



Abschlussbericht zum Vorhaben

„Hybride Lithiumgewinnung“

Förderkennzeichen: 03WKP18A
Zeitraum: 01.03.2011 - 28.02.2013

Beteiligte Institute:

- Institut für Allgemeine Betriebswirtschaftslehre
- Institut für Anorganische Chemie
- Institut für Geologie
- Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik
- Institut für Mineralogie
- Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe
- Institut für Technische Chemie
- Institut für Volkswirtschaftslehre



Freiberg, den 31. August 2013

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor.

Abschlussbericht Hybride Lithiumgewinnung

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Aktuell wird Lithium vorwiegend aus Salzlagerstätten und Solen in Südamerika gewonnen. Der Gewinnung aus lithiumhaltigen Erzen, Sekundärrohstoffen (z.B. verbrauchten Li-Akkus) und lithiumhaltigen Lösungen (Tiefenwässer, etc.) kommt bislang aufgrund der geringeren Lithiumgehalte und der Komplexität der Gewinnung eine untergeordnete Rolle zu. Eine Gewinnung von Lithium in Form von Lithiumcarbonat aus den o. g. Produkten wird künftig aus wirtschaftlichen und geopolitischen Gründen aber dringend erforderlich sein. Dabei sind insbesondere solche Gewinnungsverfahren erfolgversprechend, die in der Lage sind alle o. g. Rohstoffe in einem ganzheitlichen Prozess zu vereinen.

Von besonderem Interesse als heimischer Rohstoff ist der im Erzgebirge vorkommende Zinnwaldit ($K(Fe_{0.6}Li_{0.3})(Al_{0.9}Fe_{0.1})(Li_{0.2}Fe_{0.6})[AlSi_3O_{10}](OH_{1.1}F_{0.9})$) mit einem Lithiumoxidgehalt von 1-5 %. Für dieses Lithiumerz war im Rahmen des Projektes eine energiesparende und damit auch umweltfreundliche Aufarbeitungstechnologie zu entwickeln. Der Fluoridgehalt stand einer wirtschaftlichen Nutzung des Glimmers bislang entgegen, insbesondere weil der Aufschluss des Minerals wegen der Gefahr einer Freisetzung von Fluorwasserstoff nicht trivial ist. Das Projekt musste daher eine ökonomisch wie ökologisch gangbare Variante zum Ziel haben, eine Freisetzung des Fluorids zu vermeiden und zugleich das Fluorid als wertvollen Rohstoff zu begreifen sowie einer wirtschaftlichen Nutzung zuzuführen. An der TU BAF wurde auf der Grundlage vorliegender Erfahrungen über die Art der Lithiumrohstoffe, mögliche Verarbeitungsvarianten und neueste Studien zu alternativen Löse- und Laugungsprozessen ein Konzept entwickelt, das die jeweils spezifischen Rohstoffeigenschaften synergetisch im Gesamtprozess nutzt und somit die einheimischen Lithiumrohstoffe wirtschaftlich nutzbar macht. Die Erfassung und Charakterisierung der bekannten Vorkommen an Zinnwaldit und Lithium-haltigen Tiefenwässern sollte der erste Schritt zu deren Erschließung und Basis für die Verfahrensentwicklungen sein. Gleiches galt analog für die Sekundärrohstoffe. Einer wirtschaftlichen Rückgewinnung des Lithiums aus Geräteakkus stand bislang in erster Linie entgegen, dass es aufgrund der Sicherheitsproblematik und aufgrund von Horting-Effekten kein funktionierendes Urban-Mining-Konzept gab. Es sollten daher eine technische und betriebswirtschaftlich untersetzte Lösung für ein effizientes Logistiksystem sowie ein funktionierendes Anreizsystem für die Erhöhung der Rücknahmequote gefunden und in Praxis getestet werden. Die Entwicklung der mechanischen, metallurgischen und chemischen Verfahren sollte die inhaltliche Basis der Technologieplattform bilden. Die Rohstoffsituation erfordert ein möglichst vollständiges Ausbringen des Lithiuminhaltes und eine breit angelegte Nutzung der vorhandenen Begleitwertstoffe. Das Potential energetischer Synergieeffekte durch die thermische Verwertung der Kunststoffrestfraktion (KRF) zerlegter Li-Akkus sollte prozessbegleitend ermittelt werden.

2. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

- Eigene Vorarbeiten gemäß Antrag
- Förderung durch das BMBF inkl. Projektpauschale
- Kooperationsvertrag zur Regelung der Zusammenarbeit zwischen TU BAF und den Praxispartnern
- Verfügbarkeit von Infrastruktur, Projektkoordinator und Verwaltung der TU BAF

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

- Planung im Rahmen der anderthalbjährigen Skizzen- und Antragsphase
- projektbegleitende Konkretisierung der Planung und Projektsteuerung
- vierteljährliche Arbeitsgruppensitzungen mit Protokoll
- halbjährliche Projekttreffen mit Vorstellung / Diskussion aller Arbeiten und Protokoll
- Protokolle wurden allen Projektpartnern zugänglich gemacht

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Vorhabensbeginn

Gegenwärtig ist die Gewinnung von Lithiumsalz aus Mineralen gegenüber dem Hauptgewinnungsweg aus Salzseen (Salare) von untergeordneter Bedeutung. Dies hat insbesondere wirtschaftliche Gründe und wird in Zukunft auch so bleiben. Dennoch ist es im Hinblick auf die Versorgungssicherheit wichtig, wirtschaftliche und politische Abhängigkeiten durch Erschließung alternativer Quellen zu minimieren um die erhöhte Nachfrage nach Lithium infolge zunehmender Elektromobilität oder dezentraler Energieversorgungseinheiten abdecken zu können. Bislang erfolgt jedoch keine Nutzung regionaler Lithium-Quellen, wie Erzvorkommen, Tiefenwässer und Sekundärrohstoffe.

Mit steigendem Preisniveau gestaltet sich die Nutzung silikatischer Minerale, zu denen auch Spodumen ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) zählt, wirtschaftlicher. Beim Spodumenverfahren wird in β -Spodumen umgewandeltes Erz mit 93%iger H_2SO_4 im Überschuss vermischt und bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 1 h lang calciniert. Nach einem Laugungsschritt werden Nebenbestandteile (Silikate) abfiltriert und Verunreinigungen (Mg, Ca, Al, Fe) entfernt. Die abschließende Fällung von Li_2CO_3 mittels Soda führt zum gewünschten Zielprodukt ^[1].

Das im Grenzgebiet von Deutschland und Tschechien gelegene Vorkommen an Zinnwaldit war vor Vorhabensbeginn durch das auf $6.500\text{ US}\$/\text{t}$ Li_2CO_3 gestiegene Preisniveau von großem Interesse. Anfang der 1950er Jahre durchgeführte Untersuchungen erfolgten mit Schwefelsäure, berücksichtigten jedoch offenbar nicht den Fluoranteil des Glimmers gemäß der allgemeinen Formel $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}[(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$. Jedoch ist genau dieser Aspekt bedeutsam, um evtl. freiwerdende Fluorverbindungen, wie HF und SiF_4 prozesstechnisch zu erfassen und ihre Freisetzung in Umwelt zu vermeiden. Der Gedanke einer ganzheitlichen Verwertung war damals ebenfalls nicht verfolgt worden. Ebenfalls wurden Fragestellungen der fluoridvermittelten Anlagenkorrosion nicht behandelt. Die klassischen Verfahren der thermischen Behandlung von Zinnwaldit bei $850 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zusatz von Additiven wie Gips, Salze, Kalk etc. waren vor Projektbeginn bekannt. Es lagen auch interne Berichte über thermische Aufschlussversuche von Zinnwaldit im Pilotmaßstab von Freiburger Unternehmen aus den Jahren 1950 – 1970 vor.

Die Arbeitsgruppe selbst ist in nationalen und internationalen Gremien zu Löse- und Kristallisationstechnik aktiv (DECHEMA – ProzessNet / Fachgruppe „Kristallisation“; Chair of IUPAC „Subcommittee Solubility Equilibrium Data- Solid-Liquid“).

Dem Kenntnisstand zu Beginn des Projektes entsprechend gab es keinerlei Hinweise für eine Laugung unter Vermeidung eines Hochtemperaturschrittes. Aus Untersuchungen zur Wechselwirkung von CO₂ mit Mineralen im Rahmen von Projekten zur Geothermie und CO₂-Sequestration in geologischen Formationen, in die die Arbeitsgruppe involviert war und ist, reiften Überlegungen, die CO₂-„Korrosion“ von Mineralen unter Druckanwendung zu beschleunigen und so zu einer Niedrig-Temperatur-Laugung zu gelangen.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Partner im Projekt:

Geförderte Partner: - UVR-FIA GmbH, Fluorchemie Dohna, G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft Freiberg GmbH, UTF GmbH Brand-Erbisdorf

Nicht geförderte Partner: Nickelhütte Aue, Muldenhütten Recycling und Umwelt GmbH

Assoziierter Partner:

Die Solarworld Solicium GmbH wurde zu den halbjährlichen Projekttreffen mit eingeladen, da sie das Gebiet Zinnwald bergrechtlich geclaimt hat und die bergmännische Gewinnung von Zinnwaldit vorbereitet

Zusammenarbeit mit Dritten:

Informative Kontakte zu den Firmen Hoppecke und Rockwood Lithium.

II. Eingehende Darstellung

a.) Verwendung der Zuwendung, Gegenüberstellung von Zielen und Ergebnissen

AP 1: Erschließung der Primärrohstoffe, Lagerstätten und Abbauszenarien

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse des AP1 wurden erarbeitet von der Professur für Lagerstättenlehre und Petrologie (Prof. Gutzmer) und dem Lehrstuhl für Hydrogeologie (Prof. Merkel). Die Ergebnisse des Partners G.E.O.S. finden sich im Abschlussbericht der Firma G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH.

1.1. Erfassung und Beschreibung bekannter Lagerstätten im GIS

Die Erfassung und Beschreibung Li-haltiger Wässer und Erze erfolgte in einer webbasierten und durch GIS unterstützten Datenbank. Für die Lithium-Datenbank wurde vom Bereich Lagerstättenlehre in Zusammenarbeit mit der Firma „WISUTEC Umwelttechnik GmbH“ eine Fachschale speziell für den Bereich der potentiellen Primär- und Sekundärlagerstätten und die allgemeinen Rahmenbedingungen erstellt. Als potentielle Primärlagerstätten gelten vor allem Erzlagerstätten (z.B. Pegmatit- und Greisenlagerstätten), Salare sowie regionale Tiefenwässer bzw. Erdölbegleitwässer. Potentielle Sekundärlagerstätten betreffen hauptsächlich den Bereich Recycling von wiederverwertbaren Li-haltigen Stoffen, wie z.B. Energiespeicher.

Anfang 2013 wurde die interne Lithium-Datenbank um ein öffentlich zugängliches Webportal erweitert. In diesem können – grafisch aufbereitet – alle wichtigen Informationen zu einer bestimmten Lagerstätte aufgerufen werden. Zu diesen Informationen gehören neben den Stammdaten, welche den Namen und die Koordinaten der Lagerstätte enthalten, weitere geographische Informationen und rechtliche Rahmenbedingungen. Diese enthalten unter anderem Informationen zum Länderrisiko, welches von der deutsche Rohstoffagentur (DERA) berechnet wurde. Weiterhin finden sich Informationen zur Abbau- und Verarbeitungstechnologie. Ein besonderer Fokus der Datenbank liegt auf der Geologie und Mineralogie der Lagerstätte. Soweit bekannt bzw. öffentlich verfügbar, liefert die Datenbank umfassende Informationen über, u.a. vorhandene Li-Mineralie, das Lithiumvorkommen oder den Erzlagerstättentyp. Alle Informationen wurden aus öffentlich zugänglichen und vertraulichen Quellen gewonnen. Weiterhin sind Literaturnachweise ausgewiesen.

Insgesamt 37 nationale und internationale Li-haltige Fluidlagerstätten (Abb. 1) wurden im Zuge der Recherchen in die Datenbank aufgenommen. Eine Auflistung der Lagerstätten befindet sich in Tab. 1. Die Lagerstättentypen umfassten einerseits die Tiefenwässer in Form von Formationswässern, Geothermalwässern sowie Erdöl- und Erdgasbegleitwässern. Außerdem wurde die Erfassung und Beschreibung auf Li-haltige Solen in Salzseen und Salaren ausgeweitet, aufgrund ihrer hohen Potentiale für die Gewinnung sehr großer Mengen an Lithium. Der Grenzwert für die Aufnahme wurde von anfangs 100 ppm auf später 50 ppm Li⁺ in der Lösung festgelegt. Das liegt darin begründet, dass ein großer Teil potentieller Lagerstätten mit Li-haltigen Solen im Bereich 50-100 ppm sonst nicht erfasst worden wäre. Diese sollten allerdings für eine Abschätzung der Ressourcen mit in Betracht gezogen werden. Insgesamt beläuft sich die Schätzung der recherchierten und berechneten Li-Ressourcen in Fluidlagerstätten auf 19 - 29 Mt Li bzw. 100 – 153 Mt Li₂CO₃ (Tab. 1). In dieser Abschätzung ist allerdings ein großer Teil der Lagerstätten, insbesondere der

Tiefenwässer, aufgrund mangelnder Datengrundlage zur räumlichen Ausbreitung und Porositäten im Aquifer nicht erfasst.



Abbildung 1: Übersicht über Vorkommen verschiedener Typen fluider Lithium-Lagerstätten: ★ Erdöl-/Erdgasbegleitwässer, ● Salzsee-Porenlösungen, ◆ Formationswässer, ▲ Geothermalwässer

In die Lithium-Datenbank wurden sämtliche verfügbaren Daten zur Charakterisierung einer Lagerstätte aufgenommen, welche für die potentielle Erschließung zur Gewinnung von Li aus Solen von Bedeutung sind. Diese umfassen sowohl die rechtlichen Rahmenbedingungen vor Ort wie Eigentumsrechte und Länderrisiken als auch Angaben zum geologischen Hintergrund und hydrochemische Daten. Die Probenahme-Datenbank umfasst zum jetzigen Zeitpunkt 150 Proben aus verschiedenen Lagerstätten. Hier wurden neben allgemeinen wasserchemischen Parametern sämtliche gewinnungstechnisch relevanten Elemente aufgenommen, sowie Isotopensignaturen, welche für Untersuchungen zur Genese von Bedeutung sind.

Regionale Tiefenwässer

Innerhalb Deutschland existieren drei geothermisch nutzbare Regionen, welche mit dem Vorhandensein einer mächtigen sedimentären Schicht über dem Grundgebirge einhergehen: das Norddeutsche Becken, der Oberrheingraben sowie das süddeutsche Molassebecken. Für eine potentielle Li-Gewinnung kommt dabei nur den beiden erstgenannten Gebieten eine bedeutende Rolle zu, aufgrund des Vorkommens einer Li-reichen Porenlösung im Bereich des geothermischen Nutzhorizontes. Die Wässer des norddeutschen Beckens sind meist ähnlich zusammengesetzt, vom Na-Cl bis Ca-Na-Cl-Typ und weisen mit der Tiefe steigende Salinitäten von bis zu 300 g/L und Li-Gehalte bis zu 360 ppm auf (Lüders et al. 2010). Die Lagerstätten im Norddeutschen Becken, welche für eine Gewinnung von Li von Interesse sind, werden zurzeit zur geothermalen Erkundung (Groß-Schönebeck) als auch zur Gewinnung von Erdgas (Altmark) genutzt. Die ebenfalls hochsalinaren Tiefenwässer im

Bereich des Oberrheingrabens (Buntsandstein, Granit) sind vom Na-(Ca)-Cl-Typ und stammen aus Tiefen von > 2000 m. Die Solen des süddeutschen Molassebeckens, entstanden durch Infiltration in den Hauptaquifer Malm, weisen geringere Salinitäten von etwa 1 g/L auf und sind aufgrund sehr niedriger Li-Gehalte für eine Betrachtung des Potentials der Li-Gewinnung nicht von Bedeutung.

Internationale Tiefenwässer

Weltweit sind Li-reiche Tiefenwässer vor allem im Zusammenhang mit Erdöl-/Erdgaslagerstätten und geothermalen Gebieten zugänglich. Eine sehr gut erkundete Lagerstätte sind die Tiefenwässer der Region um Salton Sea (Known Geothermal Resource Area) in den USA, wo mehrere Bohrungen zum Zwecke der geothermalen Nutzung existieren. Aktuell werden dort neben 500 t Li/a auch Mangan und Zink aus den Geothermalwässern gewonnen (Simbol Materials). Innerhalb Europa existieren potentielle Lagerstätten in Frankreich (Paris Basin, Soult-Sous-Forêts), Italien (Cesano) und Griechenland (Milos), allesamt Erkundungsbohrungen für die Geothermie. Die chemische Untersuchung verschiedener Erdölbegleitwässer aus dem Irak ergab geringe Gehalte an Lithium und Seltenen Erden, eine potentielle Gewinnung ist also ausgeschlossen.

Tabelle 1: Übersicht über recherchierte Lagerstätten für Li-haltige Tiefenwässer und sedimentäre Porenlösungen: Li-Gehalte sind maximale, bekannte Werte; Ressourcenangaben (wenn möglich) geben Spannweite versch. Quellen an

Objektart	Land	Name	Li-Gehalt max. [ppm]	Ressourcen Li [kt]	Nachweise
Erdöl-/Erdgasbegleitwässer	Deutschland	Altmark	360	-	Lüders et al. 2010
		Landau	149	-	Holldorf et al. 1992
	Mexico	Activo Luna Oil Field	52	-	Birkle et al. 2002
		Jujo-Tecominoacán	205	-	Birkle et al. 2009, Birkle et al. 2010
		Pol-Chuc	107	-	Birkle et al. 2010
	China	Qaidam Basin	1890	3000	Tan et al. 2011
USA	Smackover Formation	692	750 - 1000	Collins 1978, Garrett 2004	
Geothermalwässer	Deutschland	Bruchsal	166	-	Pauwels et al. 1993, Genter et al. 2010
		Groß Schönebeck	210	-	Huenges 2002
		Karlsruhe	110	-	Holldorf et al. 1992
		Neustadt-Glewe	80	-	Holldorf et al. 1992, Schallenberg et al. 1999
		Stralsund	90	-	Holldorf et al. 1992
	Griechenland	Milos	81	-	Karabelas et al. 1989, Liakopoulos et al. 1991, Economides et al. 1983
	Frankreich	Soult-Sous-Forêts	199	-	Pauwels et al. 1993, Genter et al. 2010
	Italien	Cesano	350	7,5	Funiciello et al. 1979, Pauwels et al. 1990, Jaudine et al. 1992, Buonasorte et al. 1995
	USA	Salton Sea	194	316	Leland et al. 1982, Gallup 1998, Evans 2008, Berthold & Baker 1976
		Brawley	219	1000	Gallup 1998, Gruber et al. 2011
Imperial Valley		327	-	Berry 1968, Gallup 1998	
Salzsee/Salar	Türkei	Tuz Gölü	200	-	Camur & Mutlu 1996
	Antarktis	Don Juan Pond	235	-	Garrett 2004, McKelvey & Webb 1962
	Argentinien	Salar de Diablillos	1000	530	Larrondo et al. 2011
		Salar de Hombre Muerto	2000	800 - 2500	Tahil 2007, Kunasz 2006, Vinante & Alonso 2006
		Salar de Olaroz	825	926 - 1200	King 2010, Orocobre Limited Company
		Salar del Rincon	2400	480 - 5500	Pavlovic & Fowler 2004
	Bolivien	Salar de Coipasa	416	-	Lebrun et al. 2002, Risacher & Fritz 1991
		Salar de Uyuni	1500	5500 - 9000	Schmidt 2010, Risacher & Fritz 1991, USGS
	Chile	Salar de Atacama	7000	3000 - 7000	Boschetti et al. 2007, Gruber & Medina 2010
	China	Zabuye	1500	1500 - 2600	Kesler et al. 2012
DXC		430	181	Gruber & Medina 2010	
Formationswässer	Frankreich	Paris Basin	60	-	Fontes & Matray 1993
	Canada	Beaverhill Lake	32	515	Hitchon et al. 1971, Bachu et al. 1995
	USA	Clayton Valley	283	300	Davis et al. 1986, Gruber et al. 2011, Tahil 2007
	Russland	Daldyn-Alakit	177	-	Shoukar-Stash et al. 2007, Alexeev & Alexeeva 2003
		Irkutskiy-Becken	366	-	Shoukar-Stash et al. 2007
		Malo-Botuobinskiy	25	-	Shoukar-Stash et al. 2007
		Nepskiy-Becken	52	-	Shoukar-Stash et al. 2007
	Tungusskiy-Becken	18	-	Shoukar-Stash et al. 2007	
			? ~ 19 – 29 Mt		

Die Recherche und Erfassung bekannter Erzlagerstätten wurde durch den Bereich Lagerstättenlehre (Institut für Mineralogie) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden innerhalb der Li-Datenbank dokumentiert und alle vorhandenen Daten eingepflegt. Insgesamt können im Moment detaillierte Informationen zu 82 internationalen Lagerstätten bzw. Vorkommen abgerufen werden. Diese gliedern sich auf in 27 Lagerstätten in Nordamerika, 5 in Südamerika, 5 in Asien, 4 in Australien, 7 in Afrika und 34 in Europa. Von den 34 europäischen Lagerstätten und Vorkommen liegen 33 innerhalb der europäischen Union (EU) sowie eine auf dem Gebiet des Beitrittskandidaten Serbien. Damit wurde die umfassende Recherche und Erfassung bekannter Lithium-Erzlagerstätten abgeschlossen. Alle Daten wurden in die Datenbank eingepflegt.

1.2.1 Genese von Solen

Nach ihrer Genese können Solen in vier Gruppen unterteilt werden. Meteorische bzw. Infiltrationswässer werden durch Oberflächenwasser gebildet, diagenetisch veränderte Wässer hingegen entstehen durch Einschluss in Sedimenten des Meeresbodens und Umwandlung durch mikrobielle Prozesse, Kompaktion und Ionenaustauschreaktionen. Ablaugungs bzw. Subrosionslösungen werden durch Lösung bestehender Evaporite, Salzflöze oder Gipsdiapire gebildet und salinare Reliktlösungen entstehen durch die Eindunstung von Salzlösungen und Einschluss in die Poren der Evaporite. Für die Genese Li-reicher Tiefenwässer kommt vor allem dem letztgenannten Typ eine bedeutende Rolle zu. Wässer diesen Typs weisen in der Regel sehr hohe Salinitäten auf und stehen in Zusammenhang mit salinaren Gesteinen, welche im norddeutschen Becken fast flächendeckend innerhalb den Schichten des Buntsandstein, Zechstein, Muschelkalk und Keuper anzutreffen sind (Wolfgramm & Seibt 2008). Die Versenkung der evaporitischen Gesteine ging einher mit der Versenkung der darin eingeschlossenen Porenlösungen. Im Zuge der Versenkung kam es zu einer Veränderung des Chemismus der evaporitischen Wässer durch hohe Temperaturen und Drücke, und zur Vermischung mit juvenilen Wässern entlang von Störungszonen. Die Untersuchungen zur Genese von Tiefenwässern mit hohen Li-Gehalten in Deutschland sowie weltweit ergaben, dass vorwiegend drei Prozesse für die Anreicherung von Li verantwortlich sind:

1. Eindampfung: Bei der Evaporation salzhaltiger Lösungen z.B. in Salzseen und abgeschlossenen Meeresarmen kommt es im Zuge des salinaren Zyklus zur Ausfällung der in Lösung vorhandenen Salze. Li wird unter salinaren Entstehungsbedingungen in keine Mineralphasen eingebaut und bildet auch kein eigenständiges Li-Mineral. Somit kommt es im Zuge der Eindunstung salinärer Wässer zur Ausfällung von Li-armen Salzen und zur Bildung einer an Li stark angereicherten Restlösung. Diese evaporitische Lösung wird im Zuge der Versenkung der Sedimente in tiefer gelegene Schichten transportiert und unterliegt dort, unter Einfluss von hohen Temperaturen und Drücken, weiteren Diageneseprozessen, welche zu einer Alteration des Chemismus, zur Anreicherung und Abreicherung von gelösten Phasen, und zur Veränderung der Isotopensignaturen führen. Der durchschnittliche Li-Gehalt im Meerwasser beträgt 170 ppb (Turekian 1968). Allein durch Eindampfung und Aufkonzentrierung von Meerwasser kann es also nicht zur Bildung von Solen mit mehreren 100 ppm Li kommen.

2. Ausfrieren: Dieser Prozess findet in polaren Regionen und im Permafrost statt, er hat vermutlich während der glazialen Überprägung großer Teile Nordeuropas eine bedeutende Rolle gespielt. Die Entfernung von H₂O aus der Lösung durch Gefrieren zu Eis führt zu einer starken Anreicherung der Restlösung. Durch die Ausfällung von Mirabilit (Na₂SO₄·10H₂O) und Hydrohalit (NaCl·2H₂O) verringert sich das Na/Cl-Verhältnis, SO₄²⁻ wird zusätzlich durch mikrobielle Reduktion entfernt (Herut et al. 1990). Es kommt zu einem Absinken der Lösung mit höherer Dichte auf den Grund, zur Infiltration ins Gestein und anschließenden Migration der Sole in tiefer gelegene Schichten. Die Aufheizung aufgrund des geothermischen Gradienten sowie hohe Drücke führen zu intensiver Sole-Gestein-Wechselwirkung. Chloritisierung führt zur Abreicherung von Mg aus der Lösung, Dolomitisierung zur Bildung von Ca-Cl-Solen. Da es keine Lithiumminerale gibt, die bei normalen Druck- und Temperaturen < 100°C und selbst vergleichsweise hohen Li-Konzentrationen ausfallen, verhält sich Lithium beim Ausfrieren wie bei der Eindampfung: es bleibt in der Restlösung und wird dadurch angereichert.

3. Membraneffekte: Diese Effekte stehen im Zusammenhang mit der Membranfunktion von Tonmineralen und Tonschiefern, welche z.B. in Formationen des Buntsandstein und Zechstein präsent sind. Dabei wird das Prinzip der chemischen Osmose umgekehrt, es wird also Wasser durch eine semipermeable Membran von der höher salinaren zur niedriger salinaren Seite transportiert. Als Voraussetzung für den Prozess der Umkehrosmose in sedimentären Becken ist ein Überdruck auf der höher salinaren Seite der Membran, welcher höher ist als der durch chemische Osmose entstehende Überdruck. Dieser Überdruck wird durch schnelle Sedimentation feinkörnigen Materials, starke tektonische Kompression und außergewöhnlich hohe thermale Gradienten, wie sie in geothermalen Gebieten vorkommen, hervorgerufen (Graf 1982). Durch die Umkehrosmose kommt es zur Aufkonzentrierung einer Lösung und somit zur Umwandlung einer mäßig konzentrierten Sole in eine hoch salinare Lösung. Im Zuge der Versenkung evaporitischer Wässer in tiefere Schichten kann es dadurch zu einer Anreicherung insbesondere von Li kommen, welches nicht durch die Bildung von Mineralphasen aus der Lösung entfernt wird.

Neben den oben genannten Effekten gibt es eine Reihe weiterer Li-Quellen und Anreicherungsmechanismen. Einer ist das Austauschpotential von Tonen. Mit zunehmendem Gehalt an Tonmineralen im Gestein steigt auch die Konzentration an Li (Ohrdorf 1968). Smektit beispielsweise kann hohe Gehalte an Li aufweisen, aufgrund der Substitution von Al³⁺ durch Mg²⁺ in der Oktaederschicht und der damit einhergehenden negativen Schichtladung, was zur Einlagerung von Kationen wie Li führt. Kommt es in einer durch Verdunstung bereits an Li angereicherten Lösung zur Sedimentation von Salztonen, stellt sich also zwischen der Lösung und der festen Phase ein Li-Verteilungsgleichgewicht ein, was zum Einbau von Li in die Tonminerale der Salztonen führt. Dieser reversible Prozess kann verantwortlich für die Anreicherung von Li in Porenlösungen sein, welche sich in räumlicher Nähe zu Tonmineralschichten und Tonschiefern befinden bzw. befanden. Zudem ergaben Untersuchungen der Li-Gehalte in Sandsteinen des Rotliegenden Werte von bis zu 1200 ppm, im Buntsandstein im Mittel 20 ppm Li (Ohrdorf 1968), Lösungsprozesse aus diesen Sedimenten können somit auch eine Rolle für die Anreicherung spielen.

Die Anreicherung bestimmter Elemente in Solen kann ein Indikator für deren Herkunft sein. Die Lösung evaporitreicher Sedimentgesteine führt zur Bildung von hochsalinaren, Cl-reichen Wässern, angereichert an Cl-komplexbildenden Metallen wie Eisen oder Zink (Bourcier et al. 2005). Hohe Konzentrationen an Li, Cs oder Rb kommen dagegen eher in

Wässern vor, welche in Kontakt mit Si-reichen vulkanischen Gesteine standen. Die Unterscheidung zwischen Solen, welche durch Verdunstung von Meerwasser und durch Ausfrieren entstanden sind, kann über den Chemismus (Na-Cl-Br) sowie Isotopenverhältnisse ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) erfolgen. Die Verteilung der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und δD in Tiefenwässern liefert einen Hinweis, ob das Wasser marinen oder meteorischen Ursprungs ist. Eine Anreicherung von ^{18}O im Vergleich zur Global Meteoric Water Line (GMWL) weist auf intensive Wasser-Gestein-Wechselwirkungen oder die Entstehung durch Eindampfung von Meerwasser hin, wie es für Formationswässer im Rotliegenden des Norddeutschen Beckens der Fall ist (Abb. 2). Die starke Abreicherung von δD gegenüber Meerwasser in den dargestellten Erdölbegleitwässern deutet auf extreme Verdunstungsvorgänge, welche vor der Infiltration in den Boden stattgefunden haben (Birkle et al. 2002). Außerdem können Reaktionen von Wasser mit Kohlenwasserstoffen zu einem leichten δD führen (Fan et al. 2010).

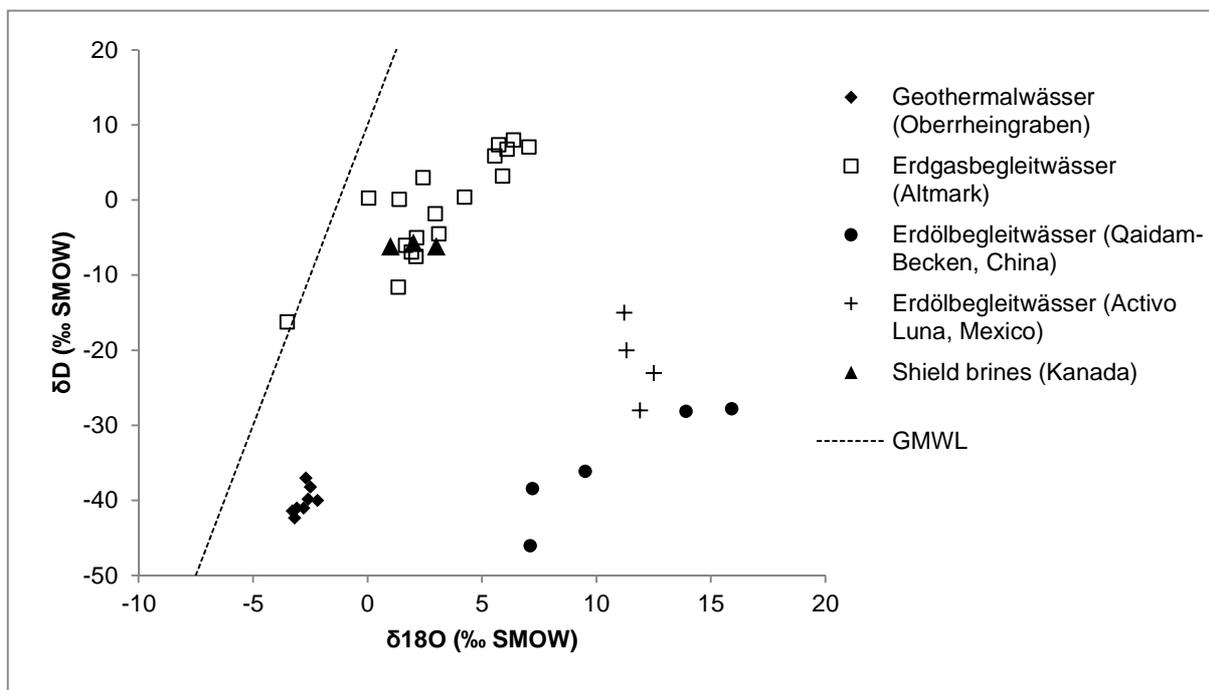


Abbildung 2: Zusammensetzung der stabilen Isotopen für Li-reiche Solen unterschiedlichster Genese (Oberrheingraben: Pauwels et al. 1993, Altmark: Lüders et al. 2010, Qaidam-Becken: Fan et al. 2010, Activo Luna: Birkle et al. 2002, Kanada: Hitchon & Friedman 1969)

Ein Indikator für die Art der Genese von Solen ist auch das Br/Cl-Verhältnis in Lösung. Dieses wird durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen kaum beeinflusst und gibt somit einen Hinweis auf die Herkunft der Salinität. Während der Evaporation von Meerwasser steigen die Gehalte an Cl und Br ebennmäßig, ab der Ausfällung von Halit wird Br in der Lösung angereichert (Abb. 3). Die Wässer des Rotliegend befinden sich nahe der Meerwasser-Kurve, was auf intensive Evaporation hindeutet.

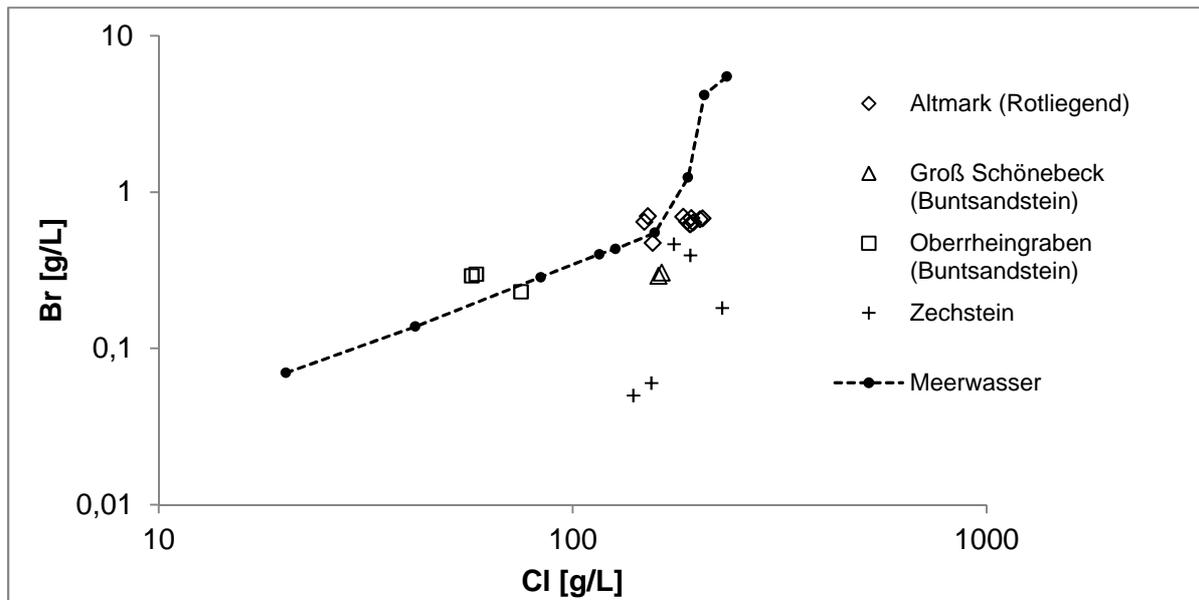


Abbildung 3: Br/Cl-Verhältnis ausgewählter Tiefenwässer in Deutschland aus verschiedenen Formationen (Altmark: Lüders et al. 2010, Groß-Schönebeck: Huenges 2002, Oberrheingraben: Pauwels et al. 1993, Zechstein: Hoth et al. 1997, Meerwasser: McCaffrey et al. 1987)

Zusammengefasst bestehen die Solen des Norddeutschen Beckens über der Zechstein-Formation überwiegend aus Verdunstungswässern, welche durch den Kontakt mit meteorischen Wässern verdünnt und durch die Lösung von Evaporiten aufgesättigt wurden. Die unter dem Zechstein-Salz vorkommenden Porenwässer dagegen sind salinare Reliktlösungen, welche durch die ursprüngliche Eindampfung von Meerwasser entstanden und deren Zusammensetzung durch verschiedenste Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und Membraneffekte verändert wurde. In diesen Schichten sind somit auch die Wässer mit den höchsten Li-Gehalten zu erwarten.

Aufschluss über die Genese von Tiefenwässern gibt auch das Verhältnis ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ in der Lösung. Dazu wurde eine Methode zur Bestimmung von Li-Isotopen in hochsalinaren Lösungen entwickelt. Diese basiert auf der Kopplung von IC und ICP-MS. Per IC wird dabei die Li-Fraktion von der Na-Fraktion getrennt, welche in Solen deutlich überwiegt und den Li-Peak überdeckt. Anschließend werden die Anteile von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ mittels ICP-MS quantitativ bestimmt. Als Standard dient L-SVEC (${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}=0.08215$), als Elutionsmittel wurde 2 mM HNO_3 verwendet. Es wurden Versuche durchgeführt für die Ermittlung der optimalen Verdünnung der Wasserprobe, der Verkürzung der Messdauer durch Anpassung des Eluenten und Laufzeit, der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie der Verringerung des Messfehlers. Zur Auswertung dient das Programm PlasmaLab (Thermo Scientific) sowie verschiedene Software zur Datenanalyse. Die Untersuchungen zeigen signifikante Unterschiede von ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ in Wässern verschiedener Typen, an der Verbesserung der Reproduzierbarkeit und der Verringerung des Messfehlers wird aktuell gearbeitet.

1.2.2. Genese von Erzlagerstätten

Im Folgenden wird am Beispiel der Lagerstätte Zinnwald/Cínovec (Lagerstätte Zinnwald) eine mögliche Genese von Greisenlagerstätten dargestellt (siehe auch Anhang 1).

Geschichtlicher Abriss

In Cínovec begann der Zinnbergbau Mitte des 14. Jahrhunderts, der kleinere deutsche Teil wurde seit dem 16. Jahrhundert abgebaut (Hrabánek 2007). Seit circa 1500 n. Chr. wurde die Lagerstätte auch Untertage abgebaut. Um 1686 begann der Bau des Tiefer Büнау Stollens, dem wichtigsten Stollen sowohl auf tschechischer als auch deutscher Seite, welcher der Bergbau weiter gedeihen ließ. Im 18. Jahrhundert verzeichnete der Bergbau der Region die höchsten Produktionsraten, vor allem für den Zinnbergbau (Webster et al. 2004). Der Abbau von Wolframerz begann 1846 und war vor allem für die damalige Stahlindustrie von Bedeutung (Besucherbergwerk "Vereinigt Zwitterfeld zu Zinnwald", 2011). Der Lithium Abbau für die Aluminiumproduktion begann 1890 und endete mit dem Ende des 2. Weltkrieges. The primäre Fokus des Zinn-Wolfram-Abbaus lag auf den Flözen, flach einfallende grobkörnige Quarz-Glimmer Trümer (Baumann et al. 2000). Als weniger interessant wurden die Morgengänge erachtet, welche als steil einfallende moderat mineralisierte Quarz Trümer und Greisenkörper sowie kompakt vergreiste Erzkörper mit fein verteilter Mineralisation auftraten.

Der Hauptgrund für die Schließung des Bergwerkes in Zinnwald am Ende des 2. Weltkrieges auf der deutschen Seite war der zu geringe Erzgehalt der Lagerstätte (Besucherbergwerk "Vereinigt Zwitterfeld zu Zinnwald", 2011). Der tschechische Teil blieb bis 1990 im Abbau. Nach der Schließung des tschechischen Teils der Lagerstätte wurden im Zeitraum von 1990-1992 in Zinnwald umfassende Sicherheits- und Sanierungsmaßnahmen durchgeführt und das Besucherbergwerk „Vereinigt Zwitterfeld zu Zinnwald“ 1992 eröffnet.

Geowissenschaftliche Untersuchungen

Die Lagerstätte Zinnwald liegt im östlichen Erzgebirge. Die variszische, metallogenetische Provinz Erzgebirge/ Krušné hory ist für seine vielen strukturell und/oder lithologisch kontrollierten Erzlagerstätten bekannt. Dabei waren, neben anderen, besonders die Greisenlagerstätten von großer ökonomischer Bedeutung und wurden über 600 Jahre lang abgebaut. Die Sn-W Greisenlagerstätten liegen dabei meist in hochmetamorphen und/oder magmatischen Gesteinen und treten typischerweise zusammen mit kleinen, an Li und F angereicherten, hochentwickelten granitischen Plutonen auf, welche in tiefreichende Störungszonen intrudierten. (Seltmann 1994, Webster et al. 2004). Über die Jahrhunderte wurden dazu umfassende Studien von verschiedenen Autoren durchgeführt (u.a., Agricola 1530, Werner 1791, Freiesleben 1843/1845, Breithaupt 1849, von Cotta 1859, 1861, Ölsner 1952, Pietzsch 1962, Tischendorf 1989).

Die Zinnwald Greisenlagerstätte nimmt ein Gebiet von 1.2 x 0.5 km ein und liegt ~45 km südlich von Dresden/Sachsen, an der tschechisch-deutschen Grenze. Die Lagerstätte Zinnwald gehört zum Altenberg Distrikt, der verschiedene sowohl geologisch als auch mineralogisch sehr ähnliche Sn(-W-Li) Greisenlagerstätten enthält, wie z.B. das Schellerhau Massiv, das Preisselberg Massiv, Altenberg, Sadisdorf, Cínovec, Krupka-Preißelberg, Schenkenshöhe, Hegelshöhe und Sachsenhöhe (Baumann et al. 2000). Das Erz der Lagerstätte Zinnwald befindet sich im stark alterierten oberen Teil des Zinnwalder Granitdomes in unregelmäßig, kompakten Greisenerzkörpern und in flach einfallenden, grobkörnigen Quarz-Glimmer-Flözen. Während in der Vergangenheit hauptsächlich Zinn (in Form von Kassiterit: SnO₂) sowie im weiteren Verlauf Wolfram (in Form von (Fe,Mn)WO₄)

gewonnen wurden, spielen diese Elemente für einen möglichen zukünftigen Abbau nur noch eine untergeordnete Rolle. Stattdessen ist die Lagerstätte in Zukunft aufgrund der dort lagernden Li-Vorkommen von besonderem Interesse. Das auftretende Lithium ist im Mineral Zinnwaldit gebunden. Zinnwaldit ($\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) ist ein Silikatmineral und gehört zur Gruppe der Glimmer. Die International Mineralogical Association (IMA) beschreibt Zinnwaldit als eine Gruppe von lithium-führenden, trioktahedralen Dunkelglimmern der Siderophyllit-Polyolithionit Serie (Rieder et al., 1998). Neben Lithium führt Zinnwaldit noch signifikante Gehalte an Rubidium und Cäsium, welche, im Falle eines Abbaus, als Nebenprodukte interessant sein könnten. Ungefähr ein Drittel der Lagerstätte befindet sich auf deutscher Seite, die verbleibenden zwei Drittel liegen in der tschechischen Republik. Die letzte Ressourcenabschätzung beläuft sich auf ca. 161 kt Li (Röllig 1990; Starý et al. 2010) und stellt im Moment die größte bekannte Li-Silikat-Lagerstätte Europas dar.

Das angestrebte Ziel des Projektes war eine Verbesserung des Verständnisses darüber, wie die Lagerstätte in Zinnwald entstanden sein könnte. Dabei war eine Vertiefung des bereits bekannten geologischen Wissens zwingend notwendig. Dies wurde durch verschiedene Untersuchungen voll erreicht. Dabei wurde die Untersuchungen primär auf den Greisen sowie den umgebenden Albit-Granit konzentriert. Hier wurden besonders die vorhandenen Li-Glimmer der Greisenzone analysiert, sowohl deren Mineralogie, Geochemie als auch Geochronologie. Die Studien stellen somit wichtige Daten für die Entwicklung einer neuen energiesparenden, umweltfreundlichen Aufbereitungstechnik für Li aus Li-Silikaten zur Verfügung und unterstützen die zukünftige Exploration neuer Li-Lagerstätten, u.a. im Erzgebirge.

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen an polierten Dünnschliffen wurde die Mineralogie und Paragenese der Proben sorgfältig charakterisiert. Gefügeuntersuchungen an Greisenproben führten zu einem besseren Verständnis der relativen Mineralalter und der Entwicklung der Gesteine bzw. des Erzes. Diese Analyse wurde unterstützt durch chemische Analysen des Gesamtgesteins, die Informationen über den Gehalt und die Verteilung möglicher Wertelemente oder umweltrelevanter Elemente lieferten. Die geochemischen Daten führten außerdem zu einem besseren Verständnis der erzbildenden Prozesse und dem Einfluss hydrothermalen Lösungen während der Vergreisenung. Weiterhin wurden in-situ Analysen mit dem Mineral Liberation Analyzer (MLA) durchgeführt. So konnten neue Erkenntnisse über die modale Mineralogie, die Mineralverwachsungen und Mineralkorngrößen gewonnen werden. Mit Hilfe von Elektronenstrahlmikrosondenanalysen (EMPA) konnten wichtige Erzminerale wie Zinnwaldit oder Kassiterit detailliert charakterisiert werden und wichtige Erkenntnisse über die genaue chemische Zusammensetzung der Minerale gewonnen werden.

Ein weiteres Ziel war die Altersbestimmung von Zinnwaldit aus Zinnwald mit Hilfe der Ar-Ar Geochronologie. Dank der Genauigkeit der Methode ist es möglich, akkurate Kristallisationsalter der Zinnwaldite zu bestimmen. Das Kristallisationsalter von Zinnwaldit datiert das Alter der Vergreisenung bzw. Lagerstättenbildung in Zinnwald identisch.

Daher können Mindestaltersabschätzungen für die Greisenentstehung der Lagerstätte Zinnwald gegeben werden, welche wiederum auf das Entstehungsalter der post-kollisionalen Sn-W(-Li) Mineralisation innerhalb der Altenberg-Teplice-Caldera (ATC) schließen lassen.

Diese Daten sind für ein besseres Verständnis der Beziehung von Mineralisation zur post-variszischen Entwicklung der Region unerlässlich.

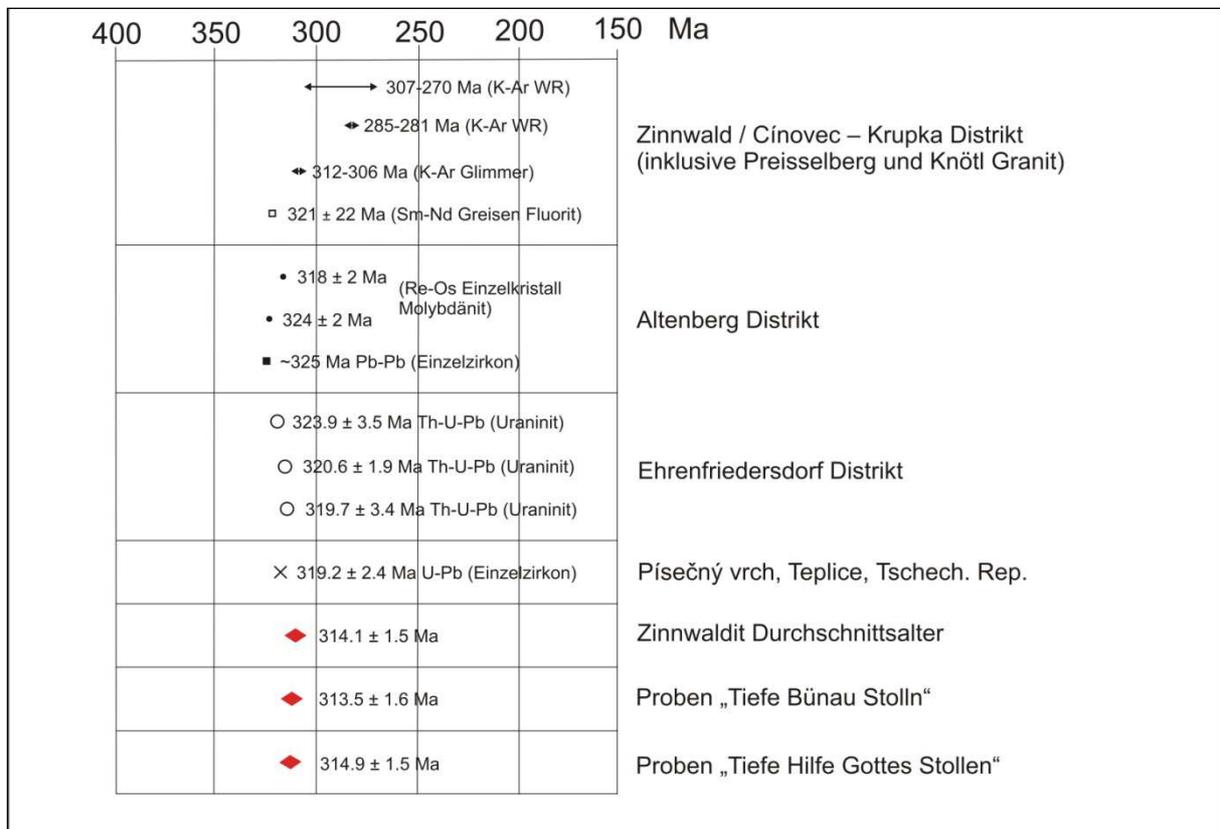


Abbildung 4: Zusammenfassung der geochronologischen Daten. Die roten Rhombensymbole repräsentieren die ermittelten Ar-Ar Altersdaten des aktuellen Projektes.

Der untersuchte Zinnwaldit zeigt ein durchschnittliches Alter von 314.1 ± 1.5 Ma. Dieses Alter ist signifikant jünger als die bis jetzt verfügbaren Intrusionsalter (Abbildung 4) von ähnlichen A-Typ Granitintrusionen in den Teplice Rhyolith (TR), welche Alter von 319 ± 2 Ma (Písečný vrch Mikrogranit, Teil des Altenberg Mikrogranits, datiert mit U-Pb Einzelzirkon Geochronologie (Romer et al., 2010)) sowie 324 ± 2 Ma (Re–Os Molybdänit Alter für den Altenberg Granit (Romer et al. 2007)) zeigen. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Altersdifferenz durch eine zeitliche Lücke zwischen Intrusion und der Entwicklung des genetisch zugehörigen hydrothermalen Systems entsteht. Vielmehr wird angenommen, dass das Ar-Ar Alter die Abkühlung des Greisen (bzw. des Zinnwaldits, welcher im Greisen enthalten ist) unter die Schließungstemperatur des Zinnwaldits zeigt, welche ungefähr bei $373 \pm 21^\circ\text{C}$ postuliert wird (Schließungstemperatur von Biotit; Berger & York, 1981). In diesem Fall, wäre das ermittelte Ar-Ar- Alter eine Minimalabschätzung der Li-Sn(-W) Mineralisation, welche sich über der Schließungstemperatur des Zinnwaldits gebildet haben muss (Webster et al., 2004). Weiterhin könnte der Einfluss der methodischen Unterschiede zwischen U-Pb, Re-Os und Ar-Ar Altern eine untergeordnete, aber messbare systematische Abweichung darstellen.

Um das Bild der Genese der Lagerstätte Zinnwald weiter zu vervollständigen und zu untermauern, wurden sechs Proben der durch die Solarworld abgeteufte Bohrung ZGLiO₂ genommen. An den Gesteinen wurden im Dezember 2012 in Prag Isotopenuntersuchungen durchgeführt. Durch eine MC-ICP-MS wurden beim tschechischen geologischen Dienst $\delta^{7}\text{Li}$ -Werte für Zinnwaldit, Muskovit und Quarz ermittelt. Die ermittelten Werte deuten auf eine deutlich krustale Isotopensignatur des Li hin.

Ziel war es auch, ein umfassendes und schlüssiges Modell zur Genese von Greisenlagerstätten (am Beispiel der Lagerstätte Zinnwald) zu erstellen. Mit Hilfe der weiter oben beschriebenen Untersuchungen konnte eine vereinfachte Rekonstruktion der metallogenetischen Geschichte der Lagerstätte Zinnwald erfolgen und es kann ein neues, ganzheitliches Modell zur Entstehung der Sn-W(-Li) Mineralisation präsentiert werden, welches verfügbare Daten aus der Feldgeologie, Geochronologie, Petrologie und Geochemie zusammenführt (Abbildung 5). Die zusammengeführten Daten basieren neben eigenen Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes auf diversen wissenschaftlichen Arbeiten von Lächelt (1960) Štemprok (1967), Štemprok & Šulcek (1969), Grunewald (1978) sowie Besser & Kühne (1989). Das Modell selbst basiert größtenteils auf den Arbeiten von Burnham (1967, 1979 und 1997) zu porphyry Lagerstätten, auf dem Modell von Shcherba (1970) für Greisenlagerstätte sowie auf den Arbeiten von Pollard (1983) und Pollard et al. (1987, 1988), allerdings mit Fokus auf die Besonderheiten der Greisenlagerstätten des Erzgebirges.

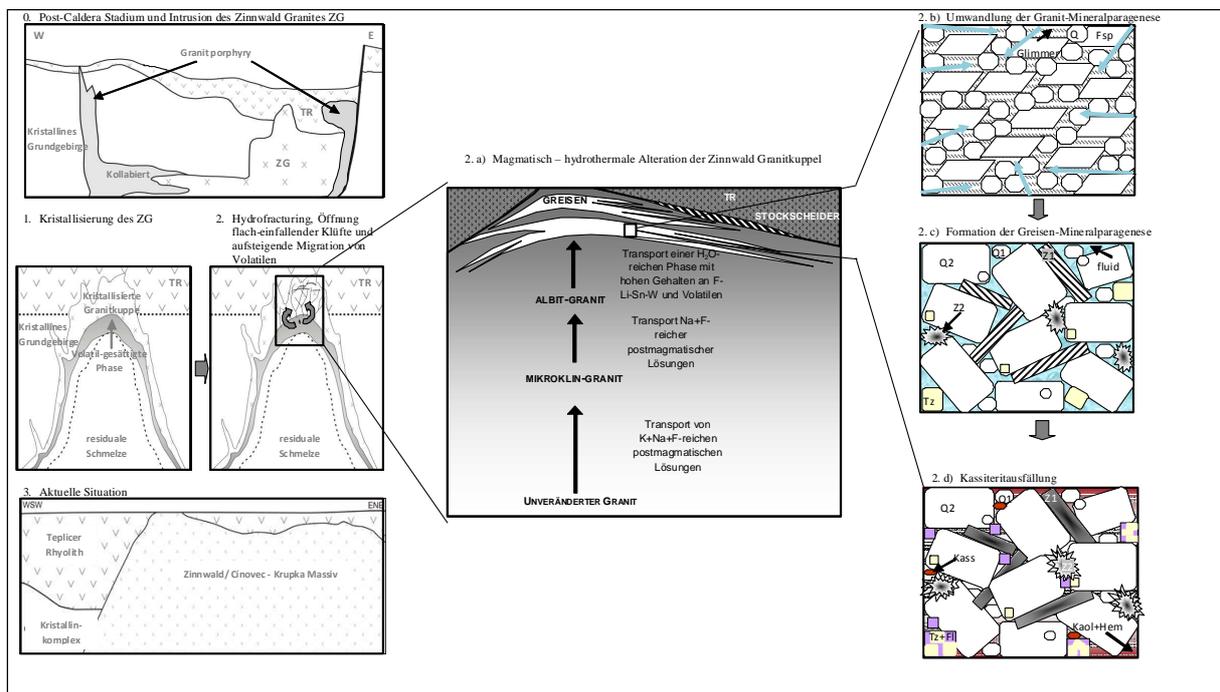


Abbildung 5: Schematisches Modell (nicht im Maßstab) zur Verdeutlichung der Genese der Zinnwald Sn-W(-Li) Lagerstätte. Q1-Quarz; Tz-Topas; Fl-Fluorit; Kaol-Kaolinit; Kass-Kassiterit Hem-Hämatit; Z-Zinnwaldit.

Greisenlagerstätten entstehen durch die Wechselwirkung zwischen einem sauren Protolithen mit wässrigen magmatischen Lösungen, welche stark an Alkalimetallen, inkompatiblen Elementen und Volatilen, wie Fluor angereichert sind. Das hier postulierte Modell des „aufwärts gerichteten Fluidstroms“ (upward directed fluid-flows) erklärt sowohl die typischen

texturellen Alterationsmuster innerhalb des Granit-Plutons (Zonen von K- und Na-Feldspatisierung, Zonen der Vergreisung im oberen Bereich des Granitdoms), als auch die hohen Gehalte an seltenen Metallen des Zinnwalder Granits und bietet weiterhin eine mögliche Erklärung für das Problem des Fluideintritts in die kristalline Granitkuppe (cf. Pollard et al. 1988). Gleichwohl bleibt der Ursprung der erzbildenden Minerale in einigen Punkten umstritten. Zum Beispiel vernachlässigt das hier vorgestellte Modell die Möglichkeit einer primären Feldspatanreicherung in der granitischen Schmelze durch fraktionierte Kristallisation (cf. Pollard 1983).

Die petrographischen Beobachtungen legen nahe, dass alle Mineraparagenesen (Zinnwaldit-Topas-Quarz; Quarz-Fluorit-Muskovit-Kassiterit; Kaolinit-Hämatit) Teil eines einzigen Mineralisationsprozesses sind. Nichtsdestotrotz ist der exakte Prozess, welcher die Bildung von Kassiterit und Wolframit während der Vergreisung kontrolliert, bisher nur grundsätzlich und nicht im Detail verstanden.

Um weiteres Vergleichsmaterial aus geologisch ähnlichen Lagerstätten zu untersuchen, wurde eine Reise zusammen mit der Far East State University Vladivostok, Russland, nach Sibirien geplant. Aufgrund von logistischen Schwierigkeiten konnte diese Reise nicht durchgeführt werden. Als Ersatz fand eine Exkursion zur Sn-Zn-W-Greisenlagerstätte Mount Pleasant, New Brunswick, Kanada statt. Das erlangte Probenmaterial wurde sowohl petrographisch mit Hilfe von Lichtmikroskopie, als auch geochemisch untersucht. Neben dem Sn Mineral Kassiterit sowie W in Form von Wolframit, konnten erhöhte Gehalte von Mo in Form von Molybdänit festgestellt werden. Vorhanden Glimmer waren nicht Li-führend, die Li-Gehalte der geochemischen Analyse zeigen keine erhöhten Li-Gehalte. Aufgrund dieses Befundes fand keine weitere Untersuchung der Proben statt.

1.3. Geometallurgie

1.3.1 In-Situ Analytik

Zinnwaldit (Protolithionit bzw. Glimmer der Siderophyllit-Polyolithionit Serie), als das bedeutendste Li-Mineral in regionalen Greisenlagerstätten sollte mit Hilfe der MLA bzw. EMP analysiert werden, um sowohl quantitative, repräsentative Datensätze als auch detaillierte Daten zur Mineralchemie zu liefern. Vorbereitend wurde dazu eine Vielzahl polierter Gesteinsdünnschliffe erstellt. Aufgrund petrographischer Voruntersuchungen mit Hilfe der Lichtmikroskopie, konnte die Zusammensetzung des Gesteins grob charakterisiert werden. Dieses besteht hauptsächlich aus Quarz, Zinnwaldit, Topas und Muskovit. Als Neben- und Spurenminerale treten Kaolinit, Hämatit, Kassiterit und Wolframit auf. In seltenen Fällen sind noch Reste von Feldspäten, das heißt Albit und Kalifeldspat vorhanden. Da Li mit beiden Methoden (sowohl MLA als auch EMP) nicht direkt messbar ist, ist es notwendig den Zinnwaldit über andere Elementgehalte von Muskovit zu unterscheiden und eine wahrscheinliche Li-Konzentration nachträglich zu berechnen. Daher wurden sowohl für die MLA als auch die EMP Methoden entwickelt, um den Zinnwaldit eindeutig zu identifizieren und von ähnlichen Mineralen unterscheiden zu können. Diese Methodiken wurden im weiteren Verlauf genutzt, um den Greisen der Lagerstätte Zinnwald zu charakterisieren und diese Informationen im weiteren Aufbereitungsprozess optimal einzusetzen.

1.3.2. Analytik fester Aufbereitungsprodukte

Für die Analyse fester Aufbereitungsprodukte wurde eine für die in-situ Analytik eingesetzte Methodik der MLA entwickelt und optimiert. Dabei konnte die Messgenauigkeit sowie -geschwindigkeit der MLA erheblich verbessert werden, bestätigt durch die Übereinstimmung von MLA-Analysen mit durchgeführten Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)- sowie EMP-Messungen. Da hier nicht mit polierten Gesteinsdünnschliffen gearbeitet wird, sondern mit polierten Körnerpräparaten, gehörte es zu den wichtigsten Aufgaben, eine Präparationsmethodik zu entwickeln, um diese herstellen zu können. Dabei wurden Testreihen durchgeführt, um das optimale Verhältnis von Probenmaterial, Graphit und Harz zu ermitteln. Weiterhin wurden verschiedene Harze, wie zum Beispiel Epoxidharz oder Araldit getestet. Weiterhin wurde mit verschiedenen Korngrößen experimentiert. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Korngrößen (bei einem Standardkörnerpräparat mit einem Durchmesser von 3 cm) maximal 1 mm betragen sollte um eine ausreichende Kornanzahl (d.h. >5000 Körner) zu gewährleisten.

Schließlich wurden die Möglichkeiten der Auswertung, welche die MLA Software bietet, ausgeweitet. Dabei war die gute Verzahnung der verschiedenen Projektpartner (UVR-FIA, INEMET, MVTAT) mit dem Institut für Mineralogie entscheidend. Während Geowissenschaftler ein großes Interesse an Datensätzen zur modalen Mineralogie, dem Elementgehalt bestimmter Elemente oder Daten zu Gefüge/ Textur besitzen, rückten jetzt verstärkt Informationen über Korngrößenverteilung oder den Freisetzungsgrad in den Fokus. Diese fruchtbare Zusammenarbeit sorgte für ein besseres Verständnis der Projektpartner für das Fachgebiet des Anderen und es kam zu einem intensiven Austausch von Wissen und Informationen. Dadurch war es uns möglich unsere Ergebnisse den Wünschen und Bedürfnissen der Projektpartner entsprechend aufzubereiten.

Nach der ersten erfolgreichen Entwicklung und Implementierung der Messmethodik, wurde die Methode kontinuierlich weiterentwickelt. Dabei war es das Ziel, Körnerpräparate von hervorragender Qualität möglichst schnell und effektiv herstellen zu können. Dafür wurden die zu messenden Oberflächen sukzessive optimiert und weitere Effekte, welche ein repräsentatives Gesamtergebnis beeinträchtigten, abgestellt bzw. stark vermindert. Verbesserungen der Analysen konnten vor allem hinsichtlich einer repräsentativeren, größeren Oberfläche der Proben, verbesserter Deagglomeration der Feinstfraktion bei der Präparation und Prozessierungsunterschieden in der Auswertung erreicht werden. Weiterhin wurden neue Erkenntnisse, wie die Vermeidung von Ausbrüchen (Abbildungen 7 & 8), die Verminderung des Reliefs (Abbildung 6) und die Vermeidung von Kratzspuren auf Mineraloberflächen erlangt (Abbildung 6). Mögliche Sedimentationseffekte bei der Einbettung der Proben wurden stark vermindert, müssen aber in Zukunft weiter beobachtet und nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Dies wird in Zukunft unter Umständen zu einigen weiteren Anpassungen der Methodik führen müssen. Auch muss der Präparationsprozess insgesamt beschleunigt werden, bei gleicher bzw. ähnlich guter Qualität. Schließlich ist es gelungen, die Verbesserungen, welche u.a. in Abbildung 6 ersichtlich sind, detailliert zu quantifizieren, so dass zum Beispiel das Relief zwischen Korn und Einbettungsmaterial von circa 2 µm auf circa 0.2-0.7 µm verringert werden. Geeignetes Testmaterial wurde beständig

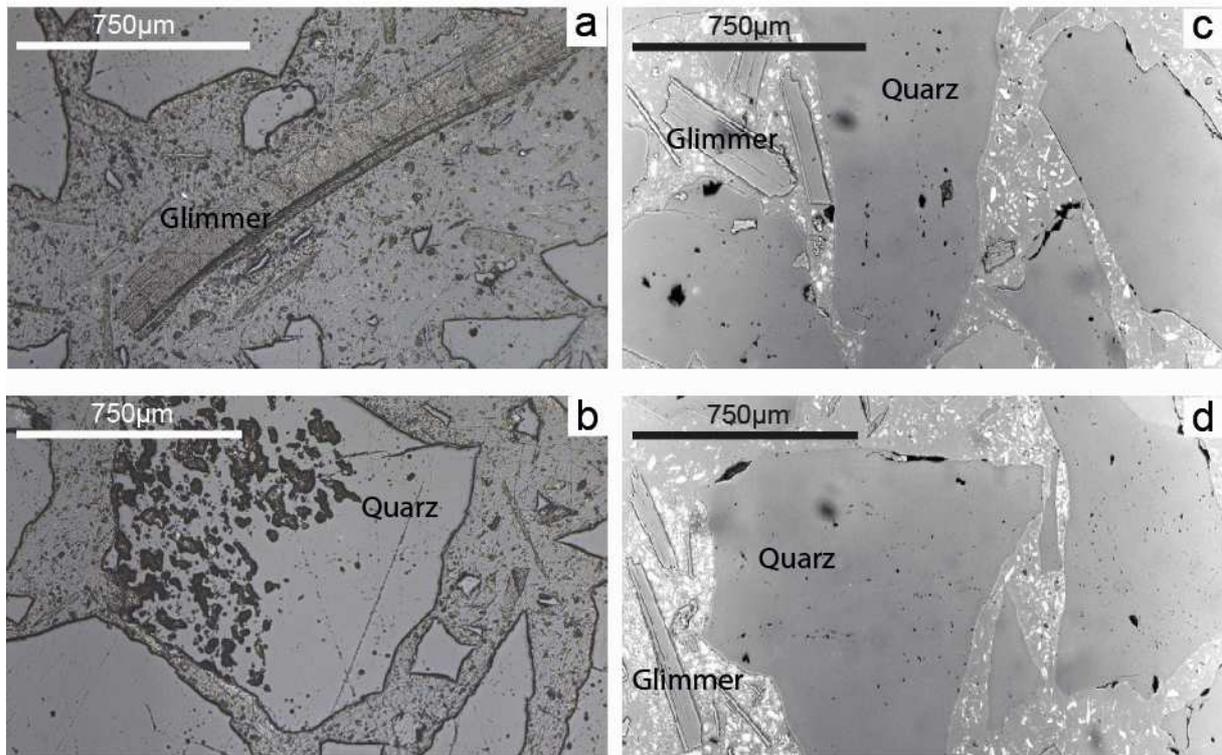


Abbildung 6: Lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen von Körnerpräparaten. (a) Starkes Relief zwischen Quarz, Glimmer und Einbettungsmaterial. (b) Diverse Ausbrüche und Kratzer im Quarz. (c) Intakte Einschlüsse und saubere Quarzkörner. (d) Stark reduziertes Relief zwischen Quarz, Glimmer und Einbettungsmaterial.

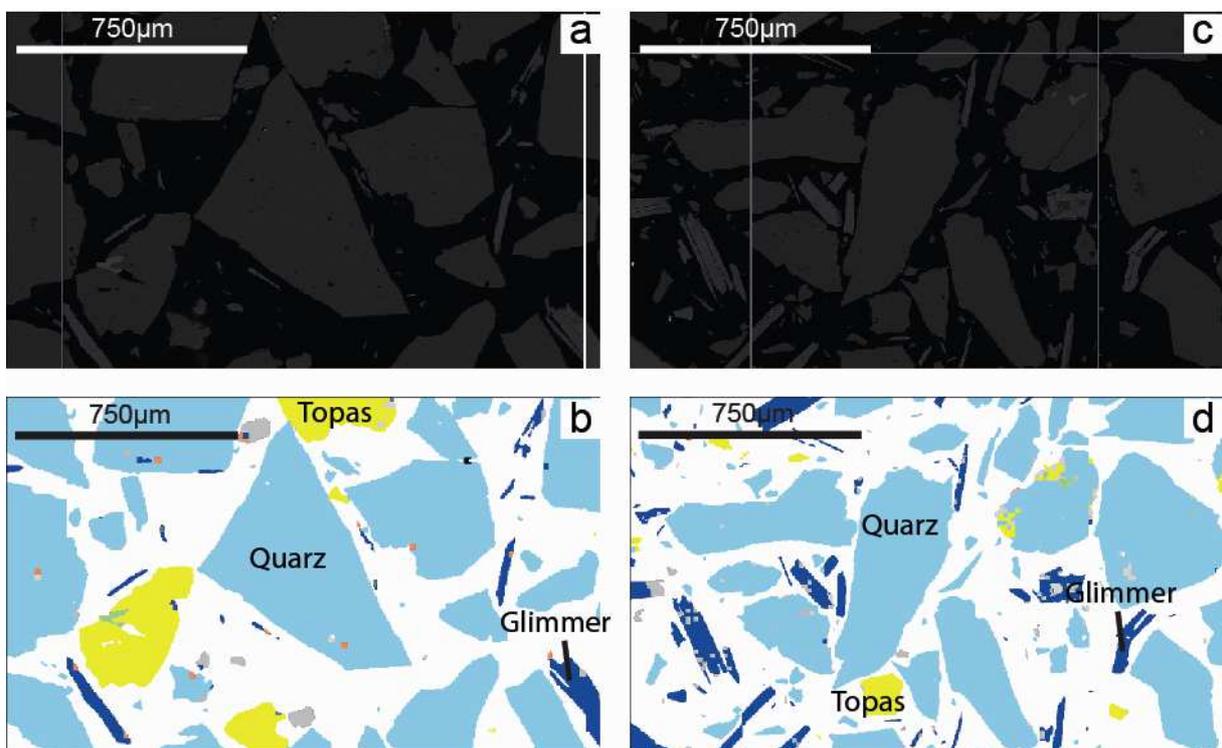


Abbildung 7: Rückstreuerelektronenbild (BSE) und prozessierte Aufnahmen der MLA. (a) BSE-Bild, welches diverse Ausbrüche zeigt. (b) Prozessiertes MLA-Bild. Die Ausbrücher innerhalb größerer Minerale zeigen sich entweder als "background" oder sind als diverse Minerale (z.B. Kalifeldspat (orange)) klassifiziert. (c) BSE-Bild, welches deutlich sauberere Oberflächen zeigt, sowie eine Vielzahl von Einschlüssen und (d) Prozessiertes MLA-Bild mit Quarz, Glimmer, Topas und Kalifeldspat.

Verwachsungen. (d) Die prozessierte MLA-Aufnahme bestätigt den Eindruck von (c). Die Körner zeigen saubere Oberflächen mit blauen Zinnwaldit oder grauen Kaolinit Einschlüssen.

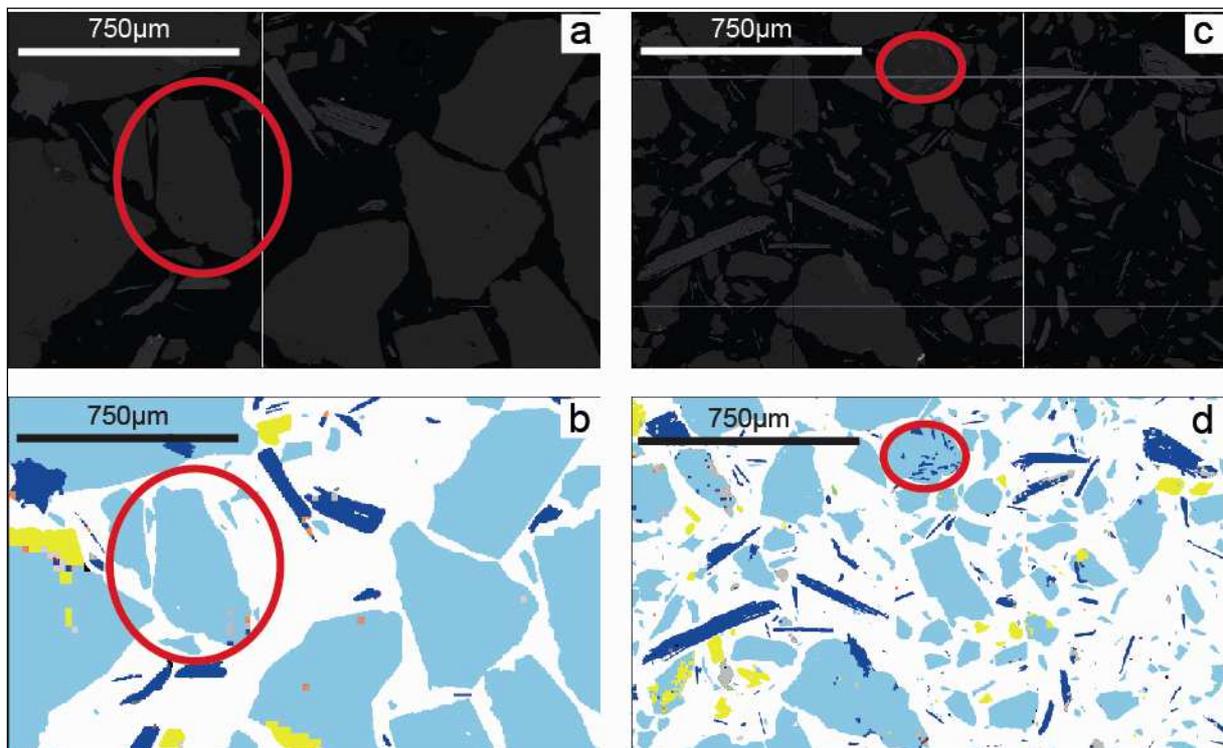


Abbildung 8: Rückstreuelektronenbild (BSE) und prozessierte Aufnahmen der MLA. (a) BSE-Bild, welches das Problem des Zerbrechens durch die Präparation verdeutlicht (roter Kreis). (b) Die prozessierte MLA Aufnahme zeigt Einschlüsse, welche im BSE-Bild (a) nicht nachzuweisen sind sowie Ausbrüche und Zerbrecen des Quarzkorns (roter Kreis). (c) BSE-Bild. Es ist kein präparationsbedingtes Zerbrecen nachweisbar. Einschlüsse sind klar zu sehen (roter Kreis). (d) In der prozessierten MLA-Aufnahme werden Einschlüsse sauber abgebildet (roter Kreis).

durch das MVTAT bereitgestellt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die MLA für die Projektfragestellungen hervorragend geeignet ist. Ausgewählte Ergebnisse dieser Zusammenarbeit wurden bereits auf internationalen Tagungen, u.a. auf der GeoHannover 2012 präsentiert.

Im weiteren Verlauf des Projektes fungierte der Bereich Lagerstättenlehre als QA/QC Monitor für die Aufbereitungstechnik, insbesondere das MVTAT, aber auch für das INEMET sowie die UVR-FIA und trat als Dienstleister auf. So wurden, z.B. verschiedene Teilprojekte mit diversen Aufbereitungsvarianten des Probematerials durchgeführt. Verunreinigungen der Feinstfraktion des Konzentrats sowie Verwachsungen der Grobfraktion wurden erfolgreich minimiert. Verbesserungen der Ausgangsstoffe wurden im MVTAT hauptsächlich durch die Aufbereitung mit verschiedenen Mühlen sowie der Anpassung des Magnetscheiders vorgenommen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die MLA für die Projektfragestellungen hervorragend geeignet ist.

1.4.2 Gewinnungsszenarien regionaler Tiefenwässer

In der Region Sachsen existiert nach bisherigen Untersuchungen nur eine Tiefenwasser-Lagerstätte, welche hohe Konzentrationen an Li aufweist. Dies ist die Tiefbohrung in Bad Elster, die 2007 bis in eine Tiefe von ca. 1200 m abgeteuft wurde. Ab 500 m wurde eine Sole erschlossen die Gehalte an Lithium zwischen 183 und 204 mg/L aufwies bei Na-Werten zwischen 61 und 74 g/L, Cl-Werten von 40-46 g/l und SO₄-Konzentration zwischen 63 und 80 g/l. Allerdings ist das verfügbare Volumen auf Grund der geringen Porosität so gering, dass nur eine balneologische Nutzung dieser Sole in Frage kommt. Auch die Nutzung der „verbrauchten“ balneologischen Wässer ist bei einem Fördervolumen von wenigen m³ pro Tag nicht wirtschaftlich interessant.

1.4.3 Gewinnungsszenarien für Erdöl- und Erdgasbegleitwässer

Die Extraktion von Li aus Lagerstättenwässern muss in den laufenden Betrieb der Erdöl- und Erdgasgewinnung integriert werden. Im ersten Schritt wird das Erdöl-Gas-Wassergemisch aus dem Förderbrunnen an die Oberfläche gepumpt, danach erfolgt die Separation des Li-haltigen Lagerstättenwassers in Abtrennbehältern. Danach folgt die Evaporation der Sole, um einen großen Teil des NaCl abzuscheiden und die Konzentration an Wertelementen zu erhöhen. Zur Extraktion von Li kommen mehrere Varianten in Frage. Dang & Steinberg (1976) schlagen die Gewinnung von Li über Flüssig-Flüssig-Extraktion mit DPM (Dipropylenglykolmonomethylether) vor.

Innerhalb Deutschlands kommt als potentieller Standort für die Gewinnung von Erdgasbegleitwässern die Altmark in Betracht. Die Erdgaslagerstätte Altmark besitzt eine Ausdehnung von mehr als 1000 km², wobei sich das Erdgas in einer Tiefe von 3.500 m in der Gesteinsformation des Rotliegenden befindet. Noch etwa 150 von ehemals 450 Bohrungen sind zum Zweck der Erdgasförderung in Betrieb. Unter den gegebenen Bedingungen (Lagerstättendruck, aktuelle Fördermenge an Gas und Lagerstättenwasser, Li-Gehalt ~ 300 ppm) könnte eine theoretische Gesamtmenge von ~ 32 t Li₂CO₃ pro Jahr (bei 100% Ausbeute) gewonnen werden. Selbst bei höheren Förderquoten würden die Betreiber nach eigenen Aussagen keine Gewinnung anstreben, die über die bestehende bergrechtliche Zulassung in Deutschland hinausgeht. Grund ist die Angst vor unsachlicher öffentlicher Diskussion und deren politischen bzw. verwaltungsrechtlichen Folgen.

Die Smackover Formation in den USA ist ein Gebiet mit extensiver Förderung von Erdöl und Erdgas aus ~200 m mächtigen Schichten oolitischen Kalksteins des Jura. Li-Gehalte in den Lagerstättenwässern liegen bei Ø 174 ppm.

1.4.4 Erkundungs- und Abbauszenarien im Zusammenhang mit Geothermieprojekten

Für die wirtschaftliche Nutzung zur Stromerzeugung müssen geothermale Wässer mit Fließraten von wenigstens 50 m³/h gefördert werden. Solch hohe Förderraten bieten ein beträchtliches Potential für die Gewinnung von Li und anderen Wertelementen aus Geothermalwässern, verursachen aber auch Schwierigkeiten bei der Einbindung des Extraktionsprozesses in den laufenden Betrieb. Im Gegensatz zur Gewinnung von Lithium aus Erzen bietet die Extraktion von diesem und anderen Wertelementen im gleichen Zuge mit der geothermalen Nutzung eine Reihe von Vorteilen (nach Bourcier et al. 2005):

- Geothermalanlage existiert bereits, die Extraktion von Lithium erfordert nur einen weiteren Schritt in der bereits vorhandenen Betriebskette
- Aufteilung der Betriebskosten auf Energie- und Rohstoffgewinnung
- Wertelemente sind bereits in flüssiger Form vorhanden, keine Überführung aus festem Zustand unter Einsatz von Energie und Chemikalien nötig, somit weniger schädlicher Einfluss auf die Umwelt
- Ständige Förderung großer Wassermengen durch die Geothermalanlage, somit lohnt sich die Extraktion auch bei relativ niedrigen Gehalten an Lithium

Die Gewinnung von Lithium aus Geothermalwässern unterliegt allerdings auch einer Reihe kritischer Faktoren. Durch die ständige Förderung des geothermalen Wassers muss die Extraktion zeitgleich im laufenden Betrieb der Geothermalanlage passieren, wodurch sehr große Mengen von 50 – 100 m³/h gleichzeitig verarbeitet werden müssen. Das wird zum einen durch die hohe Temperatur des Fluids erschwert, welche nach der geothermalen Nutzung noch im Bereich von 70°C liegt. Zum anderen sind die relativ niedrigen Konzentrationen an Wertelementen in der Lösung mit einem hohen Aufwand an Energie und Chemikalien verbunden. Zu beachten ist außerdem die Konstanz der Zusammensetzung der Lösung. Durch den geothermischen Kreislauf aus Pumpen und Reinjizieren kann die geothermische Lösung sukzessive an Lithium und anderen Wertelementen abgereichert werden. Dies konnte bisher am Beispiel Groß Schönebeck noch nicht beobachtet werden, ist aber beim ständigen Betrieb der Anlage wahrscheinlich. Eine ständige Anpassung des Extraktionsverfahrens an langfristig tendenziell abnehmende Li-Gehalte ist daher nötig. Weiterhin muss die Gewinnung bzw. Abtrennung weiterer Wertelemente aus der Lösung vor der Extraktion des Lithiums durchgeführt werden. Nach der Extraktion muss das Restfluid wieder in den Aquifer reinjiziert werden, um das hydraulische Gleichgewicht im Untergrund zu erhalten. Durch die Zugabe von Chemikalien, Aufkonzentrierung und Ausfällung im Zuge der Wertelementgewinnung kommt es allerdings zu einer chemischen Veränderung des geothermischen Fluides. Diese neuen Bedingungen müssen sich mit der Reinjektion vertragen, so dass es zu keinen Ausfällungen (z. B. von Calcit und Anhydrit durch einen niedrigeren Druck) und Toxizitäten (pH-Wert, störende Begleitkomponenten) im Aquifer kommt. Die Extraktion von Lithium kann prinzipiell mit zwei Methoden durchgeführt werden, dem flüssigen oder festen Ionenaustausch und der Ausfällung von Lithium als Salz oder unlösliche Substanz, wobei bei letzterer Variante der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Ausbeute hat. Neben Lithium lässt sich aus Geothermalwässern je nach Vorhandensein und Konzentration eine Reihe weiterer Wertelemente extrahieren. Für die Gewinnung durch Ausfällung von Mineralen kommen dabei folgende Varianten zum Einsatz:

- Redoxreaktionen
- Temperatursenkung
- Verdünnung
- Reaktion mit Sulfiden
- Erhöhung des pH-Wertes

Edelmetalle wie Ag, Au, Pt oder Pd können dagegen gebunden an Chlorid oder HS⁻-Komplexe aus der Lösung gewonnen werden (Gallup 1998). Tab. 2 zeigt eine Übersicht an Geothermalstandorten, in deren Solen hohe Li-Gehalte nachgewiesen wurden.

Tabelle 2: Übersicht über geothermale Standorte mit Vorkommen von Li-reichen Fluiden

Standort	Tiefe	Max. Li-Gehalt [ppm]	Nutzhorizont	Produktionsrate (100% Ausbeute) Li [t/a]	Marktwert Li ₂ CO ₃ [US\$000/a]
Deutschland					
Groß-Schönebeck	4500	204	Buntsandstein	133	4.213
Bruchsal (Oberrheingraben)	2000-2500	166	Buntsandstein, Perm	125	3.960
Neustadt-Glewe	2200-2300	80	Keuper, Rätkeuper	88	2.788
Stralsund	1600	90	Buntsandstein	80	2.534
Karlshagen	1800	110	Buntsandstein	97	3.073
Sonstiges Europa					
Soultz-sous-Forêts	1000-2200	199	Buntsandstein, Granit	190	6.019
Cronenbourg	2870	210	Buntsandstein	-	-
Cesano (Italien)	1400-3000	350	Karbonate	-	-
Milos (Griechenland)	800-1400	81		250	7.920
Weltweit					
Salton Sea	900-1500	230	Sandstein	500	15.840

In geförderten Wässern der Forschungsbohrung Groß Schönebeck befinden sich hohe Gehalte an Li von etwa 200 ppm. Die ehemalige Altbohrung der Erdgasgewinnung wurde für den Zweck der geothermalen Nutzung erweitert, und Stimulationsverfahren zur Erzeugung künstlicher Risse im Gestein wurden durchgeführt, um die Förderrate des Fluides zu erhöhen. Die Temperatur in 4200 m Tiefe beträgt 150°C, es herrscht ein hydrostatischer Druck von 44 MPa (Regenspurg et al. 2010). Der Aquifer, bestehend aus Buntsandsteinen und Vulkaniten der Rotliegend-Formation, erstreckt sich über weite Teile des norddeutschen Beckens und ist typisch für ähnliche geologische Systeme weltweit, welche somit ein großes Potential für die geothermale Nutzung und die simultane Gewinnung von Wertelementen bietet. Für die Untersuchung von möglichen Ausfällungsreaktionen gelöster Spezies in der Anlage oder nach der Reinjektion in den Aquifer wurden thermodynamische Modellierungen mittels PhreeqC unter Nutzung der Pitzer-Datenbank (Aktivitätskoeffizienten werden basierend auf der Ioneninteraktionstheorie ermittelt) durchgeführt. Das Modell zeigt, dass zahlreiche Minerale unter den im Untergrund herrschenden p- und T-Bedingungen positive Sättigungsindices aufweisen und theoretisch ausfallen können. Durch die geringfügige Änderung von Druck, Temperatur und Parameter wie pH und Redoxpotential bei der Förderung und Extraktion von Li könnten Ca, Mg und Sr als Carbonate oder Sulfate ausfallen. Problematisch sind hohe Konzentrationen an Pb, Mn, Fe und Ba, welche in großem Maße für Scaling verantwortlich sein können.

AP 2: Erschließung der Sekundärrohstoffe

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse des AP2 wurden erarbeitet vom Lehrstuhl für Industriebetriebslehre/Produktionswirtschaft und Logistik (Prof. Höck), dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik (Prof. Peuker) und dem Lehrstuhl für Internationale Wirtschaftsbeziehungen (Prof. Brezinski) in Kooperation mit den Partnern MRU GmbH und UVR-FIA GmbH.

2.1 Studie zu Umfang, Vielfalt und Zusammensetzung von Akkus und Batterien

2.1.1 Typen- und Wertstoffcharakteristik der Lithium-Akkumulator- und Batteriesysteme

2.1.1.1 Typologie

Bearbeitet durch: Prof. Höck, MRU

Aufgabenstellung

- Vorbereitende Untersuchung der Spezifikation verschiedener Größenklassen von Batterien und deren typischen Anwendungsfeldern für die Bestandsanalyse (Haupttypen der Gerätebatterien, Größenklassen, typische Anwendungsfelder)
- Bestandsaufnahme mit zeitlicher Entwicklung von Menge und Masse
- Wertstoffcharakteristika auf dem Markt befindlicher Lithium-haltiger Gerätebatterien

Ergebnis

- Mindestens 81 chemische Systeme Lithium-haltiger Gerätebatterien und Akkumulatoren konnten identifiziert werden.
- Eine Clusterung wurde für typische Anwendungsgebiete der verschiedenen chemischen Systeme und Größenklassen durchgeführt (s. Tabelle A1 bis Tabelle A5 im Anhang 3).
- In der Bestandsaufnahme konnten die relevanten Absatzmengen und die Rücknahmemengen der vergangenen dreizehn Jahre ermittelt werden. Hierbei wurde in neun primäre und sekundäre Größenklassen der Lithium-Gerätebatterien unterschieden sowie eine Abgrenzung zu sonstigen Batteriesystemen und -arten (Fahrzeug- und Industriebatterie) durchgeführt. Ferner wird die Entwicklung der unterschiedlichen Bauformen der Lithium-Batterie in der vergangenen Dekade aufgezeigt. Somit wird die derzeitige Bedeutung der sekundären Lithium-Rundzelle deutlich hervorgehoben (s. Abbildung A13 bis Abbildung A16 im Anhang 3).
- Die Inhaltsstoffe wurden in Kathode, Anode, Elektrolyt, Separator und Gehäuse unterschieden und quantifiziert (s. Abbildung A17 im Anhang 3).

Erweiterung

- Es erfolgte zusätzlich eine aktive Bestimmung der Altersstruktur und Zusammensetzung von Lithium-Gerätebatteriegemischen in einer Stockpile-Analyse der bereits gesammelten Lithium-haltigen Primär- und Sekundärbatterien in einer Sortieranlage (s. Abbildung A18 und Abbildung A19 im Anhang 3).
- Die Inhaltsstoffe konnten zu einem für die Untersuchung relevanten typischen Lithium-Batteriegemisch zusammengeführt werden. Dies ermöglicht eine realitätsnahe Einschätzung der Wertschöpfungscharakteristik (s. Tabelle A6 und Tabelle A7 im Anhang 3).

- Zusätzlich zur Bestandsaufnahme erfolgte ebenfalls die Ermittlung der recycelten Lithium-Gerätebatterien. Die Erstellung von Zeitreihen der Masse (Sammlung/Rücknahme, Sortierung und Verwertung) und deren Quoten von Lithiumbatterien ermöglicht eine valide Prognose (s. Abbildung A20 und Abbildung A21 im Anhang 3).
- Zur Validierung der Prognoseannahmen wurde bereits an dieser Stelle ein Ländervergleich der Sammelquoten verschiedener Batterierücknahmesysteme und des Batterieaufkommens durchgeführt (s. Tabelle A8 und Abbildung A22 im Anhang 3).

2.1.2 Herstellerkatalog, Absatzmengen

Bearbeitet durch: Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Erstellung eines Herstellerkatalogs inklusive der kumulierten Absatzmengen
- Prognose der recycelbaren Bestände in Deutschland mittels Zeitreihenanalyse
- Erhebung der Altbestände getrennt nach Haupttypen, Größenklassen und Wertstoffcharakteristika

Ergebnis

- Es konnten 25 Hersteller, die den Hauptanteil der in Verkehr gebrachten Lithium-Batterien gemäß GRS Batterien und Melderegister des Umweltbundesamtes darstellen, nach der Definition des BattG in Deutschland identifiziert werden (s. Tabelle A9 im Anhang 3).
- Es konnten die kumulierten Absatzmengen getrennt in primäre und sekundäre Gerätebatterien ermittelt werden (s. Abbildung A23 und Abbildung A24 im Anhang 3).
- Die kurz- und langfristige Prognose wurde mit Hilfe der Regressionsanalyse und der Diffusionstheorie für die in Verkehr gebrachten und zurückgenommenen Lithiumhaltigen Primär- und Sekundärbatterien durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Anzahl als auch die Masse im zeitlichen Verlauf bis zum Jahr 2016 sowie bis zum Jahr 2020 prognostiziert.

Tabelle 3: Prognose für das Lithiumaufkommen

Prognose	In Verkehr gebracht	Rücknahme	In Verkehr gebracht	Rücknahme
	(Masse)	(Masse)	(Anzahl, tsd.)	(Anzahl, tsd.)
2011	□3.485 t-4.305 t	□1.205 t	44.395 – 54.840	15.350
	pess. □1.575 t-1.905 t		20.063-24.267	45.924
2016	konst. □4.010 t	□3.605 t	51.083	
	opt. □7.370 t		93.885	
	pess. □515 t-595 t		6.560-7.580	95.414
2019/2020	konst. □4.240 t	□7.490 t	54.013	
	opt. □16.105 t		205.159	

Innerhalb ausgewiesener Toleranzen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer stetigen Zunahme der Mengen- und Massenströme auszugehen (s. Abbildung A25 bis Abbildung A26 im Anhang 3).

- Eine umfangreiche Recherche von Batterie-Sicherheits-Datenblättern einschlägiger europäischer Batteriehersteller sowie Fachliteratur ergaben eine ausführliche Aufstellung für die Wertstoffcharakteristika der in der Typologie aufgeführten Lithiumbatterien.

Erweiterung

- Stockpile-Analyse zur detaillierten Aufstellung der Altbestände getrennt in Haupttypen, Größenklassen und Wertstoffcharakteristik (s. Abbildung A27 bis Abbildung A29 im Anhang 3).
- Der Herstellerkatalog konnte durch ausgewählte, weltweit agierende Produzenten von Lithium-Batterien ergänzt werden. So konnte der Umfang des Batterietransportes erweitert aufgeführt werden (s. Tabelle A10 im Anhang 3).
- Es erfolgte zur Abgrenzung des Untersuchungsgebietes der Lithium-haltigen Gerätebatterien eine Gegenüberstellung der Hersteller für Lithium-haltige Industriebatterien (s. Tabelle A11 im Anhang 3).

2.1.3 Recyclingfähigkeit und Wertschöpfungspotential

2.1.3.1 Technologie-Roadmap, Benchmarking

Bearbeitet durch: Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Erstellung einer Technologie-Roadmap mit Experteninterviews
- Grobe Kostenbewertung der Entsorgungslogistik anhand des SCOR-Modells
- Wertschöpfungspotential der Entsorgungslogistik und Verwertung der Li-Batterien

Ergebnis

- Mit Hilfe von Experteninterviews (ausgewählter Batteriehersteller) wurde eine Technologie-Roadmap mit den zukünftigen chemischen Systemen, der Gewichtsentwicklung, den Eigenschaftsveränderungen sowie der Änderung der chemischen Inhaltsstoffe erstellt. Die Ergebnisse der standardisierten Befragungen wurden auf Konsistenz geprüft und anonymisiert aufbereitet (s. Abbildung A30 bis Abbildung A36 im Anhang 3).
- Auf der Grundlage des SCOR-Modells wurden alle relevanten entsorgungslogistischen Prozessschritte erfasst und detailliert mit Kosten bewertet, so dass für die Batterieentsorgung ein Gesamtkostensatz in Höhe von 533,35 €/t ermittelt werden konnte (s. Tabelle A12 im Anhang 3). Hierbei wurden neben den Organisationsstrukturen auch die beteiligten Akteure betrachtet. Das SCOR-Modell bildet somit eine Grundlage für die Entwicklung eines Entsorgungslogistikkonzepts (AP 2.3) sowie dessen Anforderungsprofil (AP 2.2) (s. Abbildung A37 im Anhang 3).
- Die umfangreichen Erkenntnisse aus der Stockpile-Analyse (AP 2.1.1) ergaben in Kombination mit der durchgeführten Typologie (AP 2.1.1.1) und der Technologie-Roadmap das Wertschöpfungspotential für Lithium-haltige Gerätebatterien. Das

Wertschöpfungspotential aus reiner Lithium-Carbonat-Gewinnung beträgt 3 Mio. bis 3,4 Mio. €/a. Unter Einbeziehung der Gewinnung aller Wertstoffe einer Lithium-Batterie beträgt das Gesamtpotential 15,2 Mio. – 17,2 Mio. € (s. Tabelle A6 und Tabelle A7 i.V.m. Tabelle A13 im Anhang 3).

2.2 Anforderungsprofil der Entsorgungslogistik aus Sicht des Recyclings

Bearbeitet durch: Prof. Peuker, Prof. Höck, UVR-FIA, MRU

2.2.1 Anforderungen an das Recycling aus Sicht der Hybriden Lithiumgewinnung

2.2.1.1 Analyse unter Kostengesichtspunkten

Bearbeitet durch: Prof. Peuker, Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Erstellung eines Anforderungskatalogs aus Kostengesichtspunkten hinsichtlich der Recyclingleistung, der Sicherheit, der Kosten und der Ökologie.

Ergebnis

- Durch die Untersuchung der technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Aspekte des Recyclingprozesses konnten wesentliche Anforderungen (aufbauend auf dem SCOR-Modell, AP 2.1.3.1) in einem Anforderungskatalog zusammengefasst werden (s. Tabelle A14 im Anhang 3). Hierbei sind besonders die sicherheitsrelevanten Aspekte in jedem Prozessschritt zu beachten. Somit wurde ein wesentlicher Kostentreiber für den Gesamtprozess identifiziert.
- Durch die separate Ausführung der Sammel-, Sortier- und Verwertungsquote konnte eine Recyclingleistung für die Lithium-Batterieentsorgung ermittelt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die derzeitige niedrige Recyclingleistung besonders durch die unterdurchschnittliche Sammelquote für Lithium-haltige Gerätebatterien beeinflusst wird. Eine Erhöhung der Sortierquote führt zu einer unwesentlichen und die Erhöhung der Verwertungsquote zu einer moderaten Steigerung der Recyclingleistung (s. Tabelle A15 im Anhang 3).
- Der Transport und die Wahl der Behälter werden im Wesentlichen von den erstellten ökologischen Anforderungen (s. Anforderungskatalog) beeinflusst.

2.2.3 Technische, ökologische und wirtschaftliche Aspekte des Recyclingprozesses

Bearbeitet durch: Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Rahmenbedingungen für eine mögliche Lithium-Batterieentsorgungslogistik aufstellen und diese mit dem Ist-Zustand der derzeitigen Batterierücknahme vergleichen
- Durchführung einer Kostenanalyse nach verschiedenen Varianten der Entsorgungslogistik anhand der notwendigen Investitionen in ein Lithium-Batterierücknahmesystem
- Zielkostenrechnung für Prozesse der Sammlung, Sortierung, Lagerung, Verwertung der Lithium-Batterien und des Transports

Ergebnis

- Die Rahmenbedingungen für die Batterieentsorgungslogistik bestehen auf der Grundlage des SCOR-Modells (AP 2.1.3.1), des Anforderungskatalogs (AP 2.2.1.1) und auf Basis des Wertschöpfungspotentials (AP 2.1.3.1) sowie der Stoffstromvariabilität (AP 2.3.2).
- Die im Anforderungskatalog aufgeführten Aspekte wurden auf die Bereiche der Transportlogistik konkretisiert. Hierbei lag das Augenmerk auf den Sammelstellen, der Wahl der Behälter und Fahrzeuge sowie der Notwendigkeit von Umschlags- und Lagerungsprozessen. Ferner wurde die Sortierung als nachgelagerter Prozess beachtet.
- Der Soll-Ist-Vergleich ergab eine weitestgehende Erfüllung der aufgeführten Anforderungen, bietet die Möglichkeit für Optimierungsansätze und weist derzeitige Defizite bei einer möglichen separaten Lithium-Batteriesammlung auf. Ein mögliches Defizit entsteht im Behältermanagement, da die Definition einer defekten Batterie und den daraus folgenden Anforderungen an den Behälter/ die Handhabung derzeit gesetzlich nicht eindeutig definiert ist.
- Die Untersuchung der verschiedenen Varianten der Lithium-Batterierücknahme im Gesamtsystem ergab unter Einbeziehung der ermittelten Kostensätze (variabel und fix) Gesamtkosten zwischen 7,3 Mio. und 8,6 Mio. €/a. Eine separate Lithium-Batteriesammlung kostet beim derzeitigen Lithium-Batterie-Aufkommen etwa 1,16 Mio. €/a zuzüglich 7,5 Mio. €/a für die Sammlung sonstiger Batteriegemische. Ein eigenständiges Rücknahmesystem speziell für Lithium-Batterien (entkoppelt vom Gesamtsystem) ist nicht empfehlenswert, da die o.g. Kosten bereits Skaleneffekte des etablierten Netzwerkes an Rücknahmestellen beinhalten (s. AP 2.3.3).
- Die Zielkostenrechnung für die Aufbereitung erfolgte auf Grundlage des Wertschöpfungspotentials (AP 2.1.3.1) und der ermittelten Kostensätze für die Sammlung, die Sortierung und die Lagerung. Ferner wurde zwischen einer Kostendeckung aus dem Erlös des zu gewinnenden Lithium-Carbonats und einer Kostendeckung aus dem Erlös aller in der Lithium-Batterie enthaltenen Wertstoffen unterschieden. Dabei ergab die Zielkostenrechnung tragbare Aufbereitungskosten bis zu 5.900 €/t Lithium-Batteriegemisch. Die Stoffstromvariabilität (AP 2.3.2) grenzt in Verbindung mit der zusätzlich durchgeführten Anpassung an die zukünftige Lithium-Batterieentwicklung (s. Technologie-Roadmap) diesen Wert auf 2.000 €/t bis 2.400 €/t Lithium-Batteriegemisch ein (s. Abbildung A38 und Abbildung A39 sowie Tabelle A16 im Anhang 3).
- Die Stockpile-Analyse (AP 2.1.1) und die Technologie-Roadmap (AP 2.1.3.1) fließen in die Betrachtungen zur Stoffstromvariabilität (AP 2.3.2) ein (s. Tabelle A20 des AP 2.3.2 i.V.m. den Prognoseergebnissen aus AP 2.1.2 im Anhang 3).

Erweiterung

- Unter Einbezug der kurz- und langfristigen Prognose für Lithium-Gerätebatterien ergaben sich Gesamtsystemkosten für die verschiedenen Varianten der Recyclingsysteme zwischen 9,1 Mio. und 10,2 Mio. €/a für zukünftige Massenströme. Hierbei stellte sich heraus, dass erst bei einem zukünftig deutlich erhöhten Lithium-Altbatterieaufkommen ein separates Lithium-Batterierücknahmesystem sinnvoll sein könnte (s. Tabelle A23 im AP 2.3.3 im Anhang 3).

- Aus den Ergebnissen der Technologie-Roadmap ergab sich die Möglichkeit, die Zielkostenrechnung auf zukünftig zu erwartende Lithium-Batterieentwicklungen auszurichten. Die tragbaren Aufbereitungskosten betragen somit 2.000 €/t bis 2400 €/t Lithium-Batteriegemisch (s. Tabelle A17 im Anhang 3).

2.3 Entwicklung eines Konzeptes zur Entsorgungslogistik inkl. Containerbau

Bearbeitet durch: Prof. Peuker, Prof. Höck, MRU

2.3.1 Analyse bestehender Entsorgungslogistiksysteme

Bearbeitet durch: Prof. Höck, MRU

Aufgabenstellung

- Der Recycling-Benchmark soll unter Beachtung folgender Punkte ermittelt werden:
 - Vergleich des Ist-Bestands der Sammelstellen, Transportsysteme, Sortieranlagen und Aufbereitungsverfahren bestehender Entsorgungslogistiksysteme,
 - Anwendung der Anforderungskriterien aus AP 2.2.1,
 - Grad und Wirtschaftlichkeit der Verwertung,
 - Anforderungen an Einsatzstoffe sowie
 - Kapazität der Logistiksysteme und Verwertungsanlagen

Ergebnis

- Im Rahmen des Herstellerkataloges (AP 2.1.2) wurden die bestehenden Rücknahmesysteme in Deutschland identifiziert und anhand der logistischen Prozesse und deren Kennzahlen (SCOR-Modell, AP 2.1.3.1) verglichen. Hierbei bestätigte sich die Vorreiterrolle der GRS Batterien, wodurch die als Grundlage verwendeten Daten der GRS Batterien ebenfalls verifiziert wurden. Damit ist der Recycling-Benchmark der bestehenden Entsorgungslogistiksysteme aufgestellt. So wird die Effizienz und die Umweltverträglichkeit des Lithium-Batterierecyclings unterstützt (s. Tabelle A18 und Tabelle A19 im Anhang 3).

2.3.2 Einfluss der Stoffstromvariabilität auf die Hybride Lithiumgewinnung

Bearbeitet durch: Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Ermittlung der kurz- und langfristigen Stoffstromvariabilität des Lithium-Batterierecyclings zur Ermöglichung einer wirtschaftlichen Entsorgung je nach Marktentwicklung

Ergebnis

- Aufbauend auf der Prognose der Lithium-haltigen Gerätebatterien (AP 2.1.2) wurde die kurz- und langfristige Stoffstromvariabilität untersucht. Hierbei ergaben sich keine Auswirkungen auf bereits bestehende Entsorgungslogistiksysteme bzw. auf die Hybride Lithiumgewinnung. Ferner kann von einem moderat wachsenden Recyclingaufkommen ausgegangen werden, für das die deutschlandweite Kapazität

insbesondere in der Batteriesortierung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausreichend ist (s. Tabelle A20 im Anhang 3).

- Die Stockpile-Analyse (AP 2.1.1) und die Technologie-Roadmap (AP 2.1.3.1) fließen in die Betrachtungen zur Stoffstromvariabilität unter Verwendung des typischen Lithium-Batteriegemisches ein (s. Abbildung A38 und Abbildung A39 des AP 2.2.3 im Anhang 3).
- Neben der o.g. Stoffstromvariabilität erfolgte ebenfalls die Einbeziehung von Wertstoffpreisen für die Marktentwicklung (s. Tabelle A13 des AP 2.1.3 im Anhang 3). Daraus resultieren die unterschiedlichen Spannen der Zielkostenrechnung (AP 2.3.3) (s. Tabelle A16 des AP 2.2.3 im Anhang 3).

2.3.3 Konzept für das Entsorgungslogistiksystem der Zukunft

Bearbeitet durch: Prof. Peuker, Prof. Höck, MRU

Aufgabenstellung

- Ist-Analyse der Struktur des Batterie-Entsorgungslogistiksystems
- Standortplanung von potentiellen Zwischenlagern und Recyclinganlagen
- Kostenabschätzung der Batterie-Entsorgungslogistikkonzepte
- Detaillierung des skizzierten Batterie-Entsorgungslogistikkonzepts
- Quantifizierung des Materialflusses und der Kostenvorteile der Konzepte

Ergebnis

- Die Struktur der derzeitigen Batterieentsorgung wurde anhand verschiedener Entkopplungspunkte entlang der Logistikkette in Varianten betrachtet. Hierbei sind von der Grobskizzierung über die Konzeptplanung bis zur Detailplanung die potentiellen Standorte für Zwischenlager und Recyclinganlagen ermittelt worden. Dabei stellt sich heraus, dass eine Zwischenlagerung bei derzeitigen Transportlager- und Handhabungskosten nicht notwendig ist. Bei einer hohen Steigerung der Transportkosten im Fernverkehr (>400km) ist ein Zwischenlager in der Region Süddeutschland (etwa 50km nördlich von Ulm) bei einer Gesamtsystembetrachtung wirtschaftlich empfehlenswert (s. Tabelle A21 und Abbildung A40 im Anhang 3).
- Die Errichtung neuer Sortieranlagen ist aufgrund der kurz- und mittelfristig ausreichenden Kapazität nicht notwendig. Dieses Resultat wird durch die kurz- und langfristigen Prognosen (AP 2.1.2) gestützt.
- Die entwickelten Konzepte erfüllen alle im Anforderungskatalog aufgezeigten Aspekte insbesondere der Sicherheit an den Sammelstellen.
- Durch die Quantifizierung der Kostenvorteile (unter Betrachtung der mengenmäßigen Materialflüsse) sollte von einem separaten Lithium-Batterierücknahmesystem bei dem aktuellen Rücknahmeaufkommen Abstand genommen werden.
- Aber: Die Prognose zeigt einen zukünftig zunehmenden wirtschaftlichen Vorteil der separaten Lithium-Batterieentsorgung auf. Für die Übergangszeit ist eine getrennte Erfassung in separaten Behältern bei einer Bündelung der Transporte wirtschaftlich. Dieser Kompromiss erfüllt die genannten Anforderungen annähernd ausreichend. Erst die Etablierung eines separaten Lithium-Entsorgungslogistiksystems wird den Anforderungen vollständig gerecht.

- Die Bewertung der Standortalternativen erfolgte anhand gemischt-ganzzahliger Optimierungsmodelle. Eine Sensibilitätsanalyse ergab als treibende Faktoren sowohl die Transportkosten als auch die Sortierkosten. Alle weiteren Faktoren haben marginale Einflüsse auf die Standortplanung.
- Bei der o.g. möglichen Eröffnung eines Zwischenlagers im süddeutschen Raum ergeben sich Kosten in Höhe von ca. 600.000 € pro Jahr je nach Kapazitätsbedarf. Hierbei ist es jedoch erforderlich, weitere Batteriegemische zwischenzulagern.
- S. Tabelle A22 bis Tabelle A24 im Anhang 3.

2.4 Urban-Mining-Konzept

Bearbeitet durch: Prof. Höck

Aufgabenstellung

- Ermittlung von Multiplikatoren zur Steigerung der Sammelquote
- Prüfung der Pfandpflicht für bestimmte Batterietypen
- Machbarkeitsprüfung des Sammellogistik-Konzepts (Umfang, Mittel und Zeit zur Realisierung)

Ergebnis

- Durch die Erhöhung der derzeitigen niedrigen Lithium-Sammelquote wird die Recyclingleistung am stärksten beeinflusst (s. Tabelle A15 des AP 2.2.1 im Anhang 3).
- Für die Steigerung der Sammelquote konnten verschiedene Aktionen einzelner Rücknahmesysteme und Organisationen ermittelt werden. Hierbei lag der Fokus auf den Zielgruppen, den Erfolgen der Aktionen, deren Zeitraum und dem Nutzeraufwand. Aus der Typologie (AP 2.1.1.1) und der Technologie-Roadmap (AP 2.1.3.1) ausgewählte Anwendungsgebiete finden sich im Anreizkatalog wieder. Für jede Anwendung können spezielle Anreize gesetzt werden. Der Anreizkatalog ist untergliedert in Bereich, konkrete Aktionen und Schwierigkeiten bei der Umsetzung (s. Tabelle A25 im Anhang 3).
- Die Prüfung für eine Pfandpflicht für Gerätebatterien ergab keine sinnvolle Möglichkeit zur Umsetzung. Hierbei ist besonders das hohe Aufkommen (ca. 1,3 Mrd. Stück/a) in der Kombination mit einer langen Nutzungsdauer von Lithium-Gerätebatterien ein Hindernis für die Einführung einer Pfandpflicht. Die Bestimmung der Pfandhöhe ist durch die Variantenvielfalt (s. Typologie AP 2.1.1) sehr komplex und spiegelt nicht den Wert der Inhaltsstoffe und die Größe der Batterie wieder.
- Die Umsetzung eines separaten Lithium-Batterierücknahmesystems ist grundsätzlich möglich und mittel- bis langfristig mit der Eröffnung eines Zwischenlagers verbunden. Durch die bereits etablierten Entsorgungslogistiksysteme kann ein paralleles Lithium-Rücknahmesystem betrieben werden. Die vorhandenen Sammelstellen können mitgenutzt und müssen durch eine entsprechende Anzahl an Transport- und Sammelbehältern ausgestattet werden. Die Kosten der Umsetzung sind bereits bei der Kostenanalyse (AP 2.2.3 bzw. AP 2.3.3) ausgewiesen.

2.5 Prognosemodell für die langfristige Entwicklung des Lithiummarktes

AP 2.5.1: Recherche Prognosemodelle

Im Rahmen des Arbeitspaketes erfolgte eine umfangreiche Literatur- und Datenbankrecherche, in der auf der einen Seite Prognosemodelle im allgemeinen und andererseits zahlreiche Lithium-bezogene Studien untersucht und ausgewertet worden sind. Im Bereich der Prognoseverfahren werden vorrangig quantitative Verfahren, die auf der Methodik der Gleitenden Durchschnitte beziehungsweise der Exponentiellen Glättung beruhen, eingesetzt. Insbesondere das letztgenannte Verfahren bietet die Möglichkeit, durch Wichtung der Vergangenheitswerte mit einem Glättungsfaktor, der exponentiell abnimmt, je weiter man in der Zeitreihe zurückgeht, Werte aus der jüngeren Vergangenheit für die Prognose stärker zu berücksichtigen als die Werte aus früheren Perioden. Für den Rohstoffbereich sind klassische Prognosemodelle aber nur beschränkt aussagekräftig, da sie aufgrund ihres Vergangenheitsbezuges nur für recht kurze zukunftsgerichtete Zeiträume Aussagen zulassen. Man versucht sich daher mit dem Begriff der Statischen Reichweite zu behelfen. Dieser gibt an, wie lange die Reserven eines Rohstoffes bei gleichbleibendem Jahresverbrauch noch ausreichen. Unter den Reserven wird dabei die Menge eines Rohstoffes verstanden, die zu aktuellem Preis- und Technikstand gewinnbringend abgebaut werden kann. Dem gegenüber stehen die Ressourcen eines Rohstoffes, bei denen es sich um bekannte Vorkommen handelt, die aber zum aktuellen Stand nicht wirtschaftlich abbaufähig sind. Zwischen beiden Begriffen besteht eine dynamische Grenze, die zu einem großen Teil vom erzielbaren Preis für den Rohstoff bestimmt wird – so werden bei steigenden Preisen Ressourcen zu Reserven, was wiederum zu einer Verlängerung der statischen Reichweite führt, oder umgekehrt.

Als erstes Zwischenergebnis der Literaturrecherche kann konstatiert werden, dass der stabilen Versorgung von Batterieherstellern mit Lithiumcarbonat vor dem Hintergrund der energiepolitischen Wende in der Bundesrepublik und der forcierten Entwicklung von Elektrofahrzeugen zunehmende Bedeutung zukommen wird. Bereits im Zeitraum 2003 bis 2008 wurden Fahrzeughersteller mit Kostensteigerungen um 350 Prozent im Rohstoffbereich für in Elektrofahrzeugen eingesetzte Maschinen in Verbindung mit Lithium-Ionen-Batterien konfrontiert (Konietzko, 2011). Aktuell wird das zur Weiterverarbeitung zur Verfügung stehende Lithium zu etwa 20 Prozent für die Herstellung von Batterien eingesetzt (Angerer et. al., 2009; USGS, 2010). Diese wiederum finden vorrangig auf dem Markt für portable Elektronik ihre Anwendung, welcher seit Jahren stabil hohe Wachstumsraten zwischen sieben und zwölf Prozent/Jahr aufweist. Da Lithium als Rohstoff bei der Batterieherstellung für den genannten Markt bisher nicht substituiert werden kann, besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Lithiumnachfrage und dem Marktwachstum in diesem Segment. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass für die Produktion von Batterien besonders hochwertiges Li-Carbonat notwendig („Battery-Grade“) ist und der Marktanteil der Lithium-Produzenten aus Salzsohlen - welche überwiegend in Südamerika lokalisiert sind - inzwischen bei etwa 75 Prozent liegt. In Kombination mit diesen Fakten muss vor dem Hintergrund des antizipierten starken Wachstums auf dem Markt für Elektrofahrzeuge und dem damit weiter stark steigenden Bedarf an geeigneten Energiespeichern die Frage nach der Versorgungssicherheit gestellt werden, womit automatisch auch die Rückgewinnung von Lithium aus gebrauchten Batterien und Akkus in den Fokus rückt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass insbesondere die aufgrund ihres höheren Lithiumgehaltes für eine Wiederverwertung attraktiven Akkus aus Elektrofahrzeugen erst etwa 10 Jahre nach der erfolgreichen Entwicklung dieses Marktes in nennenswertem Umfang zur Verfügung stehen

werden. Kurz bis mittelfristig hat daher die Versorgungssicherheit der Hersteller mit Primärlithium oberste Priorität.

AP 2.5.2: Szenarienmodelle und Szenarienanalysen

Während es sich bei den in Arbeitspaket 2.5.1 untersuchten Prognosemodellen um „Werkzeuge“ der operativen Planung handelt, die die kurzfristige Entscheidungsfindung zwischen verschiedenen Handlungsalternativen unterstützen, werden Szenarienmodelle auf der Ebene der strategischen Planung - also der langfristigen Vorausschau und damit verbundenen strategischen Ausrichtung - eingesetzt. Hier sind die überwiegend quantitativ ausgerichteten und auf Extrapolationen beruhenden Prognosemodelle nicht mehr nutzbar, da einerseits verschiedene alternative Zukunftsbilder betrachtet werden müssen und andererseits Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Faktoren und Trends Berücksichtigung finden sollen. Ganz allgemein kann ein Szenario daher als die Kombination aus zukunfts offenem und vernetztem Denken definiert werden.

Die Nutzung von Szenarien als wirtschafts- und sozialwissenschaftliches Instrument geht zurück auf Hermann Kahn und Anthony J. Wiener. Diese entwickelten bei der RAND Corporation das sogenannte Scenario Writing. Ihr 1967 veröffentlichter Aufsatz „The Year 2000. A Framework for Speculation on the next Thirty-Three Years“ begründete die Szenarioplanung. Parallel dazu entstand in Frankreich die „Prospective Analysis“, welche vor allem in der Regionalplanung zum Einsatz kam und bis heute einen hohen Stellenwert hat. Mit dem Ende der 1960er und dem Beginn der 1970er Jahre wurde dieses Instrument der strategischen Planung erstmals in Unternehmen eingesetzt. „Pioniere“ waren hier General Electric und Royal Dutch/Shell, im deutschsprachigen Raum die Firmen BASF, Daimler-Benz und Volks -wagen.

Die bis heute entstandenen unterschiedlichen Szenarienansätze lassen sich anhand der folgenden Strukturierungskriterien unterscheiden:

- Konstruktion der Szenarien: Unterscheidung zwischen induktiven und deduktiven Verfahren; Bottom-Up-Verfahren: systematische und vollständige Verknüpfung (modellgestützte Logik) von möglichen Entwicklungen einzelner Schlüsselfaktoren; Top-Down-Verfahren: Vorab-Festlegung der Szenariothemen (intuitive Logik) mit anschließender Zuordnung der Einzelinformationen
- Umgang mit Wahrscheinlichkeiten: Mehrzahl der Szenarioansätze verzichtet auf die Nutzung von Wahrscheinlichkeiten; einzelne Ansätze binden diese auf strategischer Ebene ein

Daraus können vereinfacht vier grundsätzliche Formen abgeleitet werden:

1. Die **Szenariotechnik** wird vor allem in Kontinentaleuropa eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Bottom-Up-Szenarioentwicklung mit dem Ziel der Abbildung grundsätzlicher Entwicklungsalternativen in einem Zukunftsraum, Wahrscheinlichkeiten werden nicht berücksichtigt.

2. **Wechselwirkungsszenarien** werden ebenfalls „Bottom Up“ konstruiert, es erfolgt eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit der Einzelparameter und darauf aufbauend die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Szenarien.
3. **Narrative Szenarien/Sciencefiction** werden im Top-Down-Verfahren entwickelt und entstehen in der Regel auf der Basis von Experten(ein)schätzungen („Genius Foresight“) und bilden eine Schnittstelle zu prognostischen, trendbasierten Instrumenten. Das Kriterium der Vollständigkeit des Zukunftsraumes ist hier am wenigsten erfüllt.
4. Im **Scenario Planning**, welches vorwiegend im anglo-amerikanischen Raum Anwendung findet, wird das Top-Down-Verfahren verwendet. Die Szenarioentwicklung erfolgt auf der Basis eines vorab festgelegten „Frameworks“, die so entstehenden Szenarien werden als gleichwertige Alternativen angesehen.

Im Rahmen der weiteren Bearbeitung des Arbeitspaketes wurde die Methode des **Scenario Planning** verwendet (Fink/Siebe; 2011). Dieses Vorgehen wurde gewählt, da die Vorab-Definition des Zukunftsraumes eine sinnvolle Beschränkung der zu betrachtenden Faktoren ermöglicht, zusätzlich bietet die bei diesem Ansatz erfolgende „Rückwärtsintegration“ den Vorteil, neue Entwicklungen im weiteren Zeitverlauf bewerten und berücksichtigen zu können.

Das Vorgehen bei der Gestaltung der Szenarien gestaltet sich beim Scenario Planning folgendermaßen: Im ersten Schritt erfolgt die Definierung des Zukunftshorizontes, in dem die Szenarien handeln. Daran anschließend werden Umfeldkräfte/Treiberfaktoren betrachtet. Dabei handelt es sich allgemein um Schlüsselfaktoren - bei einer Analyse im Unternehmensbereich beispielsweise im Geschäftsumfeld (Kunden, Lieferanten, Wettbewerber) und um Treiberfaktoren in allgemeinen Marktumfeldern. Daran anschließend werden sich abzeichnende Trends und Unsicherheiten im Hinblick auf die Zukunftsplanung analysiert, um sogenannte Schlüsselunsicherheiten identifizieren zu können, die einen zentralen Einfluss auf die Konstruktion der Szenarien erhalten. Diese werden im Anschluss daran ausformuliert und ermöglichen in ihrer Konsequenz die Ableitung von Handlungsempfehlungen für das weitere Vorgehen. Ziel ist die Ableitung sogenannter robuster Strategien, die für ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Zukunftsräume Wirksamkeit zeigen sowie die Entwicklung optimierter Strategien, die auf ein bestimmtes Zukunftsszenario zugeschnitten sind.

Bei der Ausgestaltung der Szenarien wurden außerdem Einflussfaktoren aus dem Theoriegebäude der Neuen Institutionenökonomik berücksichtigt, die in AP 2.5.3 erarbeitet worden sind.

Im Dezember 2012 wurde im Rahmen des Projektes ein interdisziplinär mit Studenten und wissenschaftlichen Mitarbeitern besetztes dreitägiges Scenario-Planning-Seminar unter der Überschrift „Perspektiven für ein sächsisches Lithium-Cluster 2030“ durchgeführt. Die Veranstaltung stand unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Gillo, Wirtschaftsminister des Freistaates Sachsen a.D., Vorträge von Fachexperten unterschiedlicher Perspektiven – darunter auch von Partnern im Verbundprojekt (Hochschule, Aufbereitung, Recycling, Industrie) - wurden einfürend integriert und vermittelten so für die Teilnehmer einen Überblick über den aktuellen Stand in Forschung und Wirtschaft.

Aufbauend auf den Seminarergebnissen wurden drei Szenarien entwickelt:

- Szenario 1 geht von einer positiven Gesamtentwicklung für Nachfrage und korrespondierender Verfügbarkeit von Lithium aus. Es spiegelt einen enormen Anstieg der Nachfrage nach Lithium bis ins Jahr 2030 wieder. Interessante Trends, wie das rasche Wachstum der Elektromobilität, die steigende Anwendung von Lithium in anderen Wirtschaftszweigen und die erfolgreiche Abwendung chinesischer Bestrebungen, im Rohstoffbereich auch Lithium betreffend eine Monopolstellung aufzubauen, werden als eingetroffen vorausgesetzt.
- Szenario 2 geht davon aus, dass sich im Jahr 2030 die Elektromobilität und andere Anwendungen auf Lithiumbasis durchgesetzt haben. Darüber hinaus wird von einer massiven, chinesisch dominierten Konzentration auf der Anbieterseite des begehrten Rohstoffes ausgegangen.
- Annahmen des dritten Szenarios sind die zunehmende Substitution des Rohstoffs Lithium im Bereich Elektromobilität, sowie das Fehlen nennenswerter Entwicklungssprünge im Bereich erneuerbarer Energien. Desweiteren wird angenommen, dass Monopolbestrebungen im Rohstoffbereich nicht dauerhaft zum Erfolg geführt haben und im Jahr 2030 keine Rolle im Zusammenhang mit akuten Preisverwerfungen an den Rohstoffmärkten mehr spielen werden.

AP 2.5.3: Einflussfaktoren Neue Institutionenökonomik

Für die modellhafte Ausgestaltung der Szenarien wurden Einflussfaktoren aus dem volkswirtschaftlichen Theoriegebäude der Neuen Institutionenökonomik definiert und herangezogen (*Erlei et al; 2007*).

In Abgrenzung zur immer noch weitverbreiteten Theorie der Neoklassik kann damit ein Theoriegebäude verwendet werden, welches u.a. unterschiedliche Ausprägungen von Marktmacht, asymmetrische Informationen, beschränktes Wissen der Akteure, Opportunitäts- und Transaktionskosten, Eigentumsrechte sowie Spielräume bei Preisen berücksichtigt.

Für die Ausgestaltung der Szenarien kamen insbesondere Faktoren aus den Teilgebieten Transaktionskostentheorie sowie Ausgestaltung von Verfügungs- und Eigentumsrechten (Property-Rights-Theorie) zum Tragen. Hintergrund hierfür ist die hohe Konzentration der bekannten Lithiumlagerstätten in Südamerika und China und damit in Regionen mit instabilen Governance-Strukturen.

AP 2.5.4: Auswertungen, Empfehlungen Rohstoff- und Regionalpolitik

Die erfolgten Arbeiten im Verbundprojekt konnten den Nachweis über die Möglichkeit zur Herstellung handelsfähigen Lithiumcarbonates in einem hybriden Ansatz führen. Es wurden Verfahrenswege zur Gewinnung von Lithium aus einheimischen Rohstoffen (Zinnwaldit) aufgezeigt. Des Weiteren wurden Voraussetzungen für eine gefahrlose großtechnische Zerkleinerung von potentiell gefährlichen Lithium-Akkus und Primärbatterien zur Vorbereitung einer Sekundärrohstoffgewinnung geschaffen, die Zusammenführung der Stoffströme aus Primär- und Sekundärquellen konnte ebenfalls dargestellt werden.

Im Rahmen des Projektes war allerdings nicht die Möglichkeit zur Übertragung der Ergebnisse in industrielle Größenordnungen möglich. Außerdem hat sich gezeigt, dass beim hybriden Ansatz der Lithiumcarbonat-Herstellung gegenläufige Abhängigkeiten („Trade off“) zum aktuellen Stand eine wirtschaftliche Anwendung erschweren. Dies verdeutlicht die Problematik, dass mit zunehmender Prozesstemperatur bei der thermischen Behandlung Lithiumverluste zunehmen, eine die thermisch bedingten Verluste minimierende Prozesstemperatur allerdings die Zinnwalditstruktur für eine optimale Lithiumausbeute nicht ausreichend aufschließt, so dass unter diesen Gesichtspunkten zunächst eine getrennte Verarbeitung empfohlen wird. Ebenso werden beim hybriden Verfahren weitere im Akkumaterial enthaltene Wertstoffe, beispielsweise Kobalt, verdünnt beziehungsweise bei der thermischen Behandlung ungünstig gebunden, so dass diese für eine weitere Aufbereitung nicht mehr zur Verfügung stehen. Da Kobalt unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten (sowohl Rohstoffpreis als eingesetzte Menge) für die Aufbereitung im Vergleich zum Lithium als deutlich attraktiver einzustufen ist, ist eine gemeinsame Verarbeitung von Primär- und Sekundärmaterial erst angeraten, wenn ausreichend kobaltarme Primärzellen und Akkumulatoren zur Verfügung stehen. Für die weitere Ausgestaltung der Rohstoff- und Regionalpolitik werden daher folgende Empfehlungen gegeben:

Weiterentwicklung der Verfahren

Im Rahmen des Projektes ist bei den beteiligten Partnern umfangreiches Wissen aufgebaut worden, die Möglichkeit der Nutzbarmachung heimischer Rohstoffe am Beispiel Lithium konnte aufgezeigt werden. Die Verfahren sollten nun mit geeigneten Fördermöglichkeiten bis zu einem Pilotmaßstab weiterentwickelt werden, um die Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Umsetzung schaffen zu können.

Bessere Vernetzung der Akteure im Rohstoffbereich

Die Durchführung des Verbundprojektes hat gezeigt, welche Synergieeffekte interdisziplinäre Zusammenarbeit befördert. Diese Zusammenarbeit findet aber in der Regel nur projektbezogen statt. Hier sollten geeignete Angebote geschaffen werden, um diesen Austausch regelmäßig zu ermöglichen und damit Produzenten, Zulieferern, Forschungseinrichtungen und verbundenen Institutionen im Rohstoffsektor enger miteinander zu vernetzen.

Darüber hinaus könnten beispielsweise auch rohstofffördernde Unternehmen in Sachsen gezielt durch Einrichtungen des Landes auf Synergien mit anderen Unternehmen in diesem Bereich sensibilisiert und beraten werden, beispielsweise auf dem Gebiet gemeinsamer Aufbereitung oder optimaler Materialausbeute.

Förderung von Recycling und Aufbereitung

Im Sinne eines nachhaltigen Umgangs mit Rohstoffen und Ressourcen muss die Entwicklung von Aufbereitungsverfahren eng mit bereits bestehender und etablierter Technologie verknüpft werden. Oftmals ist das Recycling nur eines Rohstoffes unwirtschaftlich und muss daher in bestehende Verfahren integriert werden.

Etablierung geschlossener Stoffkreisläufe

Perspektivisch wird dem Recycling und der Wiederaufbereitung eine weiter steigende Bedeutung bei der Versorgung der Industrie mit Rohstoffen zukommen. Damit werden auch beispielsweise elektrische/elektronische Altgeräte zunehmend zu wertvollen Rohstoffquellen. Ziele sollten daher sein:

- weitgehende Vermeidung des Exports von Altgeräten
- Einführung einer codierten Kennzeichnungspflicht am Produkt selbst, welche die verarbeiteten Inhaltstoffe wiedergibt. Batterien und Akkus könnten so beispielsweise automatisiert nach ihren jeweiligen Wertstoffen sortiert und einer optimierten Aufbereitung zugeführt werden.

Ausbau der Forschung im Bereich Energiespeicherung

Es wird empfohlen, im Bereich Energiespeicherung keine zu einseitige Fokussierung auf die Weiterentwicklung von lithiumhaltigen Batteriesystemen zu legen. Es sollte einerseits die technologische Weiterentwicklung „klassischer“ Systeme (beispielsweise Bleibatterien) gefördert werden, da hier noch vielfältige Optimierungsmöglichkeiten bestehen, andererseits auch die Entwicklung alternativer Systeme zunächst möglichst breit gefördert werden, um Innovationssprünge zu ermöglichen.

Förderung hybrider Antriebskonzepte

Auf absehbare Zeit erscheint es aufgrund der ungelösten Energiespeicherproblematik unrealistisch, dass die Elektromobilität insbesondere im Fernverkehr die dominierende Mobilitätsform wird. Hier ist daher insbesondere die intelligente Kombination und Vernetzung unterschiedlicher Konzepte zu fördern. So könnten neue Modelle im Bereich hybrider Antriebstechnik entstehen.

Ausbau der Rohstoffpartnerschaften mit anderen Ländern

Da der überwiegende Teil des Lithiums in Ländern wie Bolivien, Chile oder China gefördert wird und dort auch die meisten Reserven nachgewiesen sind, werden diese Länder in der nahen Zukunft eine große Rolle in der internationalen Lithium-Rohstoffpolitik spielen. Aufgrund fehlenden Knowhows oder auch politischer Instabilität haben etliche dieser Länder jedoch derzeit erhebliche Probleme das Lithium selbst zu fördern, beziehungsweise es langfristig für die eigene wirtschaftliche Entwicklung einzusetzen. Durch bilaterale und multilaterale Partnerschaften zwischen deutschen Forschungseinrichtungen und Instituten aus Schwellen- und Entwicklungsländern sollen Entwicklungsoptionen geschaffen werden. Zukünftig soll die Zusammenarbeit mit diesen Ländern vertieft werden, zum Beispiel durch Finanzierungshilfen oder Ausbildung ausländischen Personals, sowie bei der Entwicklung von innovativen Abbautechniken. Durch die damit zu erwartende wirtschaftliche Entwicklung dieser Länder wird gleichzeitig die Gefahr der Kartellbildung als Abgrenzungsmaßnahme gegenüber den Industrienationen reduziert.

AP 3: Mechanische und klassisch metallurgische Prozesse

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse des AP3 wurden erarbeitet vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik (Prof. Peuker) und dem Institut für NE-Metallurgie (Prof. Stelter) in Kooperation mit der Nickelhütte Aue. Die Ergebnisse des Partners UVR-FIA GmbH finden sich im Abschlussbericht der UVR-FIA GmbH.

3.1 Primärrohstoff Erz

3.1.1 Primäraufbereitung

Im Bereich der Aufbereitung des Erzes bestand die Aufgabe in einem Aufschluss der Gefügestrukturen durch Zerkleinerung und der anschließenden Trennung des lithiumreichen Wertminerals Zinnwaldit vom tauben Gestein über trocken arbeitende Techniken. Ziel war die maximale Anreicherung des Wertstoffes bei höchst möglichem Werstoffausbringen. Die Versuche wurden nach Absprache aller beteiligten Partner an dem Material der lithiumreichen Probe (Großprobe 1) durchgeführt. Eine Anreicherung auf 90 % Glimmergehalt ist durch Magnetscheidung siebklassierter Fraktionen möglich (siehe Abbildung A12).

3.1.1.1 Zerkleinerung

Aufgabenstellung

- 3 Erzproben sind auf < 30 mm vorzerkleinert, müssen mehrstufig (Backenbrecher, Kegelschleifer, Walzenmühle, Siebkugelmühle) auf < 1 mm zerkleinert werden
- Prallapparatur: Erforderliche Beanspruchungsgeschwindigkeiten für Bruch an den Korngrenzen ermitteln, um Zerkleinerungsschritte zu optimieren

Ergebnisse

Die trockene Zerkleinerung des Greisen muss nach Stand der Kenntnisse 4-stufig gestaltet werden. Die Vor- und Nachzerkleinerung des Greisen erfolgt nach dem Stand der Technik für Mineralaufbereitung in den Schritten Backenbrecher - Kegelschleifer - Flachkegelschleifer - Walzenmühle. Diese Kombination hat sich als günstig im Hinblick auf Durchsatz, Aufschlussgrad und Feinanteil erwiesen.

Um einen ausreichenden mechanischen Aufschluss der Minerale im Greisenerz zu erreichen, ist eine Zerkleinerung auf Korngrößen von kleiner 1 mm erforderlich. Es wurden verschiedene Zerkleinerungsmaschinen untersucht, die sich jeweils in der Art der Beanspruchungsmechanismen oder in der Intensität der Beanspruchung unterschieden. Als wesentliches Merkmal zur Beurteilung der Zerkleinerung wurden die Partikelgrößenverteilungen des Produktes herangezogen (Abbildung 9). Die Zerkleinerung in einer Walzenmühle zeigt das unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung beste Ergebnis.

- Die Verteilung weist den geringsten Anteil des für die trocken arbeitende Magnetscheidung schwierigen Feinanteils kleiner 100 µm auf.
- Die Partikelgrößenverteilung zeigt einen für nachfolgende Sortierprozesse günstigen steilen Verlauf.
- Der Anteil des im Kreislauf zu fahrenden, noch nicht ausreichend zerkleinerten Materials größer 1 mm ist sehr gering.

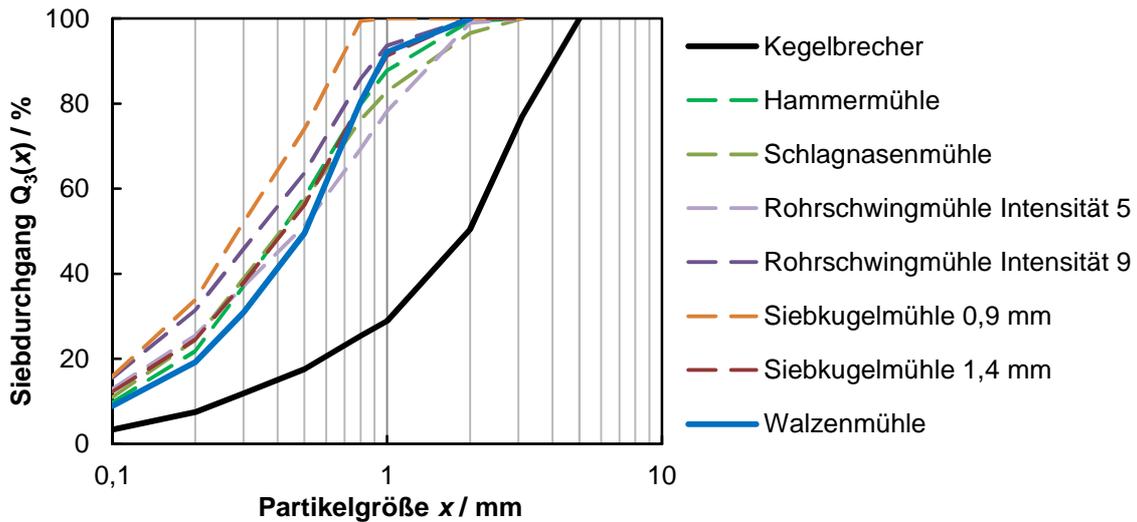


Abbildung 9: Partikelgrößenverteilungen der 3. Zerkleinerungsstufe (Kegelbrecher) und verschiedener Zerkleinerungsmaschinen der 4. Zerkleinerungsstufe. Die Vorzugsvariante ist eine Kombination aus Kegelbrecher und Walzenmühle, da hieraus eine für trockenmechanische Sortierprozesse günstige Partikelgrößenverteilung mit geringem Feingutanteil und steilem Verlauf resultiert.

Zur Verringerung des für die Magnetscheidung schwierigen Feinanteils kleiner $100\ \mu\text{m}$, wird der Anteil welcher bereits in Produktpartikelgröße vorliegt vor der dritten und vierten Zerkleinerungsstufe abgeseibt. Auf diese Weise wird zusätzlich die Aufgabemasse der nachfolgenden Zerkleinerungsstufe reduziert, wodurch auf kleinere Baugrößen der Maschinen zurückgegriffen werden kann.

Aus Abbildung wird der Vorteil einer Kombination von Kegelbrecher und Walzenmühle bezogen auf den Feingutanteil und Aufschlussgrad ersichtlich. Im Vergleich zur Kugelmühle verschiebt sich einerseits die Partikelgrößenverteilung des Zerkleinerungsproduktes in Richtung größerer Partikel, andererseits wird gleichzeitig auch ein höherer Aufschlussgrad bei gröberen Fraktionen erreicht. Somit verbessert sich nicht nur die Partikelgrößenverteilung im Hinblick auf nachfolgende Sortierprozesse, sondern es wird ihnen ebenso ein besser aufgeschlossenes Material zugeführt. Auf diese Weise werden Ausbringen und Gehalt des Konzentrates verbessert.

Weitere Ergebnisse zu Untersuchungen des Aufschlussgrades im Zusammenhang mit der Partikelgröße für verschiedene Zerkleinerungsmaschinen (Beanspruchungskollektive) finden sich im Anhang 2 (Abbildung A4A8, Abbildung A5A9).

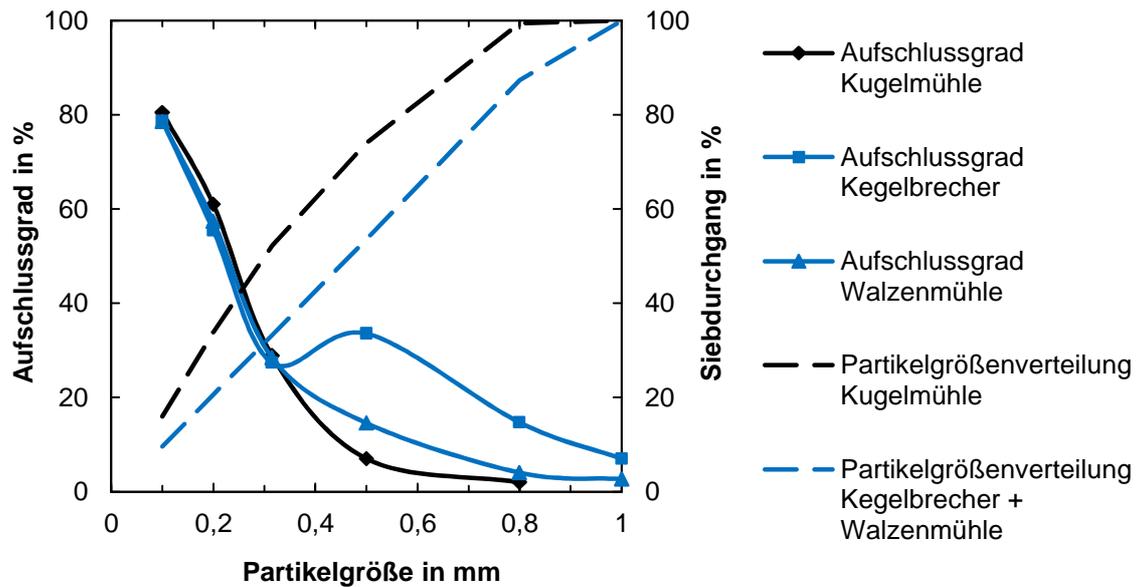


Abbildung 10: Gegenüberstellung vom Aufschlussgrad über der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung für die Zerkleinerung in einer Kugelmühle und in den Stufen Kegelbrecher + Walzenmühle.

Die Untersuchungen zur Ermittlung der erforderlichen Beanspruchungsgeschwindigkeit für einen Bruch an den Korngrenzen wurden an einer speziellen Prallapparatur durchgeführt, bei der verwachsene Einzelpartikel mit definierten Geschwindigkeiten gegen eine Stahlplatte geschossen werden. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass jeder Partikel nur einem Beanspruchungsereignis unterliegt.

Zur Ermittlung der in Abbildung 11 dargestellten Ergebnisse wurden Greisenpartikel der Fraktion 10 – 16 mm an einer Prallapparatur mit definierter Geschwindigkeit zerkleinert. Zur Verringerung der Streuung der Versuchsergebnisse, ist eine Einteilung der Größenfraktion in 3 Klassen unterschiedlicher Partikelmasse vorgenommen worden. Je nach erforderlicher Mindestprobenmasse der Fraktionen wurden 50 – 100 Einzelpartikel geschossen. Das resultierende Zerkleinerungsprodukt jeder Fraktion wurde anschließend als Sammelprobe untersucht.

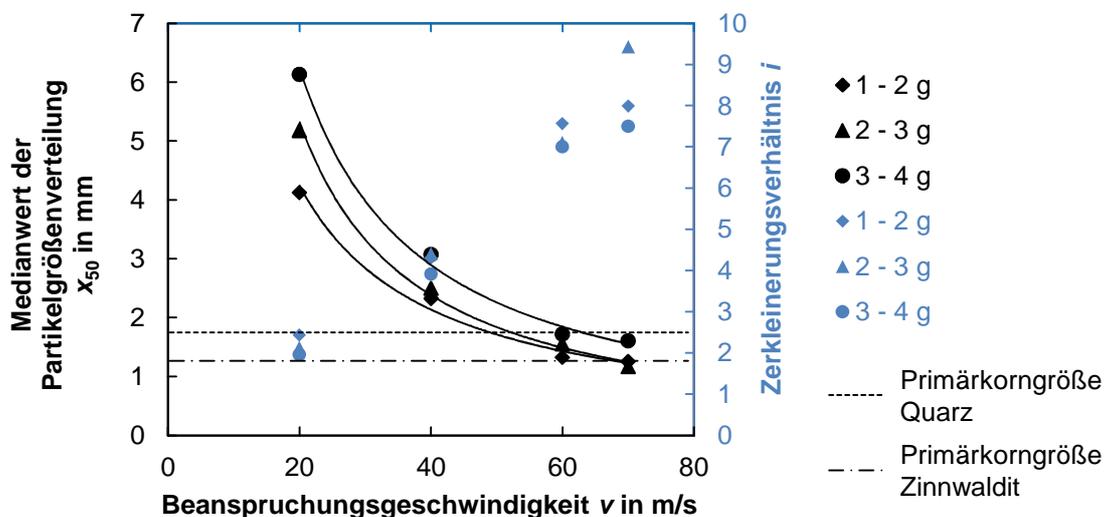


Abbildung 11: Verlauf des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung (x_{50}) über der Beanspruchungsgeschwindigkeit (v) für Partikel unterschiedlicher Masse der Größenfraktion 10 – 16 mm.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Zerkleinerungserfolg ab Beanspruchungsgeschwindigkeiten von 60 m/s einer Sättigung zustrebt (siehe Abbildung11). Eine Steigerung der eingetragenen Energie, durch die Erhöhung der Beanspruchungsgeschwindigkeit, über diesen Punkt hinaus, würde keine nennenswerte Verringerung der Partikelgröße zur Folge haben, sondern als kinetische Energie der Bruchstücke und Verschleiß der Mahlgorgane verloren gehen.

Die Zerkleinerung bis auf Primärkorngröße (Quarz $1,78 \pm 0,35$ mm; Zinnwaldit $1,21 \pm 0,31$ mm) ist mit Beanspruchungsgeschwindigkeiten von etwa 60 m/s möglich. Wie aus der Literatur bekannt ist, tritt bei Gesteinen aus Mineralen mit großen Unterschieden in den Festigkeitseigenschaften ein Bruch überwiegend entlang der Grenzen verschiedener Minerale auf. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Zerkleinerung bis in den Bereich der Primärkorngröße des Wertminerals ausreichend ist. Hierfür sind Beanspruchungsgeschwindigkeiten von 60 – 70 m/s erforderlich.

Unter Einsatz der Prallzerkleinerung sind große Zerkleinerungsverhältnisse (Abbildung11) und somit eine dreistufige Gestaltung der Aufschlusszerkleinerung möglich. Dem steht das stark schleißende Verhalten des Greisenerzes entgegen. Petrographische Gesteinsuntersuchungen haben ergeben, dass mit einem Verschleißwert von 60 – 80 g/t gerechnet werden muss. Das Greisenerz ist folglich den stark schleißenden Gesteinen zuzuordnen. Bei einem Abrieb dieser Größenordnung scheidet die Prallzerkleinerung aus technischer Sicht aus.

3.1.1.2 Klassieren

Aufgabenstellung

Siebklassierung, um Anreicherung der Lithium haltigen Glimmer in verschiedenen Fraktionen zu untersuchen,

Ziel: Einzelpartikel hoher Reinheit

Ergebnisse

Eine Anreicherung von Li-haltigen Glimmer in Siebfraktionen konnte für die Produkte des Flachkegelbrechers (3. Zerkleinerungsstufe) und die Produkte der in der 4. Zerkleinerungsstufe untersuchten Maschinen nachgewiesen werden. Eine Anreicherung des Li-haltigen Glimmers um den Faktor 1,5 - von etwa 20 % auf rund 30 % - wurde in den Siebfraktionen 0,2 – 0,315 mm und 0,315 – 0,5 mm erreicht (siehe Abbildung12). Das Ziel Einzelpartikel hoher Reinheit zu erhalten ist nur mit anschließender Magnetscheidung der Fraktionen umsetzbar. Die Zerkleinerung ist hierfür nicht selektiv genug, wodurch die Partikelgröße als Trennmerkmal nicht ausreichend ist.

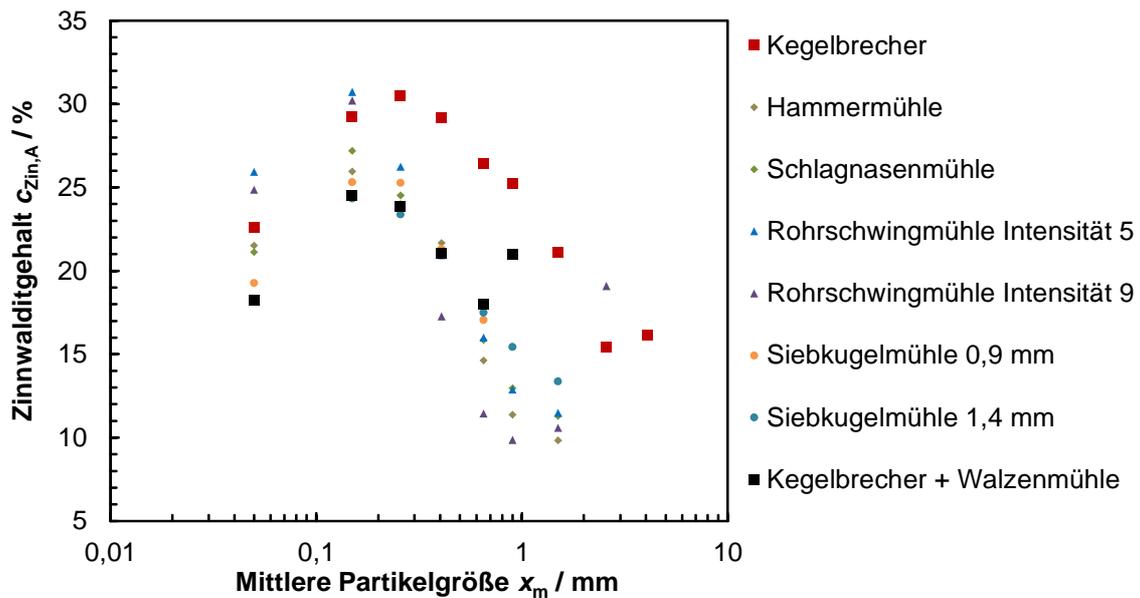


Abbildung 12: Fraktionsweise Verteilung des Zinnwaldits über der mittleren Partikelgröße.

Abbildung 12 zeigt die Vorteile einer Zerkleinerung durch eine Walzenmühle in der 4. Zerkleinerungsstufe bezogen auf die Verteilung des Zinnwaldits über die Partikelgröße. Die überwiegende Druckbeanspruchung im Walzenspalt wirkt stärker selektiv als die Beanspruchungen in den anderen untersuchten Zerkleinerungsmaschinen. Hieraus resultiert eine stärkere Anreicherung des Wertminerals in kleineren Partikelgrößenklassen verbunden mit einer Abreicherung in den größeren Klassen. Des Weiteren ist die Anreicherung insgesamt zu größeren Partikelgrößen verschoben, was sich positiv auf eine Sortierung über physikalische Prozesse auswirkt.

3.1.1.3 Vorversuche Magnetscheidung

Aufgabenstellung

Trennung von Lithium haltigen Glimmer und Bergen korngößenabhängig, Ziel maximales Ausbringen an Lithium

Ergebnisse

Es zeigt sich, dass je nach erreichtem mechanischem Aufschluss in der 4. Zerkleinerungsstufe eine korngößenabhängige Sortierung in wertstoffreiches, magnetisches Produkt (Glimmerkonzentrat) und wertstoffarmes, nicht magnetisches Produkt (Berge) sehr gut möglich ist. Die Magnetscheidung von Siebfraktionen erzeugt, insbesondere im Partikelgrößenbereich von 0,1 mm bis 0,8 mm, Konzentrate mit Glimmergehalten von rund 90 % (Abbildung 13). Das Wertstoffausbringen liegt hierbei je nach gewählter Zerkleinerungsmaschine bei etwa 65 – 80 % (Zusammenhang mit Partikelgrößenverteilung, siehe Tabelle A5 im Anhang 2). Auf das Gesamtgut bezogen lassen sich Zinnwalditgehalte von 70 – 90 % bei 90 – 75 % Zinnwalditausbringen realisieren (Anhang 2 Tabelle A5).

Das Feingut (Partikelgrößen < 0,1 mm) lässt sich auf dem verwendeten Bandringmagnetscheider nur schlecht anreichern (siehe Abbildung 13). Als Ursachen hierfür können Wechselwirkungen der Partikel untereinander (Agglomeratbildung) und mit dem Fördergurt des Bandringscheiders (Haftkräfte) genannt werden. Zusätzlich erschwerend für

eine Trennung im Magnetfeld wirkt sich die für alle Partikelgrößenklassen fest gewählte Spaltweite des Bandringscheiders aus. Feine Partikel befinden sich weiter vom rotierenden Eisenkern entfernt und erfahren eine geringere magnetische Kraft als große Partikel. Die mit steigender Partikelgröße abnehmenden Zinnwalditkonzentrationen lassen sich auf den schlechteren Aufschlussgrad dieser Fraktionen zurückführen. Je größer die Partikel vorliegen, desto häufiger sind diese verwachsen, d.h. aus mehreren Mineralen zusammengesetzt (vgl. Abbildung10).

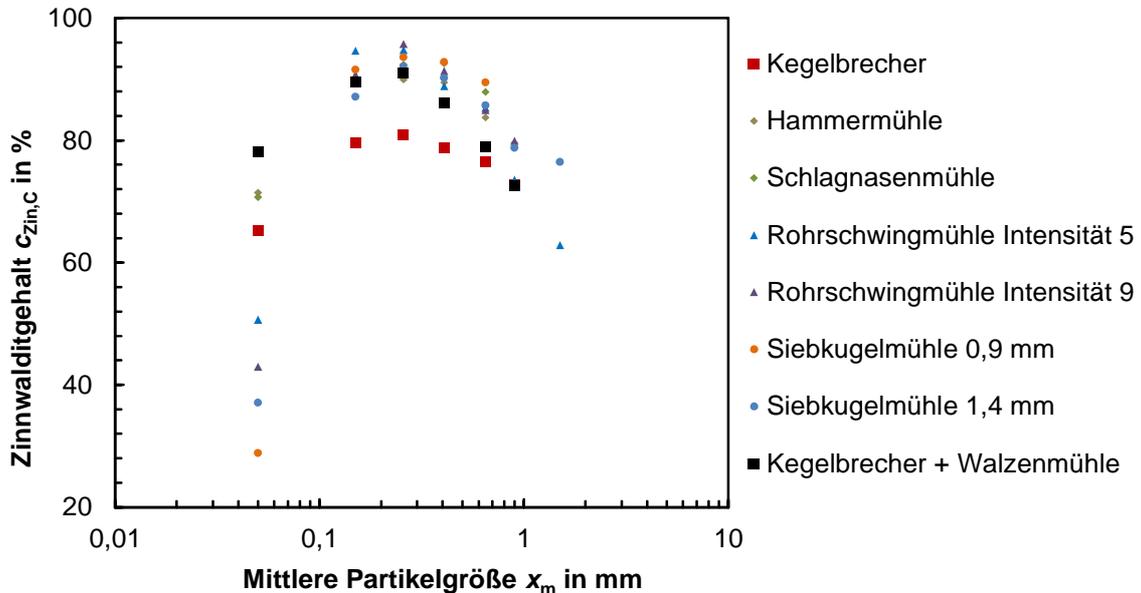


Abbildung 13: Zinnwalditgehalte im Konzentrat der Magnetscheidung über der mittleren Partikelgröße der Siebfractionen.

3.1.1.4 Grundlagenuntersuchungen selektive Magnetscheidung

Aufgabenstellung

Untersuchung der Korrelation zwischen magnetischer Suszeptibilität und Lithiumgehalt in verschiedenen Kornklassen zur Optimierung der Magnetscheidung (evtl. nicht Lithiumhaltigen Glimmer eliminieren)

Auf dieser Basis optimale Trennschnitte für die Aufbereitung festlegen

Ebenfalls Betrachtung der Trennung von Lithiumglimmern unterschiedlichen Lithiumgehalts zur Erzeugung eines Hochkonzentrats

Ergebnisse

Zur genaueren Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden Partikelgrößenklassen des zerkleinerten Greisenerzes mit Hilfe eines Frantz-Isodynamikscheiders in Klassen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit getrennt. Eine von der Partikelgröße abhängige magnetische Kraft tritt am Frantz-Isodynamikscheider nicht auf. Das Gerät ist so konstruiert, dass an jeder Stelle im Trennspace die gleiche magnetische Kraft wirkt. Somit ist die Größe der auf die Partikel wirkenden magnetischen Kraft rein von ihrer Magnetisierbarkeit, d.h. ihrer Suszeptibilität abhängig.

Abgesehen von der Feinfraktion kann der wesentliche Teil der wertstoffreichen magnetischen Bestandteile in einem engen Bereich der Magnetisierung ausgetragen werden (Abbildung14). Auch hier zeigen sich die in den Vorversuchen aufgetretenen Effekte einer schlechteren Magnetscheidung der groben als auch der feinen Größenklassen. Für die groben Partikel kann wieder mit dem abnehmenden Aufschlussgrad bei steigender Partikelgröße argumentiert werden. Steigt der Anteil nicht magnetischer Bestandteile am Partikel, so nimmt seine Suszeptibilität ab (Mischungsgesetz). Bei der Feinfraktion sind die Zusammenhänge ähnlich wie in den Vorversuchen. Partikelwechselwirkungen erschweren das Vereinzeln der Partikel, so dass eine Trennung der magnetischen und nicht magnetischen Bestandteile schlechter möglich ist.

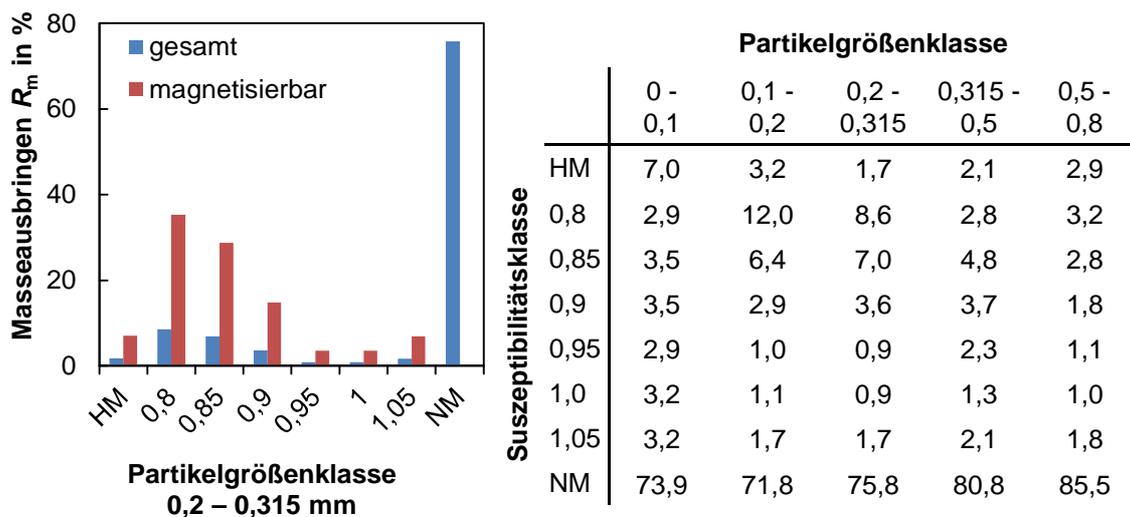


Abbildung 14: Massenanteile der Fraktionen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit bezogen auf das Gesamtmaterial und auf den Anteil magnetisierbarer Bestandteile am Beispiel der Partikelgrößenklasse 0,2 - 0,315 mm (links). Masseausbringen bezogen auf das Gesamtmaterial tabellarisch für alle Partikelgrößenklassen der Untersuchungen (rechts). Die Werte der Suszeptibilitätsklassen stellen die am Frantz-Isodynamikscheider eingestellten Stromstärken dar.

Abbildung15 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen zur Korrelation von chemischer Zusammensetzung und Suszeptibilität exemplarisch an der Fraktion 0,2 – 0,315 mm dar. Mit Ausnahme der hoch magnetischen Fraktion ergibt sich ein sehr guter linearer Zusammenhang der Gehalte von Eisen und Lithium. Dies ist nötig, um eine Korrelation der magnetischen Eigenschaften (abhängig vom Eisengehalt) und des Gehaltes an Wertstoff (Lithium bzw. Zinnwaldit) zu führen. Weiterhin zeigt die Auftragung des Eisengehaltes über dem Lithiumgehalt, dass es sich in den magnetischen Produkten um eisenarme Zinnwaldite handelt. Das an den magnetischen Fraktionen ermittelte Verhältnis von Fe/Li ergibt rund den Wert 6. Laut Literatur sollte das Verhältnis von Fe/Li einen Wert von 7,5 bis 8 annehmen.

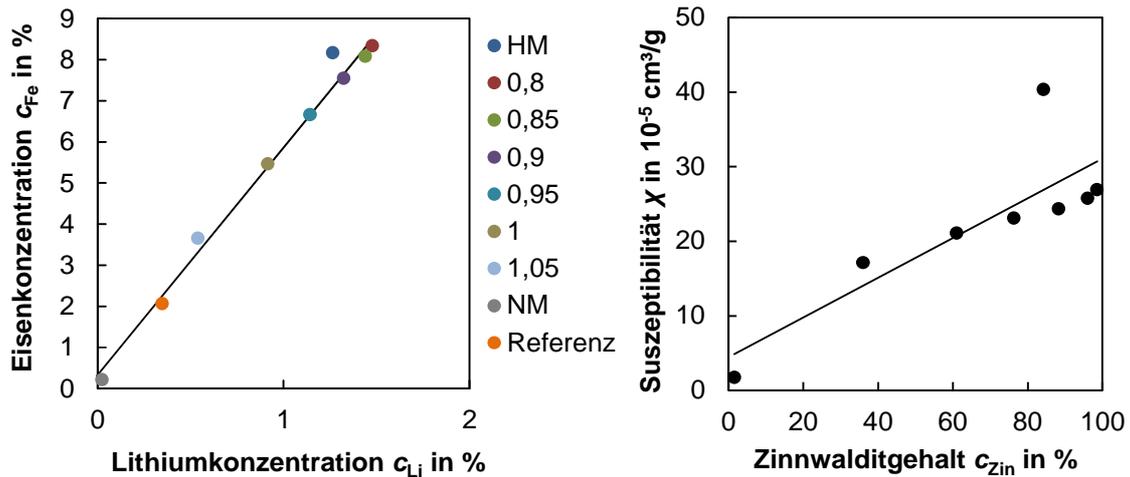


Abbildung 15: Korrelation von Eisengehalt und Lithiumgehalt (links) bzw. von Suszeptibilität und Zinnwalditgehalt (rechts) der Fraktionen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit (Partikelgrößenklasse 0,2 – 0,315 mm). Der Punkt Referenz stellt das Ausgangsmaterial vor der Trennung dar.

Eine Auftragung der gemessenen Suszeptibilität gegen den Gehalt an Zinnwaldit (Abbildung, rechts) zeigt keinen einfachen linearen Zusammenhang. Vielmehr handelt es sich um ein Zusammenspiel der magnetischen Eigenschaften aller Hauptkomponenten des Greisenerzes (Quarz, Zinnwaldit, Topas und Muskovit), sowie einer hoch magnetischen Mineralphase geringen Massenanteils (vergleiche Abbildung 14). Kombiniert man die mittels MLA gemessenen mittleren Partikelzusammensetzungen (gemessen vom Institut für Mineralogie) mit theoretischen Suszeptibilitätswerten der Minerale, so kann man einen rechnerischen Nachweis der gemessenen Zusammenhänge führen (Abbildung A10A14 in Anhang 2). Der Messpunkt für die hoch magnetische Fraktion lässt sich auf diese Weise nicht abbilden, da nur die 4 Hauptkomponenten des Gesteins betrachtet wurden.

In der hoch magnetischen Fraktion wird ein stark magnetisches Mineral geringen Massenanteils vermutet. Der mineralogische Nachweis dieses Minerals, bzw. die Ergründung des Ursprungs der gemessenen großen Suszeptibilitäten dieser Fraktionen sind nicht Teil des Projekts, und werden in nachfolgenden Untersuchungen geklärt.

Die Ergebnisse der Größenfraktionen 0 – 0,1 mm, 0,1 – 0,2 mm, 0,315 – 0,5 mm und 0,5 – 0,8 mm finden sich im Anhang 2 (Abbildung A6 - Abbildung A9).

Eine Darstellung der Suszeptibilität über den Zinnwalditgehalt für verschiedene Partikelgrößenklassen (Abbildung A115) macht eine Größenklassenabhängigkeit der Suszeptibilität deutlich, die anhand der Vorgehensweise bei den Versuchen nicht zu erwarten war. Mit abnehmender Partikelgröße ist eine leicht zunehmende Suszeptibilität über dem Zinnwalditgehalt gemessen wurden. Des Weiteren zeichnet sich die vergleichsweise große Suszeptibilität der hoch magnetischen Fraktionen mit geringerem Zinnwalditgehalt deutlich ab. Die partikelgrößenabhängige Suszeptibilität des Mineralgemisches ist nicht Teil des Projekts und wird in nachgeschalteten Untersuchungen geklärt.

Tabelle 4 stellt die auf Laborebene erreichten Ausbringenswerte neben der Partikelgröße und der Trennsuszeptibilität dar. Rechnerisch ist ein maximales Ausbringen von 71,1 % bei einer Konzentratqualität von > 90 % Zinnwaldit möglich (siehe auch Abbildung A12 im Anhang 2 zur Auftragung von Gehalt und Ausbringen der Partikelgrößenklassen). Übertragen auf die favorisierte 4-stufige Aufschlusszerkleinerung ergibt sich der theoretische Wert des

Zinnwaldit ausbringen zu 68,9 %. Schon auf Laborebene muss man bei trockener Magnetscheidung und einer Zielstellung von 90 % Zinnwalditgehalt im Konzentrat mit einem Verlust von 30 % des Zinnwalditgehalts rechnen. Übertragen auf großtechnische Maßstäbe entsteht ein noch größerer Verlust an Zinnwaldit, so dass solche hochreine Konzentrate aus wirtschaftlicher Sicht nicht angestrebt werden sollten.

Tabelle 4: Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur Magnetscheidung. Dem Ausbringen bezogen auf das Aufgabegut ist das theoretisch erreichbare Ausbringen bei einem Zielgehalt von 90 % Zinnwaldit gegenüber gestellt.

Partikelgröße x in mm	Trenn- Suszeptibilität χ_T in $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$	Ausbringen (fraktionsweise) R_i in %	Ausbringen (Aufgabegut) $R_{g,i}$ in %	Ausbringen (theoretisch) $R_{g,i,th}$ in %
0,1 – 0,2	24,9	94,6	22,5	21,3
0,2 – 0,315	24,6	92,1	21,3	19,6
0,315 – 0,5	25,1	85,9	20,2	17,4
0,5 – 0,8	23,0	83,3	15,4	12,8
gesamt	24,5	-		71,1

Für alle Größenklassen gilt, dass auf Basis der Suszeptibilität keine sinnvolle Trennung von Glimmern unterschiedlichen Lithiumgehalts realisiert werden kann. Ein messbarer Unterschied der Lithiumgehalte in den Klassen verschiedener magnetischer Suszeptibilität ist im Wesentlichen auf die vorliegenden Verwachsungsverhältnisse der Minerale und nicht auf die chemische Zusammensetzung zurück zu führen. Das Erzeugen eines Hochkonzentrats durch Abtrennen der Glimmer geringeren Lithiumgehalts ist folglich nicht möglich. Die Steigerung der Konzentratgehalte kann demnach nur durch die Optimierung des Trennschnitts, des Aufschlussgrades sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgen.

3.1.1.5 Produktherstellung

Aufgabenstellung

Für die pyrometallurgischen Untersuchungen sind die erforderlichen Probemengen an lithiumreichen Glimmer herzustellen und auf die geforderten Feinheiten auf zu mahlen.

Ergebnis

Es wurde ausreichend Probematerial für die der mechanischen Aufbereitung nachfolgenden Prozessschritte erstellt. Es besteht ein Lagerbestand von rund 10 kg Glimmerkonzentrat. Die Herstellung von Glimmerkonzentraten mit speziellen Produkteigenschaften (bspw. Partikelgrößenverteilung) ist aus den vorliegenden zerkleinerten Greisenproben möglich.

3.1.2 Pyrometallurgie und 3.1.3 Hydrometallurgie

Das Ausgangsmaterial für die Entwicklung eines Verfahrens zur Lithiumgewinnung aus dem Primärrohstoff (Erz) war ein Zinnwalditkonzentrat (ZWK), das vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik aus Greisen hergestellte wurde. In der Tabelle 5 ist die chemische Analyse mittels RFA des verwendeten Zinnwalditkonzentrates angegeben. Der mit ICP-OES bestimmte Lithiumgehalt beträgt 1,47 Masseprozent. Mittels XRD-Messungen wurden Zinnwaldit $K(\text{Li,Al,Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F,OH})_2$, ein zweiter 1M-Glimmer (wahrscheinlich Siderophyllit $K(\text{Fe,Al})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F,OH})_2$) und Quarz (SiO_2) nachgewiesen (Institut für Mineralogie).

Tab. 5: Chemische Analyse des verwendeten Zinnwalditkonzentrates (Masse-%)

Li	K	Na	Rb	Mg	Ca	Fe	Mn	Si	Al	F
1,47*	6,67	0,11	0,84	0,12	0,16	7,56	0,84	25,27	9,65	5,34

* Bestimmung mit ICP-OES

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen war die Technologieentwicklung eines pyrometallurgischen Aufschlussverfahrens (AP 3.1.2 Pyrometallurgie). Dazu wurden Schmelz- und Röstversuche mit Zinnwalditkonzentraten und Zuschlagstoffen durchgeführt. Anschließend wurde das Material bei Raumtemperatur mit Wasser 30 Minuten lang gelaugt (AP 3.1.3 Hydrometallurgie). Insbesondere bei Proben aus Röstversuchen konnten Lithiumlaugungsgrade von $> 70 \%$ erreicht werden. Dagegen lagen die Lithiumlaugungsgrade bei Materialien aus Schmelzversuchen $< 50 \%$. Fluorid blieb während der Laugung von Röstgut fast vollständig im Rückstand. Im Gegensatz dazu wurde es bei den Schmelzversuchen in eine lösliche Form überführt und reagierte während der anschließenden Laugung mit gelöstem Lithium zu schwerlöslichem LiF. Dadurch nahm die Ausbeute an Lithium ab. Die gegenüber den Röstversuchen um $500 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Prozesstemperatur bei den Schmelzversuchen ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) ist wegen der höheren Energiekosten ein weiterer Nachteil. Die thermische Behandlung mittels Rösten ist, im Hinblick auf das höhere Lithiumausbringen und der geringeren Energiekosten, dem Schmelzverfahren somit vorzuziehen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgte eine Optimierung der Prozessparameter der thermischen Behandlung mit dem Ziel, den Lithiumlaugungsgrad zu erhöhen. Hierzu wurden die Zuschlagsstoffmenge, die Temperatur, die Zinnwalditpartikelgröße, das Krählen und die Haltezeit systematisch variiert. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst.

Unter der Annahme, dass beim Röstprozess wasserlösliches Lithiumkaliumsulfat (LiKSO_4) entsteht, ergibt sich bei der Verwendung von Kaliumhydrogensulfat als Zuschlagstoff ein stöchiometrisches ZWK: KHSO_4 -Gewichtsverhältnis von 1:0,33. Bei einer stöchiometrischen Zugabe von Kaliumhydrogensulfat wurden Lithiumlaugungsgrade von 90% erreicht. Der Laugungsgrad von Lithium konnte bei Einsatz der zweifachen stöchiometrischen Menge an KHSO_4 (ZWK: $\text{KHSO}_4 = 1:0,67$) auf 94% gesteigert werden. Um den Einfluss der Temperatur auf den Lithiumlaugungsgrad zu untersuchen, wurde die Temperatur im Bereich von $650 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem optimalen Gewichtsverhältnis ZWK: KHSO_4 von 1:0,67 verändert. Bei einer

Temperatur von 850 °C wurde ein maximaler Lithiumlaugungsgrad von 94 % erzielt. Die XRD-Analyse dieser Röstprobe wies keine Zinnwaldit-Basisreflexe mehr auf (Institut für Mineralogie). Folglich ist die Schichtsilikatstruktur des Zinnwaldits bei einer Temperatur von 850 °C zerstört. Zusätzlich wurde mit einer XRD-Analyse die wasserlösliche Lithiumverbindung LiKSO_4 als Neubildung in der bei 850 °C gerösteten Probe nachgewiesen. Somit sind die deutlich geringeren Lithiumlaugungsgrade bei Prozesstemperaturen unter 850 °C mit der noch nicht vollständig zerstörten Zinnwalditstruktur zu erklären.

Die Versuche zum Einfluss der Partikelgröße des Zinnwalditkonzentrats auf den Lithiumlaugungsgrad wurden mit den Zinnwalditkonzentraten von $x_{50} \leq 27 \mu\text{m}$, $\leq 150 \mu\text{m}$ und $\leq 380 \mu\text{m}$ durchgeführt. Dabei lag der Lithiumlaugungsgrad bis zu einer Partikelgröße von 150 μm konstant bei 94 % und nahm bei Partikelgrößen über 150 μm um 15 % ab. Ursache für die Laugungsgradabnahme ist die kleinere reaktive Gesamtoberfläche bei größeren Partikeln. Bei den Experimenten mit dem Zinnwalditkonzentrat der Partikelgröße $x_{50} \leq 380 \mu\text{m}$ konnte auch bei Haltezeiten über 60 min keine Steigerung des Lithiumlaugungsgrades erreicht werden. Durch gemeinsames Mahlen von Zinnwalditkonzentrat ($x_{50} \leq 380 \mu\text{m}$) mit Kaliumhydrogensulfat vor dem Rösten konnte der Lithiumlaugungsgrad dagegen auf 90 % erhöht werden. Ein Krählen während der thermischen Behandlung ist erforderlich, da Versuche ohne Krählen einen um 8 % niedrigeren Lithiumlaugungsgrad aufwiesen.

Bei Verwendung der Zinnwalditpartikelgröße $x_{50} \leq 150 \mu\text{m}$ ergeben sich die folgenden optimalen Parameter für die thermische Behandlung (Rösten): Ein ZWK: KHSO_4 -Gewichtsverhältnis von 1:0,67, eine Rösttemperatur von 850 °C und eine Haltezeit von 60 Minuten mit wiederholtem Krählen. Die mehrmalige Durchführung des Versuches mit den optimalen Parametern zeigte eine gute Reproduzierbarkeit mit einem mittleren Lithiumlaugungsgrad von 94 % bei einer Standardabweichung von 3 %. Neben dem Zusatz Kaliumhydrogensulfat wurden die thermischen Prozessparameter auch alternativ für den Zuschlagsstoff Natriumhydrogensulfat untersucht. Der maximale Lithiumlaugungsgrad von 91 % wurde bei der Rösttemperatur von 850 °C, einer Haltezeit von 60 Minuten und einem ZWK: NaHSO_4 -Gewichtsverhältnis von 1:1 erzielt. Kaliumhydrogensulfat ist wegen der höheren Lithiumlaugungsgrade und den geringeren Einsatzmengen an Zusatzstoff zu favorisieren. Für die weitere Abtrennung des Lithiums aus der Laugungslösung ist ein Kaliumzusatz zu bevorzugen, da Kalium bereits im Zinnwaldit enthalten ist und so kein zusätzliches chemisches Element in die Laugungslösung eingebracht wird. Im Hinblick auf die Kosten könnte die Situation umgekehrt sein. Die bisher beschriebenen Röstversuche wurden im Kammerofen (stationäre Versuche) und mit Einsatzmengen von 50 - 400 g durchgeführt.

Im nächsten Schritt der Verfahrensentwicklung wurden Röstexperimente in einem indirekt beheizbaren Drehrohrofen mit einer Länge von 2 m und einem Rohrdurchmesser von 0,2 m durchgeführt. Die Mischung des Zinnwaldits mit den Zusätzen erfolgte mittels Eirich-Mischer und es wurde das optimale Mischungsverhältnis ZWK: KHSO_4 von 1:0,67 aus den stationären Versuche benutzt. Die Einsatzmengen für diese Versuche lagen bei 1000 g. Neben den größeren Einsatzmengen im Drehrohrofen ist ein kontinuierlicher Betrieb möglich, der im Hinblick auf eine halbtechnische Anwendung zu bevorzugen ist. Bei den Drehrohrofenversuchen wurden vor der eigentlichen Glühzone Rohranhaftungen beobachtet, die im ungünstigsten Fall zu einer Dammbildung und somit zu einer Aufstauung des Materials führten. Vermutlich sind diese unerwünschten Effekte auf die Zersetzung des

Kaliumhydrogensulfats zu Kaliumdisulfat und Wasser zurückzuführen. Des Weiteren bildete das Material kein übliches Wälzbett aus, sondern wanderte nach Auflösung der Dämme in Form von Pellets durch den Ofen. Das gemahlene Röstgut wurde anschließend mit Wasser gelaugt. Es wurden Lithiumlaugungsgrade von 93 % bei einem ZWK:KHSO₄-Gewichtsverhältnis von 1:0,67 und einer Rösttemperatur von 850 °C erzielt. Damit wurden wesentliche Schritte für eine erfolgreiche Überführung in den halbertechnischen Maßstab unternommen.

Es bleibt festzuhalten, dass ein Aufschlussverfahren für das Zinnwalditkonzentrat entwickelt wurde, das aus einer thermischen Behandlung mit Kaliumhydrogensulfat und einer anschließenden wässrigen Laugung besteht. Somit wurde der in diesem Arbeitspaket vorgesehene Meilenstein erfüllt. Eine Veröffentlichung mit dem Titel „Extraction of Lithium from Zinnwaldite“ für die European Metallurgical Conference 2013 befindet sich im Druck.

In der Tabelle 6 ist die chemische Analyse einer typischen Lösung nach der Laugung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat angegeben (Feststoff-Lösungsverhältnis: 1:5).

Tab.6: Chemische Analyse einer typischen Lösung nach der Laugung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat (Feststoff-Lösungsverhältnis: 1:5)

	Li	Rb	K	Al	Mn	S	Zn	Ca	Mg	Fe	Si	Na
[g/l]	1,60	0,29	11,40	1,19	1,05	9,59	0,10	0,18	0,04	0,02	0,03	0,05

Im Hinblick auf die Gewinnung von reinen Lithiumverbindungen aus den resultierenden Laugen (AP 3.1.3 Hydrometallurgie) ist zu beachten, dass der Kaliumgehalt der Lösungen das 6 bis 9fache des Lithiumgehaltes beträgt.

Durch Zugabe von Kaliumcarbonat (K₂CO₃) zu den Lösungen konnte Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) bei 90 °C gefällt und abgetrennt werden. Die Erwärmung der Lösungen war erforderlich, weil die Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur abnimmt. Aus der Löslichkeit in reinem Wasser ergibt sich ein Lithiumgehalt von cLi = 2,5 g/l bei 20 °C und von cLi = 1,5 g/l bei 90 °C (ermittelt aus Daten von [1]). Daher konnte aus Lösungen mit einer Lithiumkonzentration von cLi ≤ 2 g/l kein Lithiumcarbonat gefällt werden. Bei der Verwendung von Lösungen mit einer Lithiumkonzentration von cLi > 2 g/l wiesen die Lösungen nach der Fällung noch Lithiumkonzentrationen von 2,0 bis 2,5 g/l auf. Daraus ergibt sich, dass die aus der Laugung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat resultierenden Lösungen möglichst hoch aufkonzentriert werden müssen. Eine Aufkonzentrierung kann durch eine mehrmalige Verwendung der Lösung für die Laugung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat erfolgen, wie mit einer Versuchsreihe gezeigt werden konnte. Die Lithiumkonzentration konnte von cLi = 2 g/l nach der 1. Laugung auf cLi = 6 g/l nach der 3. Laugung erhöht werden. Gelöste Aluminium-, Mangan-, Zink- und Calcium-Anteile müssen vor der Carbonatfällung durch Zugabe von Kalium- bzw. Natriumhydroxidlösung gefällt und abgetrennt werden. Anderenfalls kommt es bei der Kaliumcarbonatzugabe zur unerwünschten Fällung dieser Elemente bei gleichzeitig teilweiser Fällung von Lithium.

Mit Kaliumphosphat konnte eine Lithiumabtrennung durch Fällung als Lithiumphosphat (Li_3PO_4) erreicht werden. Dabei verblieb in der behandelten Lösung eine Restkonzentration von nur ca. 0,25 g/l (Versuche bei 90 °C). Obwohl die Lithiumabtrennung bei der Phosphatfällung vollständiger ist als bei der Carbonatfällung, ist letztere zu bevorzugen, weil Lithiumcarbonat als Rohstoff eine deutlich vielfältigere Verwendung findet.

Eine selektive Trennung von Lithium und Kalium wurde auch mit Hilfe einer Solventextraktion erreicht. Dazu wurde ein Gemisch aus dem Extraktionsmittel LIX®54-100 (BASF), Kerosin und Trioctylphosphinoxid verwendet. Diese Methode wurde von [2] für alkalische Lösungen ($\text{pH} \approx 13$) beschrieben, die durch Laugung eines thermisch behandelten Zinnwalditkonzentrates erhalten wurden.

Bei den Extraktionsversuchen des Berichterstatters wurden folgende Parameter variiert: Die Lithium- und Kaliumkonzentration, der pH-Wert, das LIX®/Kerosin-Verhältnis und die Trioctylphosphinoxid-Menge. Die besten Extraktionsergebnisse für Lithium wurden mit einem Gemisch aus einer Lösung mit 10 Vol.-% LIX® und 90 Vol.-% Kerosin sowie einer Zugabe von Trioctylphosphinoxid erreicht. Der pH-Wert der zu extrahierenden Lösung musste mit einer Kaliumhydroxidlösung auf $\text{pH} = 13$ erhöht werden. Unter diesen Bedingungen konnten aus synthetischen Lösungen mit einer Lithiumkonzentration von 1,0 g/l und einer Kaliumkonzentration von 6,8 bzw. 12,6 g/l bis zu 98 % des Lithiums in einem Extraktionsschritt aus der Lösung abgetrennt werden. Kalium wurde bis maximal ca. 1 % mitextrahiert. Für Versuche mit einer Lösung, die aus der Laugung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat resultierte, wurden gelöstes Aluminium, Mangan, Zink und Calcium vor der Extraktion mit Kaliumhydroxidlösung gefällt und durch Filtration abgetrennt. Nach der pH-Werteinstellung mit Kaliumhydroxidlösung auf $\text{pH} = 13$ enthielt die Lösung Lithium mit $c_{\text{Li}} = 1,3 \text{ g/l}$ und Kalium mit $c_{\text{K}} = 27,0 \text{ g/l}$. Unter den oben beschriebenen Extraktionsbedingungen konnten 99 % des Lithiums aus der Lösung extrahiert werden, wobei ca. 3 % des Kaliums mitextrahiert wurden.

Die Reextraktion von Lithium erfolgte mit Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$). Dabei konnten mit einem Schritt 96 % des von der organischen Phase aufgenommenen Lithiums reextrahiert werden. Aus der resultierenden schwefelsauren Lösung wurde Lithiumsulfat (Li_2SO_4) durch Eindampfen der Lösung auskristallisiert. Dieses kann entweder direkt als Chemikalie oder als Rohstoff für die Herstellung von Lithiumcarbonat verwendet werden.

Alternativ zur Fällung und Solventextraktion wurden Versuche mit Ionenaustauschern durchgeführt. Sowohl mit einem stark sauren als auch schwach sauren Kationenaustauscherharz war keine effiziente selektive Trennung von Lithium und Kalium möglich.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Abtrennung von Lithium aus den Prozesslösungen und die Gewinnung von Lithiumverbindungen erfolgreich sowohl durch Fällung als auch durch Solventextraktion erreicht wurden. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer noch nicht abgeschlossenen Diplomarbeit durchgeführt.

Das aus den oben beschriebenen Einzelprozessschritten resultierende vereinfachte Verfahrensfliesschema zur Lithiumgewinnung aus dem Primärrohstoff Zinnwaldit ist in der Abbildung 1 dargestellt. Im Wesentlichen besteht das Gesamtverfahren aus dem Zinnwaldit-Aufschlussverfahren und der Lithiumgewinnung. Im ersten Schritt wird das Zinnwalditkonzentrat unter Zugabe von Kaliumhydrogensulfat thermisch behandelt. Dieser

pyrometallurgische Prozess überführt das Lithium in eine wasserlösliche Phase. Das gemahlene Röstgut wird im Anschluss mit Wasser gelaugt. Der Vorteil dieses Aufschlussverfahrens besteht darin, dass auf einen Einsatz von Säuren als Laugungsmedium verzichtet wird. Mit einer Filtration wird die lithiumhaltige Lösung vom festen Rückstand abgetrennt. Der Rückstand könnte als Versatzmaterial zurück in das Zinnwaldit-Bergwerk gegeben werden. Hierzu müssten noch entsprechende Eignungsuntersuchungen durchgeführt werden.

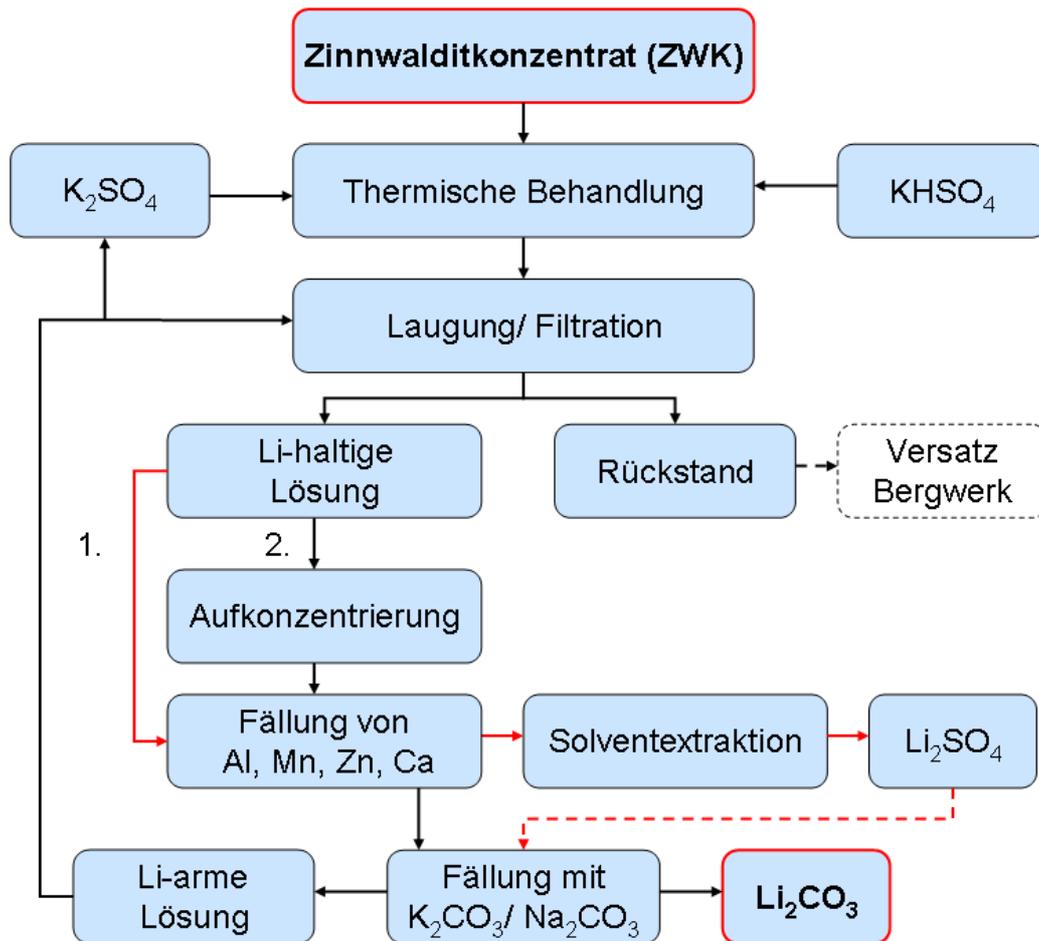


Abb. 16: Vereinfachtes Verfahrensfliesschema zur Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit

Mit diesem Zinnwaldit-Aufschlussverfahren wurde eine Lithiumausbeute von 82 % erreicht. Das bedeutet, dass für die Überführung von 1 kg Lithium in Lösung 82,4 kg Zinnwalditkonzentrat eingesetzt werden müssen. Der Lithiumverlust von 18 % verteilt sich zu etwa gleichen Teilen auf die Verluste beim Rösten und Laugen. Die lithiumhaltige Lösung enthält einen erheblichen Überschuss an Kalium, wobei das Lithium-Kalium-Verhältnis ca. 1:7 beträgt. Die Lithiumgewinnung aus der Lauge kann auf zwei Wegen erfolgen.

Beim 1. Weg (rote Pfeile in der Abb. 16) werden aus der lithiumhaltigen Lauge gelöste Al-, Mn-, Zn-, Ca- und Fe-Anteile als Hydroxide gefällt und abgetrennt. Anschließend erfolgt aus

der alkalischen Lösung die Lithiumabtrennung mit Hilfe einer Solventextraktion. Aus der schwefelsauren Reextraktionslösung wird dann Lithiumsulfat auskristallisiert. Dieses kann als Produkt direkt verwendet werden oder wird mit Wasser in eine Lösung übergeführt, aus der Lithiumcarbonat mit Hilfe von Kalium- oder Natriumcarbonat gefällt wird.

Beim 2. Weg (schwarze Pfeile in der Abb. 16) erfolgt zunächst eine Aufkonzentrierung der Lauge, indem die Lösung mehrmals für die Laugung von Zinnwalditkonzentrat eingesetzt wird. Anschließend werden gelöstes Al, Mn, Zn, Ca und Fe alkalisch gefällt. Aus der filtrierten Lösung erfolgt anschließend die Abtrennung von Lithium durch Fällung von Lithiumcarbonat. Die filtrierte lithiumabgereicherte Lösung kann, im Sinne einer Stoffkreislaufschließung, wieder im Laugungsprozess von Zinnwalditkonzentrat eingesetzt werden, nachdem zuvor Kaliumsulfat durch Auskristallisieren ausgeschleust wurde. Das Kaliumsulfat kann als Ausgangs- oder Zuschlagstoff für andere Prozesse verwendet werden. Ein Teil des Kaliumsulfates kann auch bei der thermischen Behandlung von Zinnwalditkonzentrat anteilig das Kaliumhydrogensulfat ersetzen.

AP 3.2: Primärrohstoff Sole

Im Rahmen des Verbundprojektes sollten Versuche zur Aufkonzentrierung von Solen durch Membrantechnik durchgeführt werden. Das Konzentrieren bezieht sich dabei auf die selektive Erhöhung des Lithiumgehaltes und nicht auf den totalen Salzgehalt.

Im Rahmen einer Studienarbeit wurde untersucht, ob die Nanofiltration zur Abtrennung und Aufkonzentrierung von Lithium aus synthetischen Lösungen sowie Laugen geeignet ist. Die Untersuchungen zeigten, dass eine selektive Abtrennung von Lithium durch die verwendeten Nanofiltrationsmembranen (8 unterschiedliche Membranen) nicht möglich ist. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die Größe der hydratisierten Ionen zu ähnlich ist. Eine selektive Aufkonzentrierung von Lithium in den Lösungen mit Hilfe der Nanofiltration ist ebenfalls nicht möglich, da sich alle Komponenten gleichermaßen anreichern. Bei Verwendung einer Membran mit einem Rückhalt von ca. 99 % konnte durch Abfiltrieren von 80 % der Lösung eine Aufkonzentrierung aller Komponenten um etwa das Vierfache erreicht werden. Zur Aufkonzentrierung von Lithium auf die für eine Fällung von Lithiumcarbonat erforderliche Konzentration wird eine mehrstufige Nanofiltration notwendig sein.

AP 3.3: Sekundärrohstoffe

3.3.1. Technologie von Sammlung, Transport und Lagerung

3.3.2. Aufbereitungsverfahren der Li-Akkus und Li-Batterien

Zur Erschließung des Wertstoffinhalts müssen die Li-haltigen Batterien bzw. Li-Akkus mittels verschiedener Beanspruchungsarten möglichst gefahrlos in ihre Hauptkomponenten (Gehäuse-, Elektroden-, Separatorenwerkstoffe bzw. Schwarzmasse) zerlegt werden. Dazu ist vor der mechanischen Beanspruchung eine Klassierung der Li-Akkus nach dem Gefährdungspotential (SoC) notwendig. Die mechanische Aufbereitung beinhaltet eine Aufschluss-zerkleinerung der Li-haltigen Verbunde mit geringem Gefährdungspotential und die anschließende Abtrennung der Wertkomponenten aus den Zerkleinerungsprodukten. Ziel der mechanischen Aufbereitung besteht in der maximalen Anreicherung der Wertstoffe in

den jeweiligen Sortierprodukten bei möglichst hohem Wertstoffausbringen. Die Versuche wurden mit einer Großprobe Handy-Akkus bzw. Akkupacks Typ 18650 des Projektpartners Nickelhütte Aue durchgeführt.

Im Rahmen der Recherchen zum Stand der Technik konnten eine Reihe von Aufbereitungsverfahren ermittelt werden, die sich vor allem in der Art der Vorbehandlung (Entschärfung des Gefährdungspotentials) sowie in den Möglichkeiten zur Extraktion der in der Schwarzmasse befindlichen feinen Wertkomponenten (Co, Li, Cu, Mn u.a) unterscheiden. Während sich für die Vorbehandlung großtechnisch bisher die Pyrolyse (z.B. Fa. Akkurec/Mühlheim) bzw. die Unterkühlung mit flüssigem Stickstoff (Fa. Toxco/Trail-Kanada) durchgesetzt hat, gibt es für die Extraktion der feinen Wertkomponenten aus der Schwarzmasse schwerpunktmäßig pyro- bzw. hydrometallurgische Verfahrensansätze. Im Gegensatz zu den bekannten Aufbereitungsverfahren soll im vorliegenden Vorhaben ein alternativer Weg gefunden werden, der insbesondere ohne die energieintensive pyrolytische bzw. kryogene Vorbehandlung auskommt. Das Arbeitsfließbild für ein solches alternatives Aufbereitungsverfahren zeigt Abb. 17.

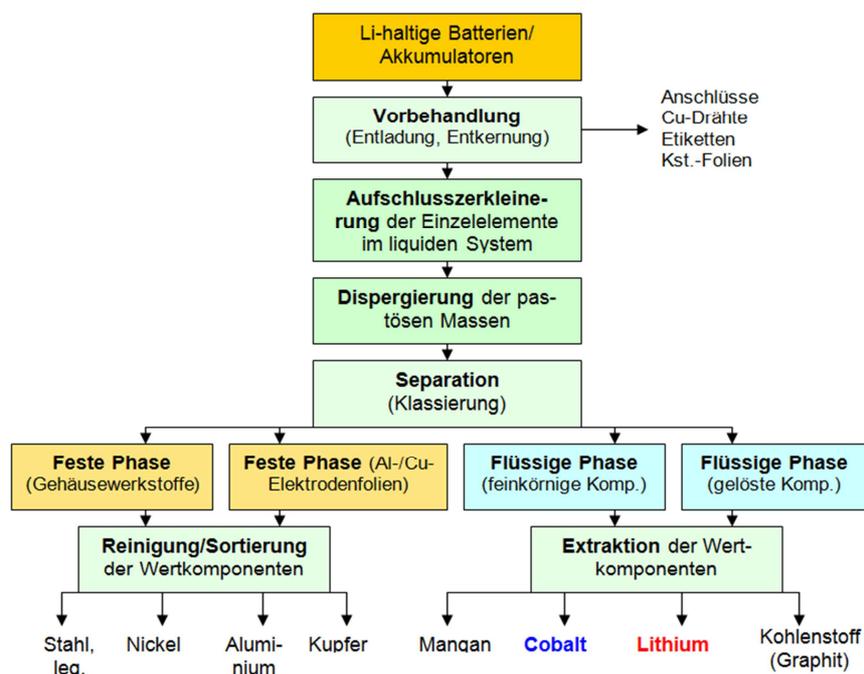


Abb. 17: Arbeitsfließbild für ein alternatives Verfahren zur Aufbereitung der Li-haltigen Akkus/Batterien ohne thermische Vorbehandlung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Labor- bzw. kleintechnischen Untersuchungen im Rahmen der mechanischen Aufbereitung der sekundären Rohstoffe analog zur Reihenfolge der Arbeitsschritte aus der Teilvorhabensbeschreibung im Verbundprojekt dargestellt.

3.3.2.1 Batterievorbereitung

a) Klärung der Verfügbarkeit und Beschaffung von Versuchsmaterial

Die Ergebnisse einer Sortieranalyse, bei der ca. 250 kg Altbatterien aus den GRS-Sammelcontainern der TU Bergakademie Freiberg sortiert wurden, können wie folgt zusammengefasst werden:

- insgesamt sind ca. 3,5% aller erfassten Energiespeicher Li-haltig (3,1% Batterien / 0,4% Akkus)
- von allen Batterien ist nur 1% und von allen Akkus sind 19,9% Li-haltig
- von den ca. 20 % der Li-haltigen Akkus sind 19,1 % Li-Ion und 0,8 % Li-Polymer
- von allen Li-haltigen Energiespeichern sind 30,1% Batterien und 69,9% Akkus

Mit der Sortieranalyse stand zugleich eine ausreichende Menge Versuchsmaterial für die orientierenden Untersuchungen zur Abschätzung des Gefährdungspotentials bei der mechanischen Aufbereitung (Zerkleinerung) zur Verfügung.

b) Gefährdungsanalyse

Aus Gründen der Arbeits- und Betriebssicherheit insbesondere bei den Zerkleinerungsuntersuchungen waren im Vorfeld die zu erwartenden Gefährdungen zu charakterisieren. Mit dem IBExU - Institut für Sicherheitstechnik Freiberg stand ein Erfahrungsträger zur Verfügung, der bereits Li-haltige Gerätebatterien/-Akkus in speziellen, zertifizierten Beanspruchungstests (z.B. Nageltest) geprüft hat. Nach Literaturangaben kann die Umsetzung der Restenergie im Rahmen derartiger Beanspruchungen zu Temperaturspitzen > 500°C führen („Thermisches Durchgehen“), Im ungünstigen Falle ist dies mit einem Abbrennen der organischen Komponenten bzw. einer Entzündung des ggf. metallischen Lithiums verbunden (ab ca. 170°C).

Um den Randbedingungen der geplanten Aufbereitungstechnologie gerecht zu werden, erfolgte eine entsprechende Modifikation der Gefährdungsprüfung. In Anlehnung an die potentiell einsetzbaren Zerkleinerungsaggregate wurde ein spezieller Schertest konzipiert, wobei die Prüfung von ca. 50 Li-haltigen Akkus (vorzugsweise Typ 18650 bzw. Handy-Akku) erfolgte. Diese waren im Vorfeld bezüglich ihrer Restenergiegehalte charakterisiert und in Restladungsklassen unterteilt worden. Von den 3 untersuchten Möglichkeiten der Akku-Restladungsbestimmung über die

- max. Leistung $P_{max} [W] = f(U_0, R_i)$
- Leerlaufspannung U_0
- SoC nach Entladekennlinie

hat sich die Ermittlung der **Leerlaufspannung U_0** (s. **Abb.18**). als besonders praktikabel erwiesen.

Gefahrenklasse	ΔT in K	P_{max} in W	U_0 in V	SOC in %
1 (gering)	< 40	< 9	< 3,5	< 7
2 (mittel)	40-100	9-15	3,6-3,9	7-70
3 (hoch)	> 100	>15	> 3,9	>70

Abb. 18: Gefahrenklassen nach der Zerkleinerung der Li-Akkus in Abhängigkeit von den Parametern der Restladungsbestimmung

Den Zusammenhang zwischen dem Parameter U_0 und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung der Zerkleinerungsprodukte zeigt **Abb. 19**.

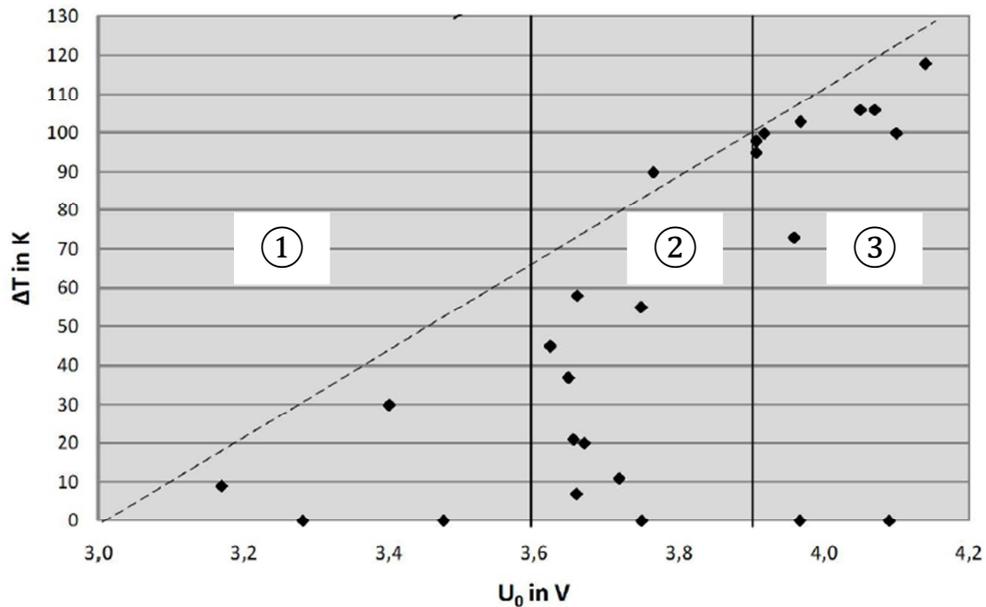


Abb. 19: Temperaturerhöhung nach der Zerkleinerung der Li-Akkus in Abhängigkeit von der Leerlaufspannung U_0

Es wird deutlich, dass sich alle untersuchten Akkus in entsprechende Gefährdungsklassen der Temperaturentwicklung einordnen lassen. Besonders kritisch einzuschätzen ist die Restladungsklasse 3 bei der die Akkus noch mehr als 70 % der Nennleistung besitzen können. Im zerkleinerten Material traten dabei unzulässig hohe Temperaturspitzen ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$) auf, die in der Regel mit einer Verdampfung der organischen Komponenten (insbes. Elektrolyte) einhergehen. Eine Entzündung der Akkus konnte nur in 2 Fällen festgestellt werden. Explosionen wie bei den Nageltests waren dagegen bei den Schertests nicht zu beobachten.

Während für Akkus der problematischen Restladungsklasse 2 aus Sicherheitsgründen eine Entladung empfohlen wird (ΔT 40 - 100°C), können Akkus der Restladungsklasse 1 bedenkenlos für Zerkleinerungsuntersuchungen bzw. die nachfolgende Aufbereitung genutzt werden, da die zu erwartenden Temperaturerhöhungen ($\Delta T < 40^\circ\text{C}$) mit denen konventioneller Kohle-Zink-Batterien vergleichbar sind.

Die Masseanteile der untersuchten Li-haltigen Geräteakkus (Typ Handyakku bzw. 18650) in den jeweiligen Gefährdungsklassen sind Tab. 7 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass es Unterschiede zwischen den zylindrischen Laptop-Akkus (Typ 18650) und den prismatischen Handy-Akkus gibt, insgesamt aber jeweils ca. 1/3 der untersuchten Akkus in den 3 Gefährdungsklassen konzentriert ist.

Gefahrenklasse	Anzahl 18650	Anteil	Anzahl Handy	Anteil	Gesamt	Anteil
1 (gering)	24	35,3 %	6	19,4 %	30	30,3 %
2 (mittel)	28	41,2 %	8	25,8 %	36	36,4 %
3 (hoch)	16	23,5 %	17	54,8 %	33	33,3 %
Σ	68		31		99	

Tab. 7: Masseanteile der Li-Akkus in den Gefährdungsklassen a) Typ 18650 (Laptop); b) Handy-Akku (verschiedene Hersteller); c) Gesamtspektrum

Kann man die problematische mittlere Gefährdungsklasse 2 näher spezifizieren, lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit > 60% aller Li-haltigen Akkus ohne negative Konsequenzen und ohne pyrolytische Vorbehandlung trocken mechanisch zerkleinern bzw. aufbereiten. Akkus der Gk 3 und höhergeladene Akkus der Gk 2 sind darüber hinaus ggf. für eine Wiederverwendung („second life“) bzw. die gezielte Restenergie-Rückgewinnung interessant.

3.3.2.2 Untersuchungen zur systematischen Entladung

Voraussetzung für eine gefahrlose großtechnische Zerkleinerung ohne thermische Vorbehandlungsmaßnahmen ist also eine Klassierung der Li-Akkus nach dem Gefährdungspotential mittels einer leistungsfähigen Online-Detektion. Die Untersuchungen konzentrierten sich deshalb zunächst auf die Möglichkeiten der Erkennung potentiell gefährlicher Akkus mit SoC > 50 – 70 %. Parallel dazu war zu klären, inwieweit diese zerkleinerungstechnisch kritischen Li-Akkus in einem technisch vertretbaren Zeitraum zuverlässig entladen werden können.

Aus Veröffentlichungen war bekannt, dass elektrisch leitfähige Medien, insbesondere Flüssigkeiten zur Entladung der Li-Akkus genutzt werden können, wobei die auftretenden Kurzschlussströme zur Erwärmung der Akkus bzw. Medien führen. Die Nutzung dieses Effektes zur Online-Erkennung von Akkus mit hohen Restladungen mittels Thermografischer Methoden stand im Mittelpunkt dieser Untersuchungen, deren Ergebnisse wie folgt zusammengefasst werden können:

- a) Die gezielte Entladung potentiell gefährlicher Li-Akkus erfordert prinzipiell die Zuschaltung eines geeigneten Verbrauchers mit definiertem Widerstand. Eine Schnellentladung über zu geringe Widerstände (Kurzschluss), die zur unzulässigen Erwärmung und ggf. Schadensfällen führt, ist dabei zu vermeiden.
- b) Da für die Online-Erkennung bzw. Entladung eine direkte Ankopplung von Verbraucher-Widerständen mittels Steckern bzw. elektrischen Kontakten nicht praktikabel ist, erfolgten Tests mit geeigneten Einbettungsmedien. Als potentiell geeignete Medien wurden Flüssigkeiten (Wasser, Salzlösungen bzw. Suspensionen) sowie granulare Schüttungen unterschiedlicher Leitfähigkeit (z.B. Metallgranulate) untersucht. Maßgeblich für eine identifizierbare Entladung/Erwärmung der Akkuzellen ist hierbei der jeweilige Übergangswiderstand, welcher u.a. von der Metallart und Granulatkörnung bestimmt wird.
- c) Nach Einbettung der Li-Akku-Einzelzellen in verschiedene Medien konnte für die Metallgranulate (Pb, Al, Cu) eine deutliche Abhängigkeit der Li-Akku-Erwärmung von der Restladung (SoC) nachgewiesen werden.
- d) Die Effektivität der Entladung ist dabei unterschiedlich. Während für die Gefährdungsklasse Gk1 innerhalb einer Entladungsdauer von 12 min ein Spannungsabfall um ca. 56 % nachweisbar war, ergab sich für Gk2 eine Größenordnung von 35 % (auf Gk1 !). Der Spannungsabfall der hochgeladenen Li-Akkus der Gk 3 betrug demgegenüber nur max. 20 %. Damit wird deutlich, dass diese nach ihrer Detektion und Abtrennung eine Sonderbehandlung erfahren müssen.

Die gefundenen Lösungen zeichnen sich gegenüber dem Stand der Technik durch ihre Neuartigkeit aus, so dass entschieden wurde, entsprechende Schutzrechte zu beantragen (Patentanmeldung). Darüber hinaus erfolgten die Konzeption und der Bau eines Versuchsstandes zur Online-Sortierung bzw. Entladung der Li-Geräteakku-Gemische (Containerlösung).

3.3.2.3 Untersuchungen zum System

Auf Grund der vielfältigen Vorteile in der Prozessführung hat sich der Schwerpunkt der Untersuchungen zum System in Richtung einer weitestgehend trockenen Aufbereitung der Li-haltigen Akkusysteme verlagert. Da durch die Nutzung moderner Detektionsmethoden eine Abtrennung potentiell gefährlicher, hochgeladener Akkus der Gk3 vor der Zerkleinerung erfolgen kann, ist eine „nasse“ Aufschlusszerkleinerung der ungefährlichen Akkus, wie ursprünglich aus Sicherheitsgründen favorisiert, eigentlich nicht notwendig. Die Aufschlusszerkleinerung im liquiden System hat ggf. aber eine Reihe von Vorteilen bezüglich des Ablösens der Li-haltigen Beschichtungen von den Elektroden, wie in entsprechenden Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

3.3.2.4 Zerkleinerungsuntersuchungen

Die Untersuchungen zur trockenen Aufschlusszerkleinerung der ungefährlichen Li-Akkus mit geringer Restladung wurden erfolgreich abgeschlossen. Es erfolgten Versuche mit Handyakkus (verschiedene Hersteller) bzw. mit zu Akkupacks komplettierten Energiespeichern vom Typ 18650 der Bauarten IBM, Panasonic, wobei als Aufschlusszerkleinerungsaggregate eine Hammermühle HM 340 (*Bauart Jehmlich/Nossen*) und ein Granulator UG 300 (*Fa. MEWA/Gechingen*) zum Einsatz kamen. Das Ziel der Zerkleinerungsuntersuchungen bestand in einer gefähderungsfreien Freilegung sowohl der Einzelzellen (Typ 18650) aus den Akkupacks, als auch der Wertkomponenten der Einzelzellen zum Zwecke einer nachfolgenden Auftrennung in die stofflich verwertbaren Komponenten Stahl, NE-Metalle, Kunststoffe und Li-haltige Schwarzmasse.

3.3.2.4a Aufschluss der Gehäuse

Im Rahmen dieses den schonender Aufschluss der Akku-Packs betreffenden Arbeitspunktes wurden die folgenden Schwerpunkte bearbeitet:

Parameter	<u>Falltests</u>	<u>Hammermühle HM 340</u>	<u>Backenbrecher</u>
Versuchsgut	<ul style="list-style-type: none"> • Panasonic-Packs (je 5x) • IBM-Packs (je 5x) 	<ul style="list-style-type: none"> • 8 Packs unterschiedliche Typen und Hersteller 	<ul style="list-style-type: none"> • IBM-Packs
Beanspruchungsregime	<ul style="list-style-type: none"> • Fallhöhe: 3 m (Wiederholung bis zum Bruch) 	<ul style="list-style-type: none"> • $v_B = 25$ m/s (ohne Rost) 	<ul style="list-style-type: none"> • Druckbeanspruchung
Beanspruchungsenergie	$E_B \approx 0,5$ J/g $\approx 0,15$ kWh/t (berechnet aus pot. Energie)	$E_B \approx 0,5-1$ J/g $\approx 0,18-0,30$ kWh/t (ermittelt über mechan. Leistung)	<ul style="list-style-type: none"> • n.b.
Ergebnis:	Aufschluss der Packs nach	Aufschluss der Packs nach	für Aufschluss

	max. 17 Wiederholungen	max. 1-2 Hammerschlägen	ungeeignet
--	------------------------	-------------------------	------------

Die Ergebnisse können abschließend wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Freilegung der Einzelzellen (Typ 18650) aus den Akkupacks ist prinzipiell durch Nutzung der Schwerkraftwirkung (Falltest) bzw. durch den Einsatz einer Hammermühle ohne Austragsrost möglich. Die Verwendung eines Backenbrechers erwies sich nicht als zielführend.
- Die Falltests, die als Grundlagenuntersuchungen zur Klärung der Übertragbarkeit in den technischen Maßstab (z.B. Aufschlussstrommel SBB, Fa. MEWA/Gechingen) angesehen werden können, ergaben, dass nach maximal 26 Beanspruchungen aus Fallhöhe 3m alle Akkupacks geöffnet vorlagen. Die mechanische Beanspruchung der Einzelzellen war minimal und führte zu keinen Kurzschlüssen bzw. Erwärmungseffekten durch die Restladungen.
- Der Einsatz einer Hammermühle HM 340 ohne Austragsrost führte zu dem Ergebnis, dass ein bis zwei Kontakte mit den Hämmern ausreichen, um die Akkupacks zu öffnen und die Einzelzellen unbeschädigt freizulegen.
- Die bei beiden Methoden für den 100%-igen Aufschluss umgesetzten spezifischen Beanspruchungsenergien sind **Abb. 20** zu entnehmen. Es kann festgestellt werden,
 - ➔ dass bei den Falltests die Unterschiede im Energieaufwand zwischen den verschiedenen Typen der Akkupacks relativ gering sind ($w_B = 0,18 \dots 0,22 \text{ kWh/t}$),
 - ➔ dass für den technischen Aufschluss mittels einer SBB-Trommel (z.B. Fa. MEWA/ Gechingen) jedoch ein etwas höherer Energieaufwand zu erwarten ist und
 - ➔ dass für den Aufschluss mittels Hammermühle im technischen Maßstab mit etwa einem um 30 .. 40% höheren Energieaufwand ($w_B = 0,32 \text{ kWh/t}$) zu rechnen ist.
- Als Vorzugsvariante wird die Beanspruchung mittels einer Aufschlussstrommel vorgeschlagen, die insgesamt schonender (ohne Beschädigung der Einzelzellen) und hinsichtlich des zu erwartenden Energiebedarfes zum Freilegen der Einzelzellen etwas günstiger zu sein scheint.

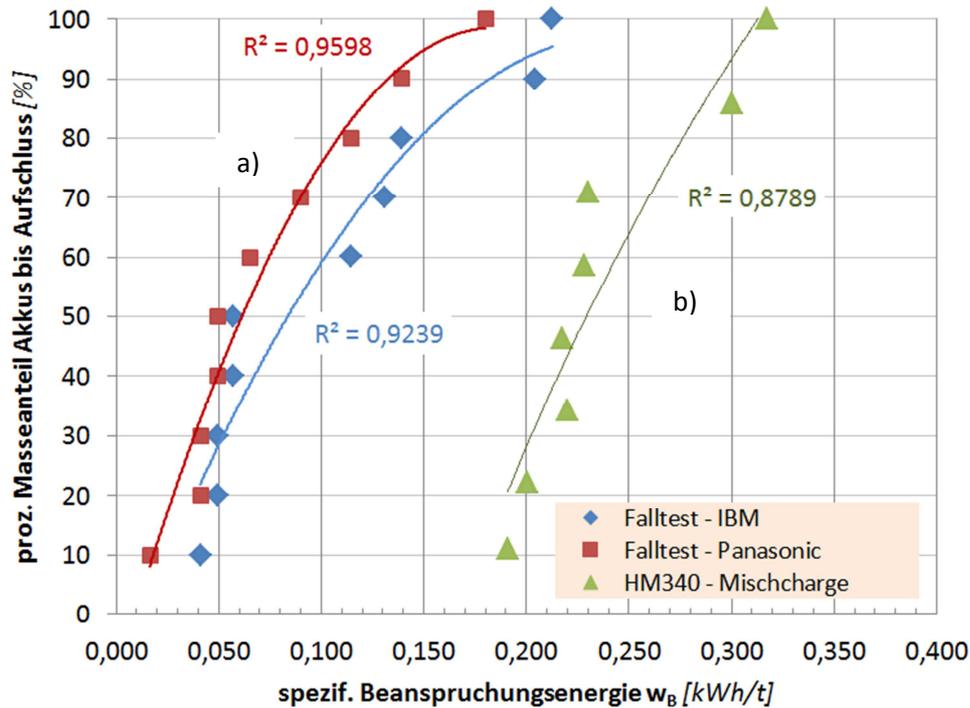


Abb. 20: Prozentualer Masseanteil der aufgeschlossenen Einzelzellen aus Akku-Packs Typ IBM bzw. Panasonic in Abhängigkeit von der spezifischen Beanspruchungsenergie bei a) Falltest; b) Hammermühle HM 340 ($v_u = 25$ m/s)

Im Rahmen der **Aufschlusszerkleinerung der Einzelzellen** (Handyakkus bzw. Typ 18650) wurden die Schwerpunkte aus dem folgenden **Versuchsprogramm** bearbeitet:

Parameter	<u>Granulator UG 300</u> (Fa. MEWA/Gechingen)	<u>Hammermühle HM 340</u> (Fa. Jehmlich/Nossen)
Versuchsgut	<ul style="list-style-type: none"> • Einzelzellen 18650 (je ca. 500g) • Handy-Akkus (je ca. 500g) 	<ul style="list-style-type: none"> • Einzelzellen 18650 (je ca. 300g) • Handy-Akkus (je ca. 300g)
Beanspruchungsregime	<ul style="list-style-type: none"> • Scheren/Schneiden • Var. der Rostöffnungsweite d_R (12/16/20/30 mm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Komplexe Reißbeanspruchung • Var. der Beanspr.dauer v_B (2/5/10/20 s)
Beanspruchungsenergie	• Messung gegenwärtig noch nicht möglich (Nachrüstung)	• ermittelt über mechan. Leistung (in Auswertung)
Ergebnis:	Char. des Aufschlusses der Einzelzellen in Abh. des Parameters	• Char. des Aufschlusses der Einzelzellen in Abh. des Parameters

Die Ergebnisse der Aufschlusszerkleinerung von Einzelzellen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Zerkleinerung der Akkupack-Gehäuse mittels des Granulators UG 300 ergibt in Abhängigkeit vom eingesetzten Austragsrost die in **Abb. 21** dargestellten Ergebnisse. Es wird deutlich, dass eine sehr intensive Zerkleinerung der untersuchten Gehäusekomponenten auf x_{90} -Werte von etwa $0,5d_L$ (Lochweite Austragsrost) erfolgt.

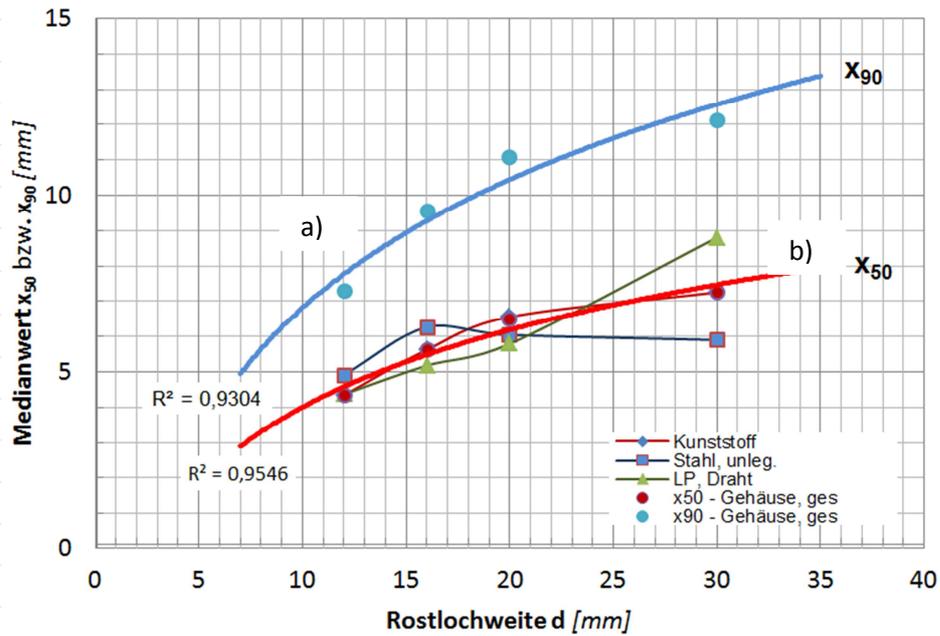


Abb. 21: Abhängigkeit des Medianwertes x_{50} (**b**) bzw. des x_{90} -Wertes (**a**) der mittels Granulator UG 300 (Fa. MEWA/Gechingen) zerkleinerten Akkupack-Gehäuse von der Lochweite des Austragsrostes d_L

- Die Zerkleinerung der Einzelzellen mittels des Granulators UG 300 wurde wie in **Abb. 22a** dargestellt anhand der Partikelgrößenverteilungen des Gesamtproduktes charakterisiert (Akkutyp 18650). Es zeigt sich, dass die Medianwerte x_{50} der Hardware-Komponenten in Abhängigkeit von der Rostlochweite nur geringfügig unterscheiden. Gleichzeitig sind aber deutliche Unterschiede zur Schwarzmasse nachweisbar.

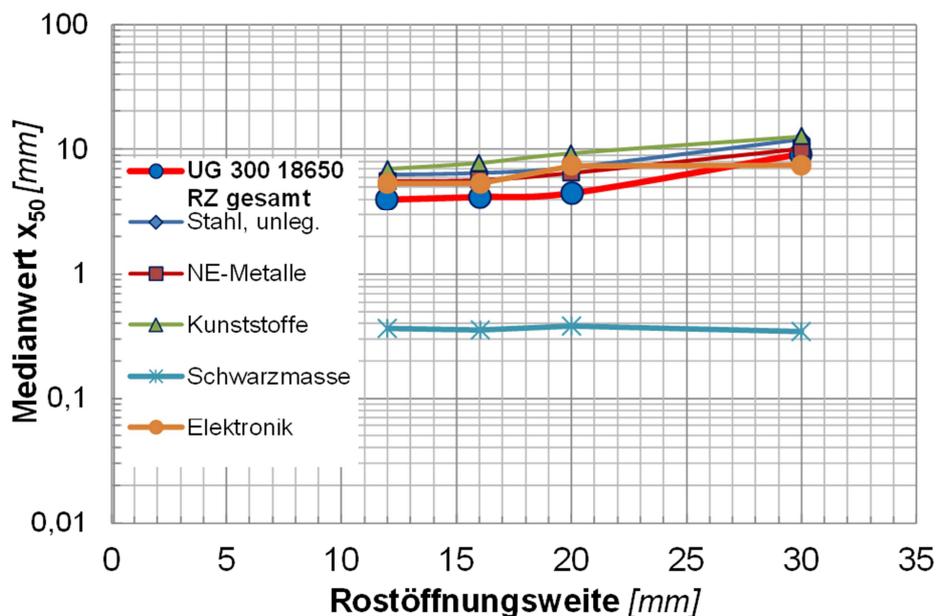


Abb. 22a: Partikelgrößenverteilungen der mittels Granulator UG 300 (Fa. MEWA/Gechingen) zerkleinerten Einzelzellen (Handy-Akkus/Typ 18650) in Abhängigkeit von der Lochweite des Austragsrostes

- Abb. 22b** zeigt zum Vergleich die bei der Zerkleinerung der Einzelzellen mittels der modifizierten Hammermühle HM 340 ermittelten Medianwerte x_{50} der Akku-

Komponenten in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer. Da die Beanspruchung mittels Hammermühle wesentlich selektiver ist, ergeben sich signifikante Unterschiede im Aufschlussverhalten der Komponenten. Insbesondere ist ein vergleichsweise höherer Masseanteil < 1 mm festzustellen, der auf verbesserte Aufschlussverhältnisse (Elektrodenbeschichtung) zurückzuführen sein könnte und sich in einer etwas höheren Schwarzmasse-Ausbeute äußert

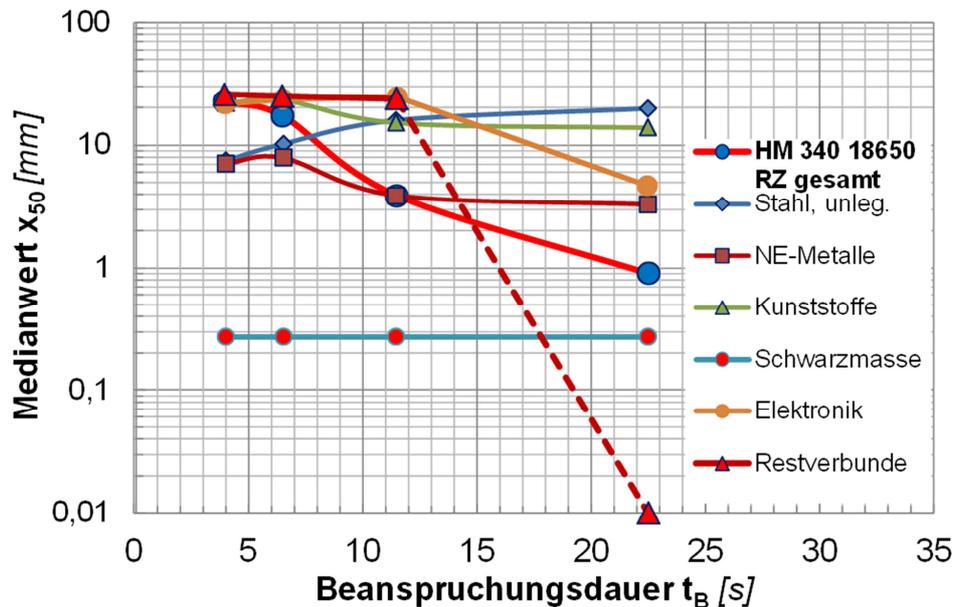


Abb. 22b: Partikelgrößenverteilungen der mittels modifizierter Hammermühle HM 340 (Fa. Jehlich/Nossen) zerkleinerten Einzelzellen (a) Handy-Akkus bzw. (b) Typ 18650 in Abhängigkeit von der Lochweite des Austragsrostes

- Die Zerkleinerungsprodukte aus beiden Zerkleinerungsmaschinen wurden darüber hinaus komplett bezüglich ihrer stofflichen Zusammensetzung (Stahl, NE-Metalle, Elektronik, Restverbunde, Schwarzmasse) charakterisiert. Die Auswertungen zur stofflichen Zusammensetzung der Zerkleinerungsprodukte sind **Abb. 23** zu entnehmen:

a) Hammermühle HM 340 (Fa. Jehlich/Nossen)

Vers.-Nr.	Beanspruchungsdauer t_B		Beanspr.-energie w_B [kWh/t]	Masseanteile										Summe			
	eingestellt [s]	aus LM [s]		Stahl		NE+leg.Stahl		Kunststoff		Elektronik		Schwarzmasse		Restverbunde		[g]	[%]
V1	2	4	7,5	12,2	3,6	20,0	5,8	23,7	6,9	3,8	1,1	83,0	24,2	200,1	58,4	342,8	100,0
V2	5	6,5	10,2	36,5	13,3	38,7	14,1	33,6	12,2	3,4	1,2	72,6	26,4	90,6	32,9	275,4	100,0
V3	10	11,5	15,9	48,7	20,9	42,5	18,2	23,2	10,0	2,0	0,9	89,2	38,3	27,5	11,8	233,1	100,0
V4	20	22,5	19,8	70,3	25,6	40,9	14,9	22,2	8,1	2,6	0,9	138,8	50,5	0,0	0,0	274,8	100,0

b) Granulator UG 300 (Fa. MEWA/Gechingen)

Vers.-Nr.	Parameter d_L [mm]	Masseanteile										Summe			
		Stahl		NE+leg.Stahl		Kunststoff		Elektronik		Schwarzmasse		Restverbunde		[g]	[%]
V1	30	132,4	28,2	184,3	39,3	52,2	11,1	8,3	1,8	91,7	19,6	0,0	0,0	468,9	100,0
V2	20	98,3	20,3	146,9	30,3	58,8	12,1	6,1	1,3	174,4	36,0	0,0	0,0	484,5	100,0
V3	16	104,3	21,5	144,9	29,9	64,8	13,4	3,8	0,8	166,2	34,3	0,0	0,0	484,0	100,0
V4	12	109,7	23,7	94,4	20,4	87,8	19,0	9,8	2,1	161,5	34,9	0,0	0,0	463,2	100,0

n.b. n.b.

Abb. 23: Stoffliche Zusammensetzung der mittels Hammermühle HM 340 (Fa. Jehlich/Nossen) bzw. Granulator UG 300 (Fa. MEWA/Gechingen) zerkleinerten Einzelzellen am Beispiel der Einzelzellen Typ 18650

- Als **Vorzugsvariante** wird die Aufschlusszerkleinerung mittels einer schneidend-scherenden Beanspruchung, also der Granulator vorgeschlagen. Diese generiert bei prinzipiell geringeren Beanspruchungsdauern gleichmäßigere Produkt-Granulometrien und deutlich weniger Restverbunde, wodurch sich Vorteile bei der anschließenden Dichtesortierung ergeben. Auf Grund des schnellen Zerkleinerungsfortschritts fällt die Erwärmung des Zerkleinerungsproduktes durch Kurzschlussströme darüber hinaus signifikant niedriger aus ($< 40\text{ °C}$).
- Die Analyse der Wertstoffgehalte im Schwarzmasseanteil $< 0,5\text{ mm}$ (s. **Abb. 24**) ergibt vergleichsweise Kobaltgehalte von ca. 25% sowie Li-Gehalte von ca. 4%.

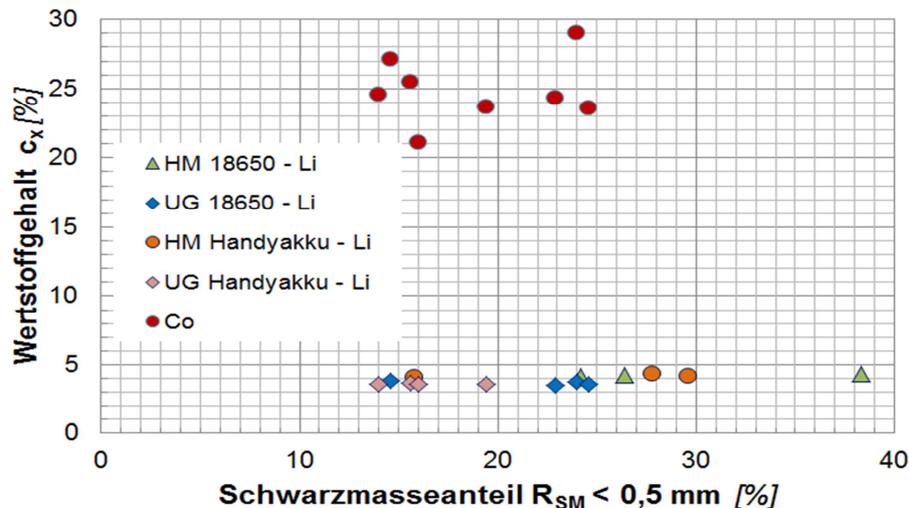


Abb. 24: Wertstoffgehalte der Zerkleinerungsprodukte (UG 300/HM 340) von Handy-Akkus bzw. des Typs 18650 in Abhängigkeit vom Schwarzmasseanteil $R_{SM} < 0,5\text{ mm}$

3.3.2.4b Dispergierung der pastösen Massen

Auf Grund der sehr guten Erfolgsaussichten der trockenen Aufbereitungsvariante erfolgten ausschließlich systematische Untersuchungen in dieser Richtung (s. Pkt. a). Die parallel dazu geplanten Dispergieruntersuchungen mittels eines Grindomix-Zerkleinerers GM 200 (Fa. RETSCH/ Haan) ergaben nur bezüglich der Entschichtbarkeit des Elektrodenproduktes verwertbare Ergebnisse.

3.3.2.4c Kombinationsmöglichkeiten Aufschluss/ Dispergierung

Die Kombinierbarkeit von Aufschlusszerkleinerung und Dispergierung konnte ansatzweise anhand des Elektrodenmaterials nachgewiesen werden. Die Ergebnisse können in die Betrachtungen einfließen, wenn eine Weiterführung des Projektes in Richtung Pilotierung des konzipierten Aufbereitungsverfahrens geplant ist.

3.3.2.5 Zerkleinerungsuntersuchungen unter Vakuum (ggf. mit CO_2 -Zugabe)

Da das Gefährdungspotential bei der Li-Akku-Zerkleinerung auf Grund eigener bzw. der Untersuchungen mit dem Ex-Schutz-Institut *IBExU Freiberg* als beherrschbar angesehen wird, erfolgten keine weiteren Tests zu speziellen Vorbehandlungstechniken.

3.3.2.6 Untersuchungen zur Fest-Flüssig-Trennung (Klassierung/Sortierung)

Die Laboruntersuchungen zur Fest-/Flüssigtrennung erfolgten im Anschluss an die Bearbeitung des Schwerpunktes 3.3.2.4b (Dispergierung der pastösen Massen), welche die Ablösung der Restbeschichtungen von Elektrodenmaterial zum Inhalt hatte. Eine Rückgewinnung des Beschichtungsmaterials (Schwarzmasse) aus der Suspension ist problemlos möglich. Als geeignete Trennprozesse für eine Anreicherung der Li-haltigen u.a. Wertkomponenten kommt insbesondere die Filtration in Frage.

3.3.2.7 Aufbereitung der festen Phase (Reinigung)

Die Untersuchungen zu diesem Arbeitsschwerpunkt wurden erfolgreich abgeschlossen. Ausgangspunkt für die Rückgewinnung der Komponenten der festen Phase (Gehäuse-/ Elektroden-, Separatorenwerkstoffe) ist die Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung (s.a. Ergebnisse Pkt . 3.3.2.4a - Aufschluss der Gehäuse). Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass die Abtrennung der ausgewiesenen magnetisierbaren Bestandteile (Stahl, unlegiert) mittels Magnetscheider unproblematisch ist. Auch die Rückgewinnung der in den Analysen ausgewiesenen NE-Metalle (Al, Cu) aus Zellgehäusen bzw. Elektroden ist mittels Wirbelstromsortierung bis in den Partikelgrößenbereich 2 .. 5 mm hinein technisch möglich. Problematisch war lediglich die Trennung der überwiegend als Folien vorliegenden NE-Metalle (Elektroden mit Restbeschichtungen) untereinander sowie die Abtrennung der feinstückigen NE-Anteile in den gröberen Schwarzmassefraktionen. Diese beiden Probleme konnten im Rahmen von Untersuchungen zur Aerostromsortierung eng klassierter Produktchargen mittels verschiedener Sichtertypen geklärt werden.

3.3.2.8 Aufbereitung der flüssigen Phase

Die Untersuchungen zu diesem Schwerpunkt erfolgten im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Arbeitspunkte 3.3.2.4b (Dispergierung der pastösen Massen) und 3.3.2.6 (Untersuchungen zur Fest-Flüssig-Trennung). Die Ergebnisse können als positiv bezeichnet werden und fließen in die Konzeption des finalen Verfahrensfließbildes für die Aufbereitung der Li-Akkus ein.

3.3.2.9 Verfahrenskonzepte

Im Rahmen der Aufbereitung der Li-haltigen Geräteakkus wurde zunächst von den zwei konkurrierenden Verfahrensvarianten Trocken- bzw. Nassaufbereitung ausgegangen, deren Vor- und Nachteile hinsichtlich einer technischen Umsetzung zu beurteilen waren. Es zeigte sich, dass insbesondere die trockene Aufbereitung eine vergleichsweise unkomplizierte Erzeugung qualitativ hochwertiger Produkte ermöglicht. In diesen sind zum einen der magnetisierbare Stahl bzw. die NE-Metalle aus den Zellgehäusen (Hardware-Komponenten) und zum anderen die feinkörnigen Co- und Li-haltigen Komponenten der

Elektrodenbeschichtung bzw. des Elektrolyts aufkonzentriert. Die Untersuchungen zur Trockenaufbereitung belegen ein Aufbereitungsverfahren, welches in seinen Prozessschritten in den Pilotmaßstab übertragbar wäre. Darüber hinaus erlauben die vorhandenen Ergebnisse eine Durchsatz- bzw. Wertstoffbilanz entlang des in **Abb. 25** schematisch dargestellten Verfahrensfusses.

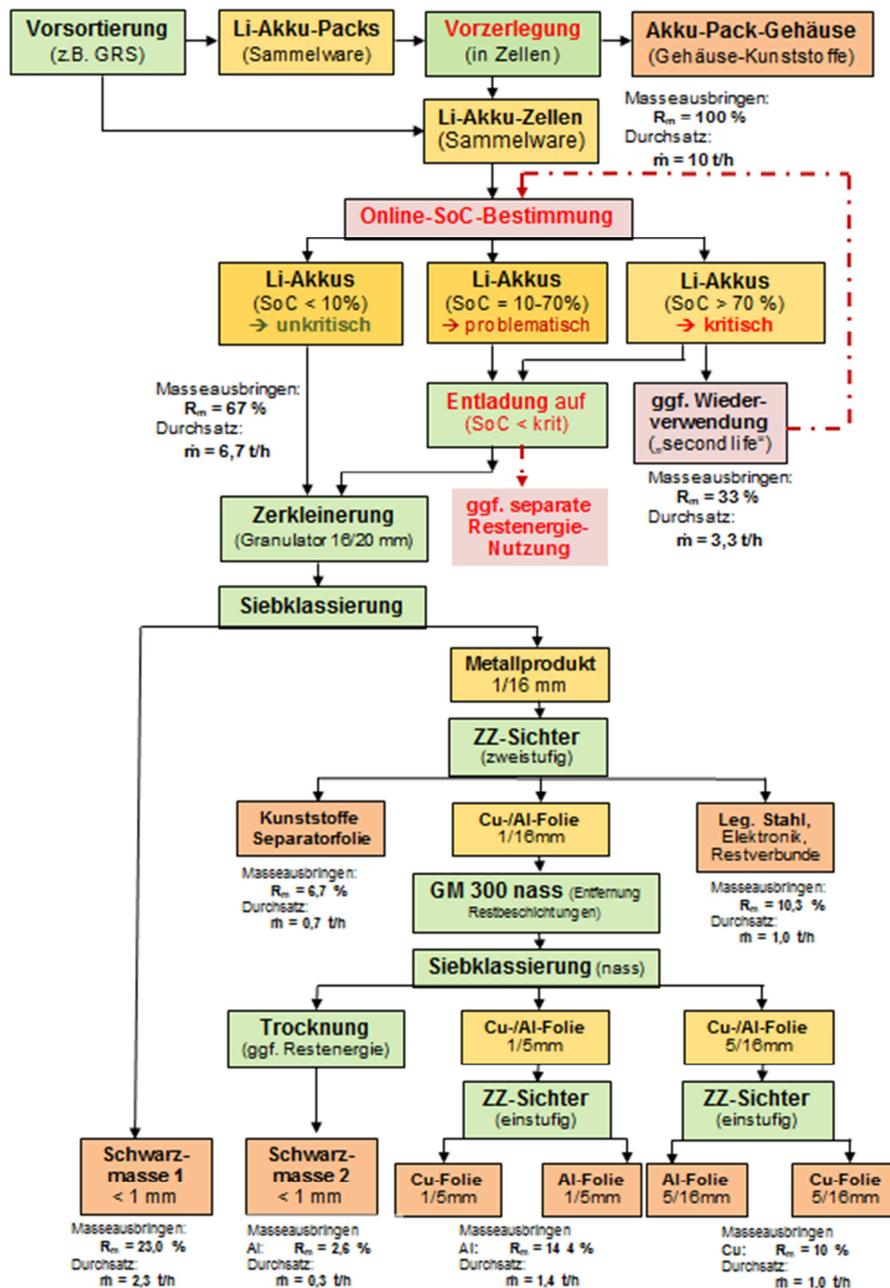


Abb. 25: Finales Verfahrensfliessbild zur trockenen Aufbereitung der Li-haltigen Akkus/Batterien ohne energieaufwendige thermische Vorbehandlung

Anhand der Wertstoffbilanzen, die die jeweils anfallenden Produktmengen für einen Aufgabedurchsatz von 10 t/h charakterisieren kann der erforderlichen technischen Aufwand zur Gewinnung qualitativ hochwertiger Metallprodukte abgeleitet werden. Diese Aspekte sind im Rahmen der vorgesehenen Kopplung der Verfahren zur Aufbereitung der primären und sekundären Li-haltigen Rohstoffe unbedingt zu beachten.

3.3.2.10 Ansätze zur Energierückgewinnung

Im Ergebnis der Untersuchungen lassen sich 2 grundsätzliche Ansätze der Energierückgewinnung verfolgen:

- a) Nutzung/Rückgewinnung der Restladungen in Form von Wärmeenergie
- b) Rückgewinnung der der Restladungen in Form von elektrischer Energie (Wiederverwendung Klasse 3 bzw. Speicherung/Netzeinspeisung)

Während die Wiederverwendbarkeit hochwertiger Li-Geräteakkus für sekundäre Einsatzfälle nach Aussagen der Akkuverwerter gesichert ist, gibt es im Bereich der kleinen Geräteakkus gegenwärtig noch keine praktikable technische Lösung für eine direkte Energiespeicherung in entsprechenden Sammelakkus bzw. eine Einspeisung der Restenergie ins Netz. Da diese an den Anschluss jeder Einzelzelle gebunden wäre, bildet Ansatz **a)** deshalb wohl die einzige praktikable Möglichkeit einer Restenergienutzung für die Gerätebatterien. Die sekundäre Trocknung des Zerkleinerungsproduktes durch die in Wärmeenergie umgesetzten Restenergieinhalte ist damit eine grundlegende Voraussetzung für die weitestgehend trockene Aufbereitung der Li-Akkus ohne thermische Vorbehandlung.

3.3.3. Pyrometallurgie der Li-Akkus und Li-Batterien

Für die Verwertung von Lithium-Ionen-Akkus wurden diese zunächst bei der Firma Accurec Recycling GmbH pyrolysiert, um die organischen Elektrolytkomponenten zu zersetzen. Die pyrolysierten Lithium-Ionen-Akkus wurden anschließend bei der UVR-FIA GmbH zerkleinert und klassiert. Die chemische Analyse mittels ICP-OES der Akkufraktion mit der Partikelgröße 250 – 1000 µm ist in der Tabelle 3 angegeben. Der Lithiumgehalt beträgt 6,4 Masseprozent und ist somit um den Faktor vier größer als der des Zinnwalditkonzentrates (s. Tab. 1). Neben Lithium enthält die Akkufraktion 45 Masseprozent des Wertmetalls Kobalt. Mithilfe von XRD-Analysen wurden Kobaltoxid (CoO) und die lithiumhaltigen Phasen LiAlO₂, Li₂CO₃, LiCoO₂ nachgewiesen (UVR-FIA GmbH). Aufgrund des hohen Lithiumgehalts wurde die Akkufraktion der Partikelgröße 250 – 1000 µm als Ausgangsmaterial für die Versuche der Lithiumrückgewinnung verwendet.

Tab. 3: Chemische Analyse der verwendeten Lithiumakkufraktion 250 – 1000 µm (Masse-%)

Li	Co	Al	Cu	Ni	Mn	Fe	Mg	C
6,36	44,95	8,77	3,97	2,14	0,96	0,47	0,15	5,46*

* Bestimmung mit CS-Analysator

Im Hinblick auf den hybriden Ansatz (AP 3.4) erfolgte die Entwicklung des pyrometallurgischen Aufschlusses der Akkufraktion basierend auf den Erkenntnissen, die beim Aufschluss des Zinnwaldits gewonnen wurden. Somit sollten die lithiumhaltigen Phasen der Akkufraktion mithilfe einer thermischen Behandlung in eine wasserlösliche Lithiumverbindung überführt werden. Hierzu wurden Versuche zur thermischen Behandlung der Akkufraktion durch Rösten mit Zuschlagstoffen (AP 3.3.3.2 Pyrometallurgie der Li-Akkus

mit vorheriger mechanischen Aufbereitung) und einer nachfolgenden Laugung des Röstgutes mit Wasser (AP 3.3.4 Hydrometallurgie der Li-Akkus) durchgeführt. Die Laugung erfolgte bei Raumtemperatur, einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10 und einer Laugungsdauer von 30 Minuten. Die Prozessparameter der thermischen Behandlung, d. h. die Zuschlagstoffmenge, die Partikelgröße, die Temperatur, das Krählen und die Haltezeit wurden systematisch variiert. Unter der Annahme, dass sich während der thermischen Behandlung die Zielphase Lithiumkaliumsulfat bildet, ergibt sich ein stöchiometrisches Akku:KHSO₄-Gewichtsverhältnis von 1:1,4. Versuche zur Ermittlung der optimalen Zuschlagsstoffmenge ergaben, dass eine stöchiometrische Zugabe von Kaliumhydrogensulfat ausreichend ist. Um den Einfluss der Temperatur auf den Lithiumlaugungsgrad zu untersuchen, wurde die Temperatur im Bereich von 300 – 850 °C verändert. Der Lithiumlaugungsgrad steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht ein Maximum von 90 % bei einer Temperatur von 650 °C. Anhand von XRD-Analysen der Röstproben wurde das wasserlösliche Lithiumkaliumsulfat (LiKSO₄) nachgewiesen (UVR-FIA GmbH). Neben Lithiumkaliumsulfat bestehen die Röstproben noch aus den Phasen CoO, Co₃O₄, Co₂AlO₄ und K₂SO₄.

Versuche zum Einfluss des Krählens zeigten, dass der Lithiumlaugungsgrad mit Krählen um 8 % höher ist als bei Versuchen ohne Krählen. Diese Erkenntnis ist bei einer technischen Umsetzung für die Auswahl des Ofentyps zu berücksichtigen. Die Versuche zum Einfluss der Partikelgröße der Akkufraktion auf den Lithiumlaugungsgrad wurden mit der gemahlene Akkufraktion (Kornfraktion ≤ 160 µm: 66 %) und den Akkufractionen (< 250 µm und 250 – 1000 µm) durchgeführt. Der Lithiumlaugungsgrad war bis zu einer Partikelgröße von 250 µm annähernd konstant bei 90 % und nahm bei Partikelgrößen über 250 µm um 13 % ab. Im Hinblick auf eine Steigerung des Lithiumlaugungsgrades wurde die Haltezeit beim Rösten der Akkufraktion mit der Partikelgröße 250 – 1000 µm verlängert. Eine verlängerte Haltezeit brachte allerdings keine Verbesserung des Laugungsgrades. Somit ist eine Haltezeit von 60 Minuten ausreichend.

Bei Verwendung des Akkumaterials (< 250 µm) ergeben sich die folgenden optimalen Parameter für die thermische Behandlung (Rösten): Ein Akku:KHSO₄-Gewichtsverhältnis von 1:1,4, eine Rösttemperatur von 650 °C und eine Haltezeit von 60 Minuten mit wiederholtem Krählen. Die mehrmalige Durchführung des Versuches mit den optimalen Parametern zeigte eine gute Reproduzierbarkeit mit einem mittleren Lithiumlaugungsgrad von 91 % bei einer Standardabweichung von 3 %.

Die chemische Charakterisierung der Laugungslösungen erfolgte mittels ICP-OES. In der Tabelle 8 ist die Zusammensetzung einer typischen Lauge angegeben, wie sie bei der Laugung mit einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 1:5 entsteht. Der Lithiumgehalt beträgt 4,7 g/l. Das Lithium-Kalium-Verhältnis von ca. 1:7 ist vergleichbar mit den entsprechenden Verhältnissen in Lösungen der Zinnwalditlaugung. Das Wertmetall Kobalt verbleibt bei der Laugung fast vollständig im Laugungsrückstand. Damit wurde eine gute Abtrennung des Lithiums vom Kobalt erreicht. Die kobaltreichen Laugungsrückstände enthielten im Mittel 41 Masseprozent Kobalt und können für die Erzeugung von Kobalt mit pyro- und hydrometallurgischen Methoden weiter verarbeitet werden.

Tab. 8: Chemische Zusammensetzung einer Lösung nach der wässrigen Laugung der thermisch behandelten Akkufraktion

	Li	K	Co	Ni	Mn	Fe	Al	S	P
[g/l]	4,68	30,6	1,06	0,02	0,11	< 0,01	< 1	24,5	< 0,01

Zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus den Laugen können die im Rahmen der Zinnwalditlaugung gewonnene Erkenntnisse und Methoden (Fällung und Solventextraktion) genutzt werden.

Mit dem oben beschriebenen Lithiumakku-Aufschlussverfahren wurde eine Lithiumausbeute von 84 % erreicht. Das bedeutet, dass für die Überführung von 1 kg Lithium in Lösung 18,6 kg Akkumaterial benötigt werden. Der Lithiumverlust von 16 % verteilt sich zu etwa gleichen Teilen auf die Verluste beim Rösten und Laugen.

Alternativ zur wässrigen Laugung der thermisch behandelten Akkufraktion wurden Versuche zur direkten schwefelsauren Laugung von pyrolysiertem Akkumaterial durchgeführt. Das gemahlene Akkumaterial wurde für 60 Minuten einer Rührlaugung bei 60 °C unterzogen. Als Laugungsmittel wurde Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$) mit und ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid verwendet. Der Laugungsgrad für Lithium ist mit 94 – 95 % in beiden Fällen gleich. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid führte dagegen zu einer Steigerung der Laugungsgrade für Kobalt von 80 auf 99 % und für Nickel von 14 auf 61 %.

In der Tabelle 5 ist die chemische Zusammensetzung der Lösung nach einer Laugung von pyrolysiertem Akkumaterial mit Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid angegeben. Die schwefelsaure Lösung enthält im Wesentlichen die Wertmetalle Lithium, Kobalt und Nickel sowie Aluminium und Schwefel. Die Konzentration anderer Elemente liegt jeweils unter 1 g/l. Die Abtrennung der Wertmetalle Lithium, Kobalt und Nickel aus der Lösung sowie die Gewinnung reiner Metallverbindungen kann durch Fällung, Solventextraktion und Kristallisation erfolgen.

Tab. 9: Chemische Zusammensetzung einer Lösung nach der schwefelsauren Laugung der pyrolysierten Akkufraktion mit Schwefelsäure und Zusatz von Wasserstoffperoxid

	Li	K	Co	Ni	Mn	Fe	Al	S	P
[g/l]	6,32	< 0,01	47,0	1,39	0,89	0,36	7,26	68,5	0,28

Der Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Lösungen nach einer wässrigen Laugung der thermisch behandelten Akkufraktion (Tab. 8) mit der Lösung nach einer schwefelsauren Laugung (mit H_2O_2 -Zusatz) von pyrolysiertem Akkumaterial (Tab. 9) zeigt, dass nach der schwefelsauren Laugung die Kalium-Konzentration < 0,01 g/l ist. Dagegen enthält die Lösung nach der wässrigen Laugung, aufgrund der Zugabe von Kaliumhydrogensulfat bei der thermischen Behandlung, Kalium mit einem Gehalt von ca. 31 g/l. Nachteilig ist, dass mit der schwefelsauren Laugung die ca. 7fache Menge an Aluminium in Lösung geht. Mit der chemischen Charakterisierung der Aufschlusslösungen wurde der Meilenstein im AP 3.3.5 erfüllt.

In der Abbildung 26 sind die zwei möglichen Lithiumrückgewinnungsrouten aus dem Sekundärrohstoff lithiumhaltige Akkus in einem vereinfachten Verfahrensfliesschema dargestellt. Wie aus dem Verfahrensschema ersichtlich ist, erfolgt bei der Lithiumrückgewinnungsrouten 1 zunächst eine thermische Behandlung der pyrolysierten Akkufraktion unter Zugabe von Kaliumhydrogensulfat, um das Lithium in eine wasserlösliche Phase zu überführen. Das thermisch behandelte, gemahlene Material wird anschließend mit Wasser bei Raumtemperatur gelaugt. Mit einer Filtration wird die lithiumhaltige Lösung vom kobalt- und nickelhaltigen Rückstand abgetrennt. Die Laugungsrückstände enthalten im Mittel 41 Masseprozent Kobalt sowie 2 Masseprozent Nickel und können z. B. bei der Nickelhütte Aue GmbH zur Erzeugung von Kobalt- und Nickelverbindungen verwertet werden. Aus der filtrierte Lösung erfolgt die Abtrennung von Lithium durch Fällung von Lithiumcarbonat. Die filtrierte lithiumabgereicherte Lösung kann, im Sinne einer Stoffkreislaufschließung, wieder im Laugungsprozess von Akkumaterial eingesetzt werden.

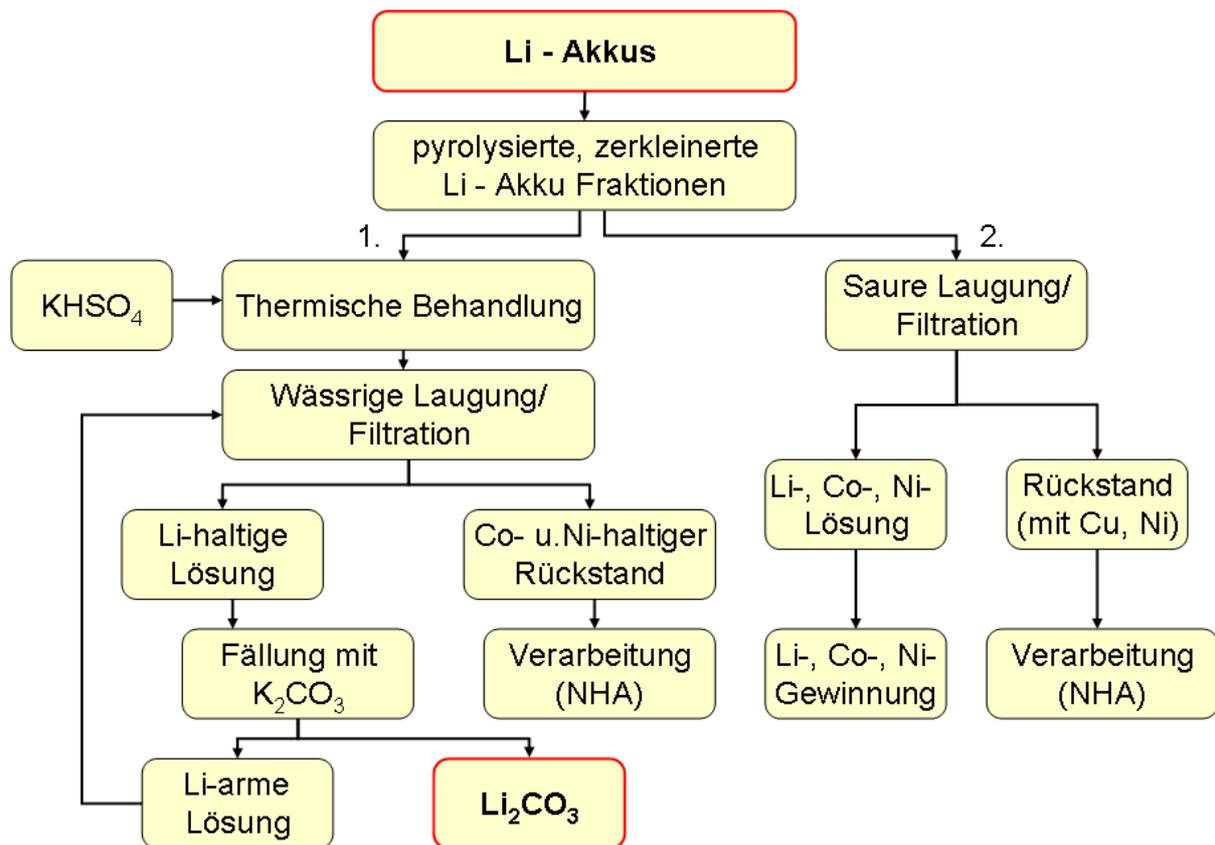


Abb.26: Vereinfachtes Verfahrensfliesschema zur Lithiumrückgewinnung aus Lithium-Ionen-Akkus

Bei der 2. Lithiumrückgewinnungsrouten wird das pyrolysierte, zerkleinerte Akkumaterial ohne thermische Behandlung mit Schwefelsäure und Zusatz von Wasserstoffperoxid bei 60 °C gelaugt. Mit einer Filtration wird die lithium-, kobalt- und nickelhaltige Lösung vom Rückstand abgetrennt. Der Rückstand enthält die Wertmetalle Kupfer (> 20 Masse-%), Nickel (< 10

Masse-%) sowie Cobalt (< 5 Masse-%) und kann bei der Nickelhütte Aue GmbH weiterverarbeitet werden. Die Gewinnung reiner Metallverbindungen von Lithium, Kobalt und Nickel aus der Lösung kann durch Fällung, Solventextraktion und Kristallisation erfolgen.

AP 3.4: Vernetzung

Neben der Entwicklung der Einzelverfahren zur Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit sowie Akkumaterial (Arbeitspakete 3.1 und 3.3) wurde an einer Verknüpfung der einzelnen Rohstoffströme, d. h. an einem hybriden Ansatz gearbeitet. Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen bildeten das Zinnwalditkonzentrat und das pyrolysierte Akkumaterial. Gemische dieser Materialien wurden unter Zugabe von Kaliumhydrogensulfat thermisch behandelt. Die thermische Behandlung wurde bei einer Temperatur von 850 °C durchgeführt, da die Ergebnisse aus dem AP 3.1.2 gezeigt haben, dass diese Temperatur erforderlich ist, um die Zinnwalditstruktur vollständig zu zerstören. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen ZWK:Akku von 1:0,25, 1:0,43, 1:0,67, 1:1 und 1:4 durchgeführt. Das thermisch behandelte Material wurde im Anschluss mit Wasser gelaugt (Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10, 30 Minuten). Unabhängig vom Mischungsverhältnis ZWK:Akku wurden Lithiumlaugungsgrade von 90 - 94 % erzielt. Das bedeutet, die Zugabemenge von Primär- und Sekundärrohstoff kann sehr variabel erfolgen. Ein Nachteil des hybriden Ansatzes ist die gegenüber den Einzelverfahren geringere Lithiumausbeute von 72 %, die in einem Zusammenhang mit Lithiumverlusten während der thermischen Behandlung steht. Es konnte gezeigt werden, dass der Lithiumverlust mit steigender Temperatur deutlich zunimmt, d. h. er beträgt 8 % bei 650 °C, 24 % bei 850 °C und 59 % bei 1000 °C. Bei einer Prozesstemperatur von 650 °C ist der Lithiumverlust zwar am geringsten, aber der Lithiumlaugungsgrad nimmt infolge der nicht vollständig zerstörten Zinnwaldstruktur auf 77 % ab. Es ergibt sich eine Lithiumausbeute von 71 %.

Ein weiterer Nachteil des hybriden Verfahrens ist die Verdünnung anderer im Akkumaterial enthaltener Wertmetalle, insbesondere von Kobalt. Zusätzlich trat während der thermischen Behandlung ein Kobaltverlust von ca. 40 % auf, da Kobalt in die Röstschaale infiltrierte. Somit ist von einer gemeinsamen Verarbeitung von Zinnwaldit mit kobaltreichen Lithium-Ionen-Akkus abzuraten. Im Hinblick auf kobaltarme Lithium-Ionen-Akkus wäre eine hybride Verarbeitung denkbar. Dieser Ansatz müsste mit weiteren Untersuchungen überprüft werden.

In der Abbildung 27 ist das Verfahrensflißschema des pyrometallurgischen hybriden Ansatzes zur Lithiumgewinnung dargestellt. Dieser Ansatz ermöglicht die Zusammenführung der Primär- und Sekundärrohstoffe bereits auf der Ebene des pyrometallurgischen Aufschlussverfahrens. Der Vorteil der gemeinsamen Materialverarbeitung besteht darin, dass das Lithium aus primären und sekundären Rohstoffen in einem Verfahren zurückgewonnen werden kann. Das gemeinsam thermisch behandelte Material wird anschließend gelaugt. Die nach der Filtration erhaltene lithiumhaltige Lösung wird gereinigt und im letzten Schritt wird Lithiumcarbonat ausgefällt. Die Zusammenführung der Primär- und Sekundärrohstoffe wurde mithilfe des hybriden Ansatzes auf pyrometallurgischem wie nasschemischem Wege realisiert, somit liegt der Verfahrensvorschlag zur Verwertung der zusammengeführten Rohstoffströme vor.

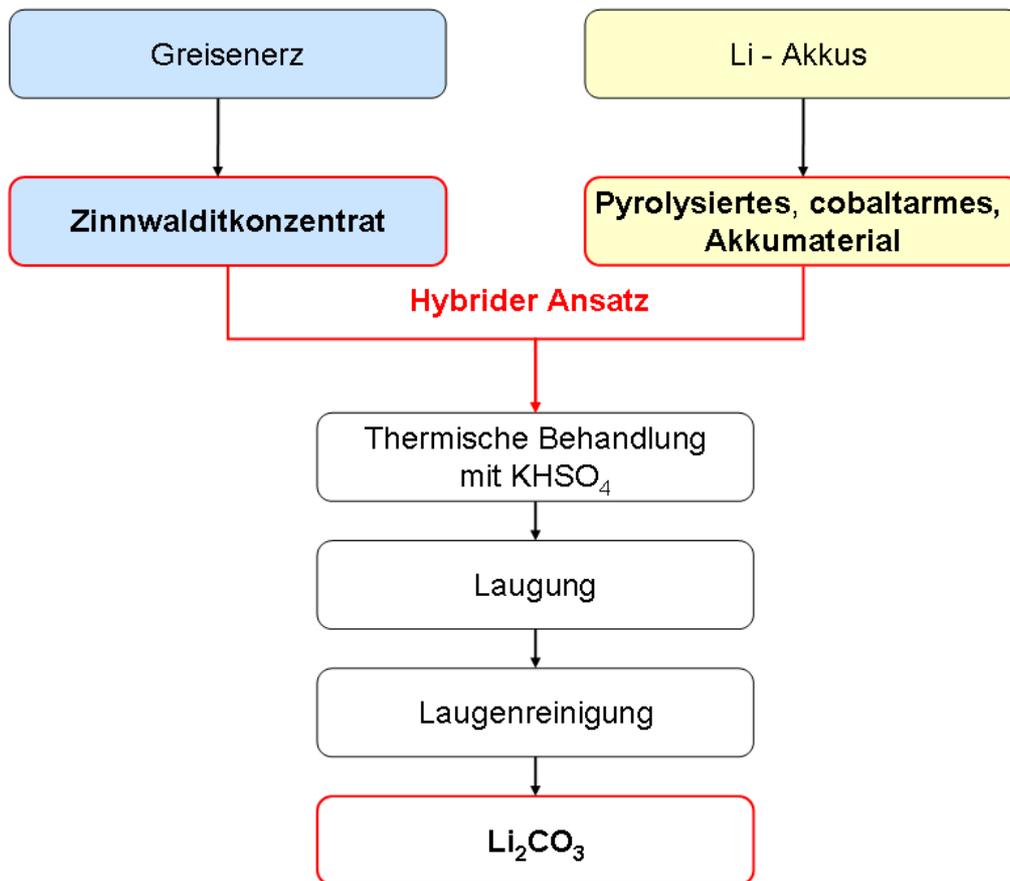


Abb.27: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des pyrometallurgischen hybriden Ansatzes zur Lithiumgewinnung

AP 4: Alternative Chemische Verfahren und Anlagenkonzepte

Innerhalb des AP 4 galt es, geeignete Methoden zu entwickeln, um die kompakte oktahedrale Struktur des Zinnwaldits chemisch-metallurgisch aufzuschließen und Lithium in eine lösliche Form zu überführen, zu separieren und abschließend ein handelsfähiges Produkt (Li_2CO_3) zu erzeugen. Eine Verwendung von Schwefelsäure, wie es beim bekannten Verfahren des industriell hauptsächlich genutzten Minerals Spodumen erfolgt, wurde wegen des Fluoranteils im Zinnwaldit als problematisch und nicht übertragbar angesehen. Die Grundidee des hybriden Verwertungsansatzes bestand darin, neben dem vergleichsweise Li-armen Erz auch weitere regional verfügbare Li-Quellen wie Sekundärrohstoffe (Gerätebatterien) zu erschließen und gemeinsam zu verarbeiten. Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse des AP4 wurden erarbeitet vom Institut für Anorganische Chemie (Prof. Voigt) und dem Institut für Technische Chemie (Prof. Bertau). Die Ergebnisse der Partner Flurchemie Dohna GmbH und UTF GmbH finden sich in den Abschlussberichten der Firmen.

4.1 Alternative Aufschlussverfahren

4.1.1 Aufschluss von Primärrohstoffen

AG Prof. Voigt:

Nutzung von überkritischem CO_2

Anhand verschiedener Festkörperanalysen wurde das Ausgangsmaterial genauer beschrieben. Neben den chemischen Analysen über die Ringanalyse mehrerer Institute konnte das Ausgangsmaterial genauer charakterisiert werden. Es handelt es sich um einen Zinnwaldit vom 1M Polytyp, welcher reich an Fluorid ist. Dieser hohe Fluorgehalt (8 Gew.-%) beeinflusst das Aufschlussverhalten des Minerals.

Für die Überprüfung der experimentellen Ergebnisse wurden unterschiedlichste Analysemethoden etabliert. Die Lithium-, Kalium- und Natriumbestimmung in überstehenden Lösungen wurde mit einem Flammenphotometer und die Fluorbestimmung mittels Ionenchromatographie durchgeführt. Die Feststoffproben wurden mit Hilfe von XRD und REM-EDX untersucht.

Zur Realisierung des Aufschlusses mit überkritischen CO₂ wurden mögliche Versuchsanordnungen erprobt. Es stellte sich heraus, dass zur genauen Einstellung von Versuchsbedingungen, keine handelsüblichen Apparate verwendet werden können. Daher wurde eine Druckanlage zur gezielten Beladung mit Probe, Laugungsmittel und CO₂ im Eigenbau entwickelt (28 und 29).

Für die insitu-Verfolgung von Löseprozessen am Mineralkorn wurde eine Anlage zur Ramanspektroskopischen und optischen Beobachtung unter hohem CO₂-Druck aufgebaut (Abb. 30 und 31).

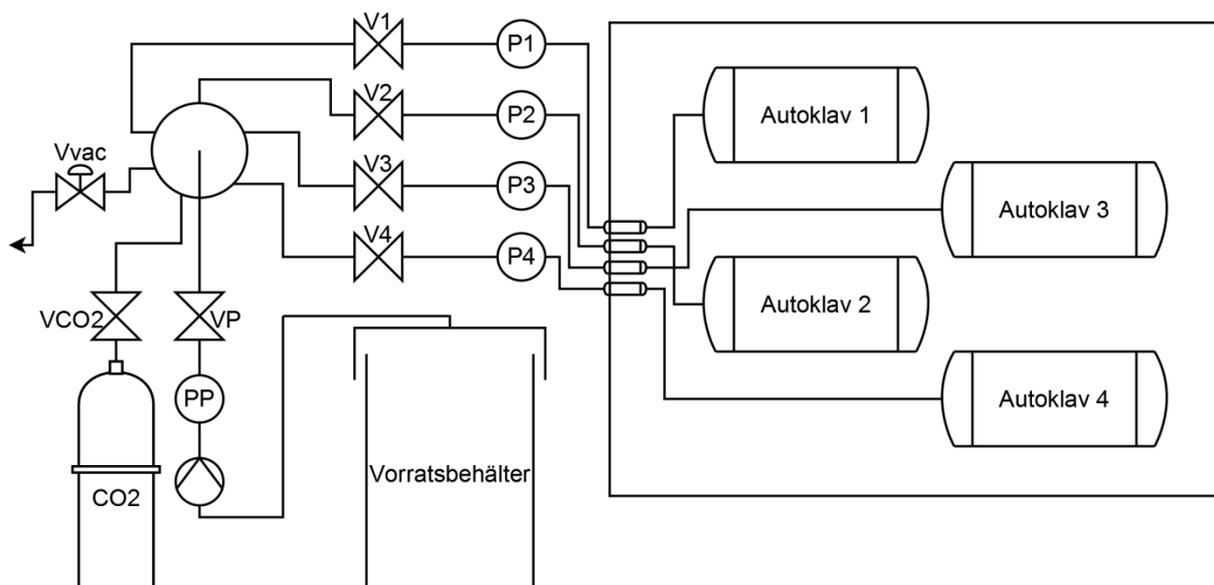


Abbildung 28: Anlage zum Druckaufschluss des Mineralpulvers

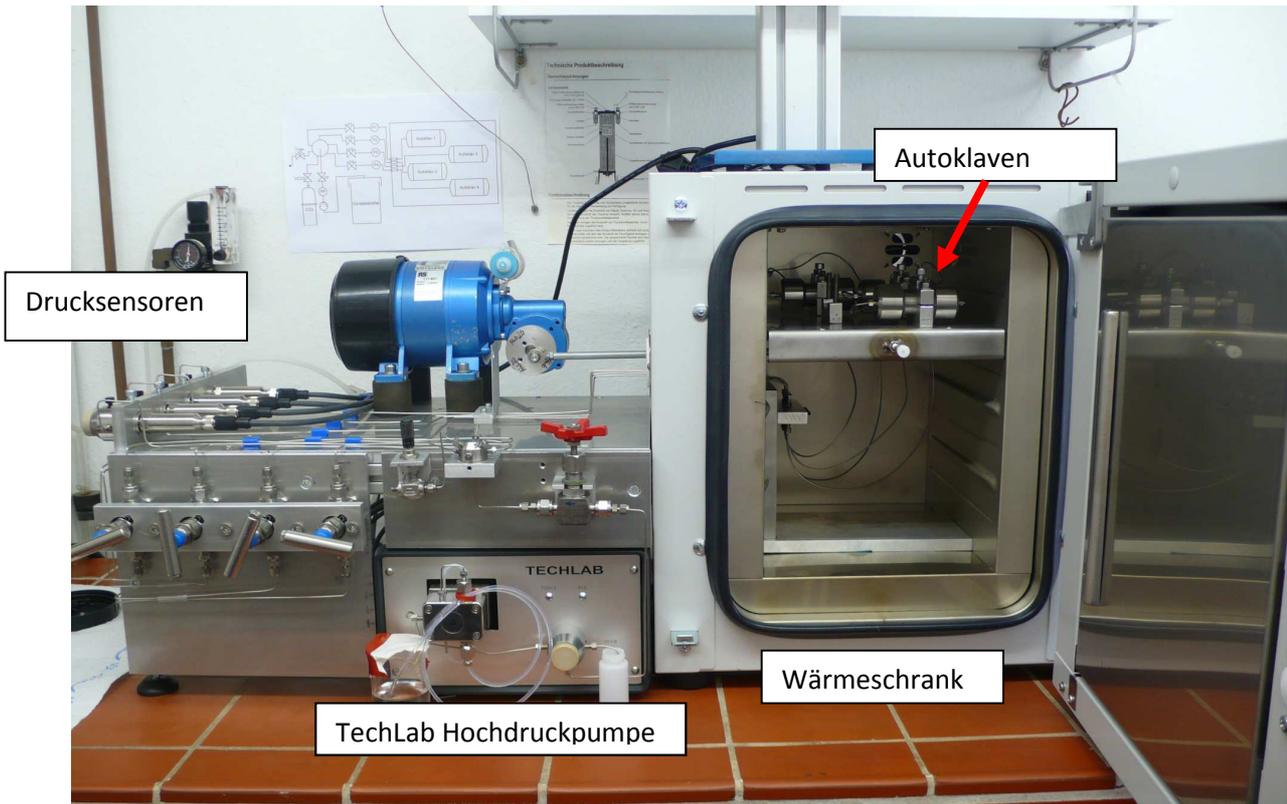


Abbildung 29: Foto der Druckaufschluss-Anlage (siehe Schema Abbildung 1)

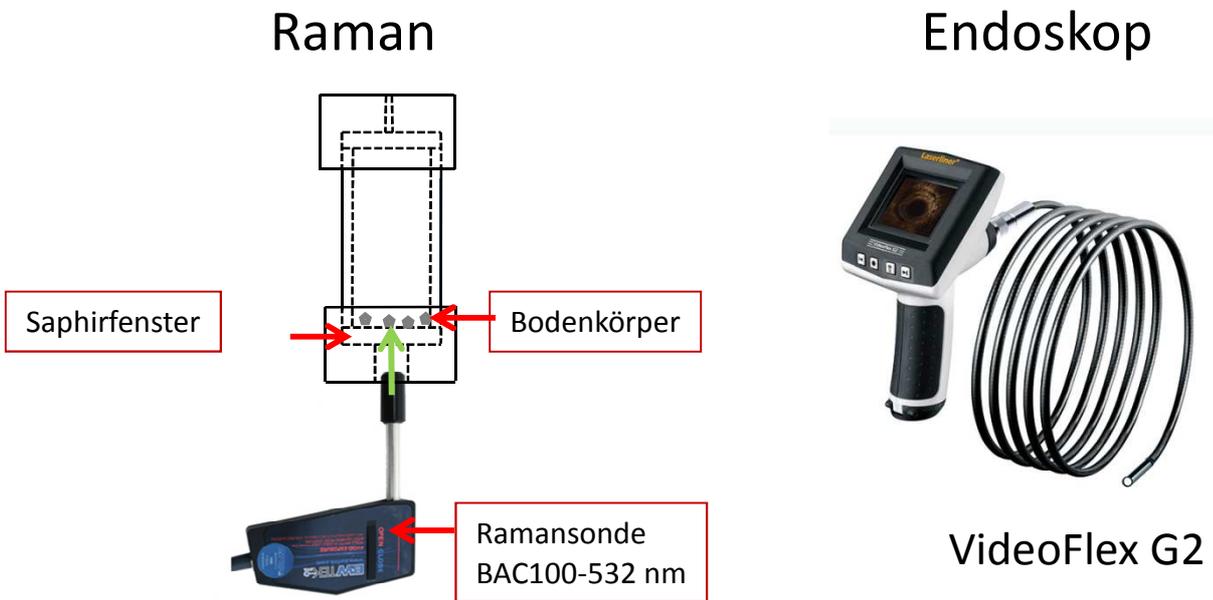


Abbildung 30: Versuchsaufbau für Ramanspektroskopische und optische Indikation von Löse- und Kristallisationsprozessen

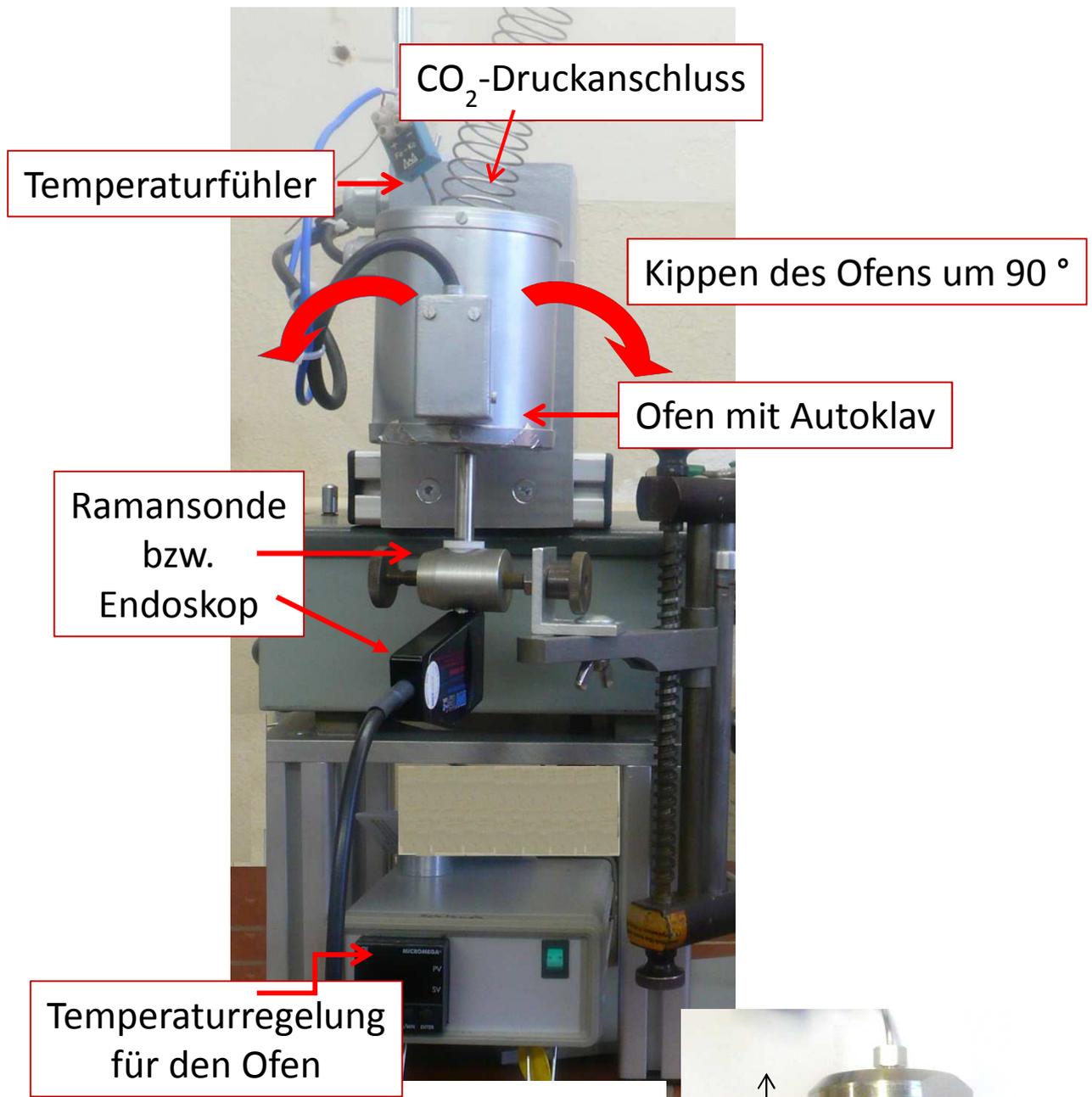


Abbildung 31: Foto der Anlage zur Verfolgung von Löseprozessen mittels Ramanspektroskopie und optischer Indikation

Mit diesen Aufbauten sind Drücke bis 40 MPa (400 bar) und Temperaturen bis 200 °C realisierbar. Die Proben werden im Autoklaven durchmischt und sind separat eingebaut und angesteuert. Nach Fertigstellung der Anlage wurden verschiedene hydrothermale Versuche mit und ohne CO₂ durchgeführt. Dabei wurde der Einschluss verschiedener Salze, Laugen und Säuren auf die Zersetzung des Zinnwaldits untersucht. Die Zersetzung des Minerals ist vor allem im stark basischen und stark sauren Milieu beschleunigt. Allerdings findet hier die Laugung nicht selektiv statt.

Die erhaltenen Lösungen sind durch Kieselsäure, Gibbsit und Eisenverbindungen verunreinigt, welche eine spätere Aufarbeitung erschweren. Bei milderer Bedingungen kann mit Hilfe von Salzen gezielt ein Ionenaustausch induziert werden, in welchem zuerst die Zwischenschichtionen und später die Kationen der Oktaederschicht gelaugt werden. Dieser Verwitterungsweg kann durch Druck- und Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Somit konnten bei 200 °C, ca. 1,5 MPa und dem Einsatz von neutralen Salzen über 20 % des Lithiums aus dem Zinnwaldit gelaugt werden. Diese Ausbeute lässt sich durch die Verwendung von verdünnten Säuren erhöhen.

Durch die Sättigung des Laugungsmediums mit CO₂ kann ein pH-Wert zwischen 2 und 3 erreicht werden. Der Einfluss solcher Lösungen auf die Erhöhung der Ausbeute ist noch nicht komplett untersucht. Allerdings wurde bisher festgestellt, dass CO₂-gesättigtes Wasser die Zersetzung des Minerals nur gering beschleunigt. Der Einsatz von Salzen zeigte stärkere Korrosion am Glimmer.

Nutzung von Niedertemperatur-Salzschnmelzen

Ein zweiter alternativer Aufschluss ist die Behandlung mit einer Niedertemperatur-Salzschnmelze. Dafür wurde das System NaNO₃-NaOH verwendet. Diese Schnmelze ist basisch und oxidierend. Durch sie wird das Silikatgerüst des Glimmers angegriffen und die Kationen der Oktaederschicht herausgelöst. Das Schnmelzdiagramm des Systems zeigt mehrere Eutektika, welche es ermöglichen, unterhalb von 300 °C zu arbeiten. Die durchgeführten Versuche erzielen **Ausbeuten von bis zu 89 %** (bezogen auf den Gesamtgehalt an Li). Nachteilig ist bisher der Einsatz von teuren Chemikalien, von denen noch die spezifischen Einsatzmengen zu reduzieren sind.

AG Prof. Bertau:

Sämtliche durchgeführte Experimente innerhalb der AG um Prof. Bertau basierten auf einem Zinnwalditkonzentrat (Glimmer) mit einem mittleren Zinnwalditanteil von ca. 94 %. Daneben sind noch Muskovit als Hauptbestandteil, sowie Quarz, Topas, Limonit, Augit und einige Verunreinigungen, enthalten gewesen. Es wurde gemahlen und in Chargen mit d₅₀-Werten von anfangs ~ 27 und später ~ 77 µm bereitgestellt. Der Lithiumanteil wurde von einem externen Labor mit 1,41 % (entsprechend 3,04 % Li₂O) bestimmt. Eine zu Beginn intern durchgeführte Ringanalyse zum Abgleich verschiedener Analysenmethoden mit einer für diese Zwecke entnommenen Probecharge ergab einen etwas höheren Wert von 1,55 %. Wegen der unvermeidbaren Heterogenität der Zinnwalditchargen sind die Ausbeuten stets auf die tatsächlichen Gehalte der jeweiligen Chargen bezogen.

Aufschluss mit sc-CO₂/H₂O in Gegenwart basischer und neutraler Additive sowie mit verschiedenen sauren Komponenten:

a. Zugabe von (sc-)CO₂/H₂O sowie basischer und neutraler Additive:

Um CO₂ im überkritischen Zustand vorliegen zu haben, muss ein Mindestdruck von 73,8 bar und eine Mindesttemperatur von 31,0 °C vorherrschen. Es sind jedoch auch Bedingungen unterhalb dieser kritischen Daten eingestellt worden, um Vergleichswerte zu generieren. Konkret sind in den 24-stündigen Aufschlussexperimenten große Bereiche für die Temperatur (60 - 150 °C), den vorherrschenden Druck (Atmosphärendruck - 150 bar) und die Wassermenge (50 - 150 mL) in Autoklaven der Fa. Berghof, Eningen, abgedeckt worden. Als basische Additive wurden Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, NaOAc, Ca(OAc)₂, Mg(OAc)₂ (Angaben wasserfrei) sowie verschiedene Gemische von Carbonaten, Hydroxid/Carbonat und Hydroxid/Chlorid (Konzentration jeweils 0,1 M) zugegeben. Als neutrale Komponenten kamen CaCl₂, NaCl/CaCl₂, MgCl₂ und MgSO₄ (Angaben wasserfrei) mit Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,3 mol/L zum Einsatz.

Es konnten selbst bei den drastischsten Reaktionsbedingungen nur geringe Lithiumausbeuten erzielt werden. Im Falle basischer Zusätze lag der Wert bei höchstens 1,6 %. Offenbar reicht der Anteil noch freien Hydrogencarbonats (HCO₃⁻) nicht aus, gleichzeitig ist der H⁺-Anteil zu gering. Die höchsten Ausbeuten wurden hierbei mit Zugabe von Acetationen erzielt, was den Ansatz bestätigt, über die Variation der Anionennucleophilie eine höhere Lithiummobilisierung zu erreichen. Weiterführende Versuche mit sehr hohen Konzentrationen an basischen Additiven bestätigten das bisherige. Die Nutzung von 10%iger Ammoniaklösung führte nur zu einer Lithiumausbeute von 0,28 %, während mit 50%iger NaOH gar kein Li⁺ mittels Ionenchromatographie nachweisbar war. Beachtet werden muss hierbei aber auch, dass bei der natürlichen Verwitterung immer neues Wasser zur Verfügung steht, was hier nicht der Fall war. Dadurch kommt es rasch zur Gleichgewichtseinstellung, und die Umwandlung des Minerals wird so behindert. Außerdem können sich in Lösung gehende Aluminium- und Eisenionen inhibierend auf die Umwandlung von Silikaten auswirken.

Im Falle neutraler Zusätze lag die Lithiumausbeute mit max. 5,2 %, war erwartungsgemäß etwas höher, aber dennoch auf einem sehr niedrigen Niveau. Der mit einem CaCl₂-Zusatz erzielte Wert erhöhte sich tendenziell mit der Konzentration, was bei den beiden Mg-Verbindungen nicht der Fall war. Hierbei stagnierte die Ausbeute bei etwa 3,7 % Li⁺. Die verbesserten Aufschlussresultate sind mit der geringeren Neigung zur Reaktion mit der Kohlensäure erklärbar. So führt beispielsweise die Zugabe von CaCl₂ zur Bildung von löslichem Ca(HCO₃)₂, was mit Li⁺-Ionen zu LiHCO₃ und letztendlich zu Li₂CO₃ weiterreagieren kann. Weiterführende Untersuchungen verdeutlichten eine lineare Abhängigkeit der Temperatur, wogegen der Einfluss des Drucks vernachlässigbar gering war. Als vorteilhaft erwies sich auch die Verwendung besonders feinteiliger Partikel.

b. Aufschluss mit verschiedenen sauren Komponenten:

Aufgrund der Verwendung von Tefloneinsätzen in den Autoklaven wurde auf eine Kombination von sc-CO₂/H₂O verzichtet. Mit unterkritischem CO₂ sowie den sauren Additiven und Mineralsäuren KHSO₄, Al₂(SO₄)₃ und KH₂PO₄, SO₂, CH₃COOH, HCl und HNO₃ sind

jedoch Experimente unter variablen Bedingungen (Temperatur: 100 - 150 °C; Druck: Atmosphärendruck - 60 bar; Wassermenge: 25 - 100 mL; Zeit: 0,5 - 10 h) durchgeführt worden. Dabei konnte eine direkte Abhängigkeit von der Säurestärke (pK_s -Wert) der jeweiligen Verbindung abgeleitet werden. Je niedriger der pK_s -Wert, desto höher die Säurestärke und folglich auch die Lithiumausbeute beim Aufschluss von Zinnwaldit.

Bei Verwendung von verdünnter HCl (0,35 M) konnten nach 4 h bereits 17 % und nach 10 h sogar 26 % Li^+ mobilisiert werden. Mit den Salzzusätzen (bis 0,035 M) wurden nach 4 h nur Werte kleiner 6 % erreicht, was auch danach auf diesem Niveau verblieb. Ein positiver Effekt wurde auch nur bei $KHSO_4$ festgestellt. HNO_3 und SO_2 lagen mit Werten von 16 % (bei 10 h) bzw. knapp 10 % (bei 4 h) dazwischen.

Höhere Konzentrationen wirkten sich deutlich verbessernd aus. So führte die Nutzung von 3 M HCl bzw. HNO_3 bei 100 °C bereits zu Aufschlussraten zwischen 60 und 70 % nach 4 h. Ein quantitativer Aufschluss ist bei einer Temperaturerhöhung auf 125 °C möglich. Essigsäure weist eine deutlich geringere Säurestärke auf und ist deshalb erwartungsgemäß mit gleichbleibenden Werten unter 10 % verblieben. Mit einer Erhöhung der Säurekonzentration auf 9 mol/L (HCl / 29%ig) bzw. ~ 11 mol/L (HNO_3 / 52%ig) konnte die Aufschlusszeit bis auf 30 min reduziert werden. Der Nachweis der Möglichkeit eines vollständigen Aufschlusses war damit erfolgt.

Die Nutzung gesättigter Salzlösungen bei 150 °C war mit verbesserten Aufschlussresultaten verbunden. So konnten mit $KHSO_4$ 17,3 % Li^+ in Lösung gebracht werden, mit $Al_2(SO_4)_3$ und KH_2PO_4 erhöhten sich die bisherigen Werte auf 7,0 bzw. 6,5 %. Das ist weniger überraschend, da ein Salzeffekt, wie im Falle des Li_2CO_3 nicht so tiefgreifend ist. Die Löslichkeiten der korrespondierenden Salze liegen mit Werten von 348 g/L (Li_2SO_4 / 20 °C) bzw. 1260 g/L (LiH_2PO_4 / 0 °C) um ein Vielfaches höher. Hier wirkt also vor allem die Säurestärke.

TG/DSC/MS-Untersuchungen:

Zur Klärung der wichtigen Frage, ob fluoridhaltige Verbindungen beim Aufschluss von Zinnwaldit mit Mineralsäuren freigesetzt werden, sind thermogravimetrische Untersuchungen mit einem TG/DSC-Gerät, was mit einem Massenspektrometer (MS) gekoppelt ist, durchgeführt worden. Die Messungen erfolgten, indem jeweils ca. 20 - 25 mg Zinnwalditkonzentrat mit höher konzentrierter HCl, HNO_3 , aber auch mit H_2SO_4 versetzt und im Temperaturbereich bis 1.000 °C mit verschiedenen Heizraten von 2 bis 10 K/min thermogravimetrisch vermessen wurden. Es kommt dabei zu einem Masseverlust der Probe infolge freigesetzter gasförmiger Spezies wie H_2O , HCl, NO_x bzw. SO_2 , je nach Art der eingesetzten Mineralsäure. Die dazugehörigen DSC-Kurven zeigen endotherme, überlagernde Effekte im Temperaturbereich bis 220 °C (Abb. 32 und 33).

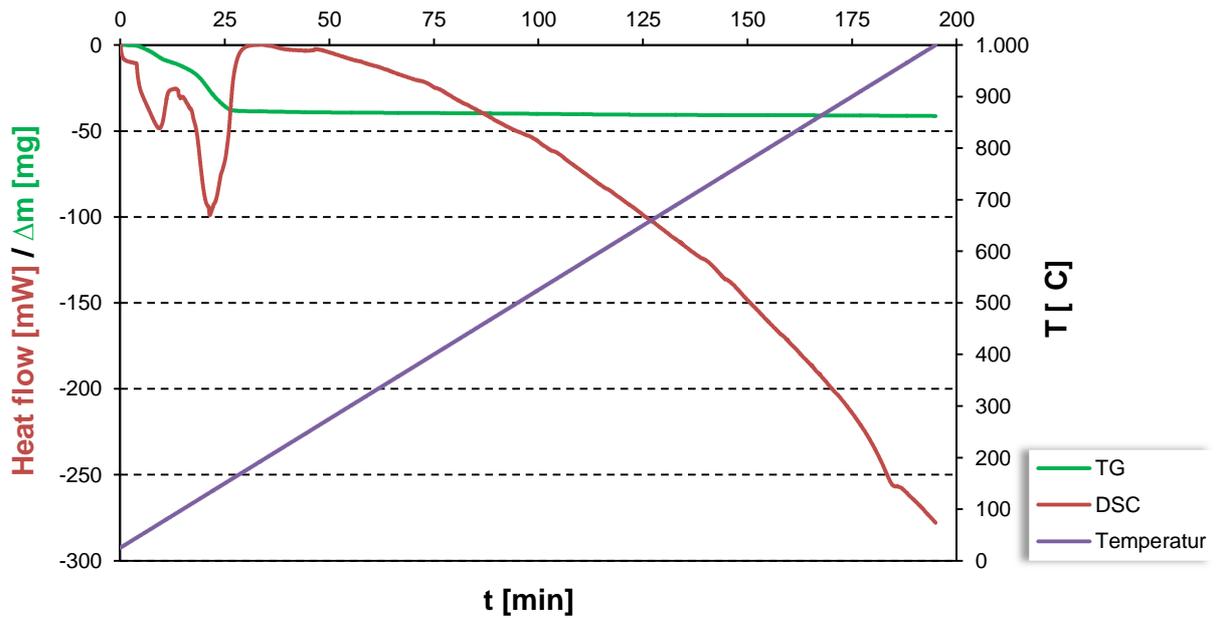


Abbildung 32: TG/DSC-Kurvenverlauf bei Verwendung von 9 M HCl (29%ig)
Temperaturprogramm: 25 \rightarrow 1.000 °C mit 5 K/min

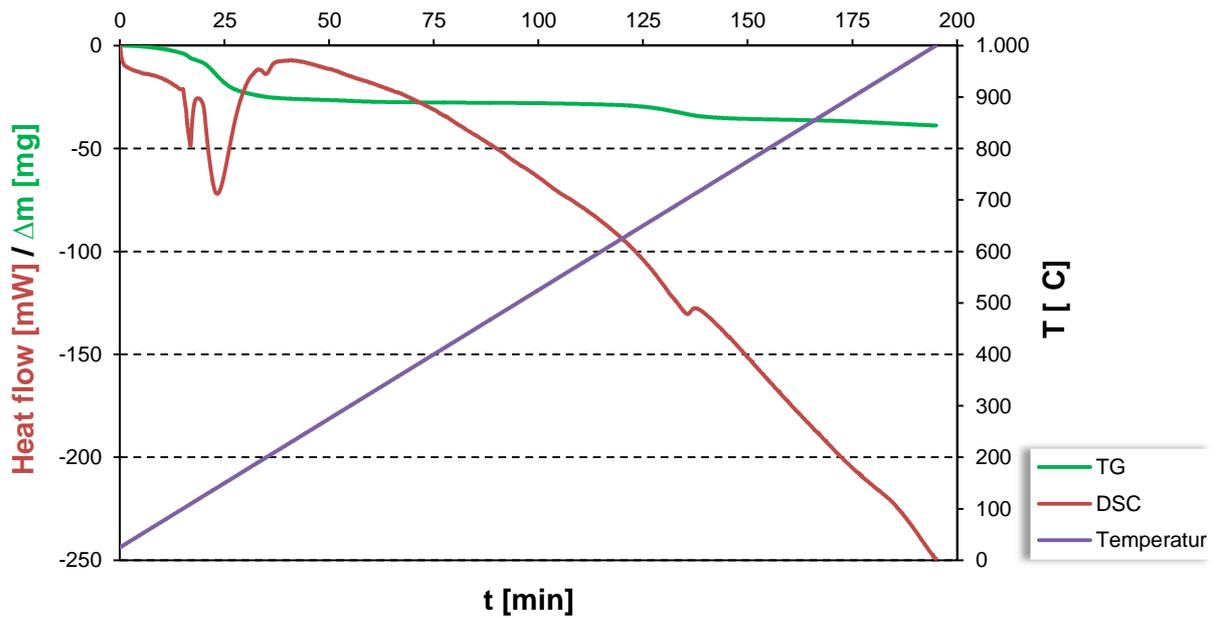


Abbildung 33: TG/DSC-Kurvenverlauf bei Verwendung von 5,7 M H₂SO₄ (42%ig)
Temperaturprogramm: 25 \rightarrow 1.000 °C mit 5 K/min

Zur näheren Charakterisierung ist die Änderung der Gaszusammensetzung mittels des MS-Systems bestimmt worden (Abb. 34).

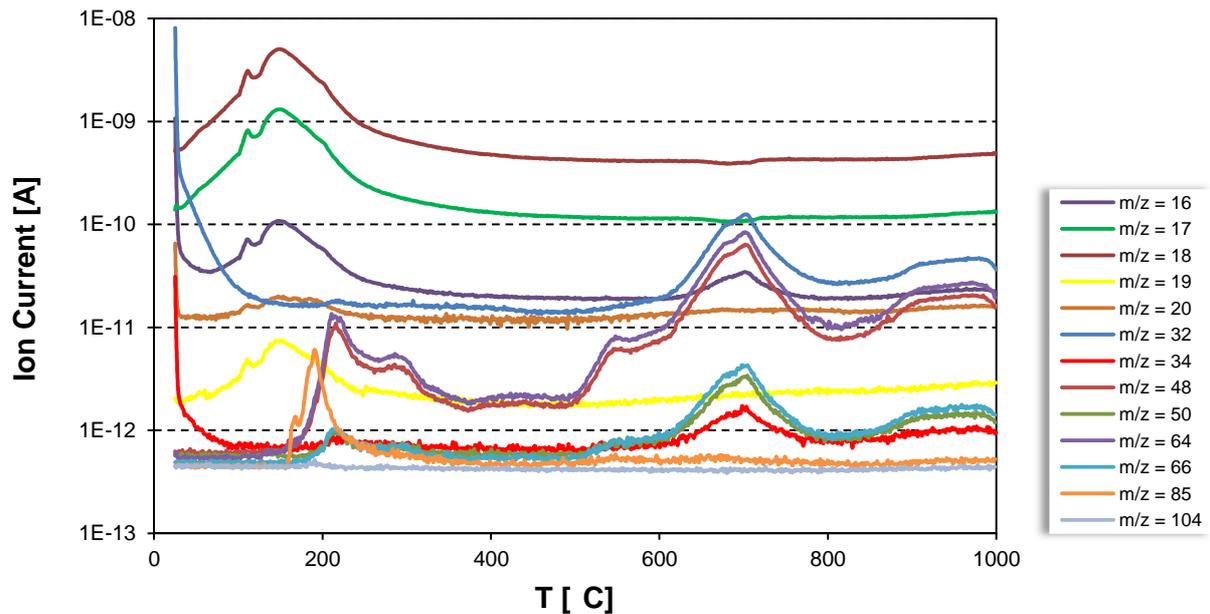


Abbildung 34: Verlauf der Intensitäten bei Verwendung von 5,7 M H₂SO₄ (42%ig), korrelierend mit Abbildung 33

Demnach wird anfangs zunächst konstant Wasser abgespalten und darüber hinaus zusätzlich die oben genannten Spezies der eingesetzten Mineralsäure. Im Falle von H₂SO₄ ist die erneute Freisetzung von SO₂ zwischen 600 und 700 °C auf die Zersetzung von gebildetem Eisen(III)sulfat zurückzuführen, wobei sich SO₃ gemäß den vorliegenden Gleichgewichtsbedingungen in SO₂ und O₂ zersetzt. Dies wird auch durch den parallelen Anstieg des Sauerstoffpeaks bei der MZ 32 bestätigt. Eine Freisetzung von HF oder anderer fluoridhaltiger Verbindungen war bei der Nutzung von HCl und HNO₃ (Säure-/Wasser-Mischungsverhältnis jeweils 3:1) nicht feststellbar. Dagegen traten bei der eingesetzten H₂SO₄ ab ca. 160 °C Peaks bei den Massenzahlen 104 (SiF₄⁺) und 85 (SiF₃⁺) auf, die der Verbindung Siliciumtetrafluorid (SiF₄) zuzuordnen sind (Abb. 35).

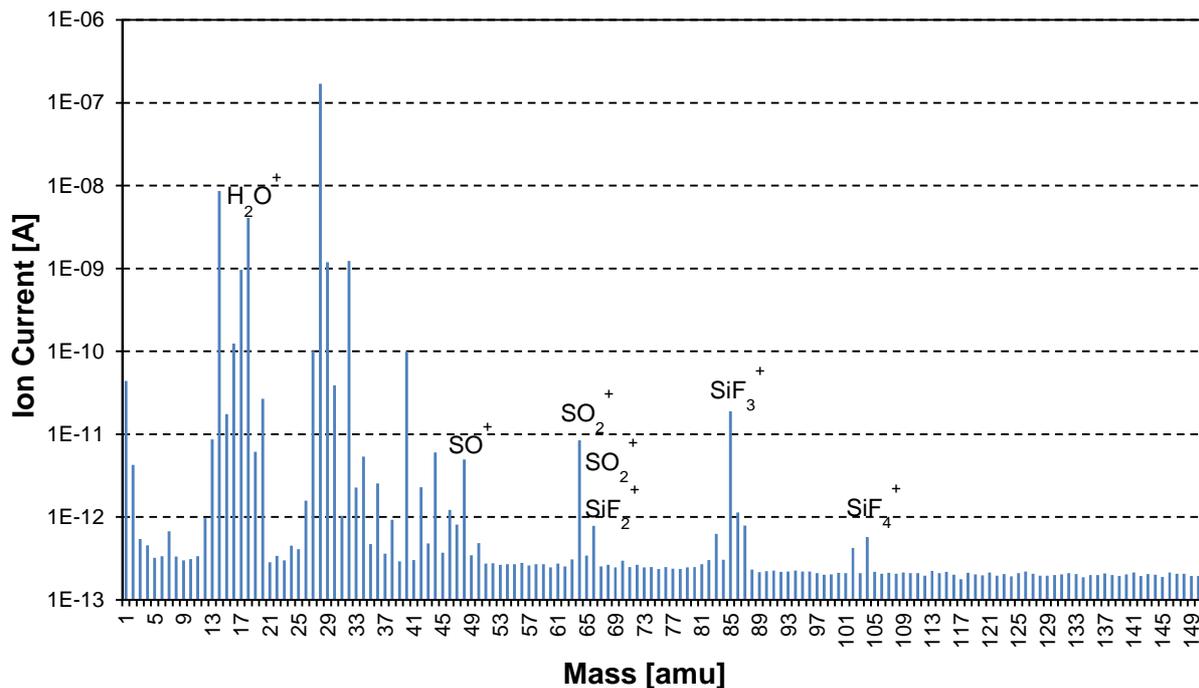


Abbildung 35: Massenspektrum bei Verwendung von 5,7 M H₂SO₄ (42%ig)

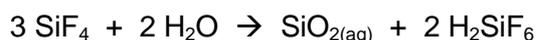
HF trat aber auch hierbei nicht auf. Die zugehörigen Kurvenverläufe bei den Massenzahlen 19 und 20 waren mit denen des Wassers identisch und gehören H_3O^+ sowie $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$.

Übertragbarkeit auf größere Mengen Zinnwaldit:

Die zu Projektbeginn durchgeführten Aufschlussexperimente erfolgten mit jeweils 1 g des Ausgangsmaterials, um optimale Bedingungen für diesen Prozessschritt zu generieren. Bei der Übertragung auf größere Mengen wurde mit 50 bzw. 200 g in zwei Schritten vorgegangen. So führte der Aufschluss bei einem 1:1-Verhältnis (z. B. 200 mL Säure : 200 g Zinnwaldit) zu einem Massebrei, der hinsichtlich der weiteren Verarbeitung ungünstig war. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen ein leichter Säureüberschuss benutzt, beispielsweise 250 mL : 200 g Zinnwaldit. Sowohl bei 100 °C, als auch bei 150 °C im Autoklaven ist in 2 h nur ein Teilaufschluss bis 52 % Li erfolgt, was das Erfordernis eines größeren Säureüberschusses bei größerskaligen Ansätzen deutlich macht. So konnte bei Verwendung eines vierfachen Säureüberschusses bei nur 100 °C bereits 72 % des Lithiumanteils in Lösung gebracht werden. Ein vollständiger Aufschluss ist bei einer längeren Behandlung insbesondere dann möglich, wenn gleichzeitig eine intensive Durchmischung der Reaktanten realisiert wird.

Reaktivdestillation / Optimierung des Zinnwalditaufschlusses:

Der Schritt des Zinnwalditaufschlusses stellt einen wesentlichen Kostenfaktor dar, da mit höherkonzentrierter Salzsäure im Überschuss und zudem bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden muss. Überlegungen zur Optimierung führten dazu, bei Normaldruck eine sogenannte Reaktivdestillation durchzuführen, unverbrauchte HCl abzutrennen und wiederzuverwenden. Letzteres ist auch wichtig, um nicht in späteren Arbeitsschritten zusätzlich verstärkt neutralisieren zu müssen. Es wurde eine Apparatur entwickelt, die zunächst den Zinnwalditaufschluss unter Rückfluss bei Normaldruck zulässt und nachfolgend den Schritt der Säurerückgewinnung ermöglicht. Es handelt sich dabei um eine modifizierte Reaktivdestillation, zunächst mit totalem Rücklauf und anschließend mit einem Rücklaufverhältnis gegen Null. Sollten doch fluoridhaltige Spezies, wie SiF_4 , frei werden und über den Rektifikationsaufsatz in die Vorlage übergehen, können sie darin mittels Wasser absorbiert und umgesetzt werden.



Die Bildung von Hexafluorkieselsäure kann photometrisch über eine Bestimmung des Si-Anteils bestimmt werden. Eine entsprechende Analysenvorschrift wurde ausgearbeitet, mittels SiO_2 -Standardlösungen getestet und angewandt.

Die durchgeführten Optimierungsversuche erfolgten in der Weise, dass Zinnwaldit zunächst 3 h unter Rückfluss aufgeschlossen wurde. Die Temperatur stellt sich dabei auf 107...108 °C ein. Bei der anschließenden Säureabtrennung ist teilweise mit einer H_2O -Nachführung gearbeitet worden, um anhaftende Reste von HCl möglichst quantitativ zu erhalten. Die Experimente können wie folgt zusammengefasst werden:

Tabelle 10: Gegenüberstellung von Versuchen mit und ohne Säurerückgewinnung

	Referenz 150 °C, 2 h, 9 M Autoklav	Optimierung Variante „a“	Optimierung Variante „b“	Optimierung Variante „c“
Eingesetzte Masse ZWD [g]	200	200	200	200
Eingesetzte Menge 9 M HCl [mL]	250	600	600	600
HCl-Rückgewinnung aus: Gasphase [mol] Destillation [mol] verbrauchte HCl [mol]	nein 2,25	nein 5,40	ja - 2,95 2,45	ja 0,92 3,25 1,23
Ausbeute Li⁺ [%]	57	82	92	85

„a“ → ohne Säureabtrennung

„b“ → mit Säureabtrennung

„c“ → mit vollständiger Säureabtrennung + H₂O-Nachführung + Gaswäsche

Die Ergebnisse zeigen eine relativ hohe Li⁺-Ausbeute bis über 90 %. Bereits durchgeführte Tests mit einer Verlängerung der Aufschlusszeit auf 6 h zeigen, dass weitere Einflussfaktoren wirken. Neben der Verwendung eines feineren Materials sollte ein kräftiges, homogenes Durchmischen des gesamten Ansatzes realisiert werden. Eine 3-stündige Säureeinwirkung wird hinsichtlich der Aufschlusszeit als vorteilhaft angesehen. Allein mit der Erhöhung der Säuremenge auf ein HCl/Zinnwaldit-Verhältnis von 3 wird die Li-Ausbeute deutlich um 25 % verbessert. Durch die anschließende destillative Säureabtrennung werden die höchsten Werte erzielt, vermutlich auch dadurch, dass mit ihr eine zusätzliche Einwirkzeit auf Zinnwaldit einhergeht.

Der Aufschlussgrad ist unter dem Gesichtspunkt zu betrachten, dass nun gegenüber früheren Experimenten drucklos gearbeitet wurde. Die Notwendigkeit der Verwendung von Autoklaven entfällt, was einen entscheidenden Vorteil des Prozesses darstellt. Optimal ist auch die Tatsache, dass keine Hexafluorkieselsäure der Gaswäsche photometrisch nachweisbar war. Es werden folglich keine fluoridhaltigen Verbindungen frei, so dass Standardapparate genutzt werden können. F-Verluste über die Gasphase treten nicht auf. Sämtliche Fluoranteile sind in Form von Fluorid in der Aufschlusslösung vorhanden und können aus dem Laugungsrückstand heraus abgetrennt werden. Die ganze Prozessführung vereinfacht sich dadurch wesentlich. Mehr als 95 % der unverbrauchten HCl werden in jedem Fall abgetrennt und in den Prozess zurückgeführt (Zero-Waste-Konzept). Wird zudem mit einer Wassernachführung gearbeitet, um nicht bis zur Trockne zu kommen, sind sogar noch höhere Abtrennungsraten möglich. Die Prozessökonomie wird mit dieser Maßnahme erheblich verbessert. Bei der Bewertung der Lithiumausbeute ist zu beachten, dass das Verfahren für eine technische Prozessrealisierung ausgelegt wurde (Umsetzung durch SolarWorld AG, ggf. im geplanten WK-Anschlussprojekt). Die erreichten 92 % stellen in Anbetracht dessen eine ausnehmend gute Ausbeute dar.

4.1.2 Aufschluss von Sekundärrohstoff-Schlacken

Die Versuche mit Sekundärrohstoff wurden mit recycelter „Schwarzmasse“ des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Rückstand aus der Aufarbeitung von Li⁺-Ionen-Akkumulatoren. Die Schwarzmasse setzt sich aus zwei kristallinen Phasen zusammen - LiCoO₂ und Graphit. Mittels EDX konnte ein Kohlenstoffgehalt von 60,6 % und ein Cobaltgehalt von 11,2 % ermittelt werden (Lithium kann nicht detektiert werden). Der anfangs angenommene Lithiumgehalt lag bei 4,5 %. Es wurden innerhalb der AG um Prof. Voigt Laugungsversuche bei milden Bedingungen durchgeführt. Dabei konnten 14 - 17 % des Lithiums gelöst werden.

Bei der AG um Prof. Bertau ist die Schwarzmasse mit Wasser, sc-CO₂/H₂O sowie Salzsäure und auch Königswasser (HCl/HNO₃-Gemisch) hinsichtlich einer Überführung von Li⁺-Ionen in Lösung untersucht worden. Im Unterschied zum Zinnwaldit liegt das Lithium hierbei nicht eingebettet in einer festen Struktur vor, sondern ist leicht zugänglich, so dass zunächst mit sehr milden Bedingungen (Wasser) getestet und dann mittels Säuren Vergleichsversuche durchgeführt wurden. Eingesetzt wurden jeweils 1 g. Bereits ein einfaches Rühren in Wasser überführte in 24 h 16 % des Li-Anteils in Lösung. Wird die Temperatur auf 150 °C erhöht, steigt dieser Wert auf 26 %. Bei 150 °C und 150 bar Überdruck in CO₂-Atmosphäre konnte mit einer Li-Ausbeute von 54 % zwar etwas mehr als die Hälfte an Li⁺ gewonnen werden, weitere Steigerungen waren jedoch nicht zu erzielen. Variationen von Temperatur, Druck, Wasseranteil und Reaktionszeit brachten in dieser Hinsicht keine signifikanten Verbesserungen.

Dagegen konnte mit HCl ein quantitativer Aufschluss leicht erreicht werden. Während mit 2 M HCl (7%ig) dies erst bei einer Temperatur von 100 °C (2 h) gelang, war es mit 9 M HCl (29%ig) sogar schon bei Raumtemperatur (24 h) möglich. Bei Nutzung von Königswasser reichten schon einige Minuten unter leichter Erwärmung, um den gesamten Li-Anteil in Lösung zu bringen. Dieser wurde abschließend mit 3,55 % bestimmt.

4.2 Gewinnung von Lithiumcarbonat

4.2.1 Vorbehandlung und chemische Prozessierung der Rohstoffströme

Die Wiederverwendung nicht umgesetzter Säure kann mit der Integration der Schwarzmasse kombiniert werden, d. h. ein Teilstrom wird in einem separaten Aufschlussreaktor zum Aufschluss des Sekundärrohstoffrückstands genutzt. Diese Lösung wird anschließend filtriert und das Filtrat zum Zinnwalditstoffstrom gegeben. Aus dem Filtrückstand kann mit Standardverfahren Cobalt gefällt und letztendlich als Co(OH)_{2,3} erhalten werden. Dieser hybride Ansatz ist im Gesamtverfahrensschema (Abb. 36) integriert.

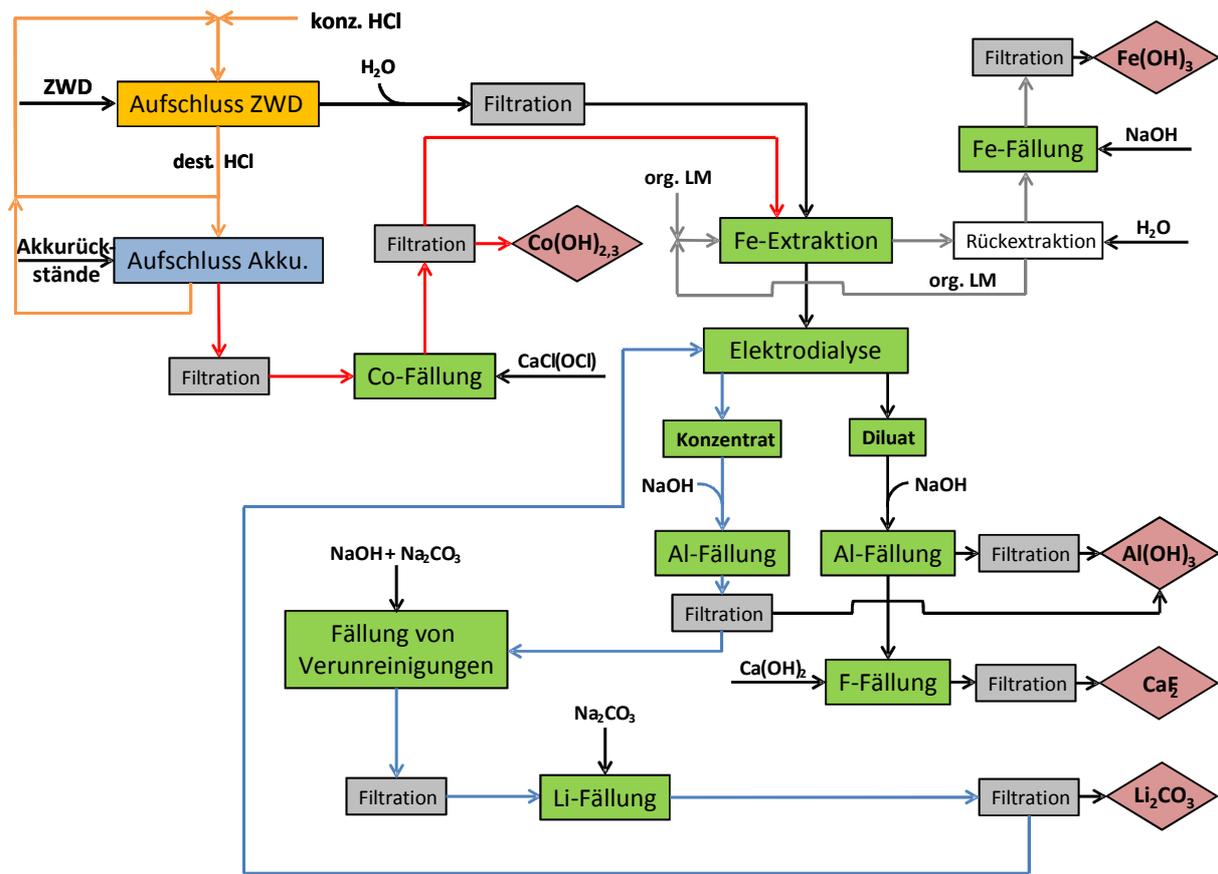


Abbildung 36: Verfahrensschema zur nasschemischen hybriden Lithiumgewinnung.

Dem Aufschluss als wesentlichen ersten Teil eines allgemeinen Verfahrensschemas sind nun nachfolgende Aufarbeitungsschritte anzuschließen, um handelsfähiges Li₂CO₃ zu erhalten. Hierbei stören insbesondere die Eisen- und Aluminiumanteile, die abgetrennt werden müssen, um sie einer separaten Nutzung zuzuführen. Vorgesehen sind eine Eisenextraktion, ein Elektrodialyseschritt sowie Fällungen von Al(OH)₃, CaF₂ und abschließend Li₂CO₃. Eisen muss zunächst entfernt werden, da es bereits bei einem pH-Wert von 2-3 zur Fällung von Fe(OH)₃ kommt. Eine pH-Wert-Anhebung ist aber zwingend notwendig, um die anderen Wertstoffe separat abtrennen zu können. Mit der Extraktion wurde ein klassisches Trennverfahren gewählt, um dieser Notwendigkeit zu entsprechen. Dabei wird direkt mit der salzsauren Lösung gearbeitet und der Eisenanteil unter Verwendung von Tributylphosphat entfernt. Über eine Rückextraktion mit Wasser gelingt es, das sekundäre, organische Lösungsmittel abzutrennen, um es wiederverwenden zu können. Eisen befindet sich nun im Konzentrat und wird mittels NaOH als Fe(OH)₃ gefällt und separiert.

Die nachfolgende Elektrodialyse ist ein Membranverfahren, welches es erlaubt, mittels monoselektiver Membranen einwertige Ionen von mehrwertigen abtrennen zu können. Die Tests ergaben, dass neben Al³⁺ auch F⁻ zunächst im Diluat zurückbleibt, d. h. es gelingt damit sogar die Abtrennung von Li⁺. Aus dem Diluat (Ausgangslösung) heraus ist die selektive Fällung von Al(OH)₃ und CaF₂ möglich. Li⁺-Ionen befinden sich im Konzentratkreislauf und können nach einer evtl. Fällung von geringen Al-Anteilen, die verfahrensspezifisch in geringer Konzentration mit übergehen, mittels Sodafällung in Li₂CO₃

überführt werden. Der vorhergehende Reinigungsschritt ist an das Verfahren mit Spodumen als Li-haltigen Ausgangsstoff angelehnt, um abschließend ein reines, handelsfähiges Produkt zu erhalten. Optional ist ein Umkristallisationsschritt möglich, um anhaftendes NaCl zu entfernen.

Der nasschemische hybride Ansatz ist die aus Wirtschaftlichkeitsgründen letztlich zu favorisierende Technologie.

4.2.2 Reinigungsverfahren zur Herstellung handelsfähigen Lithiumcarbonats

Basierend auf einer Literaturrecherche zur Löslichkeit verschiedener Carbonate und einer Patentrecherche zur Reinigung von Lithiumcarbonat wurden mögliche Verfahren erarbeitet. Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens von Alkali- und Erdalkalicarbonaten sowie einigen Schwermetallcarbonaten wurde ein Schema entwickelt. Hauptverunreinigungen des Lithiumcarbonats in technischer Qualität sind Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen und Mangan.

Zu Versuchszwecken wurden bekannten Mengen dieser Metallcarbonate zu analytisch reinem Lithiumcarbonat gegeben und dieses dann schrittweise gereinigt (Abb. 37). Bei dieser Umkristallisation des Lithiumcarbonats können die anfallenden Lösungen im Kreislauf geleitet werden, um die Ausbeuten zu erhöhen. Die Kristallisation der Carbonate findet fraktioniert statt. Es ist allerdings wichtig, dass dieses Verhalten im großen Maßstab untersucht wird, um eine hohe Reinheit zu gewährleisten. Im Labormaßstab konnten bereits nach einem Reinigungsdurchgang die **Verunreinigungen von 3,3 % auf 0,2 % reduziert werden.**

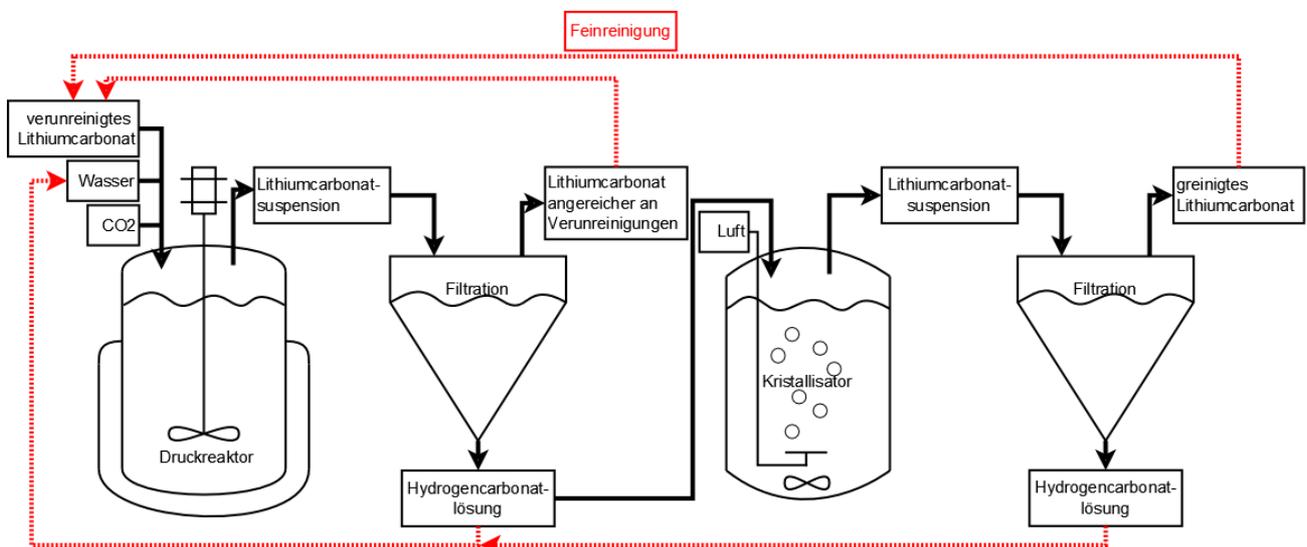


Abbildung 37: Schema der durchgeführten Versuche zur Lithiumcarbonat-Reinigung

4.3 Wertstoffe auf Fluorid-Basis

Die Untersuchungen des salzsauren Aufschlusses von Zinnwaldit haben gezeigt, dass weder Fluorwasserstoff, noch Siliciumtetrafluorid freigesetzt werden. Eine Bildung von Hexafluorkieselsäure ist folglich auch nicht gegeben. Vielmehr konnte mittels

Ionenchromatographie eindeutig Fluorid (F^-) bestimmt werden. Es ist mit Ca^{2+} -Ionen als schwerlösliches Calciumfluorid abtrennbar. Eine Weiterverwertung durch den Projektpartner Fluorchemie Dohna ist prinzipiell möglich, wenn die wirtschaftlichen Voraussetzungen gegeben sind.

4.4 Charakterisierung der Restlaugen zur Verwertung der Anfallprodukte

Metallische Nebenkomponenten liegen u. a. in Form von Rubidium und Caesium vor, die sich aus den Mutterlaugen der Li_2CO_3 -Fällung gewinnen lassen. Die Konzentrationen im Zinnwaldit wurden mit 8.190 ppm für Rb und nur 203 ppm für Cs bestimmt. Die Analytik hierfür wurde entwickelt.

Die Gewinnung von Cobalt gelingt aus dem Filtrückstand des Aufschlusses der Schwarzmasse. Dazu wird Chlorkalk ($CaCl(OCl)$) zugegeben, Cobalt gefällt und letztendlich als $Co(OH)_{2,3}$ erhalten. Eine Verwertung ist allein schon aufgrund des hohen Anteils bis ca. 30 % wirtschaftlich hochinteressant. Die Stoffströme sind jedoch nicht mit denen des Zinnwaldits vergleichbar, weisen aber ein erhebliches Potential auf.

Mit den dargestellten Untersuchungen wurden neuartige Methoden zum Aufschluss des regional vorkommenden Minerals Zinnwaldit entwickelt und eingeführt. Über weitere Verfahrensschritte ist die Gewinnung von Lithiumcarbonat erfolgt. Die weiteren Anteile Eisen, Aluminium und Fluorid können durch Fällungsreaktionen abgetrennt und einer weiteren Verwertung zugeführt werden. Mit der Integration von Sekundärrohstoffrückständen wird zudem der Grundgedanke des Projekts in Form eines hybriden Ansatzes umgesetzt. Sämtliche Projektziele können mit dem jetzigen Verfahren abgedeckt werden.

b.) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Personalmittel :

Wiss. Personal (Position 0812)	993.896,04 €
Techn. Personal (Position 0817)	264.916,01 €
Hilfskräfte (Position 0822)	122.608,77 €

Da im Antrag vorwiegend mit NN-Stellen kalkuliert wurde und teilweise Stellen nicht besetzt werden konnten, ergab sich eine Differenz zwischen Antrag und Projekt, die teilweise durch notwendige Umwidmungen reduziert wurde.

Investitionen 388.973,56 €

Es wurden im Rahmen des Projektes folgende Geräte angeschafft:

Das **Thermoanalysensystem (DSC-DTA-TG-MS)** von Mettler Toledo wurde wegen der hohen Austrittswahrscheinlichkeit von HF bzw. SiF₄ für Analysen fluoridhaltiger Analyten benötigt. Dies war ein elementarer Sicherheitsaspekt, und der Nachweis war insbesondere bei der Verfahrensentwicklung unter kommerziellen Gesichtspunkten wichtig.

Ionenselektive Trenntechnik unter Zuhilfenahme **ionenselektiver Membranen** wurde für die Abtrennung höherwertigerer Ionen (z.B. Al, Ca, Mg, Co, Ni, Zn) aus den polymetallischen nasschemischen Zinnwaldit- und Akkuaufschlüssen benötigt.

Zubehör für die Ionenchromatographie wurde benötigt, da mittels Ionenchromatographie die wesentliche Anionenanalytik geleistet wurde. Hierfür sind zudem **Ionenchromatographiesäulen** für das vorhandene System DIONEX ICS-2000 notwendig, die nur eine begrenzte Lebensdauer haben, im Durchschnitt 6 Monate.

Eine **Erweiterung für das vorhandene Ramanspektrometer** innoRam-532S in Form einer Messsonde war notwendig, da Ramanmessungen für die insitu-Verfolgung der Laugungsvorgänge im Autoklaven die leistungsfähigste Messtechnik dar stellen.

Der **Grindomix GM 300** wurde für die mechanische Akku-Aufbereitung beschafft, da dieser eine „weiche“ Schlagbeanspruchung ausübt, die zum Auftrennen der Verbindung von Kunststoffgehäuse und metallischem Kern des Akkumulators geeignet scheint.

GIS-Lizenzen wurden zum Aufbau eines Geoinformationssystems für Lithium-Rohstoffe benötigt.

Der **Kleinstautoklave mit Beobachtungsfenster und Zubehör** wurde speziell für die Entwicklung eines CO₂-basierten Aufschlussverfahrens entworfen und gebaut. Hiermit wurden Grundlagenuntersuchungen möglich.

Bei der angeschafften **Laborwaage** handelt es sich um eine Analysenwaage mit hoher Genauigkeit für die mechanische Aufbereitung.

Ein **pH-Messgerät** wurde zwecks Prozesskontrolle für den Einbau in einen Versuchsstand benötigt.

Für die mineralogischen Untersuchungen wurde eine **Präzisionsdünnschliffmaschine** angeschafft. Durch den Einsatz einer Dünnschliffpräparationsmaschine können Verbrauchsmaterialien wie Siliciumcarbid zum Schleifen und Diamantpulver zum Polieren der Proben deutlich effizienter eingesetzt werden. Im Vergleich zur konventionellen

Präparation auf einer Schleifscheibe wird die erforderliche Dünnschliffdicke deutlich schneller und präziser erreicht und die Herstellung von mehreren Dünnschliffen gleichzeitig ist möglich.

Zur Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetallionen stellt die **Flammenphotometrie** eine effiziente Methode dar. Bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Lithiumcarbonat oder der Ausbeutebestimmung in salzhaltigen Laugungslösungen kommt dies zum Tragen.

Bei der elektrodialytische Lithiumabtrennung verbessert sich die kinetische Differenzierung der Membrandurchtrittswahrscheinlichkeiten erheblich, wenn das Eisen zuvor möglichst vollständig entfernt wird. Daher wurde ein **Gerät zur Eisenextraktion** beschafft.

Aufträge:

Position 0835 74.821,48 €

Die im Rahmen des Projekts vergebenen Aufträgen dienen zur Erstellung einer WebGIS-Fachschale für Lithium-Rohstoffe, zum Umbau von Zerkleinerungsanlagen, zur Bereitstellung von Kalibrierstandards zur Partikelmesstechnik, für vergleichende Untersuchungen zur mechanischen Aufbereitung mittels Selfrac-Technologie, zur Kalibrierung des REM/EDX, Bau eines Versuchsstandes für die Akkusortierung nach Ladungszustand (Sortiercontainer) und zum Umbau des AAS inkl. Softwareanpassung.

Verbrauchsmaterial:

Position 0843 233.011,54 €

Dienstreisen:

Position 0846 27.438,28 €

In Summe wurden von den 2.389.892,67 € bewilligten Fördermitteln im Projekt 2.316.232,25 € verwendet. 10% entfallen auf die Projektpauschale, mit der anteilig die Overhead-Kosten abgedeckt wurden.

c.) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Viele Staaten – so auch Deutschland - verfügen über Lithium-Ressourcen, wie Zinnwaldit, Tiefenwässer und Altbatterien, aber nicht über die Technologie, diese Ressourcen für sich zu erschließen. Das Verbundprojekt „Hybride Lithiumgewinnung“ verfolgte daher das Ziel, eine regionale Entwicklungs- und Technologieplattform für die Gewinnung, die Aufbereitung und das Recycling von Lithium zu etablieren. Der ganzheitliche Ansatz der „Hybriden Lithiumgewinnung“ umfasste sowohl mechanische, metallurgische als auch chemische Prozesse zur Gewinnung von handelsfähigem Lithiumcarbonat aus diesen drei bislang ungenutzten Rohstoffquellen. Die Verfahren sollen die gesamte Prozesskette von der Erschließung der Rohstoffe bis zum Endprodukt Lithiumcarbonat abdecken. Die im Labor- und Technikumsmaßstab erfolgten Experimente stellen mögliche Wege zur Aufbereitung von Zinnwaldit mit dem Ziel der Gewinnung von Wertstoffen dar. Daneben ist die Integration von lithium- und cobalthaltigen Rückständen aus dem Recycling von Li⁺-Ionen-Akkumulatoren erfolgt. Die Notwendigkeit ergibt sich aus der Nutzung heimischer Rohstoffquellen, der

Verminderung von wirtschaftlichen Abhängigkeiten, der Ausnutzung hoher Rohstoffpreise infolge zunehmender Nachfrage, dem verantwortungsvollen Umgang mit Ressourcen durch eine möglichst vollständige Wertstoffnutzung sowie durch Recyclingaktivitäten (Zero-Waste-Konzept), durch Vergleich mit anderen Aufbereitungsstrategien, durch Vorbereitung einer industriellen Machbarkeitsstudie und Vorbereitung von Scale-up-Prozessen.

Die Arbeiten sind in ihrem Umfang und in der Vielfalt als angemessen anzusehen, da es sich bei dem Ausgangsmaterial Zinnwaldit um ein Mineral handelt, dass aufgrund seiner strukturellen Gegebenheiten eine Freisetzung von Li^+ -Ionen erschwert. Deshalb sind verschiedene Aufbereitungs- und Aufschlussmethoden getestet und neu entwickelt worden. Hervorzuheben ist, dass zwei komplette Verfahren für den Gesamtansatz „Hybride Lithiumgewinnung“ erfolgreich entwickelt worden ist, um die komplexen polymetallischen Gemische aufzutrennen und das gewünschte Endprodukt Li_2CO_3 zu erhalten. Der Eigenbau / Umbau von experimentellen Anordnungen war notwendig, da vergleichbare Apparaturen nicht am Markt verfügbar sind.

Die Verfahren der Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit stehen aktuell noch in Konkurrenz mit den Verfahren der Lithiumcarbonatproduktion aus Salzseen in Südamerika, die wegen der Möglichkeit, solare Energie bei niedrigen Temperaturen (Eindunstung) nutzen zu können wirtschaftlicher arbeiten. Die wirtschaftlichen Betrachtungen waren daher für den Transfer der Ergebnisse in die Praxis unerlässlich. Die mit den vorliegenden Untersuchungen erzielten Ergebnisse erlauben eine Einschätzung darüber, welche weiterführenden Untersuchungen und welche logistischen Aktivitäten für eine Umsetzung in die Praxis notwendig sind.

d.) Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans

Die Nutzung von Zinnwaldit als heimischen Lithiumrohstoff ist im Hinblick auf die geopolitische Situation bei gleichzeitig zunehmender Nachfrage von großer Bedeutung. Nutzen ziehen alle diejenigen Unternehmen, die auf dem Gebiet der Elektromobilität sowie Energiespeichersystemen tätig sind. Leistungsstarke Li^+ -Ionen-Akkumulatoren sind gegenwärtig von Interesse, in Zukunft werden es z. B. Li-Luft-Akkumulatoren sein. In jedem Fall ist Lithium in großen Mengen notwendig, wodurch es volkswirtschaftlich geboten ist, heimische Alternativoptionen zur Lithiumgewinnung aus Salaren in Übersee aufzuzeigen. Die in diesem Teilprojekt erzielten Ergebnisse sind aus dieser Sichtweise heraus wegweisend und sind Grundlage für belastbare Machbarkeitsstudien. Es wurde ein Weg von den geogenen und anthropogenen Lagerstätten bis zum Produkt aufgezeigt, der eine pyrometallurgische und eine hydrometallurgische Route beinhaltet. Die für die Entscheidung der Umsetzung wichtigen Faktoren wurden ermittelt.

Innerhalb der Projektlaufzeit wurde die sehr interessante Möglichkeit der hydrothermalen Auslaugung von Lithium aus Zinnwaldit mit überkritischem CO_2 aufgezeigt. Die Projektlaufzeit war nicht ausreichend, um Bedingungen für eine sofortige technische Umsetzung zu formulieren. Es sind insbesondere die noch langen Reaktionszeiten bei der CO_2 -Laugung und der noch zu hohe Chemikalieneinsatz bei der Niedertemperatur-Salzschnmelzen-Laugung, die es zu reduzieren gilt. Diese Arbeiten werden auf neuer finanzieller Basis weitergeführt.

Die kurz- und mittelfristigen Erfolgsaussichten für eine wirtschaftliche Verwertung positiver Projektergebnisse liegen zum einen darin, dass der Bergbau als Wirtschaftsfaktor in Sachsen wieder eine Perspektive bekommt. Dies ist im Kontext der Aktivitäten des assoziierten Projektpartners Solarworld Solicium GmbH zweifelsfrei gegeben. Die als Antragspartner auftretenden Unternehmen sind bereits jetzt und auch perspektivisch als Teile der Prozesskette und Unterauftragnehmer Solarworld Solicium GmbH zu sehen.

Eine Ausgründung aus der TU Bergakademie Freiberg ist im Bereich der Akku-Sortier- und Aufbereitungstechnologie geplant. Das angemeldete Patent wird im Erfolgsfall in das zu gründende Unternehmen überführt. Es wurde bereits von verschiedenen Seiten Interesse an der Technologie bekundet. Eine Fortführung der Arbeiten ist im Rahmen einer möglichen EXIST-Förderung angedacht.

e.) Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Solarworld Solicium GmbH untersucht gegenwärtig die Gewinnung von Lithium aus Zinnwaldit im Raum Zinnwald. Es wird dort aktuell nach einem anderen metallurgischen Verfahren vorgegangen, das zum Berichtszeitpunkt jedoch teurer als das hydrometallurgische Verfahren der TU BAF ist.

Es ist nicht bekannt, dass während des Projektzeitraums noch Versuche mit Zinnwaldit und Geräteakkus als Ausgangsmaterial bei anderen Stellen / Institutionen erfolgten. Ein Fortschritt im eigentlichen Sinne ist unter diesem Gesichtspunkt auszuschließen.

f.) Veröffentlichungen

Publiziert:

A. Hertam, W. Voigt: DISSOLUTION OF ZINNWALDITE AND MOBILIZATION OF LITHIUM, 15th "International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes", 23-27 Juli 2012, Xining (China)

Leißner, T., Peuker, U.A., 2012. Bewertung der Magnetscheidung Lithium-haltiger Glimmer am Beispiel von Zinnwaldit. Chemie Ingenieur Technik 84, 1382-1382. , DOI 10.1002/cite.201250150

Leißner, T., Peuker, U.A., 2012. Using mineral liberation analysis to evaluate minerals processing products after comminution and magnetic separation, International Forum of Young Researchers Sankt Petersburg, Conference Proceedings, Band 1, S. 9-11. ISBN 978-5-94211-564-7

Leißner, T., Rode, S., Bachmann, K., Gutzmer, J., Peuker, U.A., 2012. Mineral processing of lithium-bearing mica, XXVI International Mineral Processing Congress IMPC 2012 - Conference Proceedings. Indian Institute of Metals, New Delhi, pp. 2811-2820. ISBN 81-901714-3-7

Ehrig, J., Stelter, M., Bombach, H., Morgenstern, G., Scheel, M.: Extraction of Lithium from Zinnwaldite. In: Proceedings of the European Metallurgical Conference 2013, June 23 - 26, 2013, Weimar, Germany, S. 605 - 614. - GDMB Medienverlag, Clausthal-Zellerfeld

- N. Schmidt (2010): Hydrogeological and hydrochemical investigations at the Salar de Uyuni (Bolivia) with regard to the extraction of lithium. FOG, Volume 26
- M. Hoyer , N.A. Kummer (2013): Sorption behavior of Lithium. Mineralogical Magazine, 77(5) 1328
- R. Sieland , N. Schmidt, B. Merkel (2013): Hydraulic and Geochemical Survey of the Lithium-Resources in the Salar de Uyuni (Bolivia). Mineralogical Magazine, 77(5) 2212
- N. Schmidt, R. Sieland, B. Merkel (2013) Distribution and Enrichment Processes of Lithium and Other Solutes in the Salar de Uyuni Brine. Mineralogical Magazine, 77(5) 2159
- M. Bürger, Einfluss basischer Zuschläge auf den Aufschluss von Zinnwaldit mit sc-CO₂/H₂O, Bachelorarbeit, 2011
- E. Ebersbach, Untersuchungen zum sauren Aufschluss von Zinnwaldit, Bachelorarbeit, 2012
- A.-S. Pawlik, Untersuchungen zum schwefelsauren Aufschluss von Zinnwaldit, Bachelorarbeit, 2012
- M. Bohne, Aufschluss von Zinnwaldit mit sc-CO₂/H₂O als Aufschlussmittel, Bachelorarbeit, 2012
- W. Voigt, Lithiumgewinnung aus Primärrohstoffen - Stand und Perspektiven. In: P. Kausch, M. Bertau, J. Gutzmer, J. Matschullat (Hrsg.), Strategische Rohstoffe - Risikovorsorge, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2013, 75-96.
- Meisenzahl, S.; Sittig, P.-P.; Höck, M. (2013): „Marktstudie des Batterieaufkommens und der Batterierückgabe, speziell der Lithium-Batterien“, Müll & Abfall, Ausgabe 6, S. 304-311
- Sittig, P.-P.; Meisenzahl, S.; Höck, M. (2013): „Entsorgung Lithium-haltiger Gerätebatterien“. Umweltmagazin, Ausgabe 4/5, S. 16-18
- P. Atanasova: Mineralogy, Geochemistry and age of the greisens mineralization in the Li-Sn(-W) deposit Zinnwald, Eastern Erzgebirge, Germany. Masterarbeit
- Th. Seifert, P. Atanasova, J. Gutzmer, J. Pfänder (2011): Mineralogy, geochemistry and age of greisen mineralization in the Li-Rb-Cs-Sn-W deposit Zinnwald, Erzgebirge, Germany. Goldschmidt Conference Abstracts. Mineralogical Magazine, June 2011, v. 75, p. 1833.
- K. Bachmann, S. Haser, Th. Seifert, J. Gutzmer (2012): Preparation of grain mounds of heterogeneous mineral concentrates for automated mineralogy – An Example of Libearing Greisen from Zinnwald, Saxony, Germany. Schriftenr Deutsch Ges Geowiss 80: 395, Abstracts of Lectures and Posters GeoHannover.
- Atanasova P., Gutzmer J., Seifert Th., Pfänder J. (2012): Age and genesis of greisen mineralization in the Li-Sn(-W) deposit Zinnwald, eastern Erzgebirge, Germany. Schriftenr Deutsch Ges Geowiss 80: 72, Abstracts of Lectures and Posters GeoHannover.

Angemeldet und angenommen:

- A. Hertam, W. Voigt: Reactivity of Zinnwaldite in aqueous solution and aspects of lithium extraction, Annual Meeting of the Clay Mineral Society (USA), 6.-10. Okt.2013
- Leißner, T., Mütze, T., Rode, S., Bachmann, K., Gutzmer, J., Peuker, U.A.: EVALUATION OF MINERAL PROCESSING BY ASSESSMENT OF LIBERATION AND UPGRADING, Minerals Engineering, DOI 10.1016/j.mineng.2013.07.018

Sittig, P.-P.: „Entwicklung eines Konzeptes zur Entsorgungslogistik für Lithium-haltige Gerätebatterien“, Dissertation

Sittig, P.-P.; Hanisch, C.; Meisenzahl, S.; Höck, M.: „Lithium-Based Device Batteries: Status, Application and Recent Developments“, Journal of Power Sources

Meisenzahl, S.; Sittig, P.-P.; Höck, M.: „Zukunftstechnologie Lithium-Batterien – Technologie Roadmap für Lithium-Gerätebatterien“, Chemie Ingenieur Technik, im Gutachtenprozess.

Sittig, P.-P.; Meisenzahl, S.; Höck, M.: „Entsorgungslogistik – Ein Konzept für Lithiumgerätebatterien“, Logistik Heute

In Vorbereitung:

G. Martin, Gewinnung von Lithium aus Zinnwaldit, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, in Vorbereitung.

C. Pätzold, G. Martin, M. Bertau, Lithium carbonate by acid digestion of zinnwaldite concentrate - Process development under involvement of lithium containing accumulator residues, Hydrometallurgy, in Vorbereitung.

C. Pätzold, G. Martin, M. Bertau, M. Fuhrland, Li-Gewinnung aus Zinnwaldit, ACAMONTA – Zeitschrift für Freunde und Förderer der TU Bergakademie Freiberg, 2013 (erscheint Anfang 2014)

J. Weber: Entwicklungsszenarien für den Lithiummarkt und wirtschaftspolitische Implikationen für die Ausgestaltung der Wirtschafts- und Rohstoffpolitik des Freistaates Sachsen, Dissertation

Meisenzahl, S.: Prognose des Rückgabeaufkommens Lithium-haltiger Gerätebatterien in Deutschland, Dissertation

Sittig, P.-P.; Meisenzahl, S.; Höck, M.: Die Welt der Lithiumbatterien, Druckschrift

Merkel et al: Sorption behavior of Lithium. In *Geochimica and Cosmochimica*

Petya Atanasova, Jörg Pfänder, Jens Gutzmer, Kai Bachmann, Thomas Seifert. "Age and Genesis of Greisen Mineralization in the Li-Sn(-W) Deposit Zinnwald, Eastern Erzgebirge, Germany"

Kai Bachmann, Tomas Magna, Thomas Seifert, Jörg Neßler, Jens Gutzmer.: "Lithium isotopic systematics of the Greisen-type Li-Sn(-W) Deposit Zinnwald, Eastern Erzgebirge, Germany"

Dissertation von Robert Sieland: Mitte 2014

Dissertation von Nadja Schmidt: Ende 2014

Dissertationen von Anke Hertam, Thomas Leißner und Jan Ehrig

Ebenfalls vorbereitet wird eine Verbreitung der Ergebnisse über die Agentur PRpetuum.

IV. Berichtsblatt gemäß Zuwendungsbescheid

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Hybride Lithiumgewinnung Gefördert als WK Potential-Projekt innerhalb des Programms „Unternehmen Region“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung BMBF	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Bertau, Martin; Fuhrland, Matthias; Pätzold, Carsten; Schmidt, Nadja; Merkel, Broder; Bachmann, Kai; Gutzmer, Jens; Jäckel, Hans-Georg; Leißner, Thomas; Peuker, Urs; Sittig, Peter-Paul; Meisenzahl, Sonja; Höck, Michael; Hertam, Anke; Voigt, Wolfgang; Weber, Jens; Brezinski, Horst; Ehrig, Jan; Scheel, Michael; Stelter, Michael	5. Abschlussdatum des Vorhabens Februar 2013
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation Abschlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) TU Bergakademie Freiberg Institut für Technische Chemie (Projektleitung) Leipziger Str. 29 09596 Freiberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03WKP18A
	11. Seitenzahl 94 + Anhang
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen 10
	15. Abbildungen 37
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Berlin, 31.08.2013	
18. Kurzfassung Heimische mineralische Lithiumvorkommen sind von größter Bedeutung für die Bundesrepublik Deutschland, da so geopolitische Risiken einer Versorgung mit diesem strategisch wichtigen Metall minimiert werden können. Gerade die Initiative der Bundesregierung zur Förderung der umweltfreundlichen Elektromobilität wird die Nachfragesituation für Lithium auf dem Weltmarkt verschärfen. Innerhalb des Projektes „Hybride Lithiumgewinnung“ sollten daher Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonat aus Zinnwaldit, Solen und Sekundärrohstoffen entwickelt werden, die es den am Projekt beteiligten Unternehmen erlauben, neue Märkte zu erschließen. Das Projekt fokussierte zunächst auf die Wertschöpfung aus dem regional vorhandenen Rohstoffpotential und die dabei möglichen Synergien. Angesichts der stark steigenden Nachfrage an Lithium ist damit zu rechnen, dass zukünftig in vielen Ländern, u. a. USA, Deutschland und Russland, verstärkt auf einheimische Ressourcen zurückgegriffen wird, um den wachsenden Bedarf an Lithiumcarbonat zu decken. Das Projekt hat hierfür notwendige technologische Grundlagen geliefert.	
19. Schlagwörter Lithium, Zinnwaldit, Sole, Gerätebatterien, Recycling	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN scheduled	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Hybrid lithium extraction technologies Funded as „WK Potential“-Project within the funding program „Unternehmen Region“ of Federal Ministry of Education and Research BMBF	
4. author(s) (family name, first name(s)) Bertau, Martin; Fuhrland, Matthias; Pätzold, Carsten; Schmidt, Nadja; Merkel, Broder; Bachmann, Kai; Gutzmer, Jens; Jäckel, Hans-Georg; Leißner, Thomas; Peuker, Urs; Sittig, Peter-Paul; Meisenzahl, Sonja; Höck, Michael; Hertam, Anke; Voigt, Wolfgang; Weber, Jens; Brezinski, Horst; Ehrig, Jan; Scheel, Michael; Stelter, Michael	5. end of project february 2013
	6. publication date scheduled
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) TU Bergakademie Freiberg Institute for Technical Chemistry Leipziger Str. 29 09596 Freiberg	9. originator's report no.
	10. reference no. 03WKP18A
	11. no. of pages 94 + Attachment
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables 10
	15. no. of figures 37
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Native resources of lithium minerals are very important for Germany because the geopolitical supply risks of this strategic mineral can be minimized by their use. Even the german initiative for promotion of eco-friendly electric mobility will increase the demand for lithium at world market. Therefore technologies for production of lithium carbonate from zinnwaldite ore, brines and used batteries had to be developed within the project „Hybrid lithium extraction technologies“. This should enable the industrial to develop new. The project focussed first at the value creation from regional mineral resources and possible synergies. The projects delivered technological basics that are needed for use of native lithium resources and covering the increasing lithium demand.	
19. keywords lithium, zinnwaldite, brine, used batteries, recycling	
20. publisher	21. price

Literaturverzeichnis

Geologie

- AGRICOLA, G. (1530). De re metallica. Froben, Basilae, 135 pp.
- BAUMANN, L., KUSCHKA, E., SEIFERT, TH. (2000). Lagerstätten des Erzgebirges. Enke im Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 300 pp.
- BERGER, G.W., YORK, D. (1981). Geothermometry from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 795-811.
- BESSER, M., KÜHNE, R. (1989). Zwischenbericht Zinn Altenberg Su 2, Tbg. Zinnwald. VEB Geologische Forschung und Erkundung Freiberg (unpubl.), Geologisches Archiv LfULG, 30pp.
- BESUCHERBERGWERK "VEREINIGT ZWITTERFELD ZU ZINNWALD". <http://www.besucherbergwerk-zinnwald.de/geschichte.html> (accessed: 15.12.2011).
- BREITHAUPT, A. (1849). Paragenesis der Mineralien. Freiberg.
- BURNHAM, C. W., (1967). Hydrothermal fluids in the magmatic stage. In: BARNES, H.L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Holt, Rinehart and Winston, 34-76.
- BURNHAM, C. W., (1979). Magmas and hydrothermal fluids. In: BARNES, H.L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition, John Willey & Sons, 71-136.
- BURNHAM, C. W., (1997). Magmas and hydrothermal fluids. In: BARNES, H.L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd edition, John Willey & Sons, 63-123.
- COTTA, B. v. (1859). Die Lehre von den Erzlagerstätten. Freiberg.
- COTTA, B. v. (1861). Lehre von den Erzlagerstätten. II. Teil. Freiberg.
- FREIESLEBEN, J. C. (1843/1845). Die sächsischen Erzgänge. Magazin f. Oryktogr. v. Sachsen, 1. and 2. Extraheft, Freiberg, 107 pp.
- GARRETT, D.E., (2007), Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Elsevier Academic Press: 476 pp.
- GEOSCIENCE AUSTRALIA (2010). Australia's Identified Mineral Resources 2010. Geoscience Australia, Canberra, 114 pp.
- GILL, R. (2010). Igneous rocks and processes, a practical guide. Wiley-Blackwell, Chichester, 428 pp.
- GOTTESMANN, B., SELTMANN, R., FÖRSTER, H.-J. (1995). Subvolcanic felsic intrusions within the Eibenstock granite pluton (Saxony, Germany): The Gottesberg volcano-plutonic system. 2nd Symposium on Permo-Carboniferous Igneous Rocks, Bonn, Terra Nostra 7, 238–240.
- GRUNEWALD, V. (1978). Neueinschätzung Rohstoffführung Erzgebirge [1978-1981], Gebiet Osterzgebirge, Metallogenie und Prognose Zinnwald. Ergebnisbericht, Erkundungsbericht EB 1391, Berlin, 1975-1978, (unpubl.), Geologisches Archiv LfULG, 166 pp.
- HRABÁNEK, J. (2007). Die Geschichte des Bergbaus im böhmischen Erzgebirge. Rundbrief 2007, Agricola-Forschungszentrum Chemnitz, 5-42.

- LÄCHELT, A. (1960). Bericht der Staatlichen Deologischen Kommission der DDR über die Ergebnisse der Erkundungsarbeiten 1954/55 und 1958/60 mit Bohrungen auf Lithium in Zinnwald (Erzgeb.). Zentraler Geologischer Dienst – Geologischer Dienst Freiberg (unpubl.), Geologisches Archiv LfULG, 87 pp.
- ÖLSNER, O. (1952). Die pegmatitisch-pneumatolitischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. Freib. Forsch.-H. C4, H. 9, 80 pp.
- PIETZSCH, K. (1962). Geologie von Sachsen. Berlin, 807 pp.
- POLLARD, P. J. (1983). Magmatic and postmagmatic processes in the development of rocks associated with rare-element deposits. *Inst. Mining Metallurgy Trans., Sec. B* 92, B1-B9.
- POLLARD, P. J., PICHAVANT, M., CHAROY, B. (1987). Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems. *Miner. Deposita* 22, 315-321.
- POLLARD, P. J., TAYLOR, R. G., CUFF, C. (1988). Genetic modelling of greisen-style tin systems. In: HUTCHISON, C. S. (Ed.) *Geology of tin deposits in Asia and the Pacific*. Springer, Berlin, 59-72.
- RÖLLIG, G. (1990). Vergleichende Bewertung der Rohstoffführung in den Grundgebirgseinheiten im Südtail der DDR. Ergebnisbericht (unpubl.), Berlin UWG, Geologisches Archiv LfULG, 496 pp.
- RIEDER, M., CAVAZZINI, G., D'YAKONOV, Y. S., FRANK-KAMENETSKII, V. A., GOTTARDI, G., GUGGENHEIM, S., KOVAL, P. V., MÜLLER, G., NEIVA, A. M. R., RADOSLOVICH, E. W., ROBERT, J., SASSI, F. P., TAKEDA, H., WEISS, Z., WONES, D. R. (1998). 'Nomenclature of the Micas'. *Can. Min.* 36, pp. 905–912.
- ROMER, R. L., THOMAS, R., STEIN, H. J., RHEDE, D. (2007). Dating multiply overprinted Sn-mineralized granites – examples from the Erzgebirge, Germany. *Miner. Deposita* 42, 337–359.
- ROMER, R.L., FÖRSTER, H.-J., ŠTEMPROK, M. (2010). Age constraints for the late-Variscan magmatism in the Altenberg–Teplice Caldera (Eastern Erzgebirge/Krušné hory). *N. Jb. Miner. Abh.* 187 (3), 289–305.
- SHCHERBA, G. N. (1970). Greisens. *Int. Geol. Ref.* 12 (2-3), 114-150 and 239-255.
- SELTMANN, R. (1994). Subvolcanic minor intrusions in the Altenberg Caldera and their metallogeny. In: SELTMANN, R., KÄMPF, H., MÖLLER, P. (Eds.) *Metallogeny of collisional orogens*. Czech Geological Survey, Prague, 198-206.
- STARÝ, J., KAVINA, P., VANĚČEK, M., SITENSKÝ, I., KOTLOVÁ, J., HODKOVÁ, T. (2010). Mineral Commodity Summaries of Czech Republic 2010. Ministry of Environment, Czech Geological Survey, Geofond, 468-471.
- ŠTEMPROK, M. (1967). Genetische Probleme der Zinn – Wolfram – Vererzung im Erzgebirge. *Miner. Deposita* 2, 102-118.
- ŠTEMPROK, M., ŠULCEK, Z. (1969). Geochemical Profile through an Ore-Bearing Lithium Granite. *Econ. Geol.* 64, 392-404.
- TISCHENDORF, G. (1989). Silicic Magmatism and Metallogenesis of the Erzgebirge. *Veröff. Zentralinst. Physik Erde* 107, 316 pp.
- TISCHENDORF, G. (1989a). Granitoidic Plutonites. In: TISCHENDORF, G. (Ed.) *Silicic Magmatism and Metallogenesis of the Erzgebirge*. *Veröff. Zentralinst. Physik Erde* 107, 50-75.

- WEBSTER, J. D., THOMAS, R., FÖRSTER, H.-J., SELTMANN, R., TAPPEN, CH. (2004). Geochemical evolution of halogen-enriched granite magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district, Erzgebirge, Germany. *Miner. Deposita* 39, 452-472.
- WERNER, A. G. (1791). *Neue Theorie von der Entstehung der Gänge*. Freiberg, 256 pp.
- Alexeev, S. V.; Alexeeva, L. P. (2003): Hydrogeochemistry of the permafrost zone in the central part of the Yakutian diamond-bearing province, Russia. In: *Hydrogeology Journal* 11, S. 574–581.
- Bachu, S.; Yuan, L.P; Brulotte, M. (1995) Resource estimates of industrial minerals in Alberta formation waters. Hg. v. Alberta Geological Survey. Alberta Department of Energy.
- Berry, F.A.F. (1966) Proposed Origin of Subsurface Thermal Brines, Imperial Valley, California. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 50: 644-645
- Berthold, C. E.; Baker, D. H. (1976) Lithium recovery from geothermal fluids. In: James D. Vine Hg.): Lithium Resources and Requirements by the Year 2000. *US Geological Survey Professional Paper* 1005: 61–66
- Birkle, P.; Aragón, J. J. Rosillo; Portugal, E. (2002) Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field, Gulf of Mexico, Mexico. *AAPG Bulletin* 86: 457–484
- Birkle, P., Bundschuh, J., Sracek, O. (2010) Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Research* 44: 5605–5617
- Birkle, P., García, B.M., Padrón, M., Carlos, M. (2009) Origin and evolution of formation water at the Jujo–Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: Chemical evolution and water–rock interaction. *Applied Geochemistry* 24: 543–554.
- Boschetti, T.; Cortecci, G.; Barbieri, M.; Mussi, M. (2007): New and past geochemical data on fresh to brine waters of the Salar de Atacama and Andean Altiplano, northern Chile. *Geofluids* 7: 33–50
- Bourcier, W. L., Lin, M., Nix, G. (2005) Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids. *SME Annual Meeting Cincinnati, OH, United States*: 19 S.
- Buonasorte, G., Cameli, G.M., Fiordelisi, A., Parotto, M., Peticone, I. (1995) Results of Geothermal Exploration in Central Italy (Latium-Campania). *World Geothermal Congress*: 1293-1298
- Camur, M. Z., Mutlu, H. (1996) Major-ion geochemistry and mineralogy of the Salt Lake (Tuz Gölü) basin, Turkey. *Chemical Geology* 127: 313–329
- Collins, A.G. (1978) Geochemistry of anomalous lithium in oil-field brines. *Oklahoma Geological Survey Circular* 79: 95–98
- Dang, V., Steinberg, M. (1978) Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective extractant. *Energy* 3: 325–336
- Davis, J.R., Friedman, I., Gleason, J.D. (1986) Origin of the lithium-rich brine, Clayton Valley, Nevada. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1622: 131–138
- Economides, M.J., Ehlig-Economides, C.A., Speliotis, G., Vrouzi, F. (1983) Resource Evaluation and Development Plans for a 120 MW Geothermal Power Plant on Milos Island, Greece. *Proceedings, Ninth Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University: 73-79
- Evans, K. (2008): An Abundance of Lithium. www.lithiumabundance.blogspot.de
- Fan, Q., Ma, H., Lai, Z., Tan, H., Li, T. (2010) Origin and evolution of oilfield brines from Tertiary strata in western Qaidam Basin: Constraints from $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ and water chemistry. *Chinese Journal of Geochemistry* 29: 446–454
- Fontes, J.C., Matray, J.M. (1993) Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology* 109: 149–175
- Funiciello, R.; Mariotti, G.; Parotto, M.; Preite-Martinez, M.; Tecce, F.; Toneatti, R.; Turi, B. (1979): Geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of the Cesano geothermal field Sabatini Mts. volcanic system, (Northern Latium, Italy). *Geothermics* 8: 55–73

- Garrett, D.E. (2004) Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride - Their Deposits, Processing, Uses and Properties. Elsevier
- Gallup, D. L. (1998): Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery. *Ore Geology Reviews* 12: 225–236
- Genter, A., Evans, K., Cuenot, N., Fritsch, D., Sanjuan, B. (2010) Contribution of the exploration of deep crystalline fractured reservoir of Soultz to the knowledge of enhanced geothermal systems. *Comptes Rendus Géosciences* 342: 502-516
- Graf, D.L. (1982) Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1431-1448
- Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J. (2011) Global Lithium Availability. A Constraint for Electric Vehicles? *Journal of Industrial Ecology* 15: 760–775
- Gruber, P., Medina, P. (2010) Global lithium availability: A constraint for electric vehicles? *Master thesis*, University of Michigan
- Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Bein, A. (1990) The role of seawater freezing in the formation of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 13–21
- Hitchon, B., Friedman, I. (1969) Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin - I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33: 1321–1349
- Hitchon, B., Billings, G.K., Klován, J.E. (1971) Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin - III. Factors controlling chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35: 567–598
- Holldorf, H.; Kellner, T.; Ziegenbalg, G. (1992): Geochemische Charakterisierung geothermisch genutzter, hochmineralisierter Schichtwässer und chemische Probleme ihrer Entsorgung und ihrer stoffwirtschaftlichen Nutzung. In: R. Schulz, R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann (Hg.): *Geothermische Energie. Forschung und Anwendung in Deutschland*. 1. Aufl. Karlsruhe: C.F. Müller, S. 122–135.
- Hoth, P., Seibt, A., Kellner, T. (1997) Hydrochemische Charakterisierung mesozoischer Tiefenwässer. *GFZ Potsdam, STR97/15*: 81–108
- Huenges, E. (2002) In-situ Geothermielabor Groß Schönebeck: Bohrarbeiten, Bohrlochmessungen, Hydraulik, Formationsfluide, Tonminerale. *Geoforschungszentrum Potsdam Scientific Technical Report STR 02/14*
- Jaudin, F., Boisdet, A., Pauwels, H., Lesueur, H. (1992) A brief review of some of the work done by the institut mixte de recherches geothermiques (imrg) at brgm: *Geothermics* 21: 653-663
- Karabelas, A. J.; Andritsos, N.; Mouza, A.; Mitrakas, M.; Vrouzi, F.; Christanis, K. (1989) Characteristics of scales from the Milos geothermal plant. *Geothermics* 18: 169–174
- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J. (2012): Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* 48: 55–69
- King, M. (2010) Amended inferred resource estimation of Lithium and Potassium at the Cauchari and Olaroz Salars, Jujuy province, Argentina.
- Kunasz, I. (2006) Lithium Resources. In: Kogel, J.E. (Ed.) *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. Littleton: *Society for Mining Metallurgy and Exploration*: 599–613
- Larrondo, P., Simon, A., Etienne, M. (2011) Salar de Diablillos Project, Salta Province, Argentina. *NI 43-101 Technical Report on Brine Resource Estimate*, 126 S.
- Lebrun, V.; Pacosillo, P.; Gutierrez, J.; Caceres, F.; Pool, E.; Pirard, E. (2002) Geochemistry of bitter brines in the Salar de Coipasa – Bolivia. *Aardkundige Mededelingen* 12: 185–188

- Liakopoulos, A., Katerinopoulos, A., Markopoulos, T., Boulegue, J. (1991) A mineralogical petrographic and geochemical study of samples from wells in the geothermal field of Milos Island (Greece). *Geothermics* 20: 237–256
- Lüders, V., Plessen, B., Romer, R. L., Weise, S. M., Banks, D. A., Hoth, P., Dulski, P., Schettler, G. (2010) Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from the North German Basin. *Chemical Geology* 276: 198–208
- McCaffrey, M.A., Lazar, B., Holland, H.D. (1987) The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *Journal of Sedimentary Petrology* 57: 928–937
- McKelvey, B.C., Webb, P.N. (1962) Geological investigations in southern Victoria Land, Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 5: 143-162
- Ohrdorf, R. (1968) Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32: 191–208
- Pauwels, H., Fouillac, C., Fouillac, A. (1993) Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2737–2749
- Pauwels, H., Brach, M., Fouillac, C. (1990) Lithium recovery from geothermal waters of Cesano (Italy) and Cronembourg (Alsace, France). *Proceedings 12th New Zealand Geothermal Workshop*: 117–123
- Pavlovic, P., Fowler, J. (2004) Evaluation of the potential of Salar del Rincon brine deposit as a source of lithium, potash, boron and other mineral resources. *Admiralty Resources NL*, Melbourne, Australia: 32 S.
- Regenspurg, S., Wiersberg, T., Brandt, W., Huenges, E., Saadat, A., Schmidt, K., Zimmermann, G. (2010) Geochemical properties of saline geothermal fluids from the in-situ geothermal laboratory Groß Schönebeck (Germany) *Chemie der Erde* 70: 3-12
- Risacher, F., Fritz, B. (1991) Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geology* 90: 211–231
- Schallenberg, K., Menzel, H., Erbas, K. (1999) Das Geothermische Heizwerk in Neustadt-Glewe im Betriebsjahr 1996. - In: Schallenberg, K.; Erbas, K.; Huenges, E.; Menzel, H. (Eds.) Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanzen, *Geoforschungszentrum*: 9-16.
- Shouakar-Stash, O.; Alexeev, S. V.; Frape, S. K.; Alexeeva, L. P.; Drimmie, R. J. (2007) Geochemistry and stable isotopic signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the Siberian Platform, Russia. *Applied Geochemistry* 22: 589–605
- Tahil, W. (2007) The Trouble with Lithium - Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand
- Tan, H., Rao, W., Ma, H., Chen, J., Li, T. (2011) Hydrogen, oxygen, helium and strontium isotopic constraints on the formation of oilfield waters in the western Qaidam Basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 40: 651–660
- Turekian, K. K. (1968) *Oceans*. Prentice-Hall
- Vinante, D. & Alonso, R. N. (2006) Evapofacies del Salar de Hombre Muerto, Puna Argentina: Distribución y Genesis. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61: 286-297
- Wolfgang, M., Seibt, A. (2008) Zusammensetzung von Tiefenwässern in Deutschland und ihre Relevanz für geothermische Anlagen. *Der Geothermiekongress 2008*, Karlsruhe: 503–516
- Yunker, L.W., Kasameyer, P.W., Tewhey, J.D. (1982) Geological, geophysical, and thermal characteristics of the Salton Sea Geothermal Field, California. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 12: 221-258

- [1] WIETELMANN, U. & BAUER, R. J. (2002): Lithium and Lithium Compounds. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., 2002, S. 339 – 366. – Weinheim: Wiley-VCH
- [2] JANDOVÁ, J., DVOŘÁK, P., VU, HONG N. (2010): Processing of zinnwaldite waste to obtain Li₂CO₃. – Hydrometallurgy 103 (2010), S. 12 - 18

Typologie

DIN EN 60086-3, November 2005: DIN EN 60086-3 Teil 3: Uhrenbatterien (IEC 60086-3:2004); Deutsche Fassung EN 60086-3:2005.

DIN EN 60086-2, November 2007: DIN EN 60086-2 Primärbatterien – Teil 2: Physikalische und elektrische Spezifikationen (IEC 60086-2:2006); Deutsche Fassung EN 60086-2:2007.

Produktsicherheitsdatenblatt. ENERGIZER, Lithium-Eisendisulfid-Batterie (2009).

ADR 2011. [mit Übersicht der Änderungen] (2010). 7. Aufl. Hamburg: Storck.

DIN EN 60086-1, Februar 2010: DIN EN 60086-1 Primärbatterien – Teil 1: Allgemeines.

Accu by Seidel (2011): Lithium-Eisen-Phosphat Akku. Datenblatt. Online verfügbar unter http://www.accu-by-seidel.de/epages/61957196.sf/de_DE/, zuletzt aktualisiert am 18.03.2011.

Aifantis, Katerina E.; Hackney, Stephen Andrew; Kumar, R. Vasant (op. 2010): High energy density lithium batteries. Weinheim: Wiley-VCH.

Asai, Yoshihiro; Miyata, Seizo; Onishi, Ken; Arai, Takayuki; Matsumoto, Michiko; Shigehara, Kiyotaka (2000): Metal-free octacyanophthalocyanine as cathode-active material for a secondary lithium battery. In: *Elektrochemica Acta* (46), S. 77–81.

Bundesministerium der Justiz (25.06.2009): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG).

Castillo, S.; Ansart, F.; Laberty-Robert, C. (2002): Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. In: *Journal of Power Sources* (112), S. 247–254.

Chu, Brian (2009): Design A Linear Li-ion Battery Charger For Portable Systems. In: *DesignSolutions*, S. 43–47.

Conner, Margery (2006): New Battery technologies hold promise, peril for portable-system designers.

DeLucia, Tom (2010): Sicherheitsdatenblatt Hochleistungs-Lithium-Ionenzelle auf Phosphatbasis. Hrsg. v. A123 Systems.

Gentili, V.; Panero, S.; Reale, P.; Scrosati, B. (2007): Composite gel-type polymer electrolytes for advanced, rechargeable lithium batteries. In: *Journal of Power Sources* 170 (1), S. 185–190.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2011): Jahresbericht 2010. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

INOBAT (Hrsg.) (2010): Empfehlungen der Inobat für den Transport und die Verpackung von gesammelten Gerätebatterien und Knopfzellen. Bern.

Johnson, B.A.; White, R.E. (1998): Characterization of commercially available lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* (70), S. 48–52.

Khush, Marolia (2004): Collection of Portable Batteries in the EU. The 9th International Congress for Battery Recycling June 2 - 4, 2004. EPBA (European Portable Battery Association). Como, 15.07.2004.

Krebs, Martin (2011): Gedruckte Batterien und ihre Anwendung in der Praxis. VARTA.

- Kwon, C.W.; Cheon, S.E.; Song, J.M. (2001): Characteristics of a lithium-polymer battery based on a lithium powder anode. In: *Journal of Power Sources* (93), S. 145–150.
- Linden, David; Reddy, Thomas (2001): Handbook of Batteries. 3rd ed., rev. New York, Blacklick: McGraw-Hill Professional Pub; McGraw-Hill Companies, the [distributor].
- Reddy, Thomas B.; Linden, David (2011): Linden's handbook of batteries. 4. Aufl. New York: McGraw-Hill.
- Renata Batteries (Hrsg.) (2011): Renata Lithium Knopfzelle mit Ableiter. Online verfügbar unter <http://www.jauch-batteries.com/renata-lithium-knopf-loetfahne/>, zuletzt abgerufen am 07.06.2011.
- SAFT Batteries (Hrsg.) (2011): Lithium-sulfur-dioxide (Li-SO₂). Online verfügbar unter http://www.saftbatteries.com/Technologies_Lithium_LiSO2_300, zuletzt abgerufen am 15.06.2011.
- Sauer, Dirk Ume (2011): Battery Modelling and Diagnostics. 3rd Technical Conference "Advances Battery Power" March 1-2, 2011. Universität Aachen. Aachen, 02.03.2011.
- Selmann, J. Robert; Hallaj, Said Al; Uchida, Isamua; Hirano, Y. (2001): Cooperative research on safety fundamentals of lithium batteries. In: *Journal of Power Sources* (97-98), S. 726–732.
- SONY (Hrsg.) (2011): SONY Lithium Knopfzellen. Online verfügbar unter <http://www.jauch-batteries.com/sony-lithium-knopfzellen/>, zuletzt abgerufen am 07.06.2011.
- Stura, E.; Nicolini, C. (2006): New nanomaterials for light weight lithium batteries. In: *Analytica Chimica Acta* 568 (1-2), S. 57–64.
- Takahashi, Masaya; Tobishima, Shinichi; Takei, Koji; Sakurai, Yoji (2001): Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries. In: *Journal of Power Sources* (97-98), S. 508–511.
- Technik Dreams (Hrsg.) (2011a): Lithium-Eisenphosphat-Akku. Online verfügbar unter <http://www.technik-dreams.at/e-mobilitaet/das-akku-abc/lithium-eisenphosphat-akku>, zuletzt abgerufen am 14.06.2011.
- Technik Dreams (Hrsg.) (2011b): Lithium-Ionen Akkus werden weiter entwickelt und in praktisch jeder Hinsicht leistungsfähiger. <http://www.technik-dreams.at/e-mobilitaet/das-akku-abc/lithium-ion-akku>, zuletzt abgerufen am 14.06.2011
- Umweltbundesamt Fachgebiet III (Hrsg.) (2006): Batterien und Akkus. Was wollen Sie wissen? Fragen und Antworten zu Batterien, Akkus und Umwelt. Unter Mitarbeit von Sandra Leuthold und Andrea Minkos. Umweltbundesamt Fachgebiet III 2.2 „Mineral- und Metallindustrie“. Dessau.
- VARTA (Hrsg.) (2003): Materialsicherheitsdatenblatt. Lithium-Mangan-Dioxid-Batterien.
- Woward, W.F (2011): Li-Ion Materials Cathode Materials: Evolutiun in Action. In: *Battery&Energy, Storage Technology*, 2011, S. 57–69.
- ZVEI (Hrsg.) (2007): Hinweise für innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderungen von neuen und gebrauchten Batterien und anderen batteriespezifischen Gefahrgütern auf der Straße zur Umsetzung des ADR vom Fachverband Batterien im ZVEI. Frankfurt a. M.

Herstellerkatalog, Absatzmengen

BattG (11.08.2010): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG), vom 25.06.2009.

Bundesamt für Statistik BFS (2011): Medienmitteilung - Bevölkerung. Online verfügbar unter <http://www.bfs.admin.ch/bfs/portal/de/index/themen/01/01/new.html?gnpID=2011-099>, (04.10.2011).

Bundesumweltamt (2011a): Batteriegesetz - BattG. Häufig gestellte Fragen zum neuen Melderegister für Batteriehersteller. Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/abfallwirtschaft/battg/hgf.htm>, (06.06.2011).

Bundesumweltamt (2011b): Batteriegesetz: Erfolgreiche Zwischenbilanz des BattG-Melderegisters. Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/abfallwirtschaft/publikationen/batteriegesetz_erfolgreiche_zwischenbilanz_des_battgmelderegisters.pdf, (14.06.2011).

Dahn, Jeff; Ehrlich, Grant M. (2011): Lithium-Ion Batteries. In: Thomas B. Reddy und David Linden (Hg.): Linden's Handbook of Batteries. 4. Aufl.: McGraw-Hills, S. 26.1-26.79.

DIN EN 60086-1 (2011): Primärbatterien - Teil 1: Allgemeines (IEC 60086-1:2011).

Dowideit, Martin (2008a): Die brutale Konkurrenz der Batterie-Hersteller. Hg. v. Welt-Online. Online verfügbar unter http://www.welt.de/wirtschaft/article1834954/Die_brutale_Konkurrenz_der_Batterie_Hersteller.html, (19.07.2011).

Dowideit, Martin (2008b): Kampf der Kraftpakete. Hg. v. Welt Online. Online verfügbar unter http://www.welt.de/welt_print/article1833393/Kampf_der_Kraftpakete.html, (19.07.2011).

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004): Erfolgskontrolle 2003.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2005): Erfolgskontrolle 2004.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2006): Erfolgskontrolle 2005.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2007): Erfolgskontrolle 2006.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2008): Jahresbericht/Dokumentation 2007. Erfolgskontrolle nach Batterieverordnung.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2009): Annual Review/Documentation 2008. Performance Review in accordance with the German Battery Decree.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2010): Jahresbericht 2009. Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011a): Jahresbericht 2010. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2011b). AMM GmbH - Marketing + Fundraising + Digitale Kommunikation, zuletzt geprüft am 22.06.2011.

Hammouche, A. (2003): Accelerated Aging Study on Lithium-Ion Batteries, S. 33.

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2010): Tätigkeitsbericht 2009.

- INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2011): Tätigkeitsbericht 2010.
- Interfacebus (Hrsg.) (2011): Hardware Mechanical Components. Electronic Battery Manufacturers. Online verfügbar unter <http://www.interfacebus.com/batteries.html>, (19.07.2011).
- Reddy, Thomas B. (2011): An introduction to secondary Batteries. In: Thomas B. Reddy und David Linden (Hg.): Linden's Handbook of Batteries. 4. Aufl.: McGraw-Hills, S. 15.3-15.20.
- RIS International Ltd. (2007): Canadian consumer battery baseline. Study - Final Report.
- Ritchie, A.G. (2001): Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries. In: *Journal of Power Sources* 96, S. 1–4.
- Saftbatteries.com (2011): Lithium-sulfur dioxide (Li-SO₂), (23.06.2011).
- Schmidt, Alfred (2006): Beurteilung des Batterierecyclings in Deutschland im Zeitraum 1998 - 2005.
- Source Guides (Hrsg.) (2011): Battery Manufacturer in Germany. Online verfügbar unter <http://energy.sourceguides.com/businesses/byP/batP/batt/byB/mfg/byGeo/byC/Germany/Germany.shtml>, (19.07.2011).
- Statistics Canada (2011): Quarterly Demographic Estimates. Online verfügbar unter <http://www.statcan.gc.ca/pub/91-002-x/91-002-x2011001-eng.pdf>, (04.10.2011).
- Statistik Austria (2011): Bevölkerung zu Jahresbeginn seit 1981 nach Geschlecht, breiten Altersklassen und Staatsangehörigkeit. Online verfügbar unter http://www.statistik.at/web_de/statistiken/bevoelkerung/bevoelkerungsstand_und_veraenderung/bevoelkerung_zu_jahres-_quartalsanfang/index.html, (04.10.2011).
- Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2011): Bevölkerung - Deutschland. Online verfügbar unter http://www.statistik-portal.de/Statistik-Portal/de_zs01_bund.asp, (21.10.2011).
- Statistisches Bundesamt (2008): Klassifikation der Wirtschaftszweige 2008 (WZ 2008). Online verfügbar unter http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Content/Klassifikationen/GueterWirtschaftsklassifikationen/klassifikationwz2008__erl,property=file.pdf, (22.06.2011).
- Statistisches Bundesamt (2011): Statistisches Bundesamt Deutschland - Klassifikation der Wirtschaftszweige, Ausgabe 2008 (WZ 2008). Online verfügbar unter <http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Content/Klassifikationen/GueterWirtschaftsklassifikationen/Content75/KlassifikationWZ08,templateId=renderPrint.phtml>, (22.06.2011).
- Umweltforum Batterien (2011): Batterien Sammeln. Wie und Warum? Online verfügbar unter www.batteriensammeln.at, (20.10.2011).
- Uni-Cyc GmbH: Firmenportrait - UNI-CYC. Partnerschaft Umwelt Unternehmen, (24.01.2012).
- Uni-Cyc GmbH: Firmenpotrait UNI-CYC. SORBAREC - There's much more behind the High-Speed X-Ray Battery Sorting System! (24.01.2012).

Anforderungsprofil der Entsorgungslogistik aus Sicht der hybriden Lithiumgewinnung Wertschöpfungspotential

EPBA recommendations for battery recycling (2004). In: *Recycling International*, S. 10.

Anforderungen zur Entsorgung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten. Altgeräte-Merkblatt. Mitteilung der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LGA) 31 (2009).

ADR 2011. [mit Übersicht der Änderungen] (2010). 7. Aufl. Hamburg: Storck.

The UMICORE process. Recycling of Li-ion and NiMH batteries via a unique industrial Closed Loop (2010).

DIN EN 60086-1, Februar 2010: DIN EN 60086-1 Primärbatterien – Teil 1: Allgemeines.

ADN (21.12.2010): Anlage zum Europäischen Übereinkommen vom 26. Mai 2000 über die internationale Beförderung von gefährlichen Gütern auf Binnenwasserstraßen (ADN).

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (2010): Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter. Handbuch über Prüfungen und Kriterien. 5. Aufl. Berlin.

Boyle, Steven (2010): Lithium Ion Battery Monitoring: Redundancy Required? In: *Electronic Component News* (1), S. 18.

Bundesministerium der Justiz (25.02.2011): Verordnung über die Bestellung von Gefahrgutbeauftragten in Unternehmen (Gefahrgutbeauftragtenverordnung - GbV). GbV.

Bundesministerium der Justiz (06.10.2011): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG). KrW-/AbfG.

Bundesministerium der Justiz (08.11.2011): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegelgesetz - BattG). BattG.

Bundesministerium der Justiz (08.11.2011): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG). ElektroG.

Bundesministerium der Justiz (08.11.2011): Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB). GGVSEB.

Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (04.12.2010): Straßen Verkehrs-Ordnung. StVO.

Camelion Batterien GmbH (Hrsg.) (2009): Sicherheitsdatenblatt. Lithium Manganese Dioxide single cells and multi-cell battery packs (CR9V1200).

Cordwell-Smith, Kate (2001): Assessment of the Environmental Impacts Associated with the Transport of Waste Batteries in Europe. Hg. v. European Portable Battery Association.

Duracell (Hrsg.) (2009): Sicherheitsdatenblatt. Lithium-Eisendisulfid-Batterie LF1500, FR6.

EMMERICH (Hrsg.) (2011): Sicherheitsdatenblatt. Lithium Metall Batterie.

Energizer (Hrsg.) (2009): Produktsicherheitsdatenblatt. LithiumEisendisulfid-Batterie; L91, L92.

Energizer (Hrsg.) (2011-2012): Sