als schwierig. Die größeren Anteile an nicht magnetischen Pulver der Schlackenbilderversuche lässt sich eben durch den Einsatz jener Schlackenbildner erklären und lässt keinen genauen Rückschluss auf die Schmelzfähigkeit zu. Ähnliches gilt für die magnetische Pulverfraktion. Die Ergebnisse jener Phase weisen zwischen den Referenzversuchen und den Versuchen mit Schlackenbildnern geringere Abweichungen auf und bestehen größtenteils aus den Wertmetallen Nickel, Mangan und Kobalt. Es ist anzunehmen, dass bei einer kontinuierlichen Versuchsdurchführung der magnetische Pulveranteil ebenso in der Legierungsfraktion zu finden ist. Einzig über die Rückgewinnungsraten der Wertmetalle in der Legierung lassen sich die Versuche untereinander vergleichen. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Referenzversuche jeweils die höheren Rückgewinnungsraten aufweisen (zumindest 98% bei NMC, zumindest 90% bei NCA und zumindest 87% bei LCO). Dies gilt für alle drei Wertmetalle. Dies widerlegt zugleich die zweite Hypothese dieser Arbeit. Die Zugabe von Schlackenbildnern führt dazu, dass ein geringerer Anteil der in der Anfangsprobe vorhandenen Wertmetalle in der Legierung wiederzufinden ist.

Bezüglich des Transferkoeffizienten für Lithium weisen die Referenzversuche ebenfalls die höheren Werte auf. Es kommt demnach zu kaum einer Verschlackung oder Bindung in der Legierung von Lithium. Einzig der NMC_S1_30-Versuch weist einen marginal höheren Transferkoeffizienten von Lithium auf.

Zusätzlich zur Widerlegung der zwei ursprünglichen Hypothesen kann aufgrund der aufgetretenen Sicherheitsproblematik durch die Verwendung der Schlackenbildner belegt werden, dass der Einsatz der Schlackensysteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ den Lithiumrecyclingprozess an der InduMelt-Anlage des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik nicht verbessern konnte. Von einem Einsatz von Schlackenbildnern kann in den weiteren Forschungsarbeiten des TPT an den Kathodenmaterialien NMC, NCA und LCO im Rahmen des Recyclingkonzeptes für Lithium an der InduMelt-Anlage abgesehen werden. Eine genaue Betrachtung des Kathodenmaterials LFP steht in diesem Zusammenhang noch aus.

7.2 Ausblick

Im Laufe dieser Masterarbeit haben sich trotz der Widerlegung der ursprünglichen Hypothesen weitere Fragestellungen aufgetan. Da auch ohne die Zugabe von Schlackenbildnern Schäden an den verwendeten MgO-Tiegeln festgestellt wurden, ist eine Untersuchung bezüglich anderer Tiegelmateriale von sicherheitstechnischer und im weiteren Sinne wirtschaftlicher Relevanz. Es gilt, ein geeignetes Material für den Reaktorraum zu finden, der auch bei der Weiterführung der InduMelt-Versuche aus dem Batch-Betrieb hin zu kontinuierlichen Versuchen die notwendigen Sicherheitsparameter für alle Kathodenmaterialien erfüllt und einer mehrfachen Versuchsdurchführung standhalten kann. Dies sind notwendige Kriterien für einen möglichen großindustriellen Prototypen zum Lithiumrecycling mittels dem in dieser Arbeit besprochenen Konzept.

Zusätzlich gilt es im Bereich der Prozesssteuerung und der Temperaturmessung weitere Untersuchungen durchzuführen. Das Thema der Temperaturmessung spielt hierbei eine große Rolle, sowohl um eine Überbelastung des Tiegelmateriale und in weiterer Folge Schäden zu vermeiden als auch um die maximal notwendige Temperatur im Reaktorraum nicht zu überschreiten. Zusätzlich kann die maximal notwendige Temperatur für den Schmelzvorgang in der InduMelt zurzeit nur mittels dem Erhitzungsmikroskop abgeschätzt werden. Ziel muss es sein, die Temperatur im Reaktor so zu steuern, dass der dafür benötigte Energieeintrag minimiert werden kann. Dies ist von ökonomischem sowie ökologischem Interesse. Ein erster Schritt könnte eine Simulation der Temperaturverläufe im Tiegel aufgrund gemessener Daten sein. Sobald eine zuverlässige Messung der Prozesstemperaturen möglich ist, kann über die Untersuchung einer neuen Versuchsreihe aus Versuchen mit und ohne Schlackenbildner der genaue Einfluss der Schlackenbildner auf die notwendige Schmelztemperatur bestimmt werden.

Sind die Fragen des optimalen Tiegelmateriale, sowie der Temperaturmessung und Prozesssteuerung geklärt, ist der nächste logische Schritt die Betrachtung des Recyclingprozesses im kontinuierlichen Betrieb.

Vor allem in Zeiten, wo nachhaltige Lösungen für industrielle Fertigungsprozesse bis hin zum Recycling immer mehr an Bedeutung gewinnen, bietet das InduMelt-Recyclingkonzept, durch die Möglichkeit der Energieeinbringung durch erneuerbaren Strom, eine vielversprechende Alternative zu bestehenden hydro- und pyrometallurgischen LIB-Recyclingverfahren. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wird der Recyclingmarkt für Lithium-Ionen-Batterien in den nächsten Jahren rasant anwachsen und die bestehenden und geplanten Kapazitäten um einiges übersteigen. Dies in Kombination mit dem ebenfalls

weiterhin stark steigenden Bedarf an neuen Lithium-Ionen-Batterien stellt Europa als ressourcenarme Region vor gewaltige Herausforderungen. Die Aufgabe wird durch die Verpflichtung zu einer grünen europäischen Kreislaufwirtschaft nicht geschmälert. Da der eingeschlagene Weg allerdings die einzige valide Option für eine nachhaltige Weiterentwicklung von Industrie und Gesellschaft zugleich ist, werden sich in den kommenden Jahren enorme Potentiale im LIB-Recyclingmarkt auftun. In der ganzheitlichen Betrachtungsweise des LIB-Recyclings gilt es, dass am TPT entwickelte Reaktorkonzept zum Recycling von LIB weiterzuentwickeln und die Forschung in diesem Bereich weiter zu intensivieren. Dadurch kann ein valider Beitrag zur Verringerung der europäischen Abhängigkeit von Batterieimporten aus Drittländern geleistet werden. Zugleich kann der europäische Bedarf an kritischen Rohstoffen durch eine hohe Recyclingeffizienz geschmälert werden. Eine Eingliederung des InduMelt-Recyclingkonzepts kann demnach eine bedeutende Rolle in einem nachhaltigen Europa spielen.

Literaturverzeichnis

1. Rat der EU und der Europäischen Rat. Pariser Klimaschutzübereinkommen. Available online: <https://www.consilium.europa.eu/de/policies/climate-change/paris-agreement/> (accessed on 6 July 2024).
2. Umweltbundesamt GmbH. Treibhausgase. Available online: <https://www.umweltbundesamt.at/klima/treibhausgase> (accessed on 6 July 2024).
3. Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie. Erneuerbare Kraftstoffe und Energieträger im Verkehrssektor in Österreich. Available online: <https://www.bmk.gv.at/themen/energie/publikationen/biokraftstoffbericht.html> (accessed on 6 July 2024).
4. Europäisches Parlament. CO₂-Emissionen von Pkw: Zahlen und Fakten (Infografik). Available online: <https://www.europarl.europa.eu/topics/de/article/20190313STO31218/co2-emissionen-von-pkw-zahlen-und-fakten-infografik> (accessed on 6 July 2024).
5. Europäisches Parlament. Neue EU-Vorschriften für nachhaltigere und ethisch bedenkenlose Batterien. Available online: <https://www.europarl.europa.eu/topics/de/article/20220228STO24218/neue-eu-vorschriften-fur-nachhaltigere-und-ethisch-bedenkenlose-batterien> (accessed on 6 July 2024).

6. Battery Pass consortium. *Battery Passport Content Guidance, Executive Summary: Achieving compliance with the EU Battery Regulation and increasing sustainability and circularity*, 2023. Available online: https://thebatteryass.eu/assets/images/content-guidance/pdf/2023_Battery_Passport_Content_Guidance_Executive_Summary.pdf (accessed on 6 July 2024).
7. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union. *Verordnung (EU) 2023/ des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Juli 2023 über Batterien und Altbatterien, zur Änderung der Richtlinie 2008/98/EG und der Verordnung (EU) 2019/1020 und zur Aufhebung der Richtlinie 2006/66/EG*, 2023.
8. Zhao, Y.; Pohl, O.; Bhatt, A.I.; Collis, G.E.; Mahon, P.J.; Rütger, T.; Hollenkamp, A.F. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustainable Chemistry* **2021**, *2*, 167–205, doi:10.3390/suschem2010011.
9. San Global Research. *Lithium-ion battery Market Size and Outlook 2023-2030*, 2023. Available online: <https://www.sanglobalresearch.com/report/lithium-ion-battery-market/3013> (accessed on 6 July 2024).
10. Camargos, P.H.; dos Santos, P.H.J.; dos Santos, I.R.; Ribeiro, G.S.; Caetano, R.E. Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art. *Intl J of Energy Research* **2022**, *46*, 19258–19268, doi:10.1002/er.7993.
11. Degen, F.; Winter, M.; Bendig, D.; Tübke, J. Energy consumption of current and future production of lithium-ion and post lithium-ion battery cells. *Nat Energy* **2023**, *8*, 1284–1295, doi:10.1038/s41560-023-01355-z.
12. Link, S.; Neef, C.; Wicke, T. Trends in Automotive Battery Cell Design: A Statistical Analysis of Empirical Data. *Batteries* **2023**, *9*, 261, doi:10.3390/batteries9050261.
13. Greenwood, M.; Wentker, M.; Leker, J. A region-specific raw material and lithium-ion battery criticality methodology with an assessment of NMC cathode technology. *Applied Energy* **2021**, *302*, 117512, doi:10.1016/j.apenergy.2021.117512.
14. Mohammadi, F.; Saif, M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market. *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* **2023**, *3*, 100127, doi:10.1016/j.prime.2023.100127.
15. Kebede, A.A.; Coosemans, T.; Messagie, M.; Jemal, T.; Behabtu, H.A.; van Mierlo, J.; Bercibar, M. Techno-economic analysis of lithium-ion and lead-acid batteries in stationary energy storage application. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102748, doi:10.1016/j.est.2021.102748.

