



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Untersuchungen zur selektiven  
Rückgewinnung von Mangan aus  
Aktivmaterial von verbrauchten Lithium-  
Ionen-Batterien

Julia Freil, BSc

November 2021

## Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei all jenen bedanken, die mich während des Verfassens dieser Arbeit stets unterstützt und motiviert haben.

Mein besonderer Dank gilt Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Betreuung der Arbeit, aber auch für die zahlreichen, inspirierenden Vorlesungen, die ich während meines Studiums bei ihm besuchen durfte. Sie haben mir die Wichtigkeit des Recyclings in der Metallurgie vor Augen geführt und dazu inspiriert, selbst meinen Beitrag, unter anderem in Form dieser Arbeit, zu leisten.

Ebenfalls gebührt Dipl.-Ing. Dr. mont. Eva Gerold außerordentlicher Dank für die Betreuung der Arbeit. Ohne ihre fachliche Kompetenz und ihre Motivationskraft hätte ich meine Masterarbeit nicht in dieser Qualität verfassen können. Ebenfalls möchte ich festhalten, dass ich durch sie als Betreuerin am Ende meines Studiums noch einmal die Chance bekam, mich persönlich weiterzuentwickeln. Während ich immer das Gefühl hatte, sie bei der Durchführung der Versuchsreihen um Hilfe bitten zu können, hatte ich gleichzeitig den nötigen Freiraum, um eigene Ideen zu entwickeln und auszuprobieren, aber auch um Probleme, welche zwangsläufig im Zuge einer Arbeit auftreten, selbstständig zu lösen.

Des Weiteren gilt meiner Familie mein tiefster Dank, vor allem meinen Eltern, für die jahrelange emotionale und finanzielle Unterstützung. Ihr Rückhalt hat einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg in meinem Studium geleistet.

Nicht zuletzt haben viele Gedanken aus Diskussionen mit FreundInnen diese Arbeit maßgeblich verbessert, wofür ich mich ebenfalls bedanke!

## Abstract

Today, manganese from the recycling of spent lithium-ion-batteries is widely unrecognized as a secondary raw material. Although the possibility that manganese, and especially battery-grade-manganese, will be on the European list of critical raw materials in the future is realistic. This thesis aims to investigate and compare three virtually unknown methods for the selective recovery of manganese from NMC-cathode material of spent lithium-ion-batteries. The laboratory experiments include leaching of pyrolyzed active material in an  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$ -system at temperatures from 60 to 80 °C and solid concentrations between 10 and 50  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  to selectively precipitate manganese. Next, selective precipitation of Mn from sulphuric solutions with aqueous Mn, Ni, Co, and Li at pH 4–5 and 60 °C by  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  gas in the following ratios 1/99 and 0,1/99,9 is investigated. The third set of experiments analyzes the enhanced precipitation of manganese from Mn-rich solutions, which are either still or rotated, with UV-light at pH 8,5–9 and room temperature.

The leaching efficiencies in the ammonia-based system are low for Ni, Co, and Li, because high  $\text{NH}_3$ -concentrations lead to high pH-levels. Nevertheless, higher manganese yields in the precipitate are reached at elevated temperature and longer leaching periods.

The  $\text{SO}_2$ -oxidation trials show that with increasing  $\text{SO}_2$ -concentrations in the oxidizing gas mixture, process control becomes significantly more complex. The usage of gas mixtures with lower amounts of  $\text{SO}_2$  lead to a moderate decline in pH. After approximately 60 minutes, a critical point is reached and further reaction with manganese is inhibited. The formed precipitate shows high Mn- and simultaneously low Ni-, and Co- concentrations.

The UV-enhanced oxidation of aqueous manganese takes place at pH-ranges from 8,5 to 9 and can be further enhanced by rotating the liquid container at 30 rpm.

The findings of this study are relevant for an efficient materials cycle in the field of lithium-ion-batteries in the future. Today, the recycling efforts mainly concentrate on the recovery of cobalt, nickel, and lithium, but the remaining materials should not be forgotten.

## Kurzfassung

Mangan wird als potenzieller Sekundärrohstoff aus dem Recycling von Lithium-Ionen-Batterien derzeit in Überlegungen weitestgehend nicht berücksichtigt. Dennoch besteht eine realistische Möglichkeit, dass Mangan, vor allem in Batteriequalität, in Zukunft auf der europäischen Liste der kritischen Rohstoffe auffindbar ist. Ziel der Arbeit ist die Untersuchung und der Vergleich dreier, bisher annähernd unerprobter Methoden zur selektiven Rückgewinnung von Mangan aus NMC-Kathodenmaterial verbrauchter Lithium-Ionen-Batterien. Der Forschungsumfang im Labormaßstab besteht zum einen aus der Laugung von industriellem, pyrolysierten Aktivmaterial in einem  $\text{NH}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -System, was zu selektiven Fällungsreaktionen für Mangan führen soll, bei Temperaturen zwischen 60 und 80 °C und Feststoffkonzentrationen von 10 bis 50  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zum anderen umfasst die Arbeit Experimente zur selektiven Fällung von Mangan aus schwefelsauren Lösungen mit pH 4–5 bei 60 °C, welche Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Lithium-Ionen aus reinen Chemikalien enthalten, mittels  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  Gas mit den Verhältnissen 1/99 und 0,1/99,9. Die dritte Versuchsreihe untersucht die Fällung von Mangan aus einer manganreichen, unbewegten beziehungsweise rotierenden Lösung durch die Bestrahlung mit UV-Licht bei einem pH-Wert von 8,5 bis 9 und Raumtemperatur.

Die ammoniakalische Laugung zeigt niedrige Laugungseffizienzen für Ni, Co und Li aufgrund des erhöhten pH-Wertes bedingt durch hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen und den geringen Dauern. Dennoch ist die Ausbringung von Mangan im Feststoff durch erhöhte Temperaturen und zunehmende Dauer begünstigt.

Die Untersuchungen, welche sich mit der selektiven Fällung von Mn mithilfe von  $\text{SO}_2$ -haltigem Gas befasst, zeigt klar, dass erhöhte  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen die Prozessführung erheblich verkomplizieren. Bei Gasgemischen mit geringerer Oxidationskraft verringert sich der pH-Wert im Laufe der Experimente nur langsam und erreicht nach einer Dauer von ca. 60 Minuten einen kritischen Punkt, wonach eine weitere Reaktion mit Mn gehemmt ist. Das gebildete Präzipitat weist einen hohen Mn- und gleichzeitig niedrige Ni- und Co-Gehalte auf.

Die Oxidation von gelöstem Mangan findet bei pH-Werten zwischen 8,5 und 9 mittels UV-Licht verstärkt statt und wird durch Rotation des Lösungsbehältnisses mit 30 Umdrehungen pro Minute erheblich beschleunigt.

Die Forschungsergebnisse sind für einen effizienten Stoffkreislauf im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien in Zukunft von hoher Relevanz. Derzeit liegt der Fokus verstärkt auf dem Recycling der Elemente Kobalt, Nickel und Lithium, jedoch darf diese Debatte nicht das Vergessen der restlichen Bestandteile der Batterien zur Folge haben.

## Eidesstattliche Erklärung

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

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

## Affidavit

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

.....  
Vorname Nachname

Leoben, November 2021

# Inhaltsverzeichnis

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1</b>  | <b>EINLEITUNG .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b>  | <b>TECHNISCHE GRUNDLAGEN .....</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1       | Aufbau und Chemismus von Lithium-Ionen-Batterien.....   | 4         |
| 2.1.1     | NMC-Batterien .....   | 7         |
| 2.2       | Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Stand der Technik .....  | 8         |
| 2.2.1     | Pyrometallurgische Verfahren .....  | 10        |
| 2.2.2     | Hydrometallurgische Verfahren.....  | 11        |
| 2.2.3     | Weitere Verfahren.....  | 13        |
| <b>3</b>  | <b>WIRTSCHAFTLICHE UND RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN</b>   |           |
|           | <b>– MARKTBETRACHTUNG.....</b>  | <b>15</b> |
| 3.1       | Politische Betrachtung von LIBs in der Europäischen Union .....   | 15        |
| 3.2       | Wirtschaft.....   | 16        |
| 3.3       | Supply-Chain-Risiken durch China.....   | 18        |
| 3.4       | Nachhaltigkeit .....  | 20        |
| 3.5       | Potenzialabschätzung Elektromobilität.....  | 23        |
| <b>4</b>  | <b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE .....</b>   | <b>28</b> |
| 4.1       | Photooxidation von Mangan mit UV-Licht aus schwefelsaurer Lösung.....   | 29        |
| 4.1.1     | Theoretische Grundlagen.....  | 29        |
| 4.1.2     | Versuchsaufbau und -durchführung .....  | 29        |
| 4.1.3     | Versuchsauswertung.....   | 30        |
| 4.2       | Oxidation von Mn aus schwefelsaurer Lösung mittels SO <sub>2</sub> -haltigem Gas.....   | 33        |
| 4.2.1     | Theoretische Grundlagen.....  | 33        |
| 4.2.2     | Versuchsaufbau und -durchführung .....  | 33        |
| 4.2.3     | Versuchsauswertung.....   | 36        |
| 4.3       | Laugungsversuche im NH <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -System .....               | 39        |
| 4.3.1     | Theoretische Grundlagen.....  | 39        |
| 4.3.2     | Versuchsaufbau und -durchführung .....  | 39        |
| 4.3.3     | Versuchsauswertung.....   | 40        |
| <b>5</b>  | <b>DISKUSSION.....</b>  | <b>44</b> |
| 5.1       | Diskussion der Oxidationsversuche mit UV-Licht .....  | 44        |
| 5.2       | Diskussion der Oxidationsversuche mittels SO <sub>2</sub> -haltigem Gas.....  | 45        |
| 5.3       | Diskussion der Laugungsversuche im NH <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -System..... | 47        |
| 5.4       | Vergleich der untersuchten Methoden.....  | 48        |
| <b>6</b>  | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>   | <b>50</b> |
| <b>7</b>  | <b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>  | <b>52</b> |
| <b>8</b>  | <b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>9</b>  | <b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>10</b> | <b>ANHANG A .....</b>   | <b>60</b> |

# 1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien sind aus dem menschlichen Leben im Jahr 2021 nicht mehr wegzudenken und die Erfolgsgeschichte dauert an. Die Europäische Union wirkt mit Fördergeldern für den Ausbau der Elektromobilität beschleunigend für diesen Zukunftstrend. Auch die zunehmende Elektrifizierung und der Einsatz von erneuerbaren Energien, sowohl im Privat- als auch im Industriebereich, sprechen für einen verstärkten Anstieg an Energiespeichersystemen am weltweiten Markt. [1]

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) überzeugen im Allgemeinen mit hoher Energie- und Leistungsdichte, langer Lebensdauer, geringer Selbstentladungsrate, flexiblem Design, guten Betriebstemperaturspannen und niedrigem Wartungs- und Bedienungsaufwand. [1, 2]

Trotz einer Lebensdauer von bis zu 20 Jahren, im Falle einer Second-Life-Anwendung von LIBs, lässt sich die Rückführung in den Stoffkreislauf in Form von Abfall nicht vermeiden. Obwohl es derzeit keine Statistiken einer globalen Recyclingquote von Lithium-Ionen-Akkus gibt, deutet eine aktuelle Studie darauf hin, dass derzeit weniger als 5 % recycelt werden. [3] Die Verwertung ist für die EU sowohl unter dem Gesichtspunkt der Rohstoffversorgung als auch für die Einhaltung des Pariser Klimaabkommens relevant und viele Forschungsprojekte widmen sich dem Thema der Sammlung, Wiederverwendung und Verwertung von LIBs.

Die sogenannte *Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators (Batteries Directive)* der EU ist das aktuelle rechtliche Regelwerk, welches die gesetzlichen Rahmenbedingungen für Batterien umfasst. Die Richtlinie beinhaltet Sammelquoten und Recyclingeffizienzen der verschiedenen Kategorien, welche nach ihren Anwendungsgebieten gegliedert sind: Tragbare, Automobil- und Industriebatterien. Da 2019 aus einer Evaluierung der Richtlinie Kritik an dieser hervorging, vor allem die Inkompatibilität der Gesetze mit technologischen Neuerungen und den rasanten Entwicklungen im Bereich der Elektromobilität und Stromspeicherung bei der Verwendung von erneuerbaren Energien betreffend, veröffentlichte die Europäische Kommission im Dezember 2020 einen Vorschlag zu einer neuen Batterie-Richtlinie. Dieser Gesetzesvorschlag soll den schnellwachsenden Bereich der Elektromobilität klar abgrenzen, Anforderungen an den ökologischen Fußabdruck stellen und Recyclingziele festlegen. [4, 5]

Einige Studien, welche mittels Lebenszyklusanalysen Elektro- und Verbrennungsfahrzeuge vergleichen, ergeben im Fall des Nicht-Recyclings der Lithium-Ionen-Batterien, dass Elektroautos oftmals negativere Auswirkungen haben in Bezug auf Umwelt- und Ressourcenschonung. Für dieses Ergebnis ist die Herstellung der Batterien maßgeblich verantwortlich, da diese bis zu 40 % der CO<sub>2</sub>-Emissionen über den gesamten Lebenszyklus

des Fahrzeuges ausmacht. Daher besteht großes Einsparungspotenzial, wenn das Aktivmaterial aus Batterien zurückgewonnen werden kann. [6]

Konkrete Recyclingziele für die Metalle Kobalt, Kupfer, Blei, Nickel und Lithium werden genannt, Mangan bleibt gesetzlich noch unerwähnt, dennoch mehren sich die Veröffentlichungen, welche auch auf das Mangan als strategisch wichtigen Rohstoff hinweisen. Die Volkswagen AG gibt beispielsweise in einer Pressemitteilung mit dem Titel „Lithium zu Lithium, Mangan zu Mangan“ bekannt, an einer Pilotanlage zu arbeiten, welche aus LIBs Mn, Li, Co und Ni auf hydrometallurgischem Weg zurückgewinnen soll. [7, 8]

Bis vor kurzem konzentrierten sich alle Mühen beim Recycling von LIBs besonders auf die Rückgewinnung von Kobalt und Nickel, aufgrund des vergleichsweise hohen wirtschaftlichen Wertes und der relativ einfachen Prozessführung. Diese Verfahren haben jedoch den Verlust von Al, Li und Mn zur Folge. [3]

Auf der Liste der kritischen Rohstoffe von 2020 finden sich entscheidende Materialien für die Produktion von Lithium-Ionen-Batterien, wie etwa Graphit, Kobalt und Lithium, welches 2020 neu hinzugekommen ist. Im Hinblick auf die steigende Nachfrage nach Batterien wird auch Nickel von der EU kritisch beobachtet. In den Vereinigten Staaten von Amerika ist Mangan bereits seit 2018 als kritischer Rohstoff gelistet. [9, 10]

Die Beurteilung von Rohstoffkritikalität erfolgt durch die Betrachtung der wirtschaftlichen Bedeutung und des Versorgungsrisikos eines Rohstoffes. Ein hohes Versorgungsrisiko besteht, wenn die geografische Verteilung der Ressourcen und Reserven auf einige wenige Länder konzentriert ist. Für kritische Rohstoffe gibt es keine bis geringe Substitutionsmöglichkeiten. [11]

Erstmals seit der Entstehung der Liste kritischer Rohstoffe für die EU wird auch Mangan erwähnt, da die Weltbank eine Nachfrageexplosion in Batterierohstoffen prognostiziert, um das EU-Ziel der Klimaneutralität bis 2050 erreichen zu können. [12]

Zwar ist der Hauptabnehmer für Mangan, mit ca. 90 % der Weltproduktion, die Stahlindustrie, einerseits für die Desoxidation und Entschwefelung von Stahl und andererseits als Legierungselement, jedoch wird der Umstieg auf Elektromobilität auch einen starken Anstieg in der Nachfrage von sogenanntem „battery-grade“-Mangan zur Folge haben. In der nachfolgenden Abbildung 1 ist erkennbar, dass NMC (Nickel-Mangan-Kobalt)-Batterien den Markt der Elektroautos höchstwahrscheinlich auch auf längere Sicht dominieren werden. Grund für den Fokus auf nickel- und manganreiche Kathoden ist das potenzielle Versorgungsrisiko und der einhergehende Preisanstieg von Kobalt. [13]

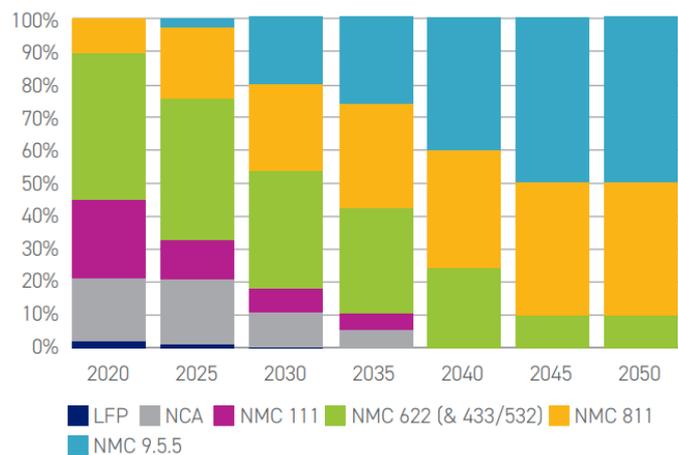


Abbildung 1: Prognose der Aufteilung von Batterietypen für die Elektromobilität von 2020 bis 2050 [14]

Daher muss auch bei zukünftigen, langfristig orientierten Recyclingstrategien Mn mitberücksichtigt werden, auch wenn die derzeitigen Manganpreise eine wirtschaftliche Rückgewinnung weitestgehend noch nicht ermöglichen. Der Preis liegt bei etwa  $2,3 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$  [15] Mangansulfat in Batterie-Qualität („High purity manganese sulphate monohydrate“). [15]

## 2 Technische Grundlagen

Um Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien zu entwickeln, bedarf es einer umfassenden Kenntnis, einerseits über den Aufbau und die Zusammensetzung dieser, andererseits über dessen chemische Heterogenität und den daraus resultierenden Herausforderungen bei der Aufarbeitung. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit Aufbau und Funktion von LIBs und in weiterer Folge mit dem derzeitigen Stand des Recyclings. Alle in der Literatur erwähnten Ansätze werden behandelt, mit Fokus auf der Hydrometallurgie, da diese Route die Ausgangsbasis für die im Zuge der Arbeit durchgeführten Versuche zur selektiven Rückgewinnung von Mangan darstellt.

### 2.1 Aufbau und Chemismus von Lithium-Ionen-Batterien

Bei LIBs handelt es sich um Sekundärbatterien, sogenannte wiederaufladbare Batterien. Sie unterscheiden sich durch ihre Strukturen, aber auch ihren Chemismus und folglich ihre Inhaltsstoffe. Die Gemeinsamkeit aller Lithium-Ionen-Batterien ist, wie der Name verrät, dass Lithium-Ionen für den elektrischen Ladungsausgleich innerhalb der elektrochemischen Zelle sorgen. Des Weiteren bestehen LIBs stets aus den vier Hauptkomponenten: Kathode, Anode, Elektrolyt und Separator. Die nachfolgende Abbildung 2 zeigt die Funktionsweise durch eine vereinfachte Darstellung. Die Skizze schafft ein Verständnis für die Fließrichtung der Lithium-Ionen und der Elektronen beim Lade- beziehungsweise Entladevorgang. Des Weiteren erklärt sie die Aufgabe der Aktivmaterialien an Anode und Kathode: Die bewegten  $\text{Li}^+$ -Ionen werden zwischen den Molekülschichten eingelagert bis zur Umkehr der Bewegungsrichtung. [2]

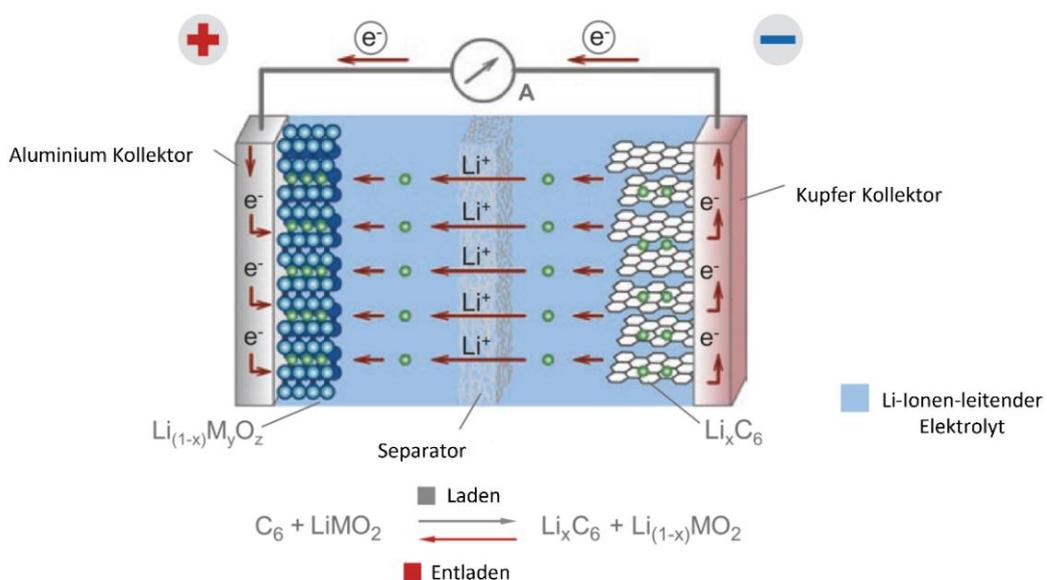


Abbildung 2: Vereinfachter Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen nach [2]

Die beiden Elektroden bestehen jeweils aus inaktiven, elektrisch leitenden Materialien, überzogen mit pulverförmigem, sogenanntem Aktivmaterial, welches durch geeignete Binder gefestigt wird. Das Aktivmaterial ist in der Lage Li-Ionen beim Lade- beziehungsweise beim Entladevorgang zwischen den Atomschichten einzulagern und wieder abzugeben. Die Anode besteht aus metallischem Kupfer, meist mit einer Graphit-Beschichtung, in welche sich die Li-Ionen bei der Aufladung einlagern. Bei der Kathode kommt Aluminium als inaktives Material zum Einsatz, beschichtet mit unterschiedlichsten Aktivmaterialien, nach welchen die Einteilung von LIBs unter anderem erfolgt. [2]

Die nachstehende Tabelle 1 präsentiert eine Auflistung der allgemein verbreiteten Abkürzungen für LIBs, welche in der nachstehenden Abbildung 3 genutzt werden, und soll die wichtigsten Metalle für die Kathoden ersichtlich machen.

Tabelle 1: Erklärung der Abkürzungen für die handelsüblichen Batterien. Mit \* markierte Batterietypen sind heutzutage am relevantesten. [16]

| <b>LIB-Name</b> | <b>Bezeichnung</b>                               | <b>Kathodenmaterial</b>                         |
|-----------------|--|---|
| LMO*            | Lithium-Mangan-Akkumulator                       | $\text{LiMnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$        |
| NCM*            | Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-Akkumulator    | $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ |
| NCA*            | Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid-Akkumulator | $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ |
| LFP*            | Lithium-Eisen-Phosphat-Akkumulator               | $\text{LiFePO}_4$                               |
| LCO*            | Lithium-Kobalt-Oxid-Akkumulator                  | $\text{LiCoO}_2$                                |
| LCP             | Lithium-Kobalt-Phosphat-Akkumulator              | $\text{LiCoPO}_4$                               |
| LTS             | Lithium-Titan-Sulfid-Akkumulator                 | $\text{LiTiS}_2$                                |
| LFSF            | Lithium-Eisen-Fluor-Sulfat-Akkumulator           | $\text{LiFeSO}_4\text{F}$                       |

Abbildung 3 zeigt sowohl die handelsüblichen Namen der nach ihrem verbauten Aktivmaterial benannten Lithium-Ionen-Akkus, als auch dessen Unterschiede in spezifischer Kapazität in  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  und elektrischem Potenzial in V. [16]

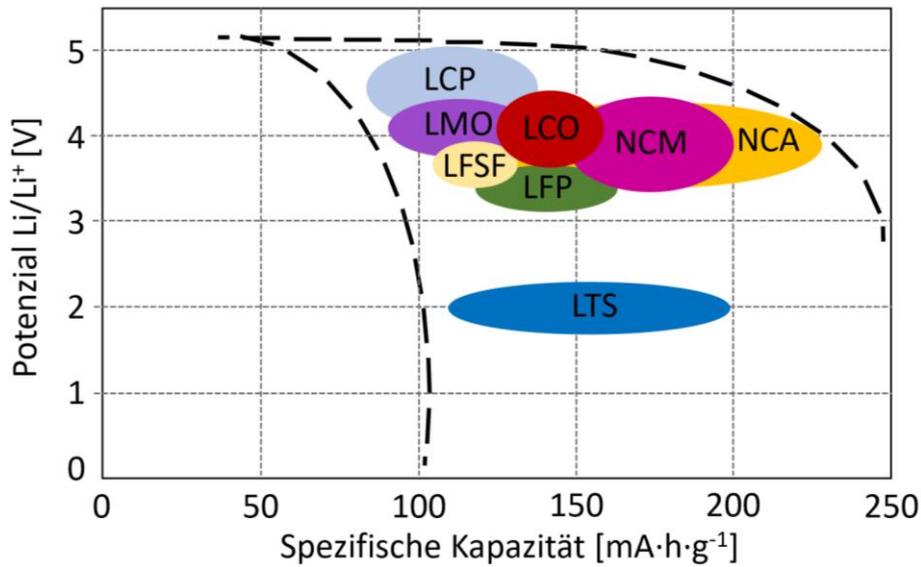


Abbildung 3: Unterscheidung von Lithium-Ionen-Batterien anhand ihres chemischen Aufbaus nach [16]

Der strukturelle Aufbau von den Batteriezellen gliedert sich ebenfalls in vier Grundstrukturen: Prismatische, zylindrische, Knopf- und Pouch-Zelle. Deren schematische Konstruktion ist in Abbildung 4 dargestellt. [17]

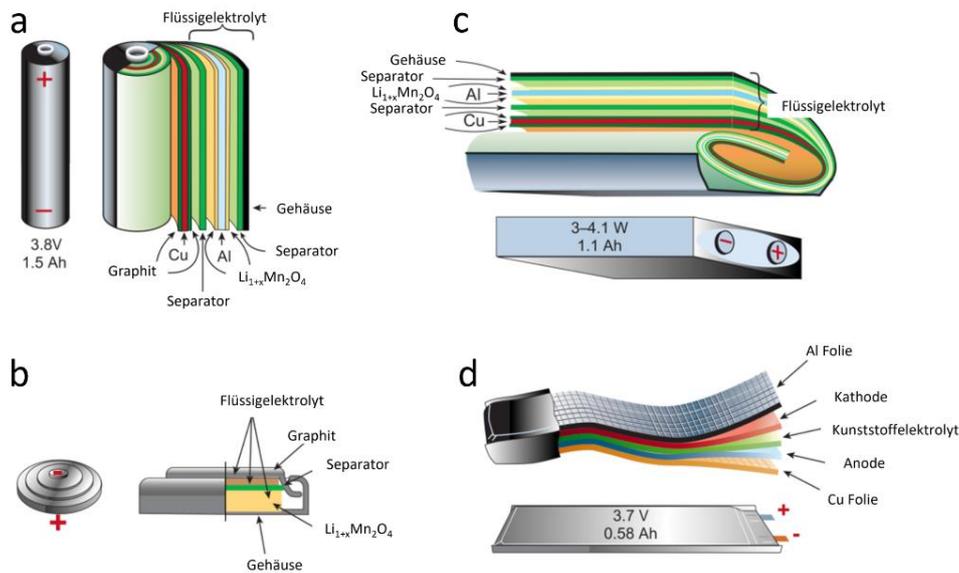


Abbildung 4: Die vier Grundstrukturen von Lithium-Ionen-Batteriezellen a) zylindrische Zelle b) Knopf-Zelle c) prismatische Zelle d) Pouch-Zelle nach [17]

In der nachfolgenden Abbildung 5 sind die durchschnittliche Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Batteriezellen und deren große Schwankungen dargestellt. Trotz dieser hohen Abweichungen ist jedoch sofort ersichtlich, dass die Aktivmasse der Kathoden den massenmäßig größten Anteil an einer LIB hat, im Durchschnitt 31,5% [18]. Dies unterstreicht erneut die Wichtigkeit eines möglichst elementumfassenden Recyclingkonzeptes dieser.

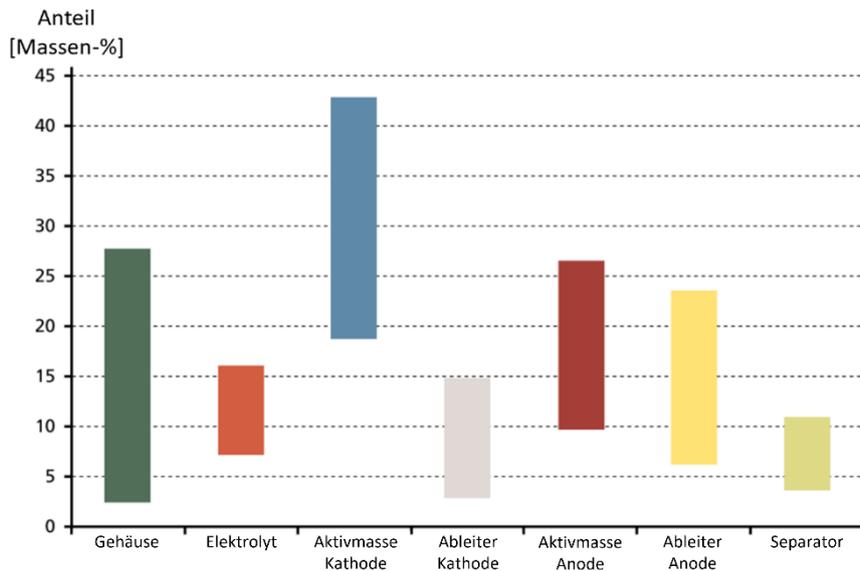


Abbildung 5: Durchschnittliche Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Batteriezellen nach [18]

Um die Zellen in einem Elektrofahrzeug nutzen zu können, müssen eine Vielzahl dieser zu einem sogenannten Energiespeichersystem (ESS) zusammengefasst werden. Die einfachste Variante ist das Blockdesign, hier werden alle Speicherkomponenten, inklusive der Zellen in einem Block zur Batterie vereint. Mit mehr Aufwand ist das modulare Design verbunden. Hierzu werden die Zellen zuerst zu größeren Modulen und anschließend zum fertigen Batteriesystem verbunden. Die Vorteile hierbei sind die simplere Montage und Wartung. [19]

### 2.1.1 NMC-Batterien

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Recycling von Mangan aus LIBs liegt und dieses vor allem in den Kathoden von NMC (oder auch NCM)-Batterien enthalten ist, soll dieser Batterietyp mit einigen Details beleuchtet werden.

Seit 2004 existieren handelsübliche NMC-Batterien und dominieren heute den Elektromobilitätsmarkt. Durch die möglichen Zusammensetzungen der Kathoden können die Eigenschaften je nach Anwendungsgebiet angepasst werden. So beeinflussen beispielsweise eine höhere Nickelkonzentration die Energiedichte und ein höherer Mangananteil die Leistungsdichte positiv. Des Weiteren ist die Lebensdauer verglichen mit anderen LIBs sehr hoch, was diesen Batterietyp für den Einsatz in Elektrofahrzeugen attraktiv macht. [1]

Grundsätzlich hat das aktive Kathodenmaterial die chemische Zusammensetzung  $\text{LiMO}_2$ , wobei M eine Mischung aus den Metallen Ni, Co und Mn darstellt und variabel ist.

Es erfolgt laufend eine Weiterentwicklung der NMC-Batterien, vor allem, um die Energiedichte weiter zu erhöhen. Dies senkt wiederum die spezifischen Herstellungskosten, da weniger Ressourcen für dieselbe speicherbare Energie notwendig sind und folglich auch eine Treibhausgasreduktion möglich ist. So hatten die ersten NMC-Batterien ein

Nickel:Mangan:Kobalt-Verhältnis von 1:1:1, während sich dieses immer weiter verändert, hin zu Ni-reicheren Kathoden. So sind heute Verhältnisse von 5:3:2 oder 6:2:2 bereits dominierend, aber auch sogenannte NMC811-Batterien waren im Jahr 2020 schon in 10 % der Elektroautos verbaut, was aus Abbildung 1 im einleitenden Kapitel hervorgeht. Bis 2030 ist damit zu rechnen, dass bis zu 20 % der Elektrofahrzeugbatterien mit der Kathodenzusammensetzung 99.5.5 (99:0,5:0,5) ausgestattet sein werden. [20]

Ein weiterer Grund, weshalb die Reduktion von Kobalt in den Batterien vor allem in Europa forciert wird, ist dessen Kritikalität. Mit einer derzeitigen Importabhängigkeit der EU von 86 % befindet sich Kobalt, gemeinsam mit 29 weiteren Materialien, auf der Liste der kritischen Rohstoffe der EU von 2020. Wird zusätzlich der von der Weltbank prognostizierte steile Anstieg in der Nachfrage von für die Batterieherstellung relevanten Rohstoffe berücksichtigt, werden die Bemühungen der EU, den Kobaltanteil so stark wie möglich zu verringern, deutlich. [12]

## 2.2 Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Stand der Technik

Die derzeitigen bekannten Recyclingprozesse für die Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien können vereinfacht in drei Teilschritte gegliedert werden: Vorbehandlung, Metallextraktion und Produktvorbereitung. Ein Fokus soll in dieser Arbeit vor allem auf dem zweiten Schritt liegen, da dieser auch die hierfür durchgeführten Versuchsreihen umfasst. Die Extraktion kann entweder auf hydro- oder pyrometallurgischem Weg erfolgen. [21]

Abbildung 6 verdeutlicht die grundlegenden Ansätze beim Recycling von LIBs und vergleicht diese miteinander in den wichtigsten Kategorien. Der erste Ansatz (in der Abbildung 6a in blau ausgeführt) ist meist durch pyrometallurgische Verfahren gekennzeichnet und stellt ein Downcycling des Kathodenmaterials dar. Ziel ist es, die wertvollen Metalle zurückzugewinnen, um diese zu einem späteren Punkt wieder in den Primärkreislauf einzuschleusen, beispielsweise im Raffinationsschritt von Kobalt oder Nickel. Diese Verfahren sind meist umweltschädlich, jedoch durch ihre relative Simplizität wenig anfällig auf ökonomische Schwankungen. Im zweiten Ansatz wird das Material in einer für die Herstellung neuer Batterien angemessenen Qualität zurückgewonnen, beispielsweise und vor allem durch hydrometallurgische Prozesse. Diese lassen sich zum Ausgangsstoff für die Produktion von regeneriertem Aktivmaterial heranziehen. Zwar ist der Einsatz von Chemikalien in diesen Verfahren sehr groß und die Betriebskosten hoch, daher muss auch hier die Umweltverträglichkeit kritisch bewertet werden, jedoch wird die verbesserte Produktqualität durch einen höheren Absatzpreis belohnt. Des Weiteren ist die Extraktionsrate in der Hydrometallurgie typischerweise höher. Letztlich in der Abbildung 6a in grau dargestellt, gilt

die direkte Regenerierung und der Wiedereinsatz von Aktivmaterial als der umweltfreundlichste Recyclingansatz. Dieser kann allerdings nicht für alle Batterieabfälle und -fraktionen angewandt werden, da es, abhängig vom Zustand der Altbatterie, mechanisch nicht immer möglich ist, das Material direkt wieder nutzbar zu machen. [6]

Der größte Vorteil beim hydrometallurgischen Recycling ist aus dem in Abbildung 6b dargestellten Netzdiagramm ersichtlich: Höhere Produktqualitäten können bei keinem anderen Ansatz erzielt werden. [6]

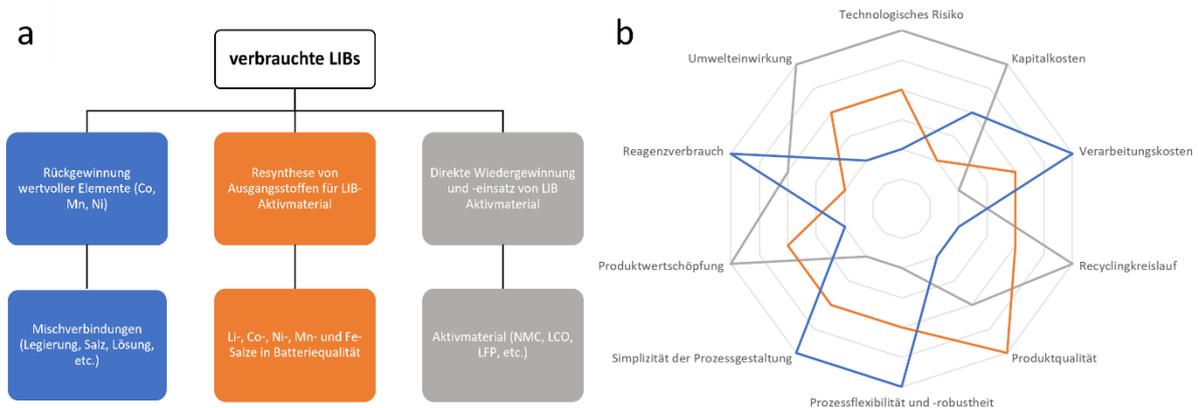


Abbildung 6: Schematisches Fließbild und Vergleich von drei Ansätzen zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien nach [6]

Wie aus den Beschreibungen im vorhergehenden Kapitel ersichtlich, zeichnen sich die Lithium-Ionen-Batterien durch ihre große Vielfalt aus. Nur einige Grundbau- und Funktionsweisen können unter dem Begriff zusammengefasst werden. Die Inhaltsstoffe unterscheiden sich jedoch oft beträchtlich und diese sind von außen oftmals nicht erkennbar. Aus diesem Grund ist ein einheitliches Recyclingverfahren für alle handelsüblichen LIBs derzeit kaum vorstellbar und stellt jedenfalls immer einen Kompromiss dar, da es unmöglich ist, sich inmitten dieser großen Heterogenität von zu Abfall gewordenen Batterien beim Recycling auf alle Elemente und Inhaltsstoffe zu fokussieren, vor allem unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit. Dieses Kapitel soll einen Überblick zu den heutzutage weitverbreitetsten Ansätzen zur Verwertung von LIBs geben. Da es sich beim Recycling im Wesentlichen um die Rückgewinnung von Metallen handelt, werden auch die Verfahren nach den zugrundeliegenden metallurgischen Methodiken gegliedert. Die Pyrometallurgie umfasst Schmelzprozesse, während die Hydrometallurgie Wertstoffe durch nasschemische Behandlungen versucht rückzugewinnen. Des Weiteren findet oft eine Kombination beider Methodiken sowie eine thermische- und/oder mechanische Behandlung der Batterien statt. Die Ziele des Recyclings sind zum einen die Rückgewinnung von wertvollen Materialien und deren Rückführung in den Stoffkreislauf und zum anderen die Entfrachtung von Schadstoffen, um die Reststoffe anschließend auf umweltschonendste, aber auch volumensparendste Weise

abzulagern. Da Verfahren langfristig wirtschaftlich betrieben werden müssen, liegt derzeit das Hauptaugenmerk auf der Rückgewinnung der wertvollsten Metalle Nickel und Kobalt. [18] Stand der Technik ist momentan die pyrometallurgische Rückgewinnung dieser hochwertigen Metalle, während Lithium, Mangan und Aluminium in der Schlacke als Verunreinigungen verbleiben und Grafit, welches bereits seit 2010 [22] auf der Liste der kritischen Rohstoffe für die EU steht, gemeinsam mit Kunststoffen und Lösungsmitteln verbrannt wird. Auch Lithium gilt als kritischer Rohstoff für die EU. Mechanische und hydrometallurgische Prozesse, welche diese noch weitestgehend unberücksichtigten Rohstoffe recycelbar machen könnten, befinden sich derzeit noch in Pilotphasen oder sie werden nur in sehr kleinem Maßstab industriell betrieben. [6, 12, 21, 23]

In Anbetracht der jüngsten Entwicklungen des Elektromobilitätsmarktes und der voraussichtlich strenger werdenden gesetzlichen Verwertungsquoten für Lithium-Ionen-Batterien innerhalb der EU ist jedoch damit zu rechnen, dass eine baldige großtechnische Implementierung der Hydrometallurgie in diesem Feld unausweichlich ist. Nur auf diesem Weg ist eine annähernd geschlossene Kreislaufwirtschaft für Batterien vorstellbar.

Nachfolgende Unterkapitel sollen einen Überblick zu derzeit etablierten und künftig denkbaren Recyclingverfahren für LIBs geben und deren Vor- und Nachteile näher beleuchten. Bevor LIBs diesen Verfahren zugeführt werden, steht üblicherweise ein Vorbehandlungsschritt. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass er die Struktur der Zellen nicht verändert. Hierzu zählen vor allem die Demontage, Entladung oder Sortierung. [24]

### 2.2.1 Pyrometallurgische Verfahren

Wie bereits erwähnt, sind pyrometallurgische Verfahren zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterieabfällen derzeit Stand der Technik. Die wesentlichen Vorteile der Pyrometallurgie liegen in der einfachen Handhabung und der hohen Durchsatzleistung dieser Anlagen. Des Weiteren bedarf es keiner Vorbehandlung der LIBs. Jedoch folgen auf die Vorteile die großen Nachteile, dass hohe Temperaturen und daher hohe Energiemengen nötig sind. Damit verbunden ist außerdem die Entstehung umweltschädlicher Abgase und Stäube. Abschließend bedingt ein pyrometallurgisches Recyclingverfahren hohe Verlusten der enthaltenen Metalle, was in Anbetracht der zunehmenden Dringlichkeit von Kreislaufwirtschaft keine zukunftssträchtige und daher nachhaltige Lösung sein wird. Unedlere Elemente aus den Batterien, wie beispielsweise Lithium oder Mangan, gehen in der Schlacke verloren. [21]

Unter den pyrometallurgischen Verfahren gilt das von Umicore entwickelte am wahrscheinlich fortschrittlichsten und sei hier beispielhaft erwähnt, wobei dessen Entwicklung nicht spezifisch dem Recycling von LIBs diene. Wie aus nachfolgendem Fließbild (siehe Abbildung 7) hervorgeht, werden im pyrometallurgischen ersten Schritt Aluminium und Lithium verschlackt. Auch das enthaltene Mangan befindet sich in der Schlacke. Im Schachtofen werden außerdem

Elektrolyt und Kunststoffe verdampft beziehungsweise pyrolysiert. In der nachgeschalteten, zweistufigen Laugung können Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt selektiv gewonnen werden. [24]

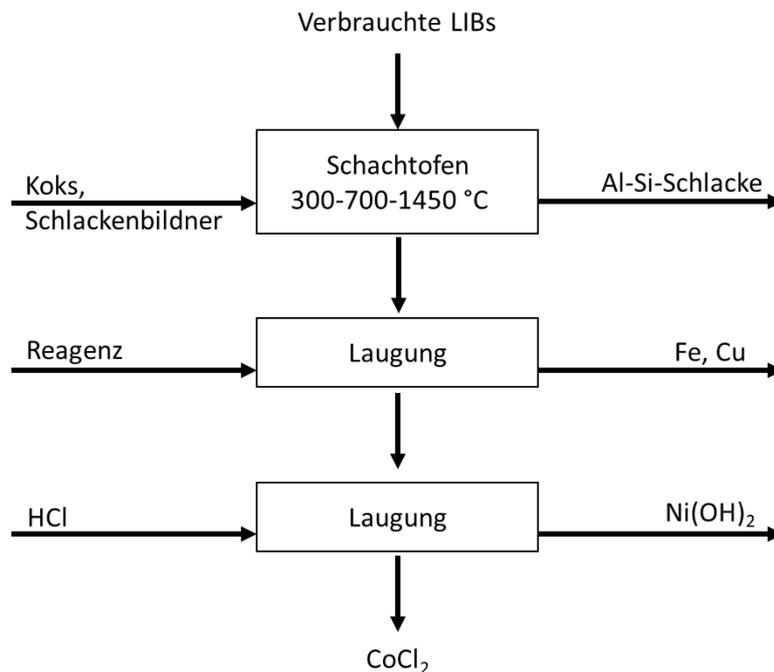


Abbildung 7: Verfahrensfließbild des Recyclingprozesses von Umicore nach [24]

Bereits seit 2006 bietet Umicore Recyclinglösungen für Lithium-Ionen-Batterien an und besitzt die größten Recyclingkapazitäten von allen etablierten Verfahren mit 7.000 Tonnen pro Jahr. Wie jedoch bereits erwähnt, endet Mangan, aber auch Lithium in der Schlacke, welche derzeit keiner weiteren Verwertung zugeführt wird. [24]

Allgemein lässt sich sagen, dass annähernd alle in der Literatur beschriebenen Technologien, welche LIBs primär pyrometallurgisch behandeln, als Endprodukte lediglich Fe, Cu, Ni und Co vorweisen können, mit geringerer Recyclingeffizienz und Cu und Ni, sowie Co haben eine geringere Qualität.

## 2.2.2 Hydrometallurgische Verfahren

Bei hydrometallurgischen Recyclingprozessen für Lithium-Ionen-Batterien müssen große Volumina an Chemikalien eingesetzt werden, was daher auch zu einem hohen Abwasseraufkommen führt. Außerdem ist die Hydrometallurgie in ihrer Verfahrensweise komplexer und zeitaufwändiger. Jedoch ergeben sich gleichzeitig enorme Vorteile, wie ein geringer Energieeinsatz aufgrund niedriger Temperaturen, eine hohe Rückgewinnungsrate der Wertstoffe und eine höhere Reinheit dieser. [21]

Der erste Schritt beim hydrometallurgischen Recycling ist die Laugung des Einsatzmaterials, im Fall von Lithium-Ionen-Batterien sind dies vorbehandelte Kathoden, sogenanntes

Aktivmaterial. Als Laugungsreagenzien kommt eine Vielzahl an Chemikalien in Frage, überwiegend anorganische ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc.) oder organische Säuren und Ammoniak-Ammoniumsalz-Systeme. Jedes dieser Lösungsmittel zeichnet sich durch spezielle Vor- und Nachteile, beispielsweise in den Kosten, den Umweltauswirkungen oder ihrem chemischen Verhalten, aus. Diese müssen für jeden Anwendungsfall spezifisch betrachtet und verglichen werden. [21]

Unternehmen, welche einen rein hydrometallurgischen Recyclingprozess für LIBs etabliert haben, sind derzeit noch rar. Erwähnenswert sind hier Retrieval aus Kanada beziehungsweise USA und Recuply aus Frankreich. [6, 21]

In der nachfolgenden Abbildung 8 ist der Recuply-Prozess beispielhaft für am Markt etablierte Verfahren dargestellt. Nach einer zweistufigen Zerkleinerung erfolgt die Trennung in eine Grobfraktion, welche Eisen durch Magnetscheidung und anschließend Kupfer und Aluminium beziehungsweise Kunststoffe durch Dichtescheidung sortiert. Die Feinfraktion wird abermals mittels Siebung von Cu befreit. Daraufhin erfolgt die Rückgewinnung von Lithium durch selektives Herauslösen. Die übrigen Metalle bleiben nach einer Filtration im Filterkuchen und werden durch mehrstufige Laugung und anschließende Fällung, Zementation oder Elektrolyse gewonnen. Der Verbleib von möglicherweise enthaltenem Mangan bleibt unerwähnt. [24]

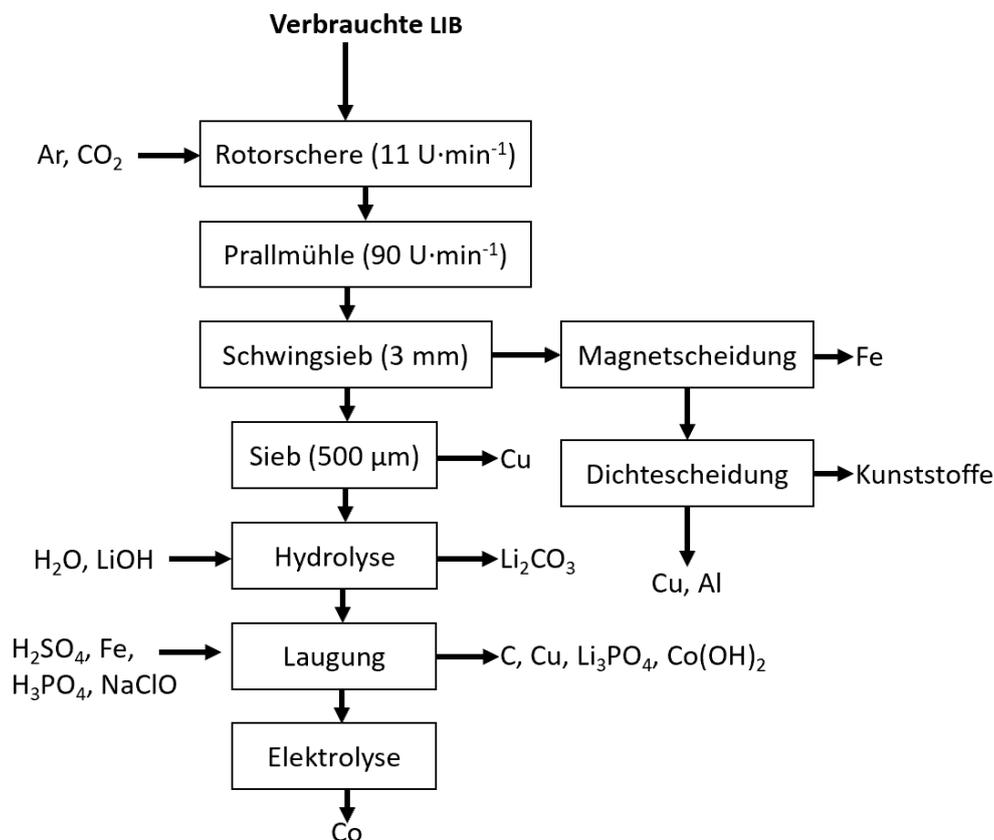


Abbildung 8: Fließbild des Recyclingprozesses von Recuply nach [24]

Ein weiteres Verfahren wurde von der deutschen Firma Duesenfeld entwickelt. Hier wird Mangan als Produkt genannt. Es handelt sich hier um eine Kombination aus mechanischen, thermischen und hydrometallurgischen Schritten. Die folgende Abbildung 9 zeigt den Prozessablauf vom End-of-Life-Status bis zur neuen Batterie. Der Gesamtprozess erreicht eine Recyclingquote von 91 % (Duesenfeld vergleicht diese Quote mit dem Stand der Technik von 32%), wodurch sie zum derzeitigen Technologieführer im LIB-Recycling aufsteigen. [25]

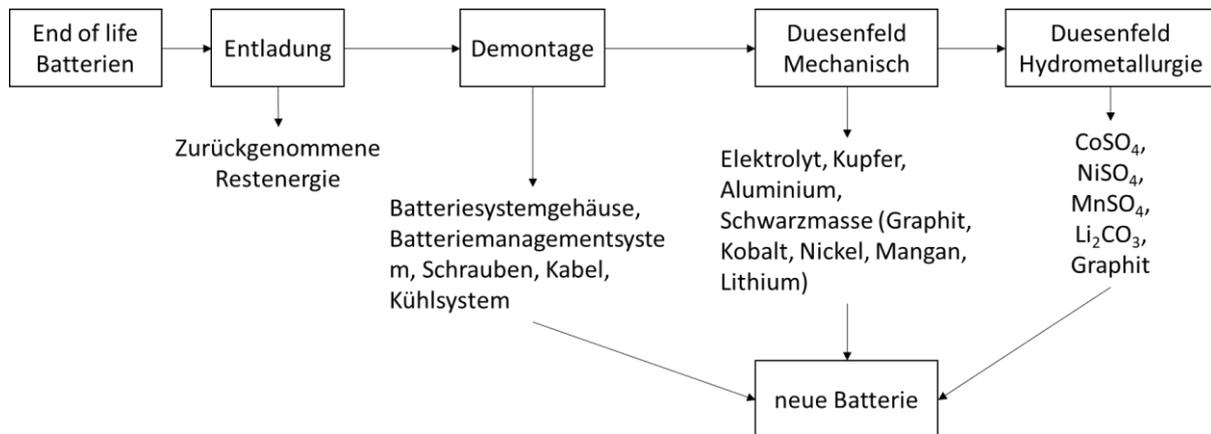


Abbildung 9: Fließbild des Duesenfeld-Recycling-Prozesses nach [25]

### 2.2.3 Weitere Verfahren

Ein weiterer Prozess, welcher speziell für die Verarbeitung von NMC-Kathoden designt wurde und aus mechanischen, hydrometallurgischen und Sinter-Schritten besteht, stammt von Battery Resources. Die Entwickler sprechen von einem geschlossenen Recycling, da die Produkte für die LIB-Produktion geeignet sind. Seit 2018 wird eine Pilotanlage betrieben, wobei Detailinformationen zum Prozess in der Literatur kaum vorhanden sind. [24]

Der OnTo-(oder auch EcoBat)-Prozess ist in der Lage, alle in LIBs eingesetzten Fraktionen, mit Ausnahme der Kunststoffe, zurückzugewinnen. Er wird derzeit im Labormaßstab untersucht und durch Patente geschützt. Aus der spärlichen Informationslage in der Literatur über diesen Prozess nach zu urteilen, umfasst er einen Entladungsschritt für die LIBs, gefolgt von Demontage und anschließender Perforierung des Gehäuses mittels CO<sub>2</sub> zur Gewinnung des Flüssigelektrolyten. Im Anschluss folgen die mechanischen Separationsschritte Zerkleinerung und Siebung, gefolgt von Magnetscheidung und Dichtesortierung. Anschließend werden Kathoden und Anoden getrennt aufgearbeitet. Für das Kathoden-Recycling kommen hydrometallurgische Verfahren zum Einsatz. Aus der Literatur können jedoch keine Details hierzu entnommen werden. Von Reinheiten sowohl für Kathoden- als auch Anodenmaterial von 99 % wird berichtet. Die Besonderheit dieses Prozesses liegt in der Rückgewinnung der Elektrolytkomponenten. Einen umweltschädlichen Aspekt stellt jedoch die Dichtentrennung mit Bromoform dar. [24]

Das schweizer Unternehmen Batrec Industrie AG nutzt einen pyro-hydrometallurgischen Prozess, um verschiedene Batterien, unter anderem auch LIBs, zu verwerten. Hierbei können laut Literatur die Elemente Zink, Kobalt, Nickel, Mangan und Quecksilber rückgewonnen werden. Das Unternehmen gibt einen groben Prozessablauf bekannt. Durch eine anfängliche Pyrolyse bei 700 °C können organische Anteile sowie Quecksilber über den Abgasstrom entfernt werden. Die anschließende Metallgewinnung erfolgt bei 1500 °C in Induktionsöfen. Die Zinkgewinnung findet über die Gasphase statt und Mangan und Eisen verweilen in der Schmelze und bilden Ferromangan. Detailinformationen über die Rückgewinnung der übrigen, oben erwähnten Elemente sind der Literatur nicht entnehmbar. [6, 26]

Zahlreiche weitere Verfahren und Ansätze existieren bereits, vor allem solche mit niedrigem Technologiereifegrad (Technology-Readiness-Level, TRL).

### **3 Wirtschaftliche und rechtliche Rahmenbedingungen – Marktbetrachtung**

Es gibt zahlreiche Gründe, weshalb eine Recyclingstrategie für Lithium-Ionen-Batterien von großer Bedeutung ist, für die Europäische Union auf einem rohstoffarmen Kontinent vielleicht sogar zukunftsentscheidend. Die Argumente können von unterschiedlichen Ebenen betrachtet werden. Sie unterscheiden sich durch ihre Stakeholder und Beweggründe. Kreislaufwirtschaft ist ein komplexes System, abhängig von Umweltbestimmungen, politischen und finanziellen Rahmenbedingungen, aber auch von den Menschen innerhalb des Systems. Die folgenden Unterkapitel sollen diese Interessen und Interessensgruppen qualitativ erläutern und anschließend für die EU eine quantitative Potenzialabschätzung für das Recycling von Mangan aus LIBs, genauer aus NMC-Elektroautobatterien, liefern.

#### **3.1 Politische Betrachtung von LIBs in der Europäischen Union**

Eine Arbeitsgruppe der Batteries Europe European Technology and Innovation Platform veröffentlichte 2018 mit der Unterstützung der Europäischen Kommission die erste Version einer Raw Materials and Recycling Roadmap. Dieses Dokument soll Stakeholdern innerhalb der EU strategisch relevante Punkte zur Etablierung eines wettbewerbsfähigen, nachhaltigen und effizienten europäischen Kreislaufes für LIBs aufzeigen. Es beschäftigt sich mit dem Status Quo und in weiterer Folge mit kurzfristigen und mittelfristigen Schritten für mehr Unabhängigkeit von Rohstoffimporten und Nachhaltigkeit. Ebenfalls wird die Beschaffung von Primärrohstoffen und der von Sekundärrohstoffen durch Sammlung und Recycling von End-of-Life-Batterien diskutiert. [23]

Aus der Roadmap geht klar hervor, dass großer Forschungsbedarf im Bereich der metallurgischen Prozesse mit dem Fokus auf die Entwicklung ganzheitlicher Verfahren besteht. Einerseits, um das Ausbringen von den Metallen, welche aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Marktpreise bereits recycelt werden (Co, Ni und Cu), andererseits, um auch weitere Elemente wie Li, C, Mn, Al, F und P rückgewinnbar zu machen. Dies sollte mit gleichzeitiger Rücksichtnahme auf den Energie-, Wasser- und Chemikalienbedarf geschehen. Durch den rasanten Anstieg an Elektroautos entsteht zwar ein Nachteil für die EU, da sie derzeit eine hohe Importabhängigkeit bei hierfür relevanten Batterierohstoffen aufweist, jedoch gleichzeitig eine Chance, da diese Batterien einfacher gesammelt und einem Verwertungssystem zugeführt werden können. Heute konzentriert sich die EU auf die Sammlung und das Recycling von kleinen Lithium-Ionen-Batterien aus tragbaren

Elektronikartikeln wie z.B. Smartphones. Diese weisen einerseits eine größere Vielfalt in ihrem Chemismus auf und der Sammelaufwand im Verhältnis zur Masse ist enorm. LIBs aus Elektroautos auf der anderen Seite haben eine hohe Masse und können auf einfachem Weg einem Sammelsystem zugeführt werden. Außerdem gibt es auf dem Elektroautomobilmarkt weniger Batterietypen, welche sich durchgesetzt haben, beziehungsweise sich laut Prognosen durchsetzen werden. Dies macht die Entwicklung eines gesamtheitlichen, wirtschaftlichen Verfahrens für das Recycling aller beinhalteten Rohstoffe weniger komplex. [23]

Um die im Dokument erarbeiteten strategischen Meilensteine zu erreichen, legt die Arbeitsgruppe gewisse Forschungs- und Innovationstätigkeiten fest. Diese sind in kurz (0–5 Jahre) und mittelfristige Aktionen (5–10 Jahre) gegliedert. Für die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist von Bedeutung, dass die European Technology and Innovation Platform an oberster Stelle der mittelfristigen Ziele die wirtschaftliche Rückgewinnung von Mangan aus metallhaltigen Lösungen vorsieht. An vielen Stellen wird das Mangan gemeinsam mit Lithium und Graphit erwähnt. Diese stellen Elemente dar, welche heutzutage noch nicht rückgewonnen werden, jedoch in Zukunft Beachtung bekommen sollen. [23]

Unternehmen, welche zukunftsorientiert arbeiten, müssen sich daher bereits heute auf diese Änderungen vorbereiten und ihre Forschungs- und Entwicklungsarbeiten dementsprechend ausrichten.

## **3.2 Wirtschaft**

Bei der wirtschaftlichen Betrachtung des Recyclingsektors für Lithium-Ionen-Batterien in Europa gilt es, zahlreiche Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Diese sind bei ausreichender Kenntnis des eingesetzten Recyclingverfahrens und der geografischen Lage für konkrete Recyclinganlagen quantifizierbar. Im Rahmen des vorliegenden Kapitels sollen die entscheidenden Parameter qualitativ aufgezeigt und diskutiert werden.

Eine quantitative Potenzialabschätzung für das Recycling von Batterien aus dem Elektromobilitätssektor gibt Kapitel 3.5.

Die finanziellen Einflussfaktoren für die Implementierung eines Prozesses, welcher die Rückgewinnung von Mangan aus LIBs realisierbar macht, können in Erlöse, Kosten und Kosteneinsparungen unterteilt werden. Die wichtigsten zu beachtenden Kosten fallen für Chemikalien, neue Anlagen und dessen Stromverbrauch an. Einsparungen können Deponiekosten, Subventionen und Erlöse für Sekundärrohstoffe oder Produkte sein. [27]

Die Gewinn- und Verlustrechnung hierzu schwankt stark, vor allem bedingt durch die rechtlichen Rahmenbedingungen (eventuelle staatliche Subventionen oder Unterschiede in den Deponierungskosten für Reststoffe in den jeweiligen Ländern), durch die Art der Manganrückgewinnung (in dieser Arbeit werden drei Methodiken untersucht), aber auch durch

die Ausgangslage des Recyclingunternehmens. Muss beispielsweise lediglich eine Änderung des bereits laufenden hydrometallurgischen Recyclingprozesses vorgenommen werden, sind die Investitionskosten weitaus niedriger im Gegensatz zu einem vollständigen Umbau der vorhandenen Verfahren und Anlagen. Der Preis für Mangan unterliegt keinen starken Schwankungen, daher kann auch der Absatzpreis als konstant betrachtet werden. Jedoch muss vorab die Qualität des Sekundärproduktes bekannt sein, um einen geeigneten Absatzmarkt bestimmen zu können. Ähnliches gilt für den Einsatz der Chemikalien. Nach der Wahl des Prozesses sind die Kosten für die Reagenzien konstant. [27, 28]

In der folgenden Abbildung 10 sind die für das Jahr 2030 prognostizierten Umsatzopportunitäten in der Recycling- und Reuse-Wirtschaft für Lithium-Ionen-Batterien für China, die Vereinigten Staaten von Amerika, die EU und den Rest der Welt dargestellt. Heutigen Vorhersagen zufolge wird die Europäische Union einen Anteil von rund 10 % haben, China hingegen über 70 %. [20]

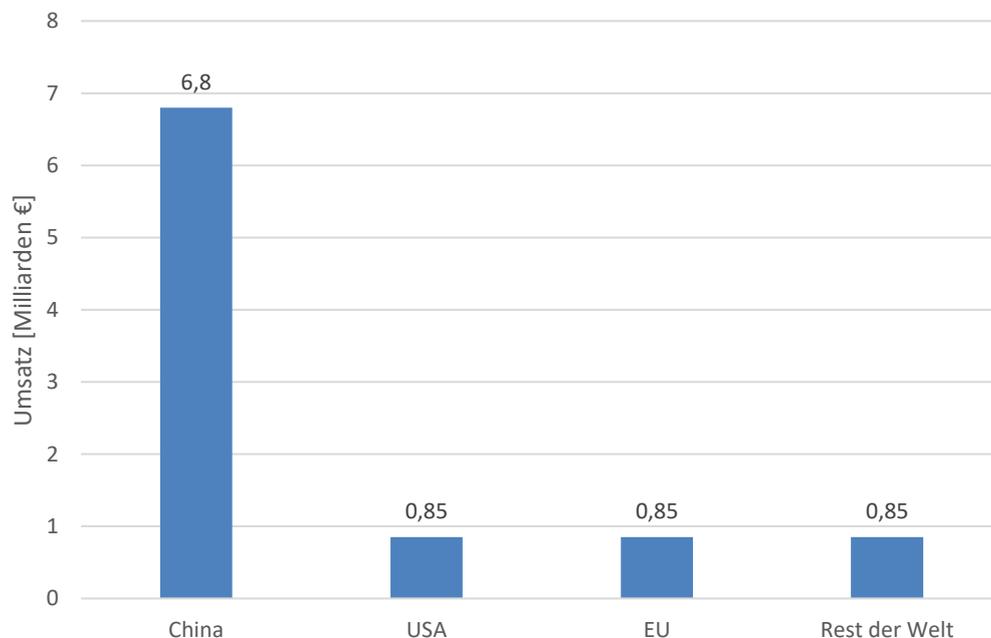


Abbildung 10: Prognostizierte Umsatzopportunitäten in der LIB-Recycling- und Reuse-Industrie im Jahr 2030 nach Ländern nach [20]

Mangan spielt aufgrund seiner niedrigen Primärgewinnungskosten in der wirtschaftlichen Betrachtung der LIB-Supply-Chain derzeit praktisch keine Rolle. [29]

Auch die Deponiekosten sind, betrachtet für die Menge an enthaltenem Mangan in den LIBs, welche bis zum Jahr 2050 als Abfall anfallen werden, momentan gering. Derzeit beträgt der Preis pro Tonne innerhalb von Österreich für die Ablagerung auf Reststoffdeponien auf 20,60 €. Im europäischen Vergleich ist Österreich das Land mit den höchsten Gebühren bei Ablagerung von Abfällen. In der EU variieren sie stark, da nur wenige Länder eine Steuer,

vergleichbar mit dem österreichischen Altlastensanierungsbeitrag, einheben und daher keine einheitliche Preisgestaltung existiert. [30, 31]

Prognosen zufolge, welche in einem der nachfolgenden Unterkapitel im Detail beschrieben werden, fallen innerhalb der nächsten 30 Jahre in Europa zwischen 133.000 und 472.000 t Mangan aus verbrauchten LIBs aus Elektrofahrzeugen an. Dieses landet im Falle des Nicht-Recyclings als Reststoff auf Deponien. Für die Annahme, dass sich diese Massen geografisch ungefähr gemäß dem BIP auf die EU-Länder aufteilen und Österreich mit einem Anteil des BIP von circa 3 % vertreten ist, bewegen sich die Kosten für die Deponierung des verlorenen Mangans zwischen 82.000 und 292.000 €. [32]

Dies sind niedrige Beträge, jedoch sind angesichts der ambitionierten Recyclingquoten des European Green Deal künftige Strafzahlungen oder Erhöhungen der Deponierungskosten nicht ausgeschlossen und können die Kosten erheblich nach oben treiben. [8]

Dennoch spielen beim Recycling von Mangan aus LIBs in Zukunft wahrscheinlich vor allem strategische Betrachtungen eine Rolle, beispielsweise zur Entgegenwirkung der zunehmenden Monopolstellung Chinas, wie das nachfolgende Kapitel zeigt.

### **3.3 Supply-Chain-Risiken durch China**

Seitdem die chinesische Regierung in den Jahren 2011 bis 2015 mit Exportbeschränkungen auf Seltene Erden (SE) den Weltmarkt manipulierte, ist der Westen erstmals auf die Problematik von Rohstoffabhängigkeiten aufmerksam geworden. Damals stammten über 95 % der SE-Metalle aus China. [33]

Jedoch verfolgt China auch bei den wichtigsten Batterierohstoffen eine Vormachtstellung, welche nachfolgend für das Mangan, welches oftmals in öffentlichen Debatten und Stellungnahmen noch keine Beachtung findet, erörtert werden soll.

Wie die nachfolgende Statistik (siehe Abbildung 11) der größten Manganerz-Produzenten der Welt im Jahr 2020 zeigt, nimmt China mit einem Anteil von knapp 45 % die Spitze ein. Alle europäischen Produzenten auf der Liste vereint sind lediglich für 129.100 t der Mn-Produktion verantwortlich, folglich unter 0,2 %. Es wird daher deutlich, dass die EU stark auf Mn-Importe angewiesen ist. Aufgrund des hohen Bedarfs, ist China ebenfalls Nettoimporteur. Auch hier führt das Land mit 66 % des globalen Importvolumens mit steigender Tendenz. [34, 35]

Der Grund für die hohe Nachfrage an Mangan vonseiten Chinas ist nicht ausschließlich der hohe Eigenbedarf, denn wie eine Studie [28] zeigt, importiert China die Rohstoffe, um sie anschließend zu Produkten für den Export weiterzuverarbeiten. So kamen 2017 rund 97 % des EMM (elektrolytisches metallisches Mangan) und 68 % des EMD (elektrolytisches Mangandioxid) aus China. Eine Lebenszyklusanalyse von NMC111-Batterien [36] geht ebenfalls davon aus, dass die Batterien in China hergestellt und in Europa entsorgt oder

recycelt werden und ein Onlineartikel der Giyani Metals Corp. [37] argumentiert, dass zwar nur 0,5 % des 2020 konsumierten Mangans in die Batterieindustrie gingen, jedoch hiervon über 90 % des High-Purity-Mangans, welcher Einsatzstoff für die NMC-Kathodenproduktion ist, aus China kamen.

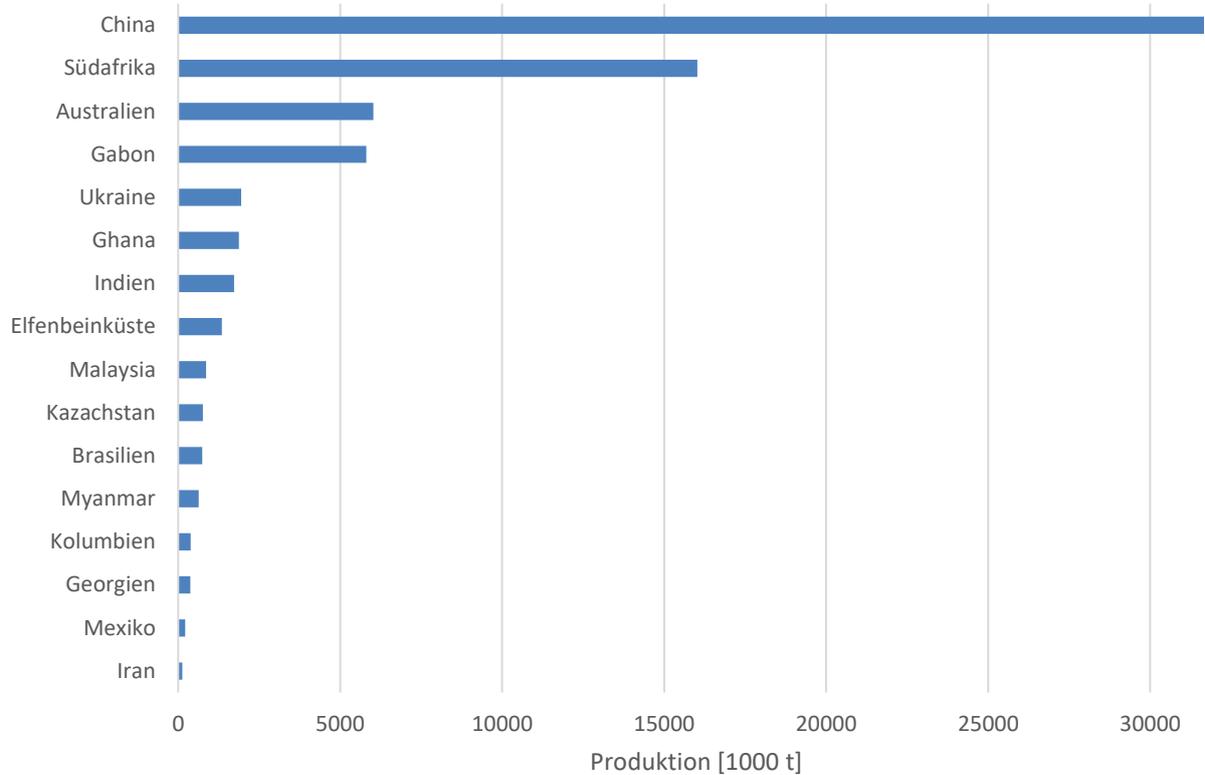


Abbildung 11: Weltweites Produktionsvolumen von Mangan im Jahr 2020 nach Ländern nach [34]

Eine weitere interessante Abbildung der Lieferkette für den EV-Markt stammt von Benchmark Mineral Intelligence [38]. In Abbildung 12 wird deutlich, welche Strategie China verfolgt. Zwar baut es nur 6 % des Mangans für die Weiterverarbeitung zu EV-Batterien ab, jedoch passiert der zweite Schritt, die Raffination und chemische Verarbeitung zu 93 % innerhalb Chinas. Auffällig ist auch, dass in der EU bisher keine Elektroden- und annähernd keine Batteriezellenproduktion stattfindet. [38]

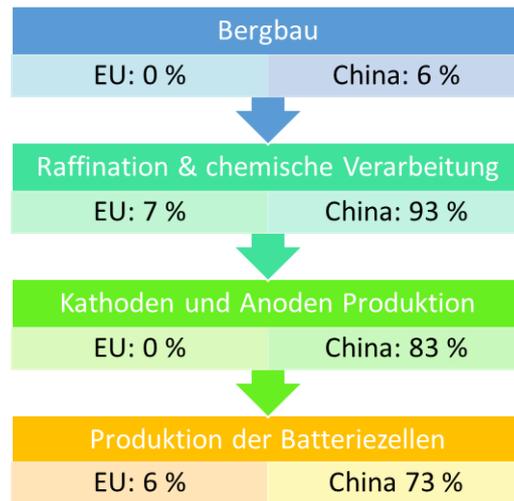


Abbildung 12: Vergleich der Anteile der EU und China an den einzelnen Herstellungsschritten von LIBs bis zur Anwendung für das Jahr 2019 nach [38]

Der chinesische Staat schafft es über den Kauf von Beteiligungen, die Kontrolle über die wichtigsten Batterierohstoffe außerhalb des eigenen Landes zu sichern. [39]

Für die EU ist es daher in Zukunft wichtig, sich durch die Produktion von Sekundärrohstoffen aus einer Abhängigkeit von China zu befreien.

### 3.4 Nachhaltigkeit

Das Thema Nachhaltigkeit ist vor allem innerhalb der EU seit einigen Jahren ein immer wichtigerer Punkt, wenn es um die Diskussion künftiger Technologien und deren rechtlichen Rahmenbedingungen geht.

Der Begriff Nachhaltigkeit stammt ursprünglich aus der Forstwirtschaft und beschreibt eine zukunftsorientierte Art zu wirtschaften, um nachfolgenden Generationen dieselbe Lebensgrundlage zu bieten wie der heutigen. Der moderne Begriff baut auf den drei Säulen Ökologie, Ökonomie und Soziales auf. [40]

Um die Umwelteinwirkungen von Prozessen und Produkten messbar und vor allem vergleichbar zu machen, bedient sich die Industrie zunehmend der sogenannten Lebenszyklusanalyse (eng.: Life Cycle Assessment, LCA). Ziel einer LCA ist es, alle Umwelteinflüsse, die durch ein bestimmtes Produkt entstehen, angefangen bei der Extraktion der Rohstoffe aus dem Boden, inklusive aller für den Prozess benötigten Energieträger, bis hin zur Ablagerung aller Reststoffe und Emission jeglicher Treibhausgase oder anderer Schadstoffe während der Herstellung, zusammenzutragen und zu addieren. Obwohl das Konzept der Lebenszyklusanalyse fundiert erscheint, ergeben sich durch schlechte Datenqualität schwache Argumente für die Festlegung der Systemgrenzen und die Unvergleichbarkeit mancher Umweltfaktoren. [41, 42]

Das nachfolgende Beispiel soll die Primärproduktion von Mangan mithilfe der Ergebnisse einer LCA näher beleuchten und aufzeigen, mit welchen Umweltschäden diese verbunden ist, denn einer der Vorteile bei der Rückgewinnung von Mn aus LIBs ist die Schonung von Primärressourcen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Kathodenmaterials NMC für LIBs bedarf es einer besonders hohen Qualität des Mangans. Dieses sogenannte „High Purity Manganese“ wird entweder in metallischer oder in sulfatischer Form erworben als „High Purity Electrolytic Manganese Metal (HPEEM)“ respektive „High Purity Manganese Sulfate Monohydrate (HPMSM)“, wobei bei der Nachfrage künftig ein stärkerer Fokus auf HPMSM liegen wird. 2017 lag das Verhältnis zwischen HPMSM:HPEEM-Nachfrage bei 35:65. Bis 2040 wird sich dieses Prognosen zufolge auf ungefähr 70:30 verändern. HPMSM kann entweder aus EMM oder direkt aus dem Erz erzeugt werden, wie es in China vorwiegend geschieht. Welches Verfahren wirtschaftlicher ist, hängt von zahlreichen Faktoren ab und muss individuell evaluiert werden. [37, 43]

Die Manganindustrie gilt grundsätzlich als eine sehr ressourcenintensive. Pro Tonne elektrolytischen, metallischen Mangans (EMM) entstehen circa 1–3 t Abwasser und 6–9 t feste Rückstände. Des Weiteren werden etwa 0,9–1,9 kg Selen für die Herstellung von 1 t EMM benötigt und weltweite Verschmutzungen durch Selen verursachen bereits heute Beunruhigungen. [44]

Die folgende Abbildung 13 zeigt schematisch den Herstellungsprozess von EMM aus karbonatischem Manganerz, wie er von Tianxiong Electrolyzed Manganese Co. Ltd. betrieben wird. Da mehr als 90 % des Mangans für die Batterieindustrie aus China kommen, erscheint die Betrachtung eines chinesischen Produzenten als Vergleichswert für die gesamte Industrie angemessen. Bei einem Mn-Gehalt im Erz von durchschnittlich 16 % fallen pro Tonne erzeugtem EMM annähernd 10 t Reststoffe an. Zur Herstellung von HPMSM konnte in der Literatur nicht ausreichend Information zusammengetragen werden, um den Gesamtprozess im Vergleich abzubilden. [37, 44]

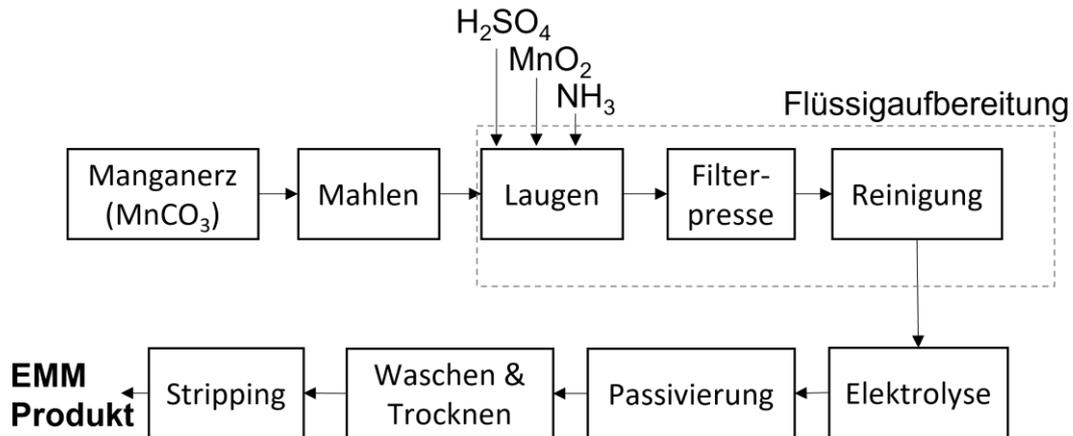


Abbildung 13: Herstellungsprozess von EMM aus karbonatischem Erz nach [44]

Nachfolgende Abbildung 14 zeigt, dass bei der Primärproduktion von Mangan im chinesischen Werk der Tianxiong Electrolytic Manganese Co., Ltd. nur etwa 72 % vom abgebauten Mangan im Produkt landen. Der Rest geht in Schlämmen und anderen Rückständen verloren. [44]

Die Darstellung soll einen Anhaltspunkt für die Ressourcenintensität der Primärproduktion von Mangan geben und aufzeigen, dass ein Recycling, vor allem in hoher Qualität, welche durch hydrometallurgische Verfahren erzielt werden kann, unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit vorteilhaft ist.

Eine Abschätzung zur Vermeidung von Reststoffen aus der Primärindustrie durch Recycling von LIBs aus der Elektromobilität soll das nächste Kapitel 3.5 bieten.

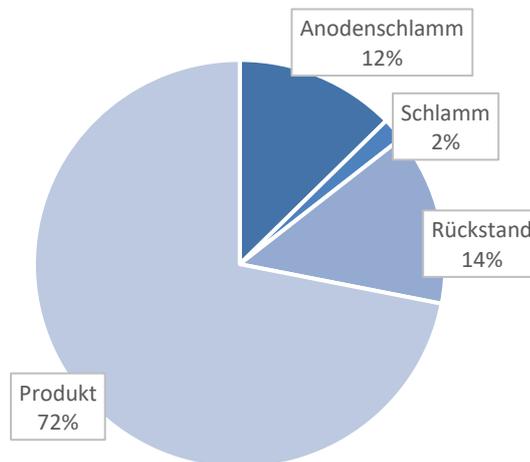


Abbildung 14: Verteilung von Mangan in Produkt und Abfall im chinesischen Werk Tianxiong Electrolytic Manganese Co., Ltd. nach [44]

Zunehmende Umweltverschmutzung und der Klimawandel sind ein globales anstatt regionales Problem und unter Berücksichtigung der Vorreiterrolle der EU in diesen Themen, sowohl aufgrund ihrer wirtschaftlichen Stärke als auch wegen strengen rechtlichen Auflagen im

Umgang mit umweltschädlichen Emissionen, wird deutlich, dass der Anfall von Reststoffen in China problematischer ist, als deren Anfall innerhalb der EU. Da eine Primärerzeugung von Mangan in der EU aufgrund der Monopolstellung von China nicht möglich ist, muss dem Recycling mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Bei der Herstellung von Kathodenpulver, genauer NMC111-Pulver, spielt das enthaltene Mangan wiederum eine untergeordnete Rolle. Für die Produktion müssen die Chemikalien  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$  reagieren, um das Mischhydroxid  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$  zu fällen. Anschließend wird der gewonnene Feststoff kalzinieren, um das Endprodukt, NMC111-Pulver zu erhalten. Im Zuge einer Lebenszyklusanalyse für die Herstellung von 1 kg NMC111-Pulver mit Daten aus der Industrie konnte die folgende Verteilung des energetischen Aufwands und der Umwelteinflüsse festgestellt werden (siehe Abbildung 15). [45]

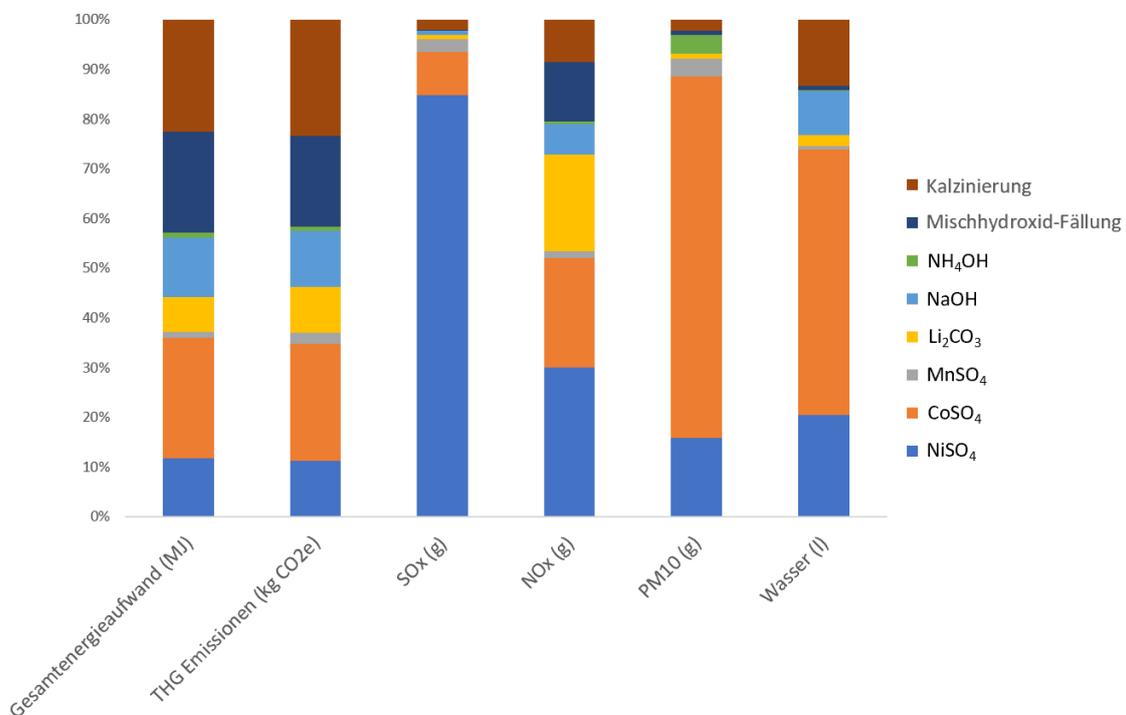


Abbildung 15: Einflüsse der einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von NMC111-Pulver nach [45]

### 3.5 Potenzialabschätzung Elektromobilität

Die Gründe für das Recycling sind vielseitig und dennoch auf wenige, wesentliche Faktoren rückführbar. Das folgende Unterkapitel soll eine realistische Abschätzung des Potenzials, welches im Manganrecycling aus Batterien liegt, bieten. Hierzu erfolgte auf Basis der recherchierten und aufbereiteten Daten von Chengjian Xu, et al. [32] und der zugrundeliegenden und zugänglichen Details eine Prognose für den künftigen Massenfluss an aus NMC-Batterien aus Elektroautos stammendem Mangan.

Abbildung 16 macht die Dominanz der Elektromobilität im Absatzmarkt von Lithium-Ionen-Batterien in Zukunft klar, weshalb für eine erste Potenzialabschätzung die Betrachtung lediglich dieses Marktes legitim ist. Laut der Prognosen, welche mit Daten der Global Battery Alliance, des World Economic Forum und McKinsey gestützt sind, werden in Elektrofahrzeugen bereits 2025 über 85 % aller neu in Verkehr gebrachten LIBs verbaut sein. [46]

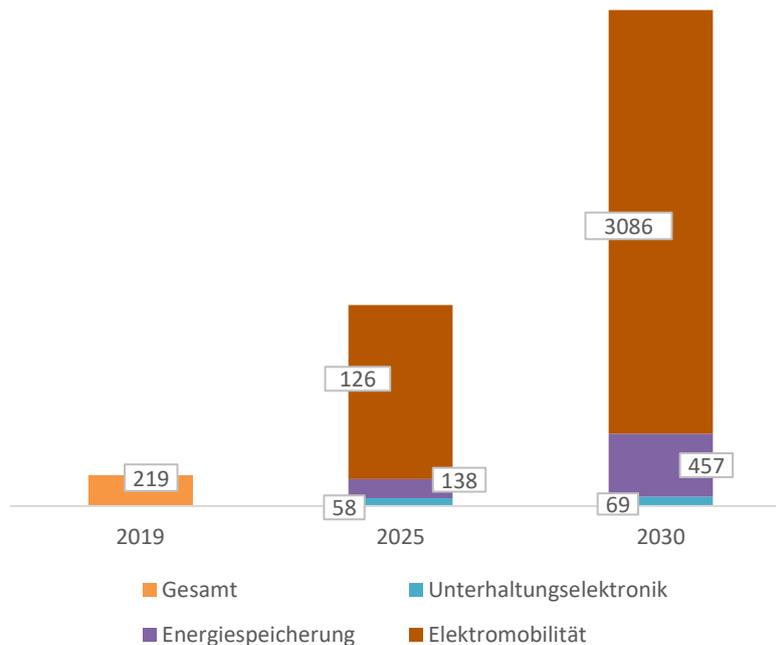


Abbildung 16: Prognose der Nachfrage an Lithium-Ionen-Batterien in GWh bis 2030 nach Anwendungsfeld nach [46]

Die Autoren betrachten drei mögliche Entwicklungsszenarien für den chemischen Aufbau von EV-Batterien, von denen das NCX-Szenario das mit Abstand realistischste darstellt und daher dieses als Grundlage für die Hochrechnungen in der vorliegenden Arbeit dient. Des Weiteren wurden diese Szenarien jeweils für den Fall eines „Sustainable Developments“ und eines „Stated Policies“-Falls, also unter der Annahme, dass sich die gesetzliche Lage trotz Klimakrise nicht weiter ändert, betrachtet. Da Europa als Vorreiter für Klimaschutz gilt und die Erreichung der Klimaschutzziele des Pariser Abkommens bereits 2040 anstatt 2050 anstrebt, wurden die Berechnungen für diese Arbeit auf Basis des „Sustainable Development“-Szenarios angestellt. Sie stellt daher die höchst-mögliche Ausbeute an Mangan aus NMC-Batterien aus Elektrofahrzeugen dar. Das NCX-Szenario geht von der folgenden Entwicklung der Marktanteile verschiedener Batterietypen aus, wobei anzumerken ist, dass Prognosen ab dem Jahr 2030 als sehr unsicher betrachtet werden können, da durch die andauernde Batterieforschung disruptive Innovationen nicht auszuschließen sind. [32]

Auch Rohstoffpreise und -versorgung haben großen Einfluss auf die Batteriezusammensetzungen, wie derzeit beim teuren und kritischen Element Kobalt. Durch intensive Forschungsarbeit versuchen europäische und amerikanische Unternehmen Co-arme oder -freie Batterien herzustellen, um der Rohstoffdominanz von China zu entgehen. [39] Aufgrund von geografischer Relevanz wird in diesem Modell der Elektroautomarkt von Europa betrachtet. Da die Elektromobilität in naher Zukunft der größte Abnehmer von LIB-Kapazitäten sein wird, kann durch die Betrachtung dieses Marktes auch der größte Massenfluss an potenziellem Recyclingmaterial abgebildet werden. Zusätzlich gibt es zahlreiche Prognosen der Lebensdauern und der chemischen Zusammensetzung, weshalb die Abschätzung von Massenströmen in diesem Anwendungsgebiet am verlässlichsten ist. [32]

Folgende, weitere Annahmen dienen als Berechnungsgrundlage für die Hochrechnungen des Manganmassenflusses aus dem EV (electric vehicles)-Recyclingsystem: [32]

- 100 % Sammelquote für die Batterien
- Aufteilung der betrachteten Fahrzeuge in Elektrofahrzeuge (BEV battery electric vehicles) und Hybridfahrzeuge (PHEV plug-in hybrid electric vehicles)
- Einteilung in kleine, mittlere und große Fahrzeuge, da diese sich durch die nötigen Energiespeicherkapazitäten unterscheiden
- Bis zum Jahr 2020 dienen acht Jahre Lebensdauer für die Anwendung im Elektrofahrzeug, danach 15 Jahre, als Rechengröße
- Es wird angenommen, dass 50 % der Batterien ein Second-Life als stationärer Energiespeicher mit geringeren Anforderungen haben
- Berechnung der Ausfallwahrscheinlichkeit vor der angenommenen maximalen Lebensdauer von 20 Jahren nach Weibull
- Zur Abschätzung des Anteils des europäischen Marktes dient ein Report von 2019 der Global Battery Alliance und des World Economic Forum. Dieser suggeriert, dass in der EU 2025 17,5 % der weltweit eingesetzten Batterien in Verwendung sein werden, 2030 16,9 %. Es wird mit einem mittleren Anteil von 17,2 % des globalen Elektrofahrzeug-Batteriemarktes gerechnet.

Abbildung 17 verdeutlicht bereits sehr eindrucksvoll, weshalb der Fokus beim Recycling derzeit nicht auf Mangan liegt. Im Vergleich zu den anderen hier aufgeführten Elementen ist Mangan nur in geringen Massen in Batterien enthalten. Mn macht weniger als 5 % der für Recycling in Frage kommenden Stoffe aus. Elemente wie Nickel und Kupfer erzielen am Rohstoffmarkt nicht nur signifikant höhere Absatzpreise, sondern sind gleichzeitig einfacher rückgewinnbar. Es bedarf keiner aufwändigen und mehrstufigen, hydrometallurgischer Prozesse, sondern kann durch robuste, pyrometallurgische Verfahren rückgewonnen werden.

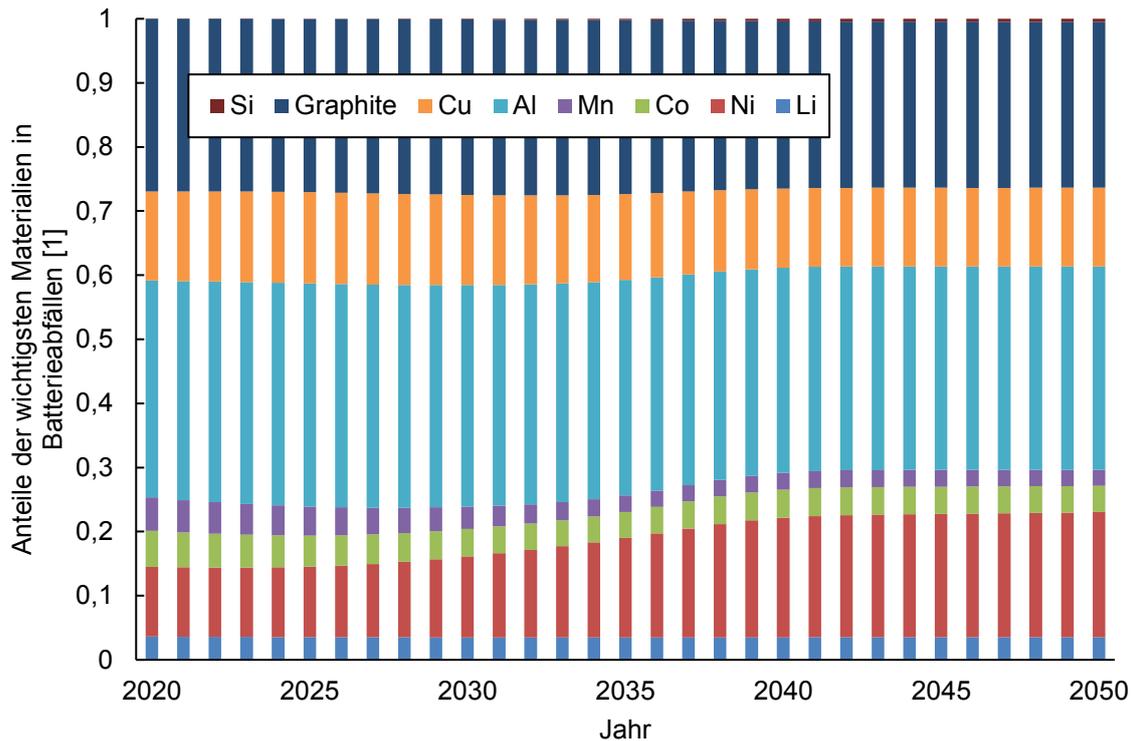


Abbildung 17: Anteile der wichtigsten Materialien in Lithium-Ionen-Batterien (auf 1 normiert) mit Prognosen bis zum Jahr 2050 unter Annahme des Eintretens des NCX-Szenarios nach [32]

Nachstehende Grafik (siehe Abbildung 18) verdeutlicht, dass im Falle einer Second-Life-Anwendung (SLA) als stationäre Energiespeicher das Material auch dementsprechend später wieder dem Kreislauf zugeführt wird und dies zur Folge hat, dass auch die Sekundärrohstoffe erst zeitverzögert wieder zurückgewonnen werden können, während in der Zwischenzeit der Bedarf an Rohstoffen weiter ansteigt. Bei einem durchschnittlichen Anteil der EU am EV-Markt von 17,2 %, ist Abbildung 18 ebenfalls zu entnehmen, dass der Bedarf an Mangan für die Herstellung von LIBs stark steigen wird. Aufgrund dieses starken Anstiegs an Elektrofahrzeugen bis 2050, aber auch aufgrund ihrer immer längeren Lebensdauern, kann durch das Recycling der verwendeten Batterien nur ein geringer Anteil an Materialbedarf gedeckt werden. Global können 2030 zwischen 1,6 und 7 %, je nachdem, ob die Option einer Second-Life-Anwendung genutzt wird, des Gesamtbedarfs an Mangan aus recycelten EV-Batterien gedeckt werden. 2040 werden sich die Zahlen laut Prognosen zwischen 5,8 und 24,7 % bewegen. Es ist jedoch wichtig, die absoluten Mengen zu betrachten, welche im Falle der Anwendung eines der heute etablierten, pyrometallurgischen Recyclingverfahren verschlackt und verloren gehen würden. Des Weiteren müssen nicht recycelte Reststoffe auf dafür vorgesehenen Deponien kostenpflichtig entsorgt werden. Aus den in Abbildung 18 dargestellten zukünftigen Massenflüssen geht hervor, dass von 2020 bis 2050 innerhalb der EU insgesamt zwischen 133.000 und 472.000 Tonnen Mangan, im Falle einer SLA respektive

ohne SLA, aus verbrauchten Fahrzeugbatterien potenziell als Sekundärrohstoff gewinnbar sind. [32]

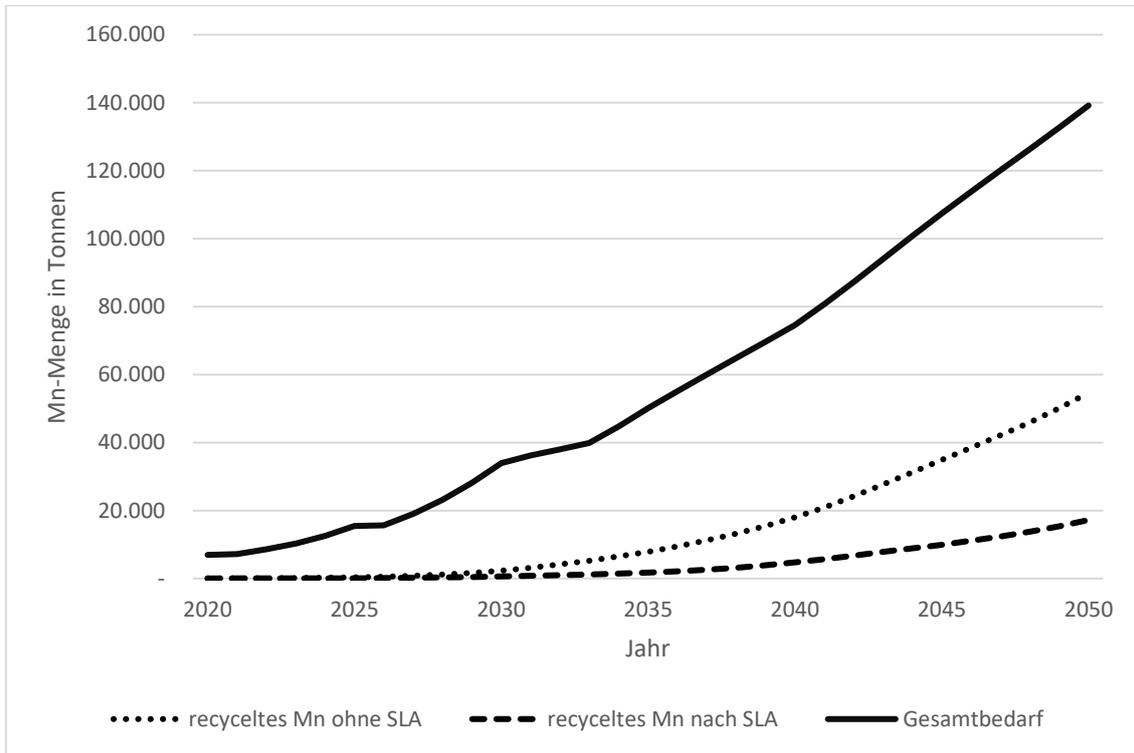


Abbildung 18: Prognose der Mangan-Massenflüsse in die und aus der EV-Industrie bis 2050, mit und ohne der Annahme, dass es zu einer Second-Life-Anwendung kommt nach [32]

Wie im vorhergehenden Kapitel 3.4 beschrieben wurde, entstehen pro Tonne hergestellten EMM etwa 10 t Reststoffe (genauer 1–3 t Abwasser und 6–9 t feste Reststoffe). Bis 2050 ist es daher möglich, durch das Recycling von Mangan das Anfallen von 133.000 bis 1.416.000 t Abwasser und zwischen 798.000 und 4.248.000 t fester Reststoffe zu vermeiden. Die großen Schwankungen ergeben sich hier erneut durch die Betrachtung beider Szenarien (Second-Life-Anwendung und keine SLA). Wenn davon ausgegangen wird, dass eine SLA stattfindet, verschieben sich die Massen an verbrauchten, recyclingfähigen LIBs lediglich weiter in die Zukunft.

## 4 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Das am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben entwickelte, hydrometallurgische Recyclingverfahren für Lithium-Ionen-Batterien, der sogenannte SeLiReco-Prozess, ist eine Kombination aus schwefelsaurer Laugung und anschließender, mehrstufiger Fällung. Als Einsatzmaterial dient Aktivmaterial, vorab thermisch behandeltes Kathodenmaterial der Batterien. Die Produkte des Prozesses sind einerseits ein Kobalt-Nickel-Mischoxid nach einem Fällungsschritt mit Oxalsäure und andererseits phosphatisches Lithium, was das Verfahren so einzigartig macht. Bisweilen wird das beinhaltete Mangan gemeinsam mit Aluminium als Verunreinigung behandelt und als Mischoxalat oder -hydroxid ausgefällt. [47]

Die nachfolgend beschriebenen Versuche haben das gemeinsame Ziel, aus diesem Aktivmaterial selektiv Mangan als Sekundärrohstoff zurückzugewinnen. Hierzu wurden drei grundsätzlich verschiedene Methoden untersucht und verglichen:

1. Photochemische Oxidation von Mangan mittels UV-Licht: Das Mn befindet sich anschließend in einem höheren Oxidationszustand als die restlichen Metallionen, was eine selektive Fällung ermöglichen soll.
2. Oxidation von Mangan aus einer schwefelsauren Lösung mithilfe von  $\text{SO}_2$ -haltigem Gas: Durch die Auswahl eines geeigneten pH-Wertes ist die Methode metallspezifisch.
3. Laugung von Aktivmaterial in einem ammoniakalischen System mit dem Ziel der selektiven Fällung des Mangans in karbonatischer Form.

Lediglich bei den Laugungsversuchen im  $\text{NH}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -System (siehe Kapitel 4.3) kam industrielles Aktivmaterial aus Batterien zum Einsatz, während für die beiden anderen Versuchsreihen mit reinen Chemikalien gearbeitet wurde, um vorerst Einflüsse durch Verunreinigungen und Matrixeffekte zu vermeiden.

Für alle Versuchsreihen erfolgte sowohl die Versuchsplanung als auch die anschließende statistische Versuchsauswertung mit der Software MODDE 12 – mit Ausnahme der  $\text{SO}_2$ -Versuche, welche eine zu geringe Anzahl an verwertbaren Ergebnissen lieferte. Des Weiteren fand nach jedem Versuch eine Unterdruckfiltration mit einem Filterpapier der Maschenweite 2–3  $\mu\text{m}$  statt. Für die Flüssigphasenanalysen kam die Atomemissionsspektroskopie mit mikrowelleninduziertem Plasma (MIP-AES) und für die Festphasenanalytik das Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Jeol JSM-IT300 des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben, zum Einsatz. Die abfiltrierten Niederschläge wurden vor der Probenahme mindestens 24 Stunden getrocknet.

## 4.1 Photooxidation von Mangan mit UV-Licht aus schwefelsaurer Lösung

Die folgende Versuchsreihe untersucht unter welchen Bedingungen eine Oxidation des Mangans in einer Lösung mittels UV-Licht möglich ist, das Fällungsverhalten des Mangans und anschließend die Zusammensetzung des entstandenen Präzipitats.

### 4.1.1 Theoretische Grundlagen

Vor allem in der Biologie spielt UV-Licht als Katalysator von chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle. In der Literatur finden sich jedoch nur vereinzelt Erwähnungen von Anwendungen im Bereich der anorganischen Chemie. Eine Veröffentlichung [48] berichtet von der Entstehung von  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in nitrathaltigen Lösungen durch die UV-unterstützte Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikalen, welche als Oxidationsmittel für Mn<sup>2+</sup>-Ionen wirken.

Auch in wässrigen Lösungen mit Fe<sup>3+</sup>-Ionen und gelöstem SO<sub>2</sub> zeigten sich durch UV-Licht erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten für die Oxidation des Schwefels durch die verstärkte Bildung von Radikalen, welche als Oxidationsmittel wirken. [49]

### 4.1.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Um Mangan selektiv rückgewinnbar zu machen, muss dieses in der Lösung in einem von den Begleitelementen verschiedenen Oxidationszustand vorliegen. Um dies zu erreichen, findet eine Bestrahlung mit UV-Licht statt. Es kam die UV-Röhre „AVRI 8“ der Firma Emithor mit einer Leistung von 8 W und einer Lichtstärke von 350 Lumen und einer Wellenlänge von 100 bis 380 nm zum Einsatz. In der nachstehenden Abbildung 19 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Dieser wurde zusätzlich mit einem Karton von der Umgebung abgeschirmt.

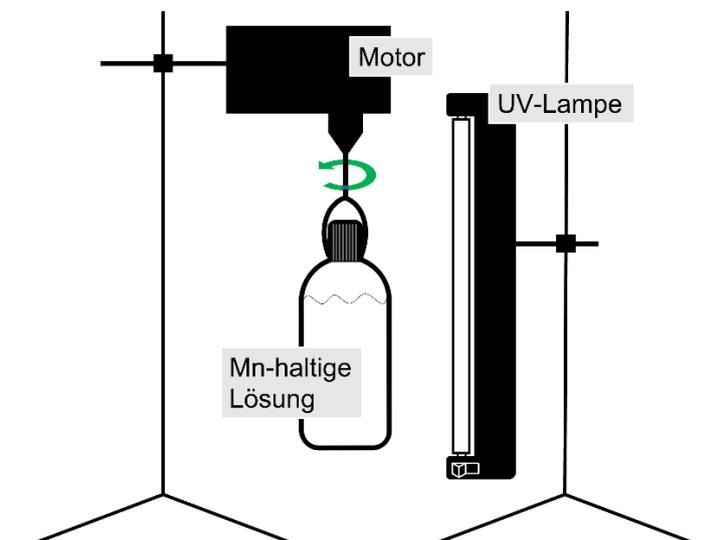


Abbildung 19: Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Photooxidation von Mangan mit UV-Licht aus schwefelsauren Lösungen mit oder ohne Rotation des Lösungsbehälters

Um im ersten Schritt allein das Oxidationsverhalten von Mangan zu beobachten, wurde nicht mit Aktivmaterial gearbeitet, sondern mit einer reinen manganhaltigen Lösung ohne zusätzliche Elemente. Zur Herstellung dieser Ausgangslösung von 500 ml mit  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Mangan diente festes  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches in einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5 angesäuerten Flüssigkeit aufgelöst wurde. Es erfolgte keine Änderung der Molarität oder Temperatur (Raumtemperatur) zwischen den Versuchen, veränderliche Parameter waren lediglich die Dauer und die Rotationsgeschwindigkeit des Lösungsbehälters aus Glas. Vor Beginn jedes Versuches wurde der pH-Wert mit einer NaOH-Lösung auf 8,5 bis 9 angehoben. Bei der Erhöhung des pH-Wertes war ständiges Schwenken bei Zugabe der NaOH-Lösung wichtig, da Mangan sonst aufgrund von lokalen OH-Konzentrationsspitzen zu einem Niederschlag (Manganhydroxid) reagiert. Die verwendete NaOH-Lösung wies eine Konzentration von circa 0,5 Massen-% NaOH auf. Die Messung fand mit einem pH-Meter (InLab Science, Mettler Toledo) statt. Aus einem Patent [50] wird für die Herstellung von Manganoxid ein pH-Wert von 7 erwähnt, allerdings zeigte das UV-Licht selbst bei einem pH-Wert von 7,6 keine Wirkung, weshalb die Wahl auf einen basischeren Bereich fiel. Die Versuchsdauern beliefen sich auf 6 h, 18 h, 24 h oder 48 h, wobei das Behältnis entweder ruhte oder mit  $30 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  rotierte. Nach jedem Versuch fand eine Unterdruckfiltration statt, um eine Feststoffabtrennung zu realisieren. Diese erwies sich aufgrund der hohen Feinheit des gebildeten Niederschlags als schwierig.

### 4.1.3 Versuchsauswertung

Die getrockneten Rückstände unterschieden sich von Versuch zu Versuch nicht in ihrem Aussehen. Abbildung 20 zeigt, stellvertretend für die gesamte Versuchsreihe, die Morphologie des entstandenen, homogenen Pulvers anhand einer REM-Aufnahme. Der gebildete Niederschlag zeichnet sich durch eine goldbraune Farbe und, wie oben bereits beschrieben, eine hohe Feinheit aus.

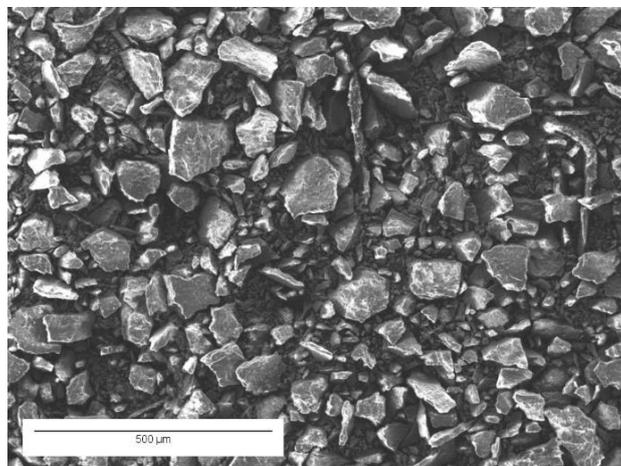


Abbildung 20: SED-Aufnahme des bei der UV-katalysierten Oxidation entstandenen  $\text{MnO}_2$ -reichen Präzipitats mit dem Rasterelektronenmikroskop zur Darstellung dessen typischer Morphologie

Da sich in der Lösung keine Fremdionen befinden und auch die Messgenauigkeit höher ist, erfolgte die statistische Auswertung dieser Versuchsreihe über die Masse des Präzipitats anstatt der Flüssigphasenanalysen. Das folgende Diagramm (Abbildung 21) zeigt sehr deutlich, dass ohne Rotation der Lösung während des Versuches auch nach einer maximalen Dauer von 48 h kaum Mangan ausfällt. Wird der Behälter jedoch rotiert, ergeben sich signifikant bessere Ergebnisse. Dieser Effekt kann sehr deutlich in Abbildung 21 gesehen werden. Die Auswertung lässt außerdem vermuten, dass längere Versuchsdauern einen negativen Effekt auf die Masseausbringung haben. Dies kann mit Rückauflösungsvorgängen zusammenhängen, welche nach einigen Stunden einsetzen, wie es beispielsweise auch bei der schwefelsauren Laugung von Kobalt beobachtet wird. Diese Vermutungen sollen im Zuge einer weiteren Versuchsreihe näher betrachtet werden.

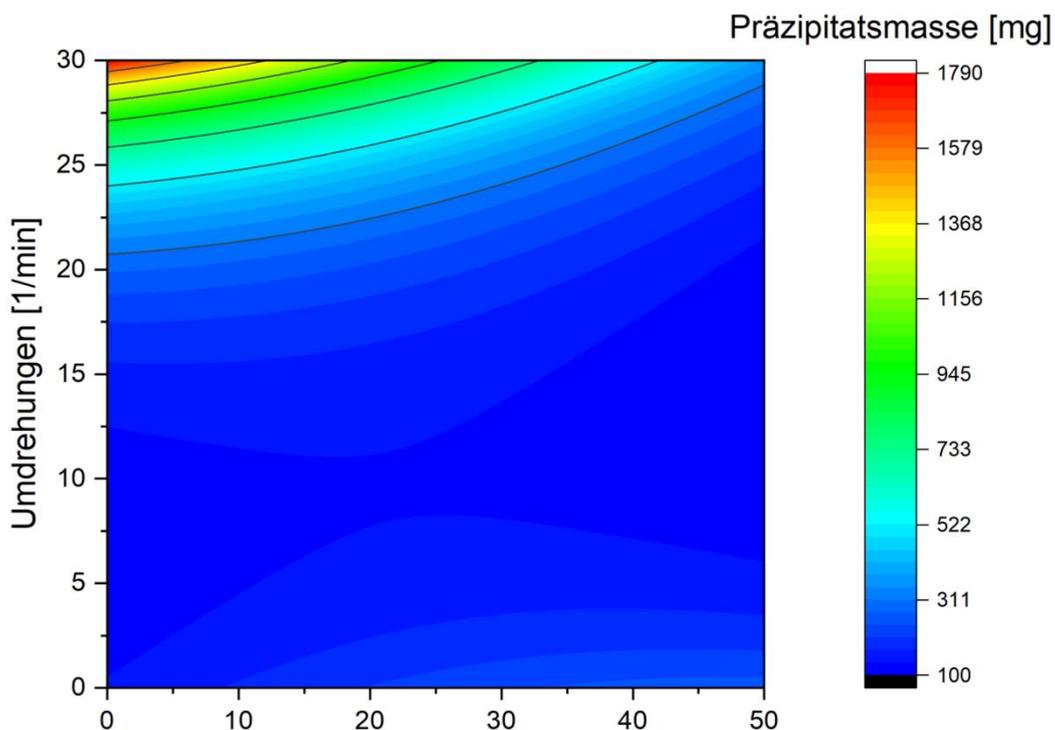


Abbildung 21: Statistische Auswertung der Präzipitatsmasse in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und Bewegung der Lösung mit der Software MODDE 12

Die Elementverteilung einer Probe mit der durchschnittlichen Zusammensetzung von 51,2 % Mn, 37,1 % O und 11,0 % S ist in Abbildung 22 dargestellt. Das Präzipitat wurde nach den Versuchen direkt filtriert und getrocknet und nicht gewaschen. Der Niederschlag stammt von einem 24-stündigen Versuch, welcher ohne Rotation der Flüssigkeit bei einem pH-Wert von ca. 9 stattfand. Die homogene Verteilung des enthaltenen Schwefels lässt darauf schließen, dass dieser sulphatisch vorliegt und daher ohne erheblichen Aufwand mit Wasser auswaschbar wäre. Aus diesem Grund ist eine Normierung der Mangan- und Sauerstoffkonzentrationen nach Abzug der Schwefelkonzentration auf 100 % zulässig. Für diesen Fall errechnet sich ein durchschnittliches Masseverhältnis Mn:O von 0,58:0,42 und

daraus ein molares Verhältnis von 0,29:0,71. Dies deutet klar auf das Vorliegen von  $\text{MnO}_2$  hin. Das UV-Licht konnte somit einen Teil des Mangans von  $\text{Mn(II)}$  in der Lösung zu  $\text{Mn(IV)}$  oxidieren.

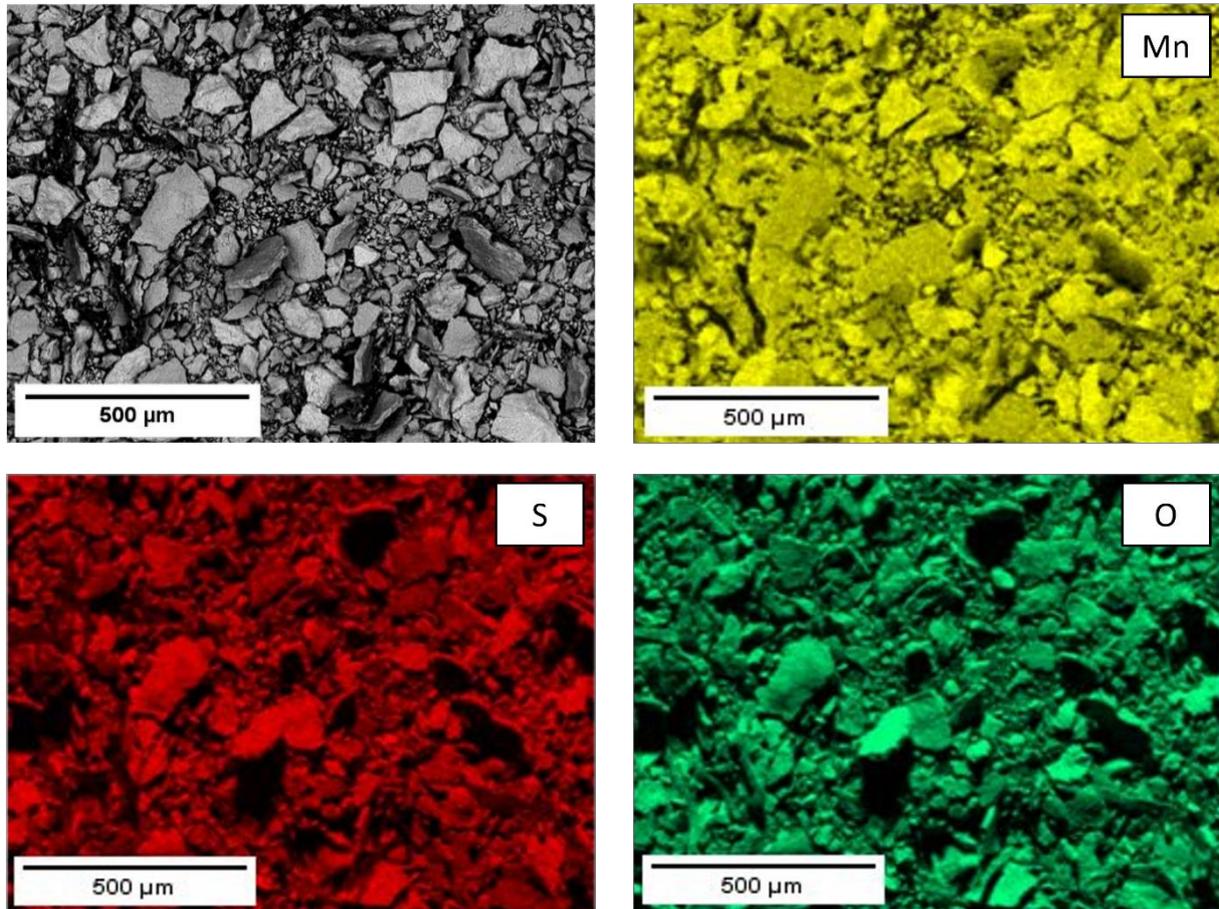


Abbildung 22: Elementverteilung des Präzipitats, entstanden bei einer Versuchsdauer von 24 h, ohne Rotation der Flüssigkeit, welche einen pH von ca. 9 aufwies

Das Präzipitat hat, über alle durchgeführten Versuche betrachtet, eine durchschnittliche Zusammensetzung von 57,9 % Mn (mit einer Standardabweichung von 6,1 %), 34,5 % O (Standardabweichung von 3,3 %) und 6,8 % S (Standardabweichung von 3,0 %). Es zeichnen sich keine klaren Zusammenhänge zwischen den großen Schwankungen im Schwefelgehalt mit dem pH-Wert der Lösung, der Versuchsdauer oder der Badbewegung ab. Die Ausbringung vom Mangan im Feststoff beträgt maximal 0,2 %, jedoch wurden für diese Berechnungen die semi-quantitativen Ergebnisse der EDX-Messung herangezogen. Bei einigen Proben waren REM-Aufnahmen nicht möglich, da sich nach der Trocknung aufgrund der geringen  $\text{MnO}_2$ -Masse nicht genug Feststoff vom Filterpapier entfernen ließ.

## 4.2 Oxidation von Mn aus schwefelsaurer Lösung mittels SO<sub>2</sub>-haltigem Gas

Ziel der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihe ist es, aus einer schwefelsauren Lösung, welche Ni-, Co-, Li- und Mn-Ionen beinhaltet, durch das Einspülen von SO<sub>2</sub>-haltigem Gas eine selektive Oxidation und anschließende Fällung des Mangans hervorzurufen. Hierzu kamen zwei Gasgemische in Prüfgasqualität der Firma Linde zum Einsatz, mit SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnissen von 0,1/99,9 und 10/90.

### 4.2.1 Theoretische Grundlagen

In der Literatur [51] finden sich Anhaltspunkte zur Trennung von Mangan aus Ni-, beziehungsweise Co-haltigen Lösungen mit SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Gasgemischen. In Lösungen, welche Ni(II), Co(II) und Mn(II) beinhalten, zeigten Untersuchungen, dass die Reaktionen bei der Oxidation mit SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> stark pH-abhängig sind. Zhang et al. [51] fand in Versuchen bei einer Temperatur von 50 °C heraus, dass eine selektive Oxidation und Fällung der Mangan-Ionen in einer Lösung mit Nickel- und Kobalt-Ionen nur bei einem pH < 5 funktioniert, da hier zuerst Oxidationsreaktionen von Kobalt und anschließend, bei einem pH > 7,5, von Nickel einsetzen. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist im pH-Bereich 5–7 die stabilste Verbindung, während unterhalb vorwiegend MnO<sub>2</sub> gebildet wird. Steigt die H<sup>+</sup>-Konzentration auf einen pH-Wert < 3, verlangsamt sich die Reaktion erheblich. Daher lässt sich ein optimales pH-Spektrum zwischen 3 und 5 festlegen, in welchem das gewünschte Ziel, die selektive Fällung von Mangan, bestmöglich erreicht werden kann. Untersuchungen über die optimale Gaszusammensetzung und Temperatur empfehlen hohe Temperaturen und einen SO<sub>2</sub>-Anteil im Gas von 5,7 %. [51]

### 4.2.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche fanden mit jeweils 250 ml Flüssigkeit in einem Doppelwandgefäß mit einem Fassungsvermögen von 500 ml statt. Um eine möglichst homogene Verteilung und lange Aufenthaltsdauer des Gases innerhalb der Flüssigkeit zu gewährleisten, befand sich das Bad in ständiger Bewegung durch einen Magnetrührer und das Gas drang durch einen Spülstein auf etwa halber Höhe zwischen Behälterboden und Oberfläche in die Lösung. Die Durchflussrate des Gases konnte aufgrund des vorhandenen Equipments nicht exakt gesteuert werden.

Um etwaige Einflüsse von Verschmutzungen ausschließen zu können, wurde für diese erste Versuchsreihe mit schwefeldioxidhaltigem Gas eine vorab aus reinen Chemikalien hergestellte Stammlösung eingesetzt, statt Aktivmaterial zu laugen, welches tatsächlich aus der LIB-Recyclingindustrie stammt. Zur Erzeugung dienten die folgenden Chemikalien mit den

genannten Zielkonzentrationen, ersichtlich in Tabelle 2, welche sich an den Zusammensetzungen von NMC-Batterien orientieren.

Tabelle 2: Für Stammlösung eingesetzte Chemikalien und ihre Zielkonzentrationen als Ausgangslösung für die Oxidationsversuche mit SO<sub>2</sub>-haltigem Gas.

| Chemikalie                           | Zielkonzentration [g/l] |
|--------------------------------------|-------------------------|
| LiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O  | 5                       |
| MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O  | 1                       |
| CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 15                      |
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 15                      |

Da die Untersuchung der Selektivität des Oxidationsmittels SO<sub>2</sub>, abhängig vom vorherrschenden pH-Wert, im Vordergrund steht, fiel die Wahl auf die oben genannte Lösung, ohne Kobalt und Nickel vorab zu entfernen. Es sollte überprüft werden, ob die Versuchsführung ein selektives Oxidieren der Mangan-Ionen in der Lösung möglich macht. Die Experimente fanden bei einem Anfangs-pH-Wert von 4–5 und einer Temperatur von 60 °C statt. Zur pH-Messung dienten Messtreifen aus Papier, um den pH-Wert nach jedem Experiment erneut zu messen. Die Versuchsdauern variierten zwischen 10 und 90 Minuten. Nach jedem Versuch fand eine Unterdruckfiltration statt. Der Rückstand wurde für mehr als 24 Stunden getrocknet und das Filtrat ebenfalls beprobt.

In Abbildung 23 ist der Versuchsaufbau für die Versuche mit 0,1 % SO<sub>2</sub>-haltigem Gas dargestellt.

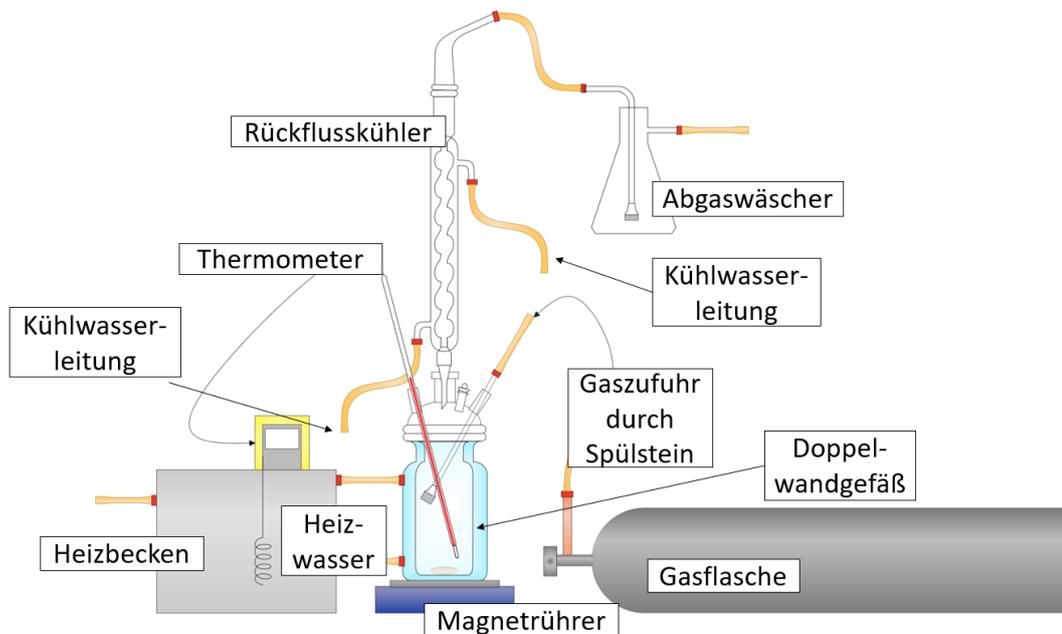


Abbildung 23: Schematischer Versuchsaufbau der Oxidationsversuche für Mn mit 0,1 % SO<sub>2</sub>-haltigem Gas

Aus Sicherheitsgründen fanden alle Experimente in einem Digestorium statt, um auch bei eventueller Undichtheit des Versuchsaufbaus das Austreten von  $\text{SO}_2$  in die Umgebung zu verhindern.

Kurz nach Beginn jeden Versuches konnte eine deutliche Niederschlagsbildung beobachtet werden. Binnen einiger Sekunden verfärbte sich die Flüssigkeit stark dunkel und die Viskosität nahm merklich zu. Dies wurde vor allem durch die Tatsache deutlich, dass die Gaszufuhr erhöht werden musste. Die beiden nachfolgenden Fotos (siehe Abbildung 24) zeigen diese Veränderungen in der Lösung deutlich.



Abbildung 24: Veränderungen innerhalb der Lösung nach einigen Minuten  $\text{SO}_2$ -Durchspülung

Nach Fertigstellung der Versuche mit dem Gasmischung mit 0,1 %  $\text{SO}_2$  erfolgten weitere Experimente mit einer höheren Konzentration von 10 %  $\text{SO}_2$  im Gas. Nach einem ersten Tastversuch mit dem neuen Gas blieb die Flüssigkeit im Gegensatz zur vorhergehenden Versuchsreihe unverändert. Es fand keine sichtbare chemische Reaktion statt. Dies ist dem zu raschen Abfall des pH-Wertes durch die 100-fache  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gas geschuldet. Aus diesem Grund war eine Ergänzung zum bestehenden Aufbau nötig, um auch während der Untersuchungen die Möglichkeit zur Messung und Justierung des pH-Wertes zu realisieren. Die nachstehende Abbildung 25 stellt dies skizzenhaft dar. An der „pH-Messstelle“ war es möglich, mit einem dünnen Schlauch im Minutentakt einen Tropfen der Flüssigkeit aus dem Gefäß zu entnehmen und auf einen pH-Messstreifen zu träufeln, um anschließend über den

daneben befestigten Trichter NaOH-Lösung zur Anhebung des Wertes eine Zudosierung zu ermöglichen

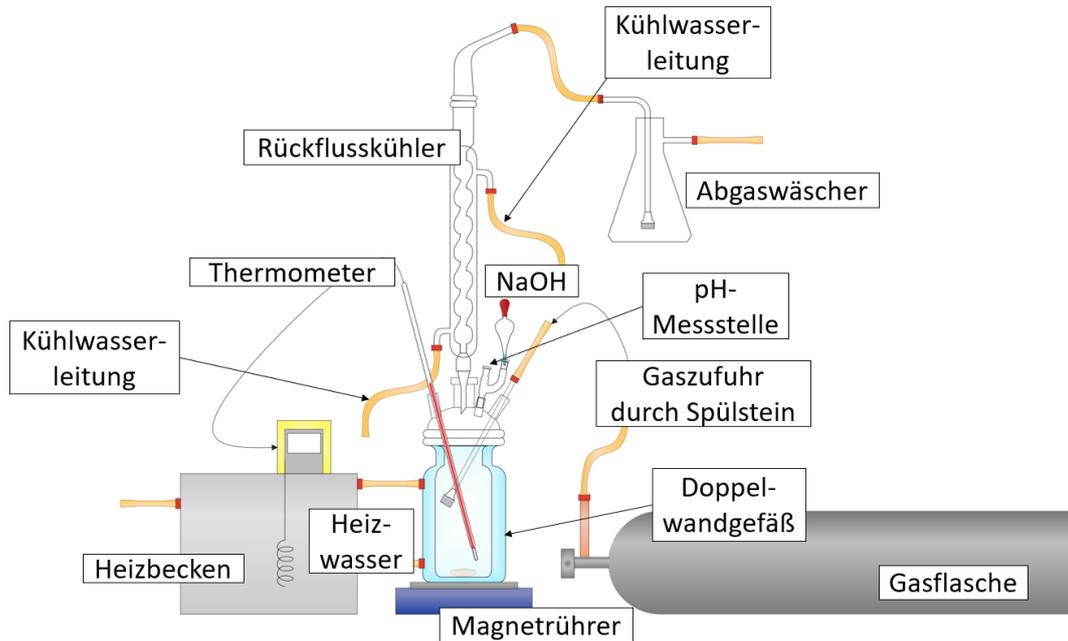


Abbildung 25: Versuchsaufbau der Oxidationsversuche für Mn mit 10 %  $\text{SO}_2$ -haltigem Gas mit Justierung zur pH-Messung und -Einstellung

Allerdings war es nicht möglich, infolge der raschen Änderungen des pH-Wertes durch das durchströmende Gas über den gesamten Versuchszeitraum im gewünschten pH-Feld zu arbeiten. Auch eine Kontrolle der Durchflussrate des Gases konnte nicht ausreichend gewährleistet werden. Des Weiteren musste mit einer hochkonzentrierten NaOH-Lösung (10 %-ig) gearbeitet werden, was beim Eintropfen in die Flüssigkeit lokal zu stark basischen Verhältnissen sorgte und zur Bildung eines Kobalt- und Nickel-Fällungsproduktes führte. Abbildung 38 im Anhang A verdeutlicht dieses Phänomen. Daher musste die Versuchsreihe nach drei Experimenten abgebrochen werden und die Ergebnisse sind demonstrativ für das Verhalten des Gases und können als Anhaltspunkte für weitere Versuchsreihen gesehen werden. Bei der Handlung mit diesem Gas und dessen Einsatz als Oxidationsmittel muss jedenfalls eine ständige, digitale pH-Überwachung stattfinden. Des Weiteren ist ein geeignetes Equipment zur Steuerung von Gas- und NaOH-Zufluss notwendig.

#### 4.2.3 Versuchsauswertung

Aufgrund der Komplexität der Versuchsführung und der limitierten Menge an Gas für die Versuchsreihen beschränken sich die verwertbaren Ergebnisse auf nur wenige Datenpunkte. Für die Experimente unter Verwendung des niedrig konzentrierten Gasgemisches von 0,1 %  $\text{SO}_2$  liegen fünf auswertbare Versuche vor. Bedingt durch die signifikante Abnahme der Steuerbarkeit beim Einsatz des höherkonzentrierten Gases (10 %  $\text{SO}_2$ ) und der geringeren,

verfügbaren Mengen beträgt hierzu die Zahl der auswertbaren Versuche lediglich drei. Aus diesem Grund ist eine statistische Versuchsauswertung mit der Software MODDE 12 nicht zulässig. Sie erfolgen daher nur grafisch, wie Abbildung 26 für die erste Versuchsserie (0,1 % SO<sub>2</sub>) zeigt, um eine Tendenz abzuleiten. Der Kurve nach zu urteilen, erhöht sich die Niederschlagsmasse bei Versuchsdauern von über 60 Minuten nicht mehr signifikant. Ein großer Sprung ist jedoch zwischen 10 und 30 Minuten erkennbar, innerhalb dieser Zeitspanne sich die Masse des Präzipitats annähernd um das 3,5-fache erhöht.

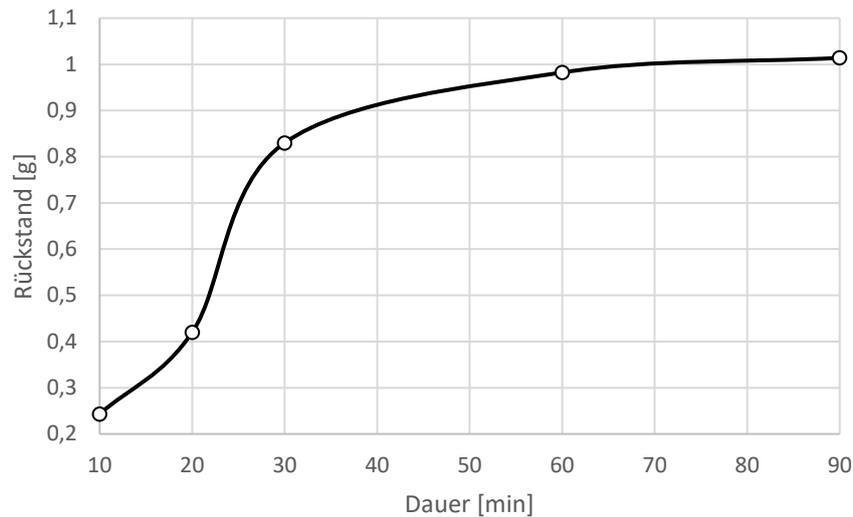


Abbildung 26: Trockener Rückstand nach der Oxidation mit 0,1% SO<sub>2</sub>-haltigem Gas in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Die Morphologie des Niederschlags verändert sich stark mit zunehmender Versuchsdauer. Die folgende Abbildung 27 verdeutlicht das Phänomen. Im Bild a, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop, betrug die Versuchsdauer 10 min, die Größe der Körner kann als einheitlich betrachtet und die Form als plattenartig beschrieben werden. Im Bild b, bei 20-minütiger Behandlung mit dem Gasgemisch, nimmt die Dicke der Platten merklich zu und im Bild c, nach 60 Minuten erhöht sich die Korngrößenverteilung stark. Es entsteht ein Feinanteil und die Oberfläche der Partikel verändert sich deutlich.



Abbildung 27: Änderung der Morphologie des Niederschlags mit zunehmender Versuchsdauer bei einer Durchgasung mit SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> von 0,1/99,9 und einer Temperatur von 60 %. Die Versuchsdauern betragen 10 (a), 20 (b) und 60 (c) Minuten

Die Elementverteilung im Niederschlag, welche Abbildung 28 zu entnehmen ist, zeigt die folgende chemische Zusammensetzung: 40 % O, 9 % S, 31 % Mn, 12 % Co und 8 % Ni. Sie entstammt einem Präzipitat nach 20-minütiger Versuchsdauer mit 0,1 %-igem  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gasgemisch. Durch die homogene Verteilung dieser Elemente kann angenommen werden, dass ein Mn-Co-Ni-Mischoxid vorliegt und der auftretende Schwefel mit Wasser ausgewaschen werden kann. Bei reiner Betrachtung der Metalle stehen diese in einem Masseverhältnis (Mn:Co:Ni) von 0,61:0,23:0,16.

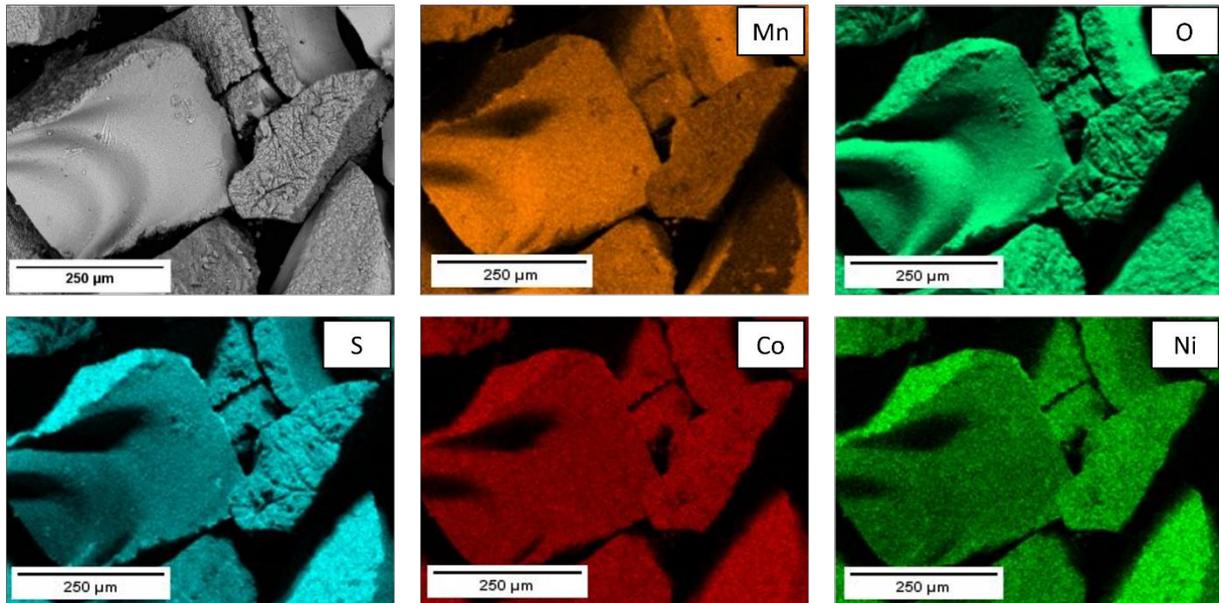


Abbildung 28: Elementverteilung nach einem 20-minütigen Versuch mit 0,1 %  $\text{SO}_2$  im eingesetzten Gasgemisch

Allgemein handelt es sich bei den Präzipitaten um Mischoxide, dessen Massenverhältnisse Mn:Co:Ni schwanken, wobei sich keine klare Tendenz zwischen der Zusammensetzung und der Versuchsdauer erkennen lässt. Die nachstehende Tabelle 3 fasst die erhaltenen Ergebnisse mit einem Durchschnittswert und dessen Standardabweichung zusammen.

Tabelle 3: Durchschnittliche Zusammensetzung des gebildeten Niederschlags und dessen Standardabweichung bei Behandlung mit 0,1 %  $\text{SO}_2$

| Element            | Mn [Massen-%] | Co [Massen-%] | Ni [Massen-%] |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| Mittelwert         | 32,45         | 13,04         | 8,35          |
| Standardabweichung | 5,61          | 0,59          | 1,19          |

Die Versuche mit dem höher konzentrierten  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gasgemisch lieferten einen Niederschlag, welcher sich vom vorherigen stark unterscheidet. Aufgrund der Probleme bei der Justierung des pH-Wertes kam es zu starken Schwankungen und während eines 60-minütigen Versuchs sogar mehrmals zur Wiederauflösung des gesamten Präzipitats. Aus diesem Grund seien hier lediglich ein 5- beziehungsweise ein 10-minütiges Experiment quantitativ erwähnt. Die

durchschnittliche Zusammensetzung des ausgebildeten Feststoffs beträgt 4,1 % Mangan, 32,5 % Kobalt und 27,4 % Nickel.

### 4.3 Laugungsversuche im $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-System}$

Ziel der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihe ist es, die in der Literatur gefundenen Erkenntnisse durch Experimente zu belegen und die optimalen Laugungsbedingungen für die selektive Präzipitation von Mangan zu finden.

#### 4.3.1 Theoretische Grundlagen

Im Gegensatz zur Laugung mit Säuren gibt es zur basischen Laugung derzeit noch wenige Informationen in der Literatur, jedoch sind ammoniumbasierte Systeme selektiv für die Elemente Nickel, Kobalt und Lithium, da sie stabile Verbindungen mit Ammoniak bilden. Mangan und Aluminium formen hingegen durch ihren unstabilen Charakter festes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beziehungsweise  $\text{MnCO}_3$ . [52]

Aus der Literatur konnten Ansatzpunkte für den Aufbau eines geeigneten Laugungssystems mit folgenden Laugungseffizienten gefunden werden: 79,1 % für Lithium, 85,3 % für Nickel, 86,4 % für Kobalt und lediglich 1,45 % für Mangan. Dieses wird vom System zwar gelöst, jedoch in Form von  $\text{MnCO}_3$  wieder abgeschieden. Eine weitere Steigerung der Effizienz auf über 97 % ist durch eine mehrstufige Laugung möglich. Der gebildete Niederschlag kann durch Veränderung des Laugungssystem ebenfalls verändert werden. Wird beispielsweise statt  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entweder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  eingesetzt, entsteht  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die optimalen Bedingungen werden mit  $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  angeführt. [53]

#### 4.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die nachfolgende Abbildung 29 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus. Für die Versuchsreihe wurde mit einem Laugungssystem mit  $4,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$  gearbeitet, wobei die Temperatur entweder  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  oder  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  betrug bei einer Dauer von 10, 60 oder 90 Minuten und Fest/Flüssig-Verhältnissen von  $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  oder  $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Die Durchführung der Experimente erfolgte in einem Doppelwandgefäß mit jeweils 250 ml Flüssigkeit. Während der Versuche sorgte ein Magnetrührer stets für eine homogene Baddurchmischung. Das feine Aktivmaterialpulver weist hydrophobe Eigenschaften auf, weshalb vor jedem Versuch ein Tropfen Tensid zur Flüssigkeit hinzugefügt wurde, um die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu verringern.

Zu Beginn jedes Versuches erfolgte die Erhitzung des Laugungsmittels im Doppelwandgefäß. Erst nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde das Aktivmaterial über einen Trichter der Flüssigkeit zugeführt.

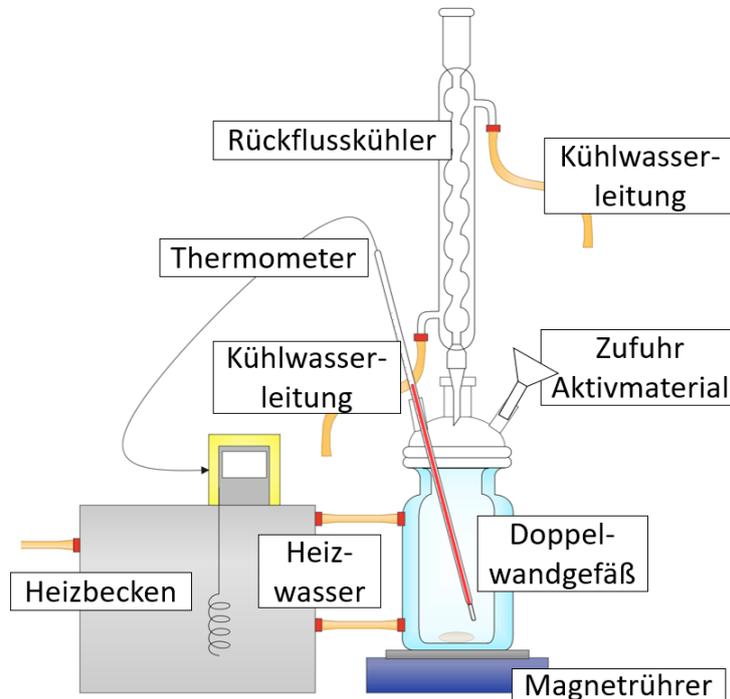


Abbildung 29: Versuchsaufbau für die Laugung von Aktivmaterial in einem  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$ -System

Die nachstehende Tabelle 4 fasst die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Aktivmaterials zusammen. Bei den verbleibenden 49,63 % handelt es sich überwiegend um Kohlenstoff, welcher durch herkömmliche, chemische Methoden schwer erfasst werden kann. Das Aktivmaterial stammt aus einem industriellen Drehrohr, in welchem eine Pyrolyse bei  $500\text{ °C}$  stattfand. Einsatzstoff dieses Prozesses sind Batterieabfälle aus dem Elektromobilitätsbereich.

Tabelle 4: Chemische Analyse des für die Versuchsreihe eingesetzten Aktivmaterials

| Element  | Li  | Co  | Ni   | Mn  | Cu  | Zn  | Al  | Fe   | Mg   | Si    | Summe |
|----------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|-------|
| Massen-% | 5,2 | 6,5 | 22,0 | 7,3 | 4,8 | 0,7 | 3,7 | 0,01 | 0,06 | < 0,1 | 50,37 |

### 4.3.3 Versuchsauswertung

Die REM-Aufnahme in der folgenden Abbildung 30 zeigt repräsentativ die Morphologie des während der ammoniakalischen Laugung entstandenen, beziehungsweise zurückgebliebenen, schwarzen Niederschlags. Allgemein zeichnet sich über alle Versuche hinweg eine sehr einheitliche Feststoffstruktur ab. Lediglich in den Korngrößen und

Korngrößenverteilungen machen sich kleine Unterschiede bemerkbar. Diese können allerdings nicht eindeutig mit Laugungsdauer oder Temperatur in Beziehung gesetzt werden. Das klar ersichtliche, helle Korn im Bild (Bildausschnitt a) wurde isoliert von der umliegenden Matrix auf dessen Zusammensetzung analysiert und zeigt einen erhöhten Nickelgehalt von 61 % gegenüber 8 % Co, 4,5 % Al und 2,6 % Cu wurden ebenfalls gemessen und die Mn-Konzentration lag unter der Nachweisgrenze des Mikroskops. Aufgrund des Sauerstoffanteils von 22 % kann auf das Vorliegen eines Nickeloxids geschlossen werden. Bei den übrigen Metallen handelt es sich um Streueffekte aus der umliegenden Matrix.

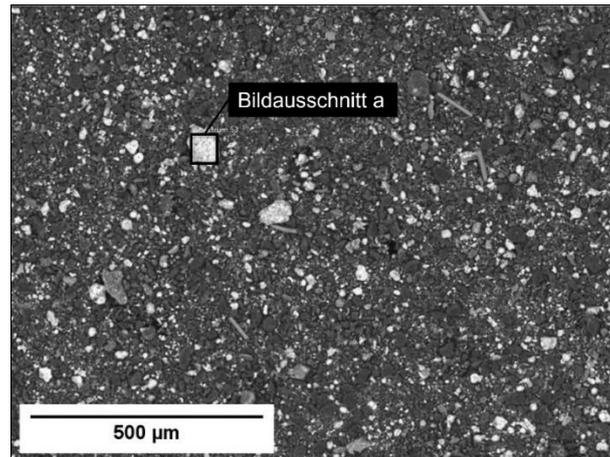


Abbildung 30: REM-Aufnahme im SED-Modus von einem Laugungsrückstand über die Dauer von 90 Minuten, bei einer Temperatur von 80 °C und 50 g·l<sup>-1</sup> Feststoff in der Lösung

Die REM-Bilder der weiteren Feststoffe zeigen ebenfalls vereinzelt helle, größere Körner, welche durchwegs einen sehr hohen Ni-Anteil zwischen 41 und 66 % aufweisen.

In Abbildung 31 ist das Ergebnis der statistischen Auswertung der MIP-AES-Flüssigphasenanalysen für eine Ausgangskonzentration des zu laugenden Aktivmaterials von 50 g·l<sup>-1</sup>, mit der Software MODDE 12 zu sehen. Die Versuche zeigen eine Erhöhung der Mangankonzentration in Lösung mit zunehmender Dauer und bei geringeren Temperaturen. Im Gegensatz dazu führen erhöhte Temperaturen während der Laugung zu einer Abnahme der Mangankonzentration in der Flüssigkeit.

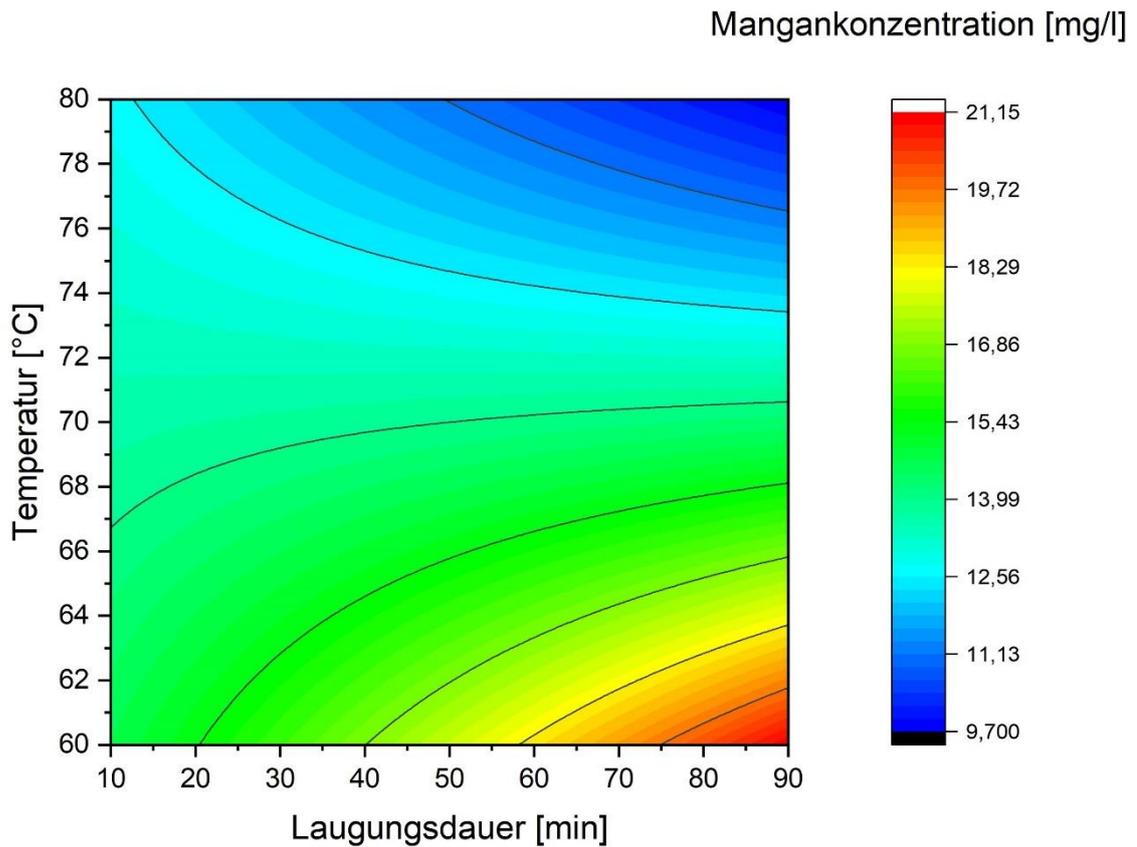


Abbildung 31: Mangankonzentration im Filtrat in Abhängigkeit von der Temperatur und Laugungsdauer bei einer Anfangskonzentration des Aktivmaterials von  $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

Da es Ziel der Untersuchungen ist, das Mangan im Feststoff auszubringen, erweisen sich höhere Prozesstemperaturen bei gleichzeitig möglich langer Dauer als vorteilhaft.

Die Elementverteilung in der nachfolgenden Abbildung 32 mit der chemischen Zusammensetzung entsprechend Tabelle 5, dessen Messung, wie auch die Aufnahme, mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, zeigt ein Kobalt-Nickel-Mischoxid, da eine homogene Verteilung sowohl bei Co als auch bei Ni vorliegt. Mangan ist in diesem Teil der Probe nicht nachweisbar.

Tabelle 5: Zusammensetzung des Bildausschnittes a aus Abbildung 32

| Element  | O    | Na  | Al  | S   | Co   | Ni   | Cu  |
|----------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|
| Massen-% | 29,0 | 6,7 | 1,7 | 3,3 | 10,2 | 45,0 | 3,4 |

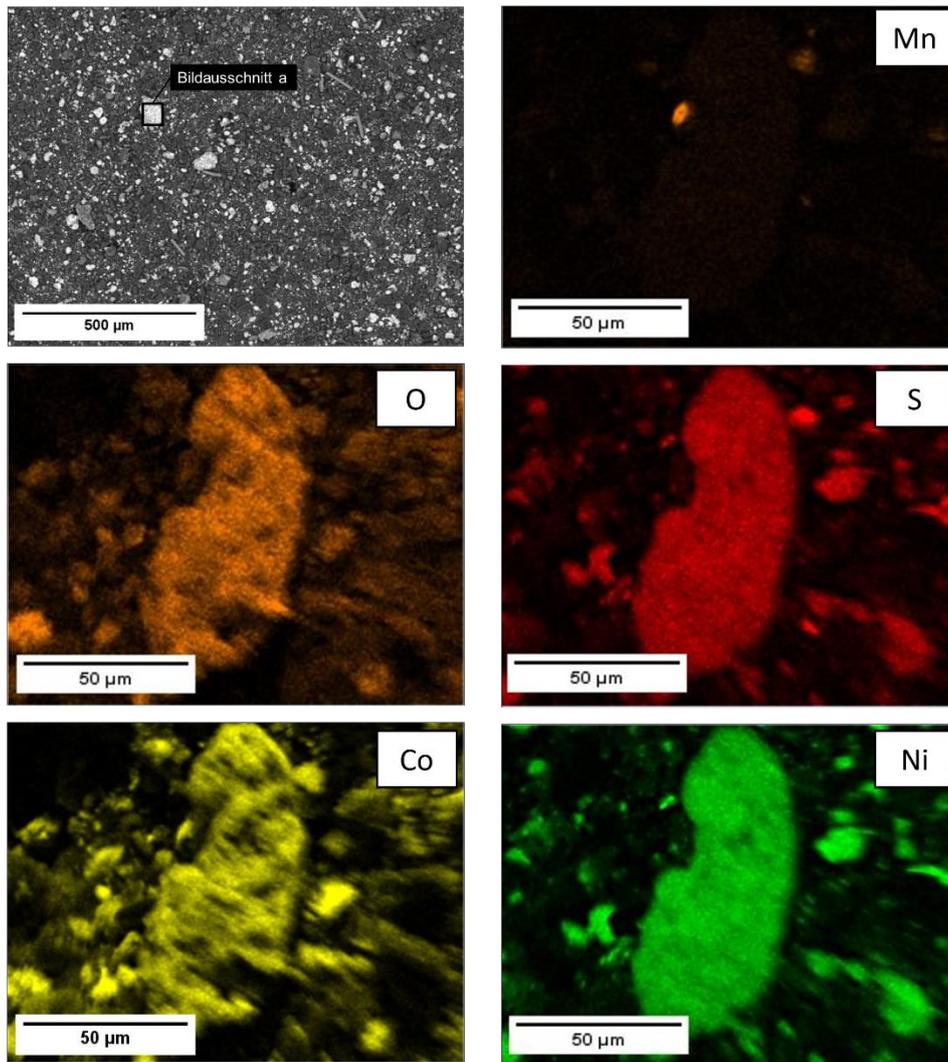


Abbildung 32: Elementverteilung einer REM-Aufnahme mit 650-facher Vergrößerung eines Versuches mit  $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  Aktivmaterial bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Versuchsdauer von 90 Minuten

Die Laugungsverhalten zweier weiterer Elemente, Nickel und Lithium, können Abbildung 36 und Abbildung 37 im Anhang A entnommen werden. Sie zeigen jeweils ein für das Element charakteristisches Verhalten, weshalb auch jenes von Mangan während des Laugungsprozesses als repräsentativ angesehen werden kann. Nickel geht mit zunehmender Laugungsdauer besser in Lösung. Die Geschwindigkeit ist jedoch im untersuchten Temperaturfenster zwischen  $60$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht temperaturabhängig, wohingegen Lithium als sehr kleines Element sofort gelöst wird. Die Reaktion ist stark temperaturabhängig und wird durch höhere Temperaturen begünstigt.

Grundsätzlich liegen die Laugungseffizienzen für Nickel, Kobalt und Mangan in einem Bereich von  $1,6\text{--}15 \%$ ,  $1,7\text{--}37,5 \%$  beziehungsweise  $0,2\text{--}1,6 \%$ .

## 5 Diskussion

Dieser Abschnitt der Arbeit diskutiert die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel 4, vergleicht sie mit Informationen aus der Literatur und gibt Vorschläge für Folgeversuche. Es soll des Weiteren analysiert werden, ob es für die erzeugten Produkte einen potenziellen Absatzmarkt gibt und wie eine mögliche Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aussehen könnte. Da die Versuchsreihen im Labormaßstab stattfanden und lediglich eine der drei Reihen mit industriellen Einsatzstoffen durchgeführt wurde, sind quantitative Betrachtung zum derzeitigen Standpunkt noch nicht sinnvoll. Qualitative Gegenüberstellungen der Verfahren sind jedoch zulässig.

### 5.1 Diskussion der Oxidationsversuche mit UV-Licht

Die Versuchsreihe zeigt vor allem eine wesentliche Verbesserung der Ausbringung von Mangan als festes  $\text{MnO}_2$ , wenn das Behältnis während der UV-Bestrahlung rotiert. In Abbildung 35 im Anhang A ist dieser Faktor-Effekt dargestellt. Die statistische Versuchsauswertung, in Kapitel 4.1.3 in Abbildung 21, lässt eine Verdreifachung der Präzipitatsmasse durch eine Rotationsgeschwindigkeit von  $30 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  vermuten. Die Auswirkungen der Flüssigkeitsbewegung sollen im Zuge einer weiteren Versuchsreihe durch eine Variation von Rotationsgeschwindigkeiten detaillierter untersucht werden.

Der Faktoreffekt der Versuchsdauer ist geringer als jener der Rotationsgeschwindigkeit. Dieser positive Trend hat einen weiteren, wesentlichen Vorteil für die potenzielle, industrielle Machbarkeit des Prozesses, da die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens maßgeblich von dessen Dauer abhängt.

Wie in der Versuchsauswertung beschrieben, handelt es sich bei dem gebildeten Niederschlag um ein feines Pulver, dessen Unterdruckfiltration langsam ist und teilweise nicht vollständig gelingt. Aus diesem Grund sollen weiterführende Experimente den möglichen Einsatz von Flockungsmitteln untersuchen. Eine erste Literaturrecherche ergab, dass  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Form von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erheblich zur Erhöhung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers von  $\text{MnO}_2$  beiträgt. Grund hierfür ist, dass die positiv geladenen Ionen des eingesetzten Flockungsmittels die negative Oberflächenladung der kolloidal verteilten und sich gegenseitig abstoßenden  $\text{MnO}_2$ -Nanopartikel aufheben und so eine Agglomeration begünstigen. Abbildung 33 stellt diesen Effekt anhand der zunehmenden Anhaftungseffizienz mit zunehmender  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration dar. Es ist ersichtlich, dass, sobald die Oberflächenladungen der Partikel aufgehoben sind, durch eine weitere Zugabe von Flockungsmitteln kein positiver Effekt mehr erzielt werden kann. Die Studie basiert auf Untersuchungen von wässrigen,  $\text{MnO}_2$ -haltigen Lösungen mit pH 6 sowie niedrigen  $\text{MnO}_2$ -Konzentrationen von  $30 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und muss für die

im Zuge der Arbeit durchgeführten Versuche entsprechend angepasst werden. Der Einsatz von Flockungsmitteln, welche auf der Aktivität anderer Ionen, wie beispielsweise  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ , beruhen, zeigen dieselben Effekte, jedoch müssen diese in höheren Konzentrationen zugegeben werden.

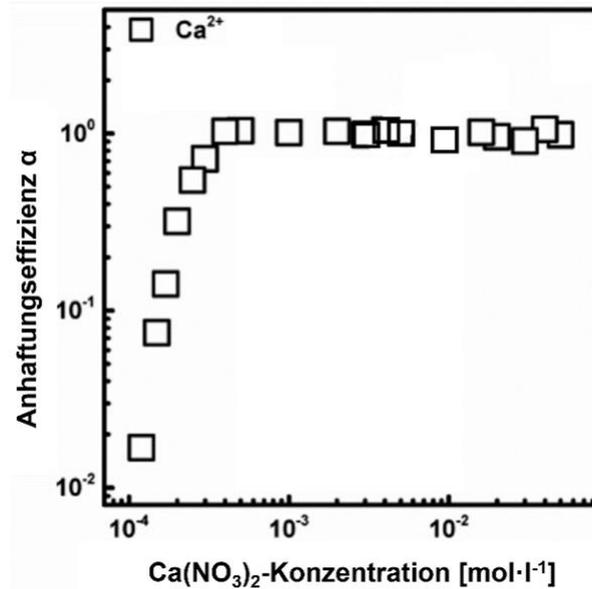


Abbildung 33: Effizienz von  $\text{Ca}(\text{II})$ -Ionen als Flockungsmittel in einer  $\text{MnO}_2$ -haltigen Lösung mit pH-Wert 6 nach [54]

Es ist jedoch essenziell, bei den genannten Diskussionspunkten nicht außer Acht zu lassen, dass die Probelösung im Gegensatz zu tatsächlichem Aktivmaterial sehr hohe Mengen an Mangan von ca.  $55 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  enthält, um die Oxidationseffekte besser messen und beobachten zu können. Wenn sich die Methode auch nach den bereits genannten Folgeversuchen als potenzialhaft beweist, soll die Effizienz der Photooxidation mit für die LIB-Recyclingindustrie realistischen Konzentrationen untersucht werden. Des Weiteren muss die maximal erreichte Ausbringungsrate des Mangans von 0,2 % als kritisch betrachtet werden. Die Erhöhung dieser muss eine wesentliche Aufgabenstellung für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet sein.

## 5.2 Diskussion der Oxidationsversuche mittels $\text{SO}_2$ -haltigem Gas

Für die Versuchsreihe zur selektiven Oxidation von Mn-Ionen mittels  $\text{SO}_2$ -haltigem Gas aus einer Flüssigkeit, welche eine Lösung nach einer schwefelsauren Laugung von NMC-Aktivmaterial nachahmt, kamen zwei Gasgemische zum Einsatz. Die Experimente mit  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von 0,1 und 10 % zeigen vor allem die Schwierigkeit der Prozesskontrolle bei erhöhten Konzentrationen auf. Aufgrund der stark erhöhten Reaktivität des Gases mit 10 %

SO<sub>2</sub>-Anteil, musste der ursprüngliche Versuchsaufbau um eine zusätzliche pH-Messstelle und Einstellungsmöglichkeit durch externe NaOH-Zufuhr erweitert werden. Die Justierung der Gaszufuhr war aufgrund des Equipments nur händisch möglich und die pH-Messung konnte nicht online und digitalisiert stattfinden. Dies erschwerte die exakte Dosierung der NaOH-Lösung zur Entgegenwirkung der Übersäuerung durch SO<sub>2</sub>. Abbildung 38 in Anhang A ist das Resultat dieser Versuche anhand eines beispielhaften Fotos zu entnehmen. Aufgrund der durch die NaOH-Lösung bedingten stark basischen Verhältnisse an der Kontaktfläche mit der Lösung kommt es zu lokalen Reaktionen mit den enthaltenen Ni- und Co-Ionen. Diese lösen sich samt des vorab gebildeten Mn-haltigen Niederschlags bei zu hoher SO<sub>2</sub>-Zufuhr und somit zu niedrigem pH-Wert wieder auf. Diese Sachverhalte erklären die weitaus höheren Anteile an Kobalt und Nickel (32,5 %, respektive 27,4 %) im gebildeten Niederschlag im Vergleich zur Oxidation mit niedrig konzentriertem SO<sub>2</sub>, wo die Gehalte nur bei durchschnittlich 13,04 % Co und 8,35 % Ni liegen.

Aus diesen Gründen lassen die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe keine statistische Versuchsauswertung zu. Weitere Untersuchungen müssen sich in erster Linie mit der Kontrolle des pH-Wertes während des gesamten Gasspülvorganges befassen und das Einbringen der OH-Ionen zur Stabilisierung dessen unter Vermeidung lokaler Konzentrationsunterschiede ermöglichen. Dies kann durch eine verbesserte Baddurchmischung oder eine geringere NaOH-Konzentration in der Lösung erfolgen. Beides war im bestehenden Versuchsaufbau jedoch aufgrund des beschränkten Platzes für eine weitere Flüssigkeitszugabe nicht möglich. Nachfolgende Untersuchungen sollen sich außerdem mit dem Einfluss von Störfaktoren aus tatsächlichem Aktivmaterial, im Gegensatz zu den hier eingesetzten, reinen Chemikalien, auseinandersetzen. Laut [51] fällt Eisen beispielsweise immer vor Mangan aus. Dies ist zu beachten, da Fe im Aktivmaterial vorhanden sein kann. Es gelangt in die Lösung durch vorherige Prozessschritte in der LIB-Aufbereitung oder auch wenn es zu einer nicht-sortenreinen Aufarbeitung der Batterien kommt und diese beispielsweise gemeinsam mit LFP (Lithium-Eisenphosphat-Akkus) verarbeitet werden.

Die ausgewerteten Daten der Oxidationsversuche mit dem Gasgemisch 0,1/99,9, dargestellt in Abbildung 26, zeigt, dass die Niederschlagsbildung nach einer Versuchsdauer von 30 Minuten stark abnimmt und nach 60 Minuten praktisch gänzlich zum Erliegen kommt. Der Grund für das Phänomen ist vermutlich der während des Versuchs abnehmende pH-Wert. Ab einer Versuchsdauer von etwa einer Stunde ist die Lösung zu sauer, um eine weitere Oxidation des Mangans zu gewährleisten und somit setzt auch die Niederschlagsbildung aus. Eine weitere Interpretation des chemischen Verhaltens sind Rücklösungsvorgänge des Feststoffs bei zu langer Versuchsdauer beziehungsweise zu niedrigem pH-Wert.

Auch hier müssen sich Nachfolgeversuche mit der On-time-Kontrolle und -Justierung des pH-Wertes beschäftigen, um die Hypothese zu erforschen.

Im Zuge einer Veröffentlichung [51] konnte bereits gezeigt werden, dass die Oxidationsgeschwindigkeit von  $Mn^{2+}$  stark vom vorhandenen pH-Wert abhängt (siehe Abbildung 34).

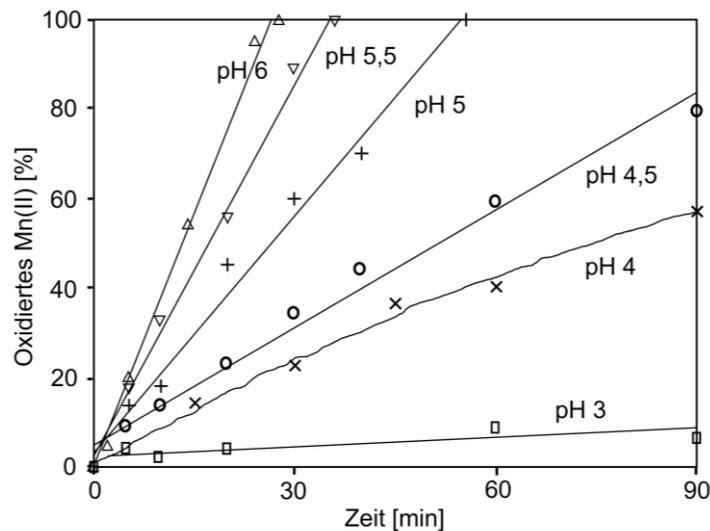


Abbildung 34: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Oxidationsrate von  $Mn^{2+}$ -Ionen mit 2 %  $SO_2$  bei 80 °C nach [51]

### 5.3 Diskussion der Laugungsversuche im $NH_3$ - $(NH_4)_2CO_3$ - $Na_2SO_3$ -System

Die theoretischen Grundlagen berichten von einer Manganfällung in Form von  $MnCO_3$ , während das vorhandene Ni, Li und Co in die Lösung übergeht und somit eine selektive Trennung vom Mn stattfindet. Aufgrund der erhöhten  $NH_3$ -Konzentration von  $4,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  im Laugungssystem und wegen der geringen Versuchsdauern von maximal 90 Minuten kann der erwünschte Effekt nicht nachweislich erzielt werden. In Abbildung 39 in Anhang A ist die Morphologie des Einsatzmaterials dargestellt. Der Korngrößenbereich des Materials vor der Laugung ähnelt dem nach der hydrometallurgischen Behandlung. Es kann daher angenommen werden, dass der Großteil der Stoffe innerhalb von 10–90 Minuten nicht im System aufgelöst werden. Die Untersuchungen von [52] zeigten erst nach etwa 4 h Laugungseffizienzen für Co, Ni und Li über 80 %, während nach einer Stunde lediglich unter 20 % erreichbar waren. Wie bereits in der Auswertung der Versuchsreihe erwähnt, betragen die Laugungseffizienzen für die Elemente Ni, Co und Mn lediglich 1,6–15 %, 1,7–37,5 % beziehungsweise 0,2–1,6 %. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass für die Berechnungen die semi-quantitativen Ergebnisse der Elementmessungen mit dem Rasterelektronenmikroskop dienen. Die Prozentangaben können daher nur als Richtwert verstanden werden, stimmen allerdings mit den Forschungsergebnissen aus der Literatur überein und es konnte gezeigt werden, dass auch gesteigerte  $NH_3$ -Konzentrationen im System die

Laugungsgeschwindigkeit nicht erhöhen konnten. Es kann sogar der gegenteilige Effekt auftreten, dass ein zu hoher pH-Wert die Reaktionen negativ beeinflussen. Es sollte daher für künftige Versuche die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen wieder gesenkt werden, da diese keinen positiven Effekt auf den Ablauf haben.

Aufgrund des geringen Anteils von Mangan im Aktivmaterial und der Tatsache, dass die Laugungseffizienzen für Ni und Co pH-bedingt in dieser Versuchsserie sehr gering ausfallen, ist die Messungsgenauigkeit sowohl von der semiquantitativen Elementmessung des REM, als auch der quantitativen Messung mittels MIP-AES zu gering, um den Verbleib des Mn verlässlich zu bestimmen. Durch die statistische Versuchsauswertung können dennoch Tendenzen im Verhalten der Elemente über die Versuchsdauer gezeigt werden, da sowohl Nickel als auch Lithium erwartungsgemäße Laugungsmuster zeigen, wie es in den Abbildungen 35 und 36 in Anhang A ersichtlich ist. Auch Mangan weist innerhalb der kleinen Schwankungen in der Ausbringung die Tendenz auf, dass bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  am Beginn des Lösungsvorganges höhere Mangankonzentrationen in der Flüssigkeit nachweisbar sind und mit fortschreitender Zeit die Menge an  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wieder abnimmt (siehe Abbildung 31). Dies stimmt trotz stark verringerter Mengen mit den Ergebnissen, welche in der Literatur auffindbar waren, grundsätzlich überein.

Die Erforschung der optimalen Laugungsbedingungen soll bei Folgeversuchen im Mittelpunkt stehen. Zwar sind in der Literatur bereits Ansätze zu finden, jedoch wurden hierzu keine dreidimensionale Auswertungssysteme herangezogen. Die Software MODDE 12 ist für diese Aufgabe geeignet.

Der größte Absatzmarkt für das entstehende  $\text{MnCO}_3$  ist die Landwirtschaft, wo es als Düngemittelzusatz Verwendung findet. [55]

## 5.4 Vergleich der untersuchten Methoden

Die Durchführung der Versuchsreihen fand jeweils mit einem anderen Einsatzmaterial statt, weshalb ein direkter Vergleich zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich ist. Hierfür muss mit Folgeversuchen, wie oben beschrieben, ein Herantasten an industrielle Bedingungen geschehen, sodass in erster Linie auch bei den Untersuchungen des Verhaltens von Mangan im ammoniakalischen System und bei der Bestrahlung mit UV-Licht Aktivmaterial zum Einsatz kommen kann.

Allgemein ist festzuhalten, dass die Komplexität bei der Anwendung von  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen am höchsten ist. Die Gründe hierfür sind beispielsweise die Toxizität des Gases und den daher erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen, aber auch die hohe Reaktivität des  $\text{SO}_2$  in der Lösung. Aus diesem Grund bedarf es einer sehr präzisen Prozessführung, da es sonst, bedingt durch stark schwankende pH-Bereiche, zu unerwünschten Fällungs- beziehungsweise

Rüchlösevorgängen kommt, die zu falschen Produktzusammensetzungen führen. Es muss daher eine ständige Überwachung des pH-Wertes und eine automatische Dosierung von stark verdünnter Natronlauge zur Anpassung garantiert werden. Des Weiteren ist eine aufwendige Abgasreinigung nötig, da  $\text{SO}_2$  als Luftschadstoff gilt und dessen Emissionen streng zu überwachen sind.

Auch die ammoniakalische Laugung des Aktivmaterials ist mit komplexer Prozessführung verbunden. Durch erhöhte Temperaturen zwischen 60 und 80 °C kommt es zu starker Verdampfung von Ammoniak. Daher ist die Dichtigkeit des Reaktors für das Verfahren wesentlich.  $\text{NH}_3$ -Emissionen führen zu Eutrophierung von Ökosystemen und sind daher zu vermeiden, wenn diese nicht gezielt stattfinden. Die Berücksichtigung von Abgasreinigungsanlagen ist daher essenziell.

Für die UV-katalysierte Oxidation von Mangan ist im Gegensatz keine aufwändige Messtechnik nötig. Vor der Bestrahlung muss der pH-Wert der Lösung eingestellt werden. Anschließend sind lediglich Strom für UV-Lampe und Rührereinheit erforderlich. Die darauffolgende Filtration ist durch die Feinheit der  $\text{MnO}_2$ -Partikel energieintensiver als die Filtration der Niederschläge der anderen beiden Versuchsreihen. Weiters ist zu berücksichtigen, dass die Ausbringungsraten für das Mangan nach diesen ersten Untersuchungen einen relativ geringen Wert aufweisen.

Wirtschaftlich vergleichbar sind die untersuchten Ansätze zur selektiven Rückgewinnung des Mangans aus LIBs nur bei Betrachtung des gesamten Recyclingprozesses, da es sich bei der ammoniakalischen Laugung um einen grundlegend neuen Ansatz des Recyclings handelt, während die Behandlung von in schwefelsaurer Lösung gelöstem Aktivmaterials mit  $\text{SO}_2$  oder mit UV-Licht lediglich einen zusätzlichen Prozessschritt in einem bereits vollständigen Recyclingprozess darstellen.

Auch die entstandenen Produktqualitäten spielen eine wesentliche Rolle für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses. Da sich jedoch im Fall der UV-Fällung keine Fremdionen in der Lösung befanden und für erste Versuche mit  $\text{SO}_2$ -haltigem Gas mit eigens hergestellten Stammlösungen gearbeitet wurde, sind auch hier Vergleiche zwischen Produktqualitäten unzulässig.

Allgemein kann festgehalten werden, dass eine durch UV-Strahlung katalysierte Fällung von Mangan wirtschaftlich attraktiv erscheint, sofern die Reaktionszeiten durch intensiveres Rühren verkürzt und die Manganausbringung durch weitere Forschungsarbeit und Optimierungen erhöht werden können.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Recherchen für diese Arbeit zeigten deutlich, dass einerseits NMC-Batterien das höchste Potenzial haben, sich vor allem in der Elektromobilität in den nächsten Jahrzehnten durchzusetzen und andererseits, dass hydrometallurgische Recyclingverfahren für die Aufarbeitung von Lithium-Ionen-Batterien in Anbetracht der ambitionierten, zukünftigen Recyclingquoten der EU dominieren werden. Um den Stoffkreislauf möglichst eng und umweltschonend zu gestalten, sind pyrometallurgische Verfahren nicht geeignet. Die Hydrometallurgie lässt höhere Produktqualitäten und Ausbringungsraten bei geringeren Energiekosten zu. Derzeit liegt der Fokus beim Recycling jedoch primär auf der Rückgewinnung der Metalle Kobalt, Nickel und teilweise Lithium, da diese entweder bereits als kritische Rohstoffe gelten und von strategischer Relevanz sind oder das Recycling wirtschaftlich durchführbar ist. Gleichzeitig wird beispielsweise Mangan in Überlegungen noch stark vernachlässigt, obwohl dieses bereits von der EU als künftig relevant erkannt wurde im Zuge der Veröffentlichung der ersten Version der EU Raw Materials and Recycling Roadmap. Im Zuge dieser Arbeit erfolgte die Betrachtung dreier Methoden zur selektiven Fällung von Mangan, entweder aus Aktivmaterial, reinen Chemikalien, welche dieses nachahmen sollen, oder aus reinen, höher konzentrierten Mn-Lösungen. Nach den ersten Betrachtungen der drei unterschiedlichen Recyclingmethoden kann klargestellt werden, dass alle erhebliches Potenzial aufweisen und weitere Versuchsreihen zeigen sollen, welche der Methoden am geeignetsten sind. Ein unmittelbarer Vergleich ist derzeit aufgrund der unterschiedlichen Forschungsstände, vor allem wegen der verschiedenen Einsatzmaterialien als Manganquelle für die jeweiligen Experimente nicht zulässig.

Die erste untersuchte Methode konnte zeigen, dass eine Oxidation von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einer schwefelsauren Lösung nach Anhebung des pH-Wertes auf mindestens 8,5 die Bildung eines feinen, braunen  $MnO_2$ -Niederschlags zur Folge hat. Die Bestrahlung der Flüssigkeit mit UV-Licht hat eine erhebliche Beschleunigung der Präzipitatsbildung zur Folge und eine zusätzliche Rotation des Flüssigkeitsbehältnisses mit  $30 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  kann die Reaktionsgeschwindigkeit abermals maßgeblich erhöhen. Versuchsdauern von unter sechs Stunden sind durch eine Bewegung des Gefäßes effizienter als solche im Stillstand nach 48 Stunden, wobei anzumerken ist, dass sechs Stunden die kürzeste Versuchsperiode darstellte und diese unter Umständen noch weiter vermindert werden kann. Die Morphologie des Niederschlags ist unveränderlich durch Rotation und Dauer. Jedoch sind in Anbetracht der geringen Ausbringungsraten von Mangan starke Optimierungsleistungen notwendig. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit eines derartigen Prozesses in der Recyclingindustrie sind diese Erkenntnisse von wesentlicher Bedeutung.

Die Oxidation mit  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gasgemischen – 0,1/99,9 beziehungsweise 10/90 – erwies sich in der Durchführung als weitaus komplexer als die beiden anderen Versuchsserien, vor allem mit steigender  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Behandlungsgas. Der pH-Wert muss hier während des Prozesses ständig überwacht und angepasst werden. Es kommt sonst zu starker Übersäuerung und zur Rückauflösung des gebildeten Niederschlags. Künftige Forschungsarbeiten müssen dieses Problem durch eine Online-pH-Messung und automatische Justierung lösen, ohne durch die Zufuhr von  $\text{OH}^-$ -Ionen basische Bereiche zu schaffen, in denen die Bildung von Nickel- und Kobaltverbindungen abläuft. Diese lokal hohen pH-Werte verursachen eine hohe Co- und Ni-Konzentration im Präzipitat und der durchschnittliche Mangangehalt im Feststoff sinkt von 32,45 auf 4,1 %. Die Versuchsserie, welche 0,1 %-iges  $\text{SO}_2$ -Gas für die selektive Oxidation nutzte, konnte zeigen, dass bei einem pH-Wert zwischen 3 und 5 die Reaktion schnell abläuft und sich nach einer Dauer von circa 60 Minuten ein Gleichgewicht einstellt, da der pH-Wert langsam unter 3 absinkt und eine weitere Fällungsreaktion hemmt. Die Optimierung der Prozessführung ist für zukünftige Arbeiten von hoher Bedeutung.

Durch die Untersuchung der Laugungseigenschaften von Aktivmaterial in dem ammoniakalischen System  $\text{NH}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$  basieren auf den Forschungsergebnissen von Wang et al. Es konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass bei Erhöhung der  $\text{NH}_3$ -Konzentration die Laugungseffizienzen innerhalb der kurzen Versuchsdauern zwischen 10 und 90 Minuten nicht gesteigert werden konnten. Dennoch ist ein Trend im Verhalten von Mangan erkennbar. Bei einer Laugungstemperatur von 80 °C, welche auch in der Literatur als optimal gilt, kann eine Abnahme des Mangangehalts mit zunehmender Versuchsdauer nachgewiesen werden. Dies deutet auf einen Lösungs- mit anschließendem Fällungsvorgang für Mangan als  $\text{MnCO}_3$  hin. Aufgrund der Neuartigkeit von basischen Laugungsverfahren für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien ist weitere Forschungsarbeit erforderlich, um optimale Laugungsbedingungen für eine rasche Auflösung und anschließende selektive Fällung zu identifizieren.

Die untersuchten Methoden befinden sich in ihren Anfangsstadien. Es gibt noch keine industriellen Anwendungen der Verfahren. Aufgrund ihres hohen Potenzials für die Zukunft sollen weitere Forschungsarbeiten herausfinden, ob eine UV-katalysierte Mn-Fällung auch von Lösungen mit Fremdionen aus tatsächlichem Aktivmaterial selektiv möglich ist. Des Weiteren muss ebenfalls die  $\text{SO}_2$ -Oxidation mit industriellem Material erprobt und Lösungen für die Prozessüberwachung und -anpassung gefunden werden. Eine Verifizierung der optimalen Bedingungen für die ammoniakalische Laugung soll mit einer geeigneten Versuchsplanungs-Software, beispielsweise MODDE 12, stattfinden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Zubi G. et al.: The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89 (2018), 292–308.
- [2] Leuthner S.: 2 Lithium-ion battery overview. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2018), 13–20.
- [3] González A. und E. de Haan: *The battery paradox*, Amsterdam (2020).
- [4] Vivienne Halleux: *New EU regulatory framework for batteries* (2021).
- [5] Europäische Kommission: *Batteries and accumulators* (2021). Internet: [https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/batteries-and-accumulators\\_en](https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/batteries-and-accumulators_en) (Zugriff: 21.06.2021).
- [6] Larouche F. et al.: Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. *Materials* (Basel, Switzerland), 13 (2020) online proceedings.
- [7] Volkswagen AG: *Lithium zu Lithium, Mangan zu Mangan* (2019). Internet: <https://www.volkswagenag.com/de/news/stories/2019/02/lithium-to-lithium-manganese-to-manganese.html#> (Zugriff: 21.06.2021).
- [8] Halleux V.: *New EU regulatory framework for batteries*, Bericht, Brüssel (2021).
- [9] Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Brüssel (2020).
- [10] Ellis L.: *Final List of Critical Minerals 2018*. *Federal Register*, 83 (2018), 23295–23296.
- [11] Kolroser V. und H. Grill: *Neue Liste der kritischen Rohstoffe der EU und Implikationen für die Wirtschaft*, Bericht, Wien (2017).
- [12] *Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffe: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*, Mitteilung, Brüssel (2020).
- [13] Boubou W.: *Manganese: No Longer Just an Input on Steel* (2019). Internet: <https://www.theassay.com/technology-metals-edition-insight/manganese-no-longer-just-an-input-on-steel/> (Zugriff: 05.02.2021).
- [14] *Lithium, Cobalt and Nickel: The Gold Rush of the 21<sup>st</sup> Century*. *Daraday Insights* (2020) online proceedings.
- [15] *Euro Manganese Announces PEA Results for Chvaletice Manganese Project with an after-tax Net Present Value of US\$593 Million*, Vancouver, Canada (2019).

- 
- [16] Nitta N. et al.: Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18 (2015), 252–264.
- [17] An L. (Hg.): *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*. Springer International Publishing, Cham (2019).
- [18] Arnberger A., E. Coskun und B. Rutrecht: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. In: *Recycling und Rohstoffe*. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin (2018), 583–599.
- [19] Koehler U.: Lithium-ion battery system design. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer, Berlin (2018), 89–100.
- [20] Global Battery Alliance, World Economic Forum: *A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030*, Bericht, Geneva, Schweiz (2019).
- [21] Zheng X. et al.: A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering*, 4 (2018), 361–370.
- [22] Europäische Kommission: *Report on Critical Raw Materials for the EU* (2014).
- [23] Kauranen P. et al.: *Raw Materials and Recycling Roadmap* (2021).
- [24] Velázquez-Martínez et al.: A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 5 (2019), 68.
- [25] Duesenfeld: *Umweltfreundliches Recycling von Lithium-Ionen-Batterien*. Internet: <https://www.duesenfeld.com/recycling.html> (Zugriff: 24.07.2021).
- [26] Batrec Industrie AG: *Broschüre. Batrec - Recycling von Batterien und metallhaltigen Stoffen* (2019). Internet: [https://batrec.ch/app/uploads/2019/08/Broschuere\\_Batterierecycling\\_d.pdf](https://batrec.ch/app/uploads/2019/08/Broschuere_Batterierecycling_d.pdf) (Zugriff: 19.08.2021).
- [27] Tran L.-H. et al.: Hydrometallurgical Process and Economic Evaluation for Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries. *Metals*, 10 (2020), 1175–1191.
- [28] Flook R.: Manganese: The Black Art. *Benchmark Quarterly* (2019), 38–47.
- [29] Bernhart W.: *Zukunftsmarkt Batterie-Recycling: Verpasst Europa (wieder) den Anschluss?* (2019). Internet: [https://www.rolandberger.com/de/Insights/Publications/Zukunftsmarkt-Batterie-Recycling-Verpasst-Europa-\(wieder\)-den-Anschluss.html](https://www.rolandberger.com/de/Insights/Publications/Zukunftsmarkt-Batterie-Recycling-Verpasst-Europa-(wieder)-den-Anschluss.html) (Zugriff: 29.08.2021).
- [30] Hierzer H. und R. Rosengerber: *ALSAG-Merkblatt 2017*, 1040 Wien (2017).

- 
- [31] Statista: Landfill tax in Europe 2017 (2017). Internet: <https://www.statista.com/statistics/986324/landfill-tax-in-europe/> (Zugriff: 29.08.2021).
- [32] Xu C. et al.: Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Communications Materials*, 1 (2020) online proceedings.
- [33] Lee F.: Zeitungsartikel. Seltene Erden - Abhängig von China. *Die Zeit* (2011). Internet: [https://www.zeit.de/wirtschaft/2011-02/china-seltene-Erden?utm\\_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.zeit.de/wirtschaft/2011-02/china-seltene-Erden?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F) (Zugriff: 20.10.2021).
- [34] Statista: Manganese production worldwide by country 2020 (2020). Internet: <https://www.statista.com/statistics/1244066/global-manganese-production-volume-by-country/> (Zugriff: 26.08.2021).
- [35] Manganese Ore (HS: 2602) Product Trade, Exporters and Importers, OEC - The Observatory of Economic Complexity. Internet: <https://oec.world/en/profile/hs92/manganese-ore> (Zugriff: 27.08.2021).
- [36] Accardo A. et al.: Life Cycle Assessment of an NMC Battery for Application to Electric Light-Duty Commercial Vehicles and Comparison with a Sodium-Nickel-Chloride Battery. *Applied Sciences*, 11 (2021), 1160–1192.
- [37] Giyani Metals Corp.: High Purity Manganese (2020). Internet: <https://giyanimetals.com/manganese> (Zugriff: 17.06.2021).
- [38] Els F.: MINING.COM. CHART: China's stranglehold on electric car battery supply chain (2020). Internet: <https://www.mining.com/chart-chinas-stranglehold-on-electric-car-battery-supply-chain/> (Zugriff: 20.10.2021).
- [39] Mattke S.: Studie: China kauft zunehmend Kontrolle über wichtigste Rohstoffe für Elektroauto-Batterien. *Teslamag.de* (2021) online proceedings.
- [40] Suchanek A. et al.: Nachhaltigkeit. Internet: <https://wirtschaftslexikon.gabler.de/definition/nachhaltigkeit-41203/version-264573> (Zugriff: 23.08.2021).
- [41] Hill J.: Life Cycle Analysis of Biofuels: *Encyclopedia of Biodiversity*: Elsevier (2013), 627–630.
- [42] El Haggag S. M.: Rural and Developing Country Solutions. In: *Environmental Solutions. Environmental Problems and the All-inclusive global, scientific, political, legal, economic, medical, and engineering bases to solve them*. Elsevier Science, Burlington (2005), 313–400.
- [43] Woodstock Manganese Project, Projektpräsentation, Toronto, Canada (2019).

- [44] Duan N. et al.: Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (2010), 506–511.
- [45] Dai Q. et al.: Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries for Automotive Applications. *Batteries*, 5 (2019), 48.
- [46] McKinsey & Company: Bericht. Powering up sustainable energy (2020).
- [47] Gerold E. et al.: Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingkonzeptes für Lithium-Ionen-Batterien. In: Konferenzband zur 15. Recy & DepoTech-Konferenz (2020), 785–788.
- [48] Jung H. et al.: Photochemically assisted fast abiotic oxidation of manganese and formation of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets in nitrate solution. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 53 (2017), 4445–4448.
- [49] Zuo Y., J. Zhan und T. Wu: Effects of Monochromatic UV-Visible Light and Sunlight on Fe(III)-Catalyzed Oxidation of Dissolved Sulfur Dioxide. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50 (2005), 195–210.
- [50] Brix A. E.: Patent Nr. 2882243 – Process for producing manganese dioxide (1954).
- [51] Zhang W., P. Singh und D. Muir: Oxidative precipitation of manganese with SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and separation from cobalt and nickel. *Hydrometallurgy*, 63 (2002), 127–135.
- [52] Wang J. und Z. Guo: Hydrometallurgically Recycling Spent Lithium-Ion Batteries. In: *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*. Springer International Publishing, Cham (2019), 27–55.
- [53] Wang C. et al.: Recycling of spent lithium-ion batteries: Selective ammonia leaching of valuable metals and simultaneous synthesis of high-purity manganese carbonate. *Waste management (New York, N.Y.)*, 114 (2020), 253–262.
- [54] Huangfu X. et al.: Aggregation kinetics of manganese dioxide colloids in aqueous solution: influence of humic substances and biomacromolecules. *Environmental science & technology*, 47 (2013), 10285–10292.
- [55] PubChem: Manganese carbonate. Internet: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Manganese-carbonate#section=Uses> (Zugriff: 25.09.2021).
- [56] Nickel, Palladium and Platinum: Chemistry of the Elements: Elsevier (1997), 1144–1172.
- [57] Truro School: Chemistry of Cobalt (2020). Internet: <https://chem.libretexts.org/@go/page/3721> (Zugriff: 20.10.2021).

## 8 Abbildungsverzeichnis

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Abbildung 1:  | Prognose der Aufteilung von Batterietypen für die Elektromobilität von 2020 bis 2050 [14].....  | 3  |
| Abbildung 2:  | Vereinfachter Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen nach [2] .....   | 4  |
| Abbildung 3:  | Unterscheidung von Lithium-Ionen-Batterien anhand ihres chemischen Aufbaus nach [16] .....  | 6  |
| Abbildung 4:  | Die vier Grundstrukturen von Lithium-Ionen-Batteriezellen a) zylindrische Zelle b) Knopf-Zelle c) prismatische Zelle d) Pouch-Zelle nach [17] .....                           | 6  |
| Abbildung 5:  | Durchschnittliche Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Batteriezellen nach [18] .....  | 7  |
| Abbildung 6:  | Schematisches Fließbild und Vergleich von drei Ansätzen zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien nach [6].....   | 9  |
| Abbildung 7:  | Verfahrensfließbild des Recyclingprozesses von Umicore nach [24] .....  | 11 |
| Abbildung 8:  | Fließbild des Recyclingprozesses von Recuply nach [24].....   | 12 |
| Abbildung 9:  | Fließbild des Duesenfeld-Recycling-Prozesses nach [25] .....  | 13 |
| Abbildung 10: | Prognostizierte Umsatzopportunitäten in der LIB-Recycling- und Reuse-Industrie im Jahr 2030 nach Ländern nach [20].....   | 17 |
| Abbildung 11: | Weltweites Produktionsvolumen von Mangan im Jahr 2020 nach Ländern nach [34] .....  | 19 |
| Abbildung 12: | Vergleich der Anteile der EU und China an den einzelnen Herstellungsschritten von LIBs bis zur Anwendung für das Jahr 2019 nach [38] .....                                    | 20 |
| Abbildung 13: | Herstellungsprozess von EMM aus karbonatischem Erz nach [44].....   | 22 |
| Abbildung 14: | Verteilung von Mangan in Produkt und Abfall im chinesischen Werk Tianxiong Electrolytic Manganese Co., Ltd. nach [44] .....   | 22 |
| Abbildung 15: | Einflüsse der einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von NMC111-Pulver nach [45] .....  | 23 |
| Abbildung 16: | Prognose der Nachfrage an Lithium-Ionen-Batterien bis 2030 nach Anwendungsfeld nach [46] .....  | 24 |
| Abbildung 17: | Anteile der wichtigsten Materialien in Lithium-Ionen-Batterien (auf 1 normiert) mit Prognosen bis zum Jahr 2050 unter Annahme des Eintretens des NCX-Szenarios nach [32]..... | 26 |
| Abbildung 18: | Prognose der Mangan-Massenflüsse in und aus der EV-Industrie bis 2050, mit und ohne die Annahme, dass es zu einer Second-Life-Anwendung kommt nach [32] .....                 | 27 |

---

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Abbildung 19: | Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Photooxidation von Mangan mit UV-Licht aus schwefelsauren Lösungen mit oder ohne Rotation des Lösungsbehälters .....  | 29 |
| Abbildung 20: | SED-Aufnahme des bei der UV-katalysierten Oxidation entstandenen $MnO_2$ -reichen Präzipitats mit dem Rasterelektronenmikroskop zur Darstellung dessen typischer Morphologie .....  | 30 |
| Abbildung 21: | Statistische Auswertung der Präzipitatsmasse in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und Bewegung der Lösung mit der Software MODDE 12 ..   | 31 |
| Abbildung 22: | Elementverteilung des Präzipitats, entstanden bei einer Versuchsdauer von 24 h, ohne Rotation der Flüssigkeit, welche einen pH von ca. 9 aufwies .....  | 32 |
| Abbildung 23: | Schematischer Versuchsaufbau der Oxidationsversuche für Mn mit 0,1 % $SO_2$ -haltigem Gas.....  | 34 |
| Abbildung 24: | Veränderungen innerhalb der Lösung nach einigen Minuten $SO_2$ -Durchspülung .....  | 35 |
| Abbildung 25: | Versuchsaufbau der Oxidationsversuche für Mn mit 10 % $SO_2$ -haltigem Gas mit Justierung zur pH-Messung und -Einstellung .....   | 36 |
| Abbildung 26: | Trockener Rückstand nach der Oxidation mit 0,1% $SO_2$ -haltigem Gas in Abhängigkeit von der Versuchsdauer .....  | 37 |
| Abbildung 27: | Änderung der Morphologie des Niederschlags mit zunehmender Versuchsdauer bei einer Durchgasung mit $SO_2/O_2$ von 0,1/99,9 und einer Temperatur von 60 %. Die Versuchsdauern betragen 10 (a), 20 (b) und 60 (c) Minuten ..... | 37 |
| Abbildung 28: | Elementverteilung nach einem 20-minütigen Versuch mit 0,1 % $SO_2$ im eingesetzten Gasgemisch .....   | 38 |
| Abbildung 29: | Versuchsaufbau für die Laugung von Aktivmaterial in einem $NH_3$ - $(NH_4)_2CO_3$ - $Na_2SO_3$ -System .....  | 40 |
| Abbildung 30: | REM-Aufnahme im SED-Modus von einem Laugungsrückstand über die Dauer von 90 Minuten, bei einer Temperatur von 80 °C und 50 g·l <sup>-1</sup> Feststoff in der Lösung.....   | 41 |
| Abbildung 31: | Mangankonzentration im Filtrat in Abhängigkeit von der Temperatur und Laugungsdauer bei einer Anfangskonzentration des Aktivmaterials von 50 g·l <sup>-1</sup> .....  | 42 |
| Abbildung 32: | Elementverteilung einer REM-Aufnahme mit 650-facher Vergrößerung eines Versuches mit 50 g·l <sup>-1</sup> Aktivmaterial bei 80 °C und einer Versuchsdauer von 90 Minuten .....  | 43 |

---

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Abbildung 33: | Effizienz von Ca(II)-Ionen als Flockungsmittel in einer MnO <sub>2</sub> -haltigen Lösung mit pH-Wert 6 nach [54] .....   | 45 |
| Abbildung 34: | Abhängigkeit des pH-Wertes von der Oxidationsrate von Mn <sup>2+</sup> -Ionen mit 2 % SO <sub>2</sub> bei 80 °C nach [51] .....   | 47 |
| Abbildung 35: | Darstellung des Faktor-Effekts zum Einfluss der Umdrehungen auf den Versuchsausgang der Versuchsreihe zur photochemischen Oxidation von Mangan .....  | 60 |
| Abbildung 36: | Laugungsverhalten von Nickel aus dem Aktivmaterial in einem ammoniakalischen System bei einer Feststoffkonzentration von 50 g·l <sup>-1</sup> ....  | 60 |
| Abbildung 37: | Laugungsverhalten von Lithium aus Aktivmaterial in einem ammoniakalischen System bei einer Feststoffkonzentration von 50 g·l <sup>-1</sup> ....   | 61 |
| Abbildung 38: | Bildung von Verbindungen durch lokale Konzentrationsunterschiede beim Auftreffen von 10 %-iger NaOH-Lösung auf die Badoberfläche. Bei den Verbindungen handelt es sich laut Beschreibungen in der Literatur höchstwahrscheinlich um Nickel- und Kobalhydroxide, welche blau/grün, beziehungsweise rosa sind [56, 57]..... | 61 |
| Abbildung 39: | Morphologie des pyrolysierten Aktivmaterials, welches als Einsatzmaterial für die ammoniakalischen Laugungsversuche dient .....   | 62 |

---

## 9 Tabellenverzeichnis

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tabelle 1: | Erklärung der Abkürzungen für die handelsüblichen Batterien. Mit * markierte Batterietypen sind heutzutage am relevantesten. [16].....                    | 5  |
| Tabelle 2: | Für Stammlösung eingesetzte Chemikalien und ihre Zielkonzentrationen als Ausgangslösung für die Oxidationsversuche mit SO <sub>2</sub> -haltigem Gas. ... | 34 |
| Tabelle 3: | Durchschnittliche Zusammensetzung des gebildeten Niederschlags und dessen Standardabweichung bei Behandlung mit 0,1 % SO <sub>2</sub> .....               | 38 |
| Tabelle 4: | Chemische Analyse des für die Versuchsreihe eingesetzten Aktivmaterials .....   | 40 |
| Tabelle 5: | Zusammensetzung des Bildausschnittes a aus Abbildung 32.....  | 42 |

## 10 Anhang A

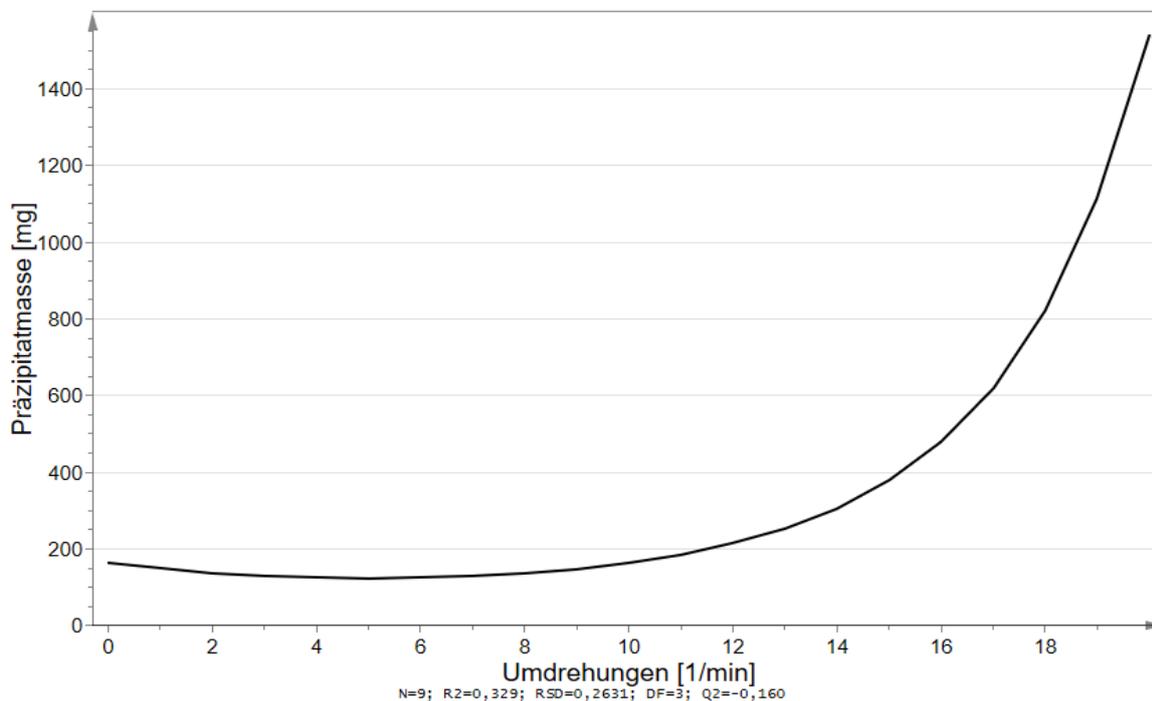


Abbildung 35: Darstellung des Faktor-Effekts zum Einfluss der Umdrehungen auf den Versuchsausgang der Versuchsreihe zur photochemischen Oxidation von Mangan

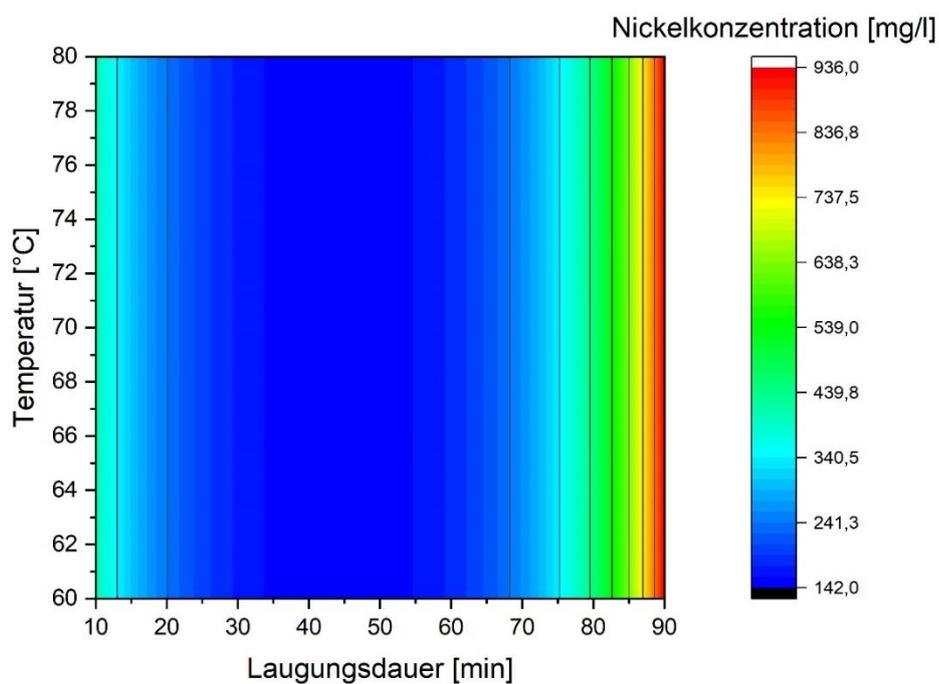


Abbildung 36: Laugungsverhalten von Nickel aus dem Aktivmaterial in einem ammoniakalischen System bei einer Feststoffkonzentration von  $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

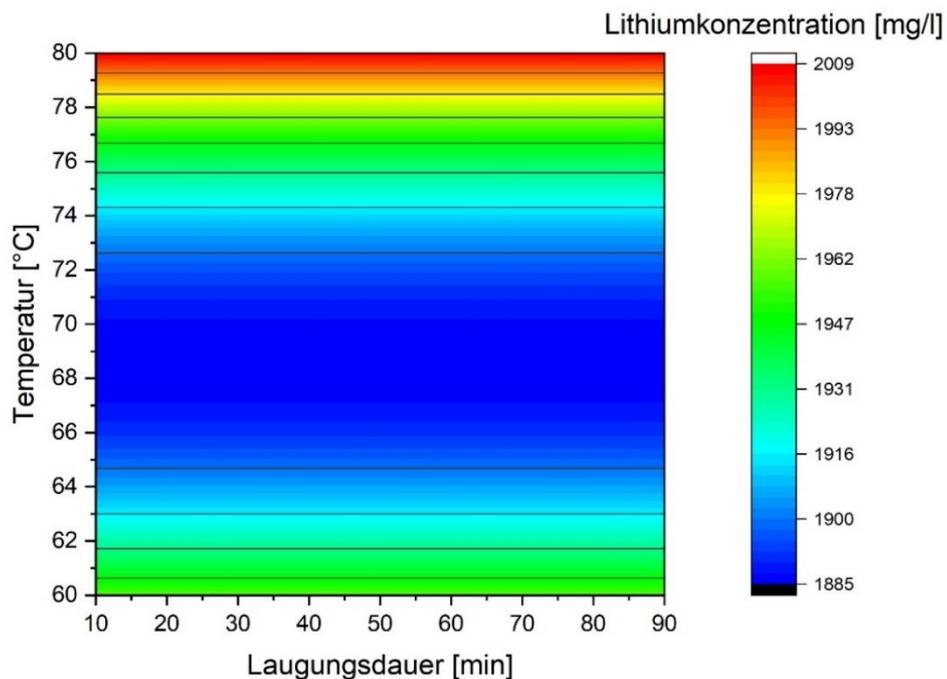


Abbildung 37: Laugungsverhalten von Lithium aus Aktivmaterial in einem ammoniakalischen System bei einer Feststoffkonzentration von  $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$



Abbildung 38: Bildung von Verbindungen durch lokale Konzentrationsunterschiede beim Auftreffen von 10 %-iger NaOH-Lösung auf die Badoberfläche. Bei den Verbindungen handelt es sich laut Beschreibungen in der Literatur höchstwahrscheinlich um Nickel- und Kobalhydroxide, welche blau/grün, beziehungsweise rosa sind [56, 57]

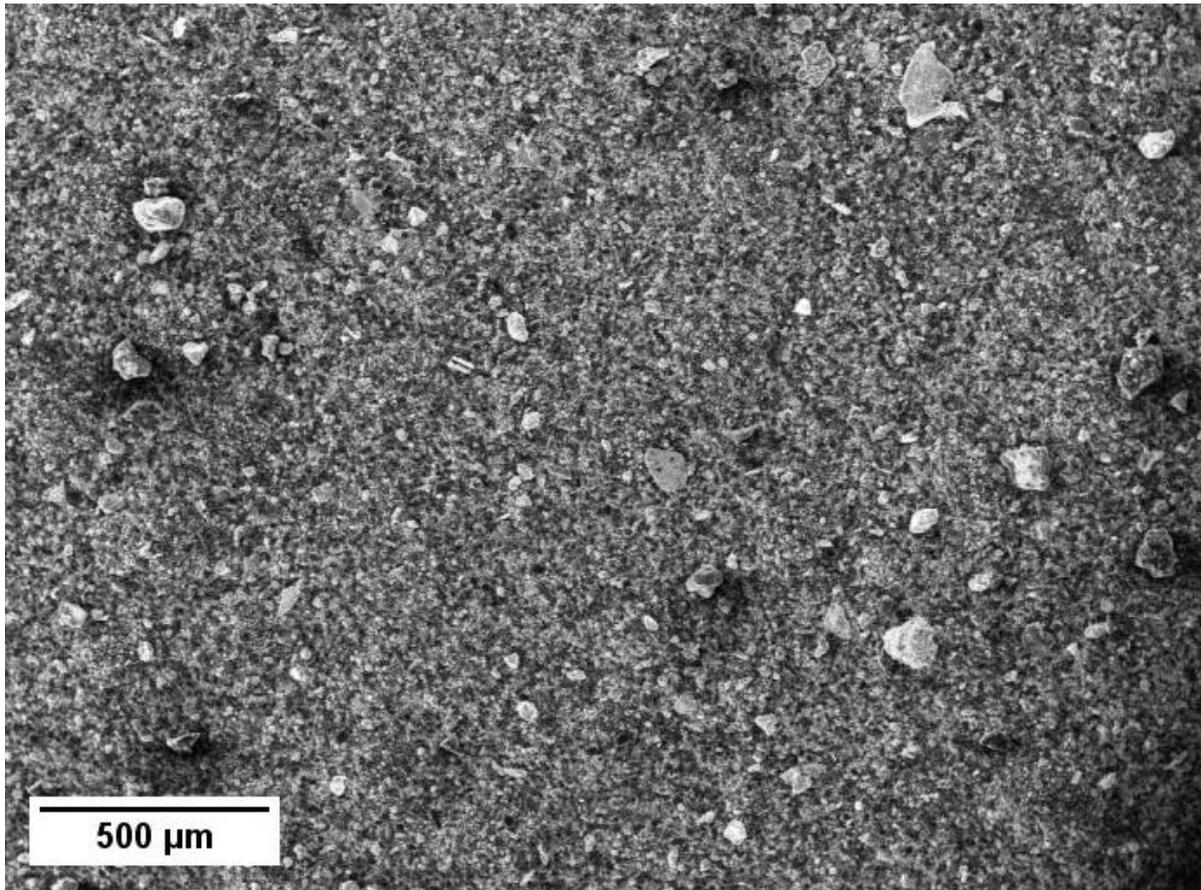


Abbildung 39: Morphologie des pyrolysierten Aktivmaterials, welches als Einsatzmaterial für die ammoniakalischen Laugungsversuche dient