16. Europäische Kommission. Europäisches Gesetz zu kritischen Rohstoffen. Available online: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/green-deal-industrial-plan/european-critical-raw-materials-act_de (accessed on 6 July 2024).
17. Bundesministerium Finanzen. Critical Raw Materials Act. Available online: <https://www.bmf.gv.at/themen/bergbau/mineralrohstoffpolitik/europaeische-union/kritische-rohstoffe.html> (accessed on 6 July 2024).
18. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union. *Verordnung (EU) 2024/1252 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. April 2024 zur Schaffung eines Rahmens zur Gewährleistung einer sicheren und nachhaltigen Versorgung mit kritischen Rohstoffen und zur Änderung der Verordnungen (EU) Nr. 168/2013, (EU) 2018/858, (EU) 2018/1724 und (EU) 2019/1020, 2024.*
19. Europäische Kommission. *COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT on the evaluation of the Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC*, 2019. Available online: https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/batteries/evaluation_report_batteries_directive.pdf (accessed on 6 July 2024).
20. Baum, Z.J.; Bird, R.E.; Yu, X.; Ma, J. Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 712–719, doi:10.1021/acsenergylett.1c02602.
21. Stubbe, R. A World of Worn Out EV Batteries. *Bloomberg [Online]*, January 11, 2019. Available online: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2019-01-11/a-world-of-worn-out-ev-batteries?embedded-checkout=true> (accessed on 6 July 2024).
22. Zeng, X.; Li, J.; Singh, N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2014**, *44*, 1129–1165, doi:10.1080/10643389.2013.763578.
23. Bernhart, W. Recycling of Lithium-Ion Batteries in the Context of Technology and Price Developments. *ATZ Electron Worldw* **2019**, *14*, 38–43, doi:10.1007/s38314-018-0092-z.
24. International Energy Agency. *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*, 2021. Available online: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/24d5dfbb-a77a-4647-abcc-667867207f74/TheRoleofCriticalMineralsinCleanEnergyTransitions.pdf> (accessed on 6 July 2024).

25. Christoph Ponak. Carbo-thermal reduction of basic oxygen furnace slags with simultaneous removal of phosphorus via the gas phase **2019**.
26. Jarnerud, T.; Hu, X.; Karasev, A.V.; Wang, C.; Jönsson, P.G. Application of Fly Ash from Pulp and Paper Industries as Slag Formers in Electric Arc Furnace Stainless Steel Production. *steel research int.* **2020**, *91*, 2000050, doi:10.1002/srin.202000050.
27. Klaffenbach, E.; Mostaghel, S.; Guo, M.; Blanpain, B. Thermodynamic Analysis of Copper Smelting, Considering the Impact of Minor Elements Behavior on Slag Application Options and Cu Recovery. *J. Sustain. Metall.* **2021**, *7*, 664–683, doi:10.1007/s40831-021-00354-2.
28. Nigl, T.; Rübenauber, W.; Pomberger, R. Volume 09 - March 2020. *Detritus* **2020**, 213–220, doi:10.31025/2611-4135/2019.13872.
29. O'Connor, P. An Analysis of Lithium-ion Battery Fires in Waste Management and Recycling.
30. Neumann, J.; Petranikova, M.; Meeus, M.; Gamarra, J.D.; Younesi, R.; Winter, M.; Nowak, S. Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Advanced Energy Materials* **2022**, *12*, 2102917, doi:10.1002/aenm.202102917.
31. Wittkowski, A.; Schirmer, T.; Qiu, H.; Goldmann, D.; Fittschen, U.E.A. Speciation of Manganese in a Synthetic Recycling Slag Relevant for Lithium Recycling from Lithium-Ion Batteries. *Metals* **2021**, *11*, 188, doi:10.3390/met11020188.
32. Chu, Y.; Shen, Y.; Guo, F.; Zhao, X.; Dong, Q.; Zhang, Q.; Li, W.; Chen, H.; Luo, Z.; Chen, L. Advanced Characterizations of Solid Electrolyte Interphases in Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energ. Rev.* **2020**, *3*, 187–219, doi:10.1007/s41918-019-00058-y.
33. Kasnatscheew, J.; Wagner, R.; Winter, M.; Cekic-Laskovic, I. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electrochemistry. *Top. Curr. Chem. (Cham)* **2018**, *376*, 16, doi:10.1007/s41061-018-0196-1.
34. Liu, Y.-K.; Zhao, C.-Z.; Du, J.; Zhang, X.-Q.; Chen, A.-B.; Zhang, Q. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small* **2023**, *19*, e2205315, doi:10.1002/smll.202205315.
35. Schmaltz, T.; Wicke, T.; Weymann, L.; Voß, P.; Neef, C.; Thielmann, A. *Solid-State Battery Roadmap 2035+*; Fraunhofer ISI, 2022.

36. Zhu, P.; Gastol, D.; Marshall, J.; Sommerville, R.; Goodship, V.; Kendrick, E. A review of current collectors for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2021**, *485*, 229321, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229321.
37. Wilke, C.; Kaas, A.; Peuker, U.A. Influence of the Cell Type on the Physical Processes of the Mechanical Recycling of Automotive Lithium-Ion Batteries. *Metals* **2023**, *13*, 1901, doi:10.3390/met13111901.
38. Outokumpu. Stainless steel makes a powerful case for EV battery modules. Available online: <https://www.outokumpu.com/expertise/2022/stainless-steel-makes-a-powerful-case-for-ev-battery-modules> (accessed on 9 July 2024).
39. Liang, Y.; Zhao, C.-Z.; Yuan, H.; Chen, Y.; Zhang, W.; Huang, J.-Q.; Yu, D.; Liu, Y.; Titirici, M.-M.; Chueh, Y.-L.; et al. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat* **2019**, *1*, 6–32, doi:10.1002/inf2.12000.
40. Adafruit Learning System. Lithium Batteries & Coin Cells | All About Batteries. Available online: <https://learn.adafruit.com/all-about-batteries/lithium-batteries-and-coin-cells> (accessed on 9 July 2024).
41. Ecker, M.; Sauer, U. 8. Batterietechnik Lithium-Ionen-Batterien. *MTZ Motortech Z* **2013**, *74*, 66–70, doi:10.1007/s35146-013-0014-9.
42. Baazouzi, S.; Feistel, N.; Wanner, J.; Landwehr, I.; Fill, A.; Birke, K.P. Design, Properties, and Manufacturing of Cylindrical Li-Ion Battery Cells—A Generic Overview. *Batteries* **2023**, *9*, 309, doi:10.3390/batteries9060309.
43. Gopinadh, S.V.; Anoopkumar, V.; Ansari, M.J.N.; Srivastava, D.; Raj M., A.; John, B.; Samridh, A.; Vijayakumar, P.S.; Mercy, T.D. Lithium-Ion Pouch Cells: An Overview. *Energy Harvesting and Storage* **2022**, 209–224, doi:10.1007/978-981-19-4526-7_7.
44. Khatibi, H.; Hassan, E.; Frisone, D.; Amiriyan, M.; Farahati, R.; Farhad, S. Recycling and Reusing Copper and Aluminum Current-Collectors from Spent Lithium-Ion Batteries. *Energies* **2022**, *15*, 9069, doi:10.3390/en15239069.
45. Weber, C.J.; Roth, M. Separators. In *Lithium-ion batteries: Basics and applications*; Korthauer, R., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2018; pp 75–88, ISBN 978-3-662-53071-9.
46. Link, S.; Neef, C.; Wicke, T. Trends in Automotive Battery Cell Design: A Statistical Analysis of Empirical Data. *Batteries* **2023**, *9*, 261, doi:10.3390/batteries9050261.

-
47. Velázquez-Martínez, O.; Valio, J.; Santasalo-Aarnio, A.; Reuter, M.; Serna-Guerrero, R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries* **2019**, *5*, 68, doi:10.3390/batteries5040068.
 48. Liao, Y.; Xu, X.; Luo, X.; Ji, S.; Zhao, J.; Liu, J.; Huo, Y. Recent Progress in Flame-Retardant Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Batteries* **2023**, *9*, 439, doi:10.3390/batteries9090439.
 49. Gao, Z.; Sun, H.; Fu, L.; Ye, F.; Zhang, Y.; Luo, W.; Huang, Y. Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Materials* **2018**, *30*, e1705702, doi:10.1002/adma.201705702.
 50. Takada, K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia* **2013**, *61*, 759–770, doi:10.1016/j.actamat.2012.10.034.
 51. Köllner, C. Das müssen Sie zu Feststoffbatterien wissen. *springerprofessional.de [Online]*, March 22, 2023. Available online: <https://www.springerprofessional.de/batterie/elektromobilitaet/das-muessen-sie-zu-feststoffbatterien-wissen/22834924> (accessed on 9 July 2024).
 52. Chen, R.; Qu, W.; Guo, X.; Li, L.; Wu, F. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 487–516, doi:10.1039/C6MH00218H.
 53. Kanishk Godiyal. What is a Solid-State Battery? Uses, Pros & Cons(Explained). Available online: <https://www.etechnophiles.com/solid-state-battery/> (accessed on 9 July 2024).
 54. Kwade, A.; Diekmann, J. *Recycling of lithium-ion batteries: The LithoRec way*; Springer: Cham, 2018, ISBN 978-3-319-70571-2.
 55. Gaines, L.; Dai, Q.; Vaughey, J.T.; Gillard, S. Direct Recycling R&D at the ReCell Center. *Recycling* **2021**, *6*, 31, doi:10.3390/recycling6020031.
 56. Werner, D.M.; Mütze, T.; Peuker, U.A. Influence of Cell Opening Methods on Electrolyte Removal during Processing in Lithium-Ion Battery Recycling. *Metals* **2022**, *12*, 663, doi:10.3390/met12040663.
 57. Ecker, M.; Sauer, U. 8. Batterietechnik Lithium-Ionen-Batterien. *MTZ Motortech Z* **2013**, *74*, 66–70, doi:10.1007/s35146-013-0014-9.
 58. Leuthner, S. Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien. In *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Korthauer, R., Ed.; Springer Vieweg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 13–19, ISBN 978-3-642-30653-2.

-
59. Biesheuvel, P.M.; van Soestbergen, M.; Bazant, M.Z. Imposed currents in galvanic cells. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4857–4871, doi:10.1016/j.electacta.2009.03.073.
60. Tomaszewska, A.; Chu, Z.; Feng, X.; O'Kane, S.; Liu, X.; Chen, J.; Ji, C.; Endler, E.; Li, R.; Liu, L.; et al. Lithium-ion battery fast charging: A review. *eTransportation* **2019**, *1*, 100011, doi:10.1016/j.etrans.2019.100011.
61. Guo, J.; Li, Y.; Pedersen, K.; Stroe, D.-I. Lithium-Ion Battery Operation, Degradation, and Aging Mechanism in Electric Vehicles: An Overview. *Energies* **2021**, *14*, 5220, doi:10.3390/en14175220.
62. Raj, T.; Chandrasekhar, K.; Kumar, A.N.; Sharma, P.; Pandey, A.; Jang, M.; Jeon, B.-H.; Varjani, S.; Kim, S.-H. Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *429*, 128312, doi:10.1016/j.jhazmat.2022.128312.
63. Manthiram, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Central Science* **2017**, *3*, 1063–1069, doi:10.1021/acscentsci.7b00288.
64. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat Commun* **2020**, *11*, 1550, doi:10.1038/s41467-020-15355-0.
65. Mohamed, N.; Allam, N.K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Advances* **2020**, *10*, 21662–21685, doi:10.1039/D0RA03314F.
66. Vekic, N. *LITHIUM-IONEN-BATTERIEN FÜR DIE ELEKTROMOBILITÄT: STATUS, ZUKUNFTSPERSPEKTIVEN, RECYCLING THINKTANK Industrielle Ressourcenstrategien*; Unpublished, 2020.
67. Bak, S.-M.; Hu, E.; Zhou, Y.; Yu, X.; Senanayake, S.D.; Cho, S.-J.; Kim, K.-B.; Chung, K.Y.; Yang, X.-Q.; Nam, K.-W. Structural changes and thermal stability of charged LiNixMnyCozO₂ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 22594–22601, doi:10.1021/am506712c.
68. Kasnatscheew, J.; Wagner, R.; Winter, M.; Cekic-Laskovic, I. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electrochemistry. *Top. Curr. Chem. (Cham)* **2018**, *376*, 16, doi:10.1007/s41061-018-0196-1.
69. Xu, B.; Qian, D.; Wang, Z.; Meng, Y.S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2012**, *73*, 51–65, doi:10.1016/j.mser.2012.05.003.

70. Holzer, A.; Windisch-Kern, S.; Ponak, C.; Raupenstrauch, H. A Novel Pyrometallurgical Recycling Process for Lithium-Ion Batteries and Its Application to the Recycling of LCO and LFP. *Metals* **2021**, *11*, 149, doi:10.3390/met11010149.
71. Heiner Hans Heimes; Achim Kampker; Christian Offermanns; Janis Vienenkötter; Kim Kreisköther. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. In *Elektromobilität: Grundlagen einer Fortschrittstechnologie*, 3. Aufl. 2024; Kampker, A., Heimes, H.H., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2024; pp 687–704, ISBN 978-3-662-65811-6.
72. Kwon, O.; Sohn, I. Fundamental thermokinetic study of a sustainable lithium-ion battery pyrometallurgical recycling process. *Resources, Conservation and Recycling* **2020**, *158*, 104809, doi:10.1016/j.resconrec.2020.104809.
73. Jung, J.C.-Y.; Sui, P.-C.; Zhang, J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage* **2021**, *35*, 102217, doi:10.1016/j.est.2020.102217.
74. Huang, B.; Pan, Z.; Su, X.; An, L. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources* **2018**, *399*, 274–286, doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.116.
75. Cordis. *Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Sewage Sludge Ashes with the thermo-reductive RecoPhos-Process*, 2019. Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/282856/reporting> (accessed on 12 July 2024).
76. Samiei, K.; Schönberg, A. Basic Design of the InduCarb Reactor: Power Input for a Homogeneous Temperature Distribution; Montanuniversitaet Leoben, Leoben, 2014.
77. Schönberg, A.; Samiei, K.; Kern, H.; Raupenstrauch, H. Der RecoPhos-Prozess – Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. *Österr Wasser- und Abfallw* **2014**, *66*, 403–407, doi:10.1007/s00506-014-0193-8.
78. Schönberg, A. Mathematische Modellierung metallurgischer Prozesse - Induktive Erwärmung einer Graphitschüttung **2014**.
79. Windisch-Kern, S.; Holzer, A.; Ponak, C.; Raupenstrauch, H. Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept. *Processes* **2021**, *9*, 84, doi:10.3390/pr9010084.
80. Wiszniewski, L.; Marschall Irmtraud; Hochsteiner, T.; McFarlane Hoad Thomas; Doschek-Held Klaus; Raupenstrauch, H. Evaluating Refractory Material Performance in Pyrometallurgical Recycling of Lithium-Ion Batteries under a reducing atmosphere: (in review). *Ceramics International* **2024**.

-
81. Holzer, A.; Wiszniewski, L.; Windisch-Kern, S.; Raupenstrauch, H. Optimization of a Pyrometallurgical Process to Efficiently Recover Valuable Metals from Commercially Used Lithium-Ion Battery Cathode Materials LCO, NCA, NMC622, and LFP. *Metals* **2022**, *12*, 1642, doi:10.3390/met12101642.
82. Wiszniewski, L.; Hochsteiner, T.; Fercher, A.; Raupenstrauch, H., Eds. *Influence of impurities such as C, Al and Cu on the melting behavior of LIB cathode materials under inert and reducing atmospheres*. 3rd Eureka Pro Conference on responsible consumption and production, Technical University of Crete, Chania, Crete, Greece, 26-29.09.2023, 2023.
83. Brooks, G.A.; Hasan, M.M.; Rhamdhani, M.A. Slag Basicity: What Does It Mean? In *10th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*; Jiang, T., Hwang, J.-Y., Gregurek, D., Peng, Z., Downey, J.P., Zhao, B., Yücel, O., Keskinilic, E., Padilla, R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 297–308, ISBN 978-3-030-05954-5.
84. Li, H.; Qiu, H.; Ranneberg, M.; Lucas, H.; Graupner, T.; Friedrich, B.; Yagmurclu, B.; Goldmann, D.; Bremer, J.; Fischlschweiger, M. Enhancing Lithium Recycling Efficiency in Pyrometallurgical Processing through Thermodynamic-Based Optimization and Design of Spent Lithium-Ion Battery Slag Compositions. *ACS Sustainable Resour. Manage.* **2024**, *1*, 1170–1184, doi:10.1021/acssusresmgt.4c00064.
85. Liu, C.; Lin, J.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *228*, 801–813, doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.304.
86. Olexiy Ivanov. *Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität*, 2009.
87. Sommerville, I.D.; Yang, Y. Basicity of metallurgical slags **2001**, *306*, 71–77.
88. Seebold, S.; Müller, M.; Singheiser, L. Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen: Lehrstuhl für Werkstoffe der Energietechnik (FZ Jülich); Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag; Dissertation, RWTH Aachen University, 2017.
89. Fernandes, H.R.; Tulyaganov, D.U.; Goel, A.; Ferreira, J.M.F. Structural characterisation and thermo-physical properties of glasses in the Li₂O–SiO₂–Al₂O₃–K₂O system. *J Therm Anal Calorim* **2011**, *103*, 827–834, doi:10.1007/s10973-010-1049-5.

-
90. Schirmer, T.; Qiu, H.; Li, H.; Goldmann, D.; Fischlschweiger, M. Li-Distribution in Compounds of the Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO System—A First Survey. *Metals* **2020**, *10*, 1633, doi:10.3390/met10121633.
 91. Konar, B.; Kim, D.-G.; Jung, I.-H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary Li₂O-MgO and Li₂O-CaO systems and ternary Li₂O-MgO-CaO system. *Ceramics International* **2017**, *43*, 13055–13062, doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.143.
 92. Vest, M. Weiterentwicklung des pyrometallurgischen IME Recyclingverfahrens für Li-Ionen Batterien von Elektrofahrzeugen. Dissertation; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; Shaker Verlag.
 93. Lin, Y.; Liu, Y.; Chou, K.; Shu, Q. Effects of oxygen atmosphere, FeO x and basicity on mineralogical phases of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–Fe t O–P₂O₅ steelmaking slag. *Ironmaking & Steelmaking* **2019**, *46*, 987–997, doi:10.1080/03019233.2018.1470362.
 94. Verein Deutscher Eisenhüttenleute; Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Ausschuss für Metallurgische Grundlagen. *Schlackenatlas = Slag atlas*; Düsseldorf : Verlag Stahleisen, 1981, ISBN 3514002282.
 95. Windisch-Kern, S.; Holzer, A.; Nagovnak, P.; Ponak, C.; Raupenstrauch, H. Pyrometallurgical recycling of lithium ion batteries: Preliminary experiments to investigate the behaviour of cathode materials under reducing conditions. In *Proceedings of the 16. Minisymposium Verfahrenstechnik & 7. Partikelforum*, September 21-22, 2020; Jordan, C., Ed.; chemical-engineering.at: Wien, 2020; MoV1-(04) page 1-MoV1-(04) page 5, ISBN 978-3-903337-01-5.
 96. Windisch-Kern, S.; Holzer, A.; Ponak, C.; Hochsteiner, T.; Raupenstrauch, H. Thermal analysis of lithium ion battery cathode materials for the development of a novel pyrometallurgical recycling approach. *Carbon Resources Conversion* **2021**, *4*, 184–189, doi:10.1016/j.crcon.2021.04.005.
 97. Holzer, A. Pyrometallurgisches Recycling von Aktivmaterial aus der Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien in einem induktiv beheizten Schüttschichtreaktor **2019**.
 98. OnlineMetals. Melting Points of Metals. Available online: <https://www.onlinemetals.com/en/melting-points> (accessed on 15 July 2024).
 99. Baldauf, M. Grenzwertbestimmung und Analyse von Aluminium- und Kohlenstoffzuschlägen zu Kathodenmaterialien aus Lithium-Ionen Batterien für die Wertmetallrückgewinnung im pyrometallurgischen Reaktorkonzept InduRed **2022**.

100. Schneider, S.J.; McDaniel, C.L. Effect of Environment Upon the Melting Point of Al₂O₃. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* **1967**, 71A, 317–333, doi:10.6028/jres.071A.038.
101. EnArgus. Entkohlung. Available online: https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d3369-2/*/*/Entkohlung?op=Wiki.getwiki (accessed on 15 July 2024).
102. Wiszniewski, L.; Hochsteiner, T.; Fercher, A.; Raupenstrauch, H., Eds. *Pyrometallurgical Recycling of Lithium-Ion Battery Cathode Material: The Impact of Slag Formers on Meltability and Lithium Slagging Potential*. International Congress for Battery Recycling ICBR 2023, Valencia, Spanien, 06-08.09.2023, 2023.
103. Wiszniewski, L.; Lalropuia Lalropuia; Spiess Sabine; Presoly Peter; Raonic Zlatko; Kremser Klemens; Guebitz Georg M.; Doschek-Held Klaus. Integrating Pyro- and Biohydrometallurgy in a Closed-Loop Lithium-Ion Battery Recycling Approach: (in review).

8 Anhang A

8.1 Aufschlüsselung der verwendeten KI-Werkzeuge

Während der Literaturrecherche wurde die Suche nach wissenschaftlichen Quellen mittels KI-gestützten Programmen unterstützend erweitert. Es wurden aber keine generative KI-Werkzeuge genutzt und KI-Programme wurden auch für keine weiteren Zwecke verwendet.

8.2 Erklärung zur Genderproblematik

Im Sinne der leichteren Lesbarkeit wurde in dieser Arbeit auf das Gendern verzichtet.

9 Anhang B

9.1 Ergebnisse der InduMelt-Versuche in tabellarischer Form

9.1.1 NMC_Ref

Tabelle 18: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_Ref in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	717000	81700	88500	710	25500	61100	60800	103,531
Schlacke	17100	1840	14600	6000	31200	1330	1280	7,335
Pulver magnetisch	388000	38900	2900	17800	9600	38500	32900	52,86
Pulver nicht magnetisch	27200	2490	6800	41500	12800	1070	1320	9,318
Filterrückstand				49500				

Tabelle 19: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_Ref in m.%

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	71,7	8,17	8,85	0,071	2,55	6,11	6,08	103,531
Schlacke	1,71	0,184	1,46	0,6	3,12	0,133	0,128	7,335
Pulver magnetisch	38,8	3,89	0,29	1,78	0,96	3,85	3,29	52,86
Pulver nicht magnetisch	2,72	0,249	0,68	4,15	1,28	0,107	0,132	9,318
Filterrückstand	0	0	0	4,95	0	0	0	

Tabelle 20: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_Ref

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Al	Cu	Fe
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	146,963	16,746	18,140	0,146	5,227	12,524	12,462
Schlacke	0,033	0,004	0,028	0,012	0,060	0,003	0,002
Pulver magnetisch	2,805	0,281	0,021	0,129	0,069	0,278	0,238
Pulver nicht magnetisch	0,094	0,009	0,024	0,144	0,044	0,004	0,005
Filterrückstand				0,003			

9.1.2 NMC_S1_30

Tabelle 21: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S1_30 in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Mg	Si	WF
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	659000	61300	74700	<45	46200	48300	6460	1670	500	2900	90,103
Schlacke	< 60	53000	< 60	< 60	< 60	15600	35200	415000	65100	80200	66,41
Pulver magnetisch	553000	64000	71300	1900	55700	49600	10000	37200	20200	32700	89,56
Pulver nicht magnetisch	58300	11300	6610	6100	4800	5700	6000	52700	261000	19000	43,151
Filterrück- stand				38700							

Tabelle 22: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S1_30 in m. %

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Mg	Si	WF
Einheit	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[m. %]	[%]
Legierung	65,9	6,13	7,47	0	4,62	4,83	0,646	0,167	0,05	0,29	65,9
Schlacke	0	5,3	0	0	0	1,56	3,52	41,5	6,51	8,02	0
Pulver magnetisch	55,3	6,4	7,13	0,19	5,57	4,96	1	3,72	2,02	3,27	55,3
Pulver nicht magnetisch	5,83	1,13	0,661	0,61	0,48	0,57	0,6	5,27	26,1	1,9	5,83
Filterrück- stand				3,87							

Tabelle 23: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_S1_30

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Mg	Si
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	88,240	8,208	10,002	0,000	6,186	6,467	0,865	0,224	0,067	0,388
Schlacke	0,000	0,761	0,000	0,000	0,000	0,224	0,505	5,957	0,934	1,151
Pulver magnetisch	6,033	0,698	0,778	0,021	0,608	0,541	0,109	0,406	0,220	0,357
Pulver nicht magnetisch	0,817	0,158	0,093	0,086	0,067	0,080	0,084	0,739	3,658	0,266
Filterrückstand				0,008						

9.1.3 NMC_S2_20

Tabelle 24: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S2_20 in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Si	Wiederfindungsrate
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	635000	55400	62100	580	45900	44300	7820	1100	47600	89,98
Schlacke	110000	9550	12800	33900	9180	9540	84200	94100	107000	47,027
Pulver magnetisch	437000	3610	43400	12300	33000	28800	17400	13700	36000	62,521
Pulver nicht magnetisch	10300	2620	710	40400	460	790	50500	57300	69700	23,278
Filterrückstand				32600						

Tabelle 25: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NMC_S2_20 in m. %

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Si	Wiederfindungsrate
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	63,5	5,54	6,21	0,058	4,59	4,43	0,782	0,11	4,76	89,98
Schlacke	11	0,955	1,28	3,39	0,918	0,954	8,42	9,41	10,7	47,027
Pulver magnetisch	43,7	0,361	4,34	1,23	3,3	2,88	1,74	1,37	3,6	62,521
Pulver nicht magnetisch	1,03	0,262	0,071	4,04	0,046	0,079	5,05	5,73	6,97	23,278
Filterrückstand				3,26						

Tabelle 26: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NMC_S2_20

Phase	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Fe	Al	Ca	Si
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	98,931	8,631	9,675	0,090	7,151	6,902	1,218	0,171	7,416
Schlacke	0,891	0,077	0,104	0,275	0,074	0,077	0,682	0,762	0,866
Pulver magnetisch	11,317	0,093	1,124	0,319	0,855	0,746	0,451	0,355	0,932
Pulver nicht magnetisch	0,182	0,046	0,013	0,713	0,008	0,014	0,891	1,011	1,230
Filterrückstand				0,000					

9.1.4 NCA_Ref

Tabelle 27: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_Ref in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	802000	81100	3700	14800	54000	60100	101,57
Schlacke	209000	14900	51000	29400	13200	9230	32,673
Pulver magnetisch	530000	52200	30900	32600	38800	36600	72,11
Pulver nicht magnetisch	122000	10400	77300	20100	8220	6480	24,45
Filterrückstand			31400				

Tabelle 28: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_Ref in m.%

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	80,2	8,11	0,37	1,48	5,4	6,01	101,57
Schlacke	20,9	1,49	5,1	2,94	1,32	0,923	32,673
Pulver magnetisch	53	5,22	3,09	3,26	3,88	3,66	72,11
Pulver nicht magnetisch	12,2	1,04	7,73	2,01	0,822	0,648	24,45
Filterrückstand	0	0	3,14	0	0	0	

Tabelle 29: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NCA_Ref

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	152,845	15,456	0,705	2,821	10,291	11,454
Schlacke	0,785	0,056	0,192	0,110	0,050	0,035
Pulver magnetisch	10,642	1,048	0,620	0,655	0,779	0,735
Pulver nicht magnetisch	0,686	0,058	0,434	0,113	0,046	0,036
Filterrückstand			0,000			

9.1.5 NCA_S1_20

Tabelle 30: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_S1_20 in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si	WF
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	567000	69300	3510	18800	47100	54300	36700	16600	60500	87,381
Schlacke	308000	23500	14800	40500	20300	15500	79200	16200	74200	59,22
Pulver magnetisch	590000	57900	7020	13400	43600	35500	20100	36000	25700	82,922
Pulver nicht magnetisch	34900	2700	31500	33000	2170	1610	57900	146000	60200	36,998
Filterrückstand			25200							

Tabelle 31: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch NCA_S1_20 in m.%

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si	WF
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	56,7	6,93	0,351	1,88	4,71	5,43	3,67	1,66	6,05	87,381
Schlacke	30,8	2,35	1,48	4,05	2,03	1,55	7,92	1,62	7,42	59,22
Pulver magnetisch	59	5,79	0,702	1,34	4,36	3,55	2,01	3,6	2,57	82,922
Pulver nicht magnetisch	3,49	0,27	3,15	3,3	0,217	0,161	5,79	14,6	6,02	36,998
Filterrückstand	0	0	2,52	0	0	0	0	0	0	

Tabelle 32: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs NCA_S1_20

Phase	Ni	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	91,697	11,207	0,568	3,040	7,617	8,782	5,935	2,685	9,784
Schlacke	1,432	0,109	0,069	0,188	0,094	0,072	0,368	0,075	0,345
Pulver magnetisch	14,552	1,428	0,173	0,331	1,075	0,876	0,496	0,888	0,634
Pulver nicht magnetisch	0,935	0,072	0,844	0,884	0,058	0,043	1,551	3,910	1,612
Filterrückstand			0,000						

9.1.6 LCO_Ref

Tabelle 33: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_Ref in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	774000	360	4700	49500	49000	87,756
Schlacke	133000	29100	28700	19600	9600	22
Pulver magnetisch	657000	21100	19500	46200	32500	77,63
Pulver nicht magnetisch	24100	48700	36300	2540	1720	11,336
Filterrückstand			28700			

Tabelle 34: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_Ref in m.%

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe	Wiederfindungsrate
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	77,4	0,036	0,47	4,95	4,9	87,756
Schlacke	13,3	2,91	2,87	1,96	0,96	22
Pulver magnetisch	65,7	2,11	1,95	4,62	3,25	77,63
Pulver nicht magnetisch	2,41	4,87	3,63	0,254	0,172	11,336
Filterrückstand	0	0	2,87	0	0	

Tabelle 35: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs LCO_Ref

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	159,488	0,074	0,968	10,200	10,097
Schlacke	0,253	0,055	0,055	0,037	0,018
Pulver magnetisch	12,225	0,393	0,363	0,860	0,605
Pulver nicht magnetisch	0,205	0,413	0,308	0,022	0,015
Filterrückstand		0,000			

9.1.7 LCO_S1_20

Tabelle 36: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_S1_20 in mg/kg Trockensubstanz

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si	Wiederfindungsrate
Einheit	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[%]
Legierung	596000	4950	11000	42100	40600	29900	14000	67200	80,575
Schlacke	207000	13700	17800	21400	13500	55600	62600	70900	46,25
Pulver magnetisch	590000	12100	13300	32000	29100	30000	69600	31600	80,77
Pulver nicht magnetisch	8890	18800	12900	830	1460	33600	166000	36100	27,858
Filterrückstand		35500							

Tabelle 37: ICP-OES-Ergebnisse für den Versuch LCO_S1_20 in m.%

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si	Wiederfindungsrate
Einheit	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[m.%]	[%]
Legierung	59,6	0,495	1,1	4,21	4,06	2,99	1,4	6,72	80,575
Schlacke	20,7	1,37	1,78	2,14	1,35	5,56	6,26	7,09	46,25
Pulver magnetisch	59	1,21	1,33	3,2	2,91	3	6,96	3,16	80,77
Pulver nicht magnetisch	0,889	1,88	1,29	0,083	0,146	3,36	16,6	3,61	27,858
Filterrückstand	0	3,55	0	0	0	0	0	0	

Tabelle 38: Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Versuchs LCO_S1_20

Phase	Co	Li	Al	Cu	Fe	Ca	Mg	Si
Einheit	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Legierung	104,569	0,868	1,930	7,387	7,123	5,246	2,456	11,790
Schlacke	0,461	0,031	0,040	0,048	0,030	0,124	0,139	0,158
Pulver magnetisch	14,035	0,288	0,316	0,761	0,692	0,714	1,656	0,752
Pulver nicht magnetisch	0,197	0,416	0,285	0,018	0,032	0,743	3,670	0,798
Filterrückstand		0,000						

9.1.8 Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit

Tabelle 39: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der NMC-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Li
Einheit	[mg/l]
NMC_Ref	42
NMC_S1_30	65
NMC_S2_20	110

Tabelle 40: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der NCA-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Li
Einheit	[mg/l]
NCA_Ref	110
NCA_S1_20	160

Tabelle 41: Lithiumkonzentration in der Waschflüssigkeit der LCO-Versuchsreihe

Versuchsbezeichnung	Li
Einheit	[mg/l]
LCO_Ref	230
LCO_S1_20	200

9.2 Einwaagedaten vor und nach dem InduMelt-Versuch

Tabelle 42: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_Ref-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4921,90	4972,40
Deckel	902,40	910,50
Abgasrohr	52,90	53,10
Würfel sauber	1279,60	1186,21
Probe/Feststoff	400,00	217,59

Tabelle 43: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_S1_30-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4928,70	5054,50
Deckel	910,70	908,50
Abgasrohr	53,40	53,30
Würfel sauber	1386,50	1206,90
Probe/Feststoff	400,00	173,18

Tabelle 44: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NMC_S2_20-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4897,90	5005,70
Deckel	951,90	953,10
Abgasrohr	62,70	62,60
Würfel sauber	1330,50	1251,60
Probe/Feststoff	400,00	207,44

Tabelle 45: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NCA_Ref-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4885,10	4947,80
Deckel	917,90	919,20
Abgasrohr	62,60	62,70
Würfel sauber	1373,40	1307,46
Probe/Feststoff	400,00	220,04

Tabelle 46: Gewicht der Komponenten vor und nach dem NCA_S1_20-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4690,90	4797,10
Deckel	919,20	917,00
Abgasrohr	50,20	50,20
Würfel sauber	1345,50	1239,10
Probe/Feststoff	400,00	217,82

Tabelle 47: Gewicht der Komponenten vor und nach dem LCO_Ref-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	5169,90	5220,30
Deckel	932,20	934,00
Abgasrohr	62,10	62,40
Würfel sauber	1387,80	1309,34
Probe/Feststoff	400,01	235,05

Tabelle 48: Gewicht der Komponenten vor und nach dem LCO_S1_20-InduMelt-Versuch

Komponenten	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch
Einheit	[g]	[g]
Reaktor leer	4894,90	4996,80
Deckel	933,90	935,10
Abgasrohr	61,40	61,50
Würfel sauber	1311,70	1224,65
Probe/Feststoff	400,02	223,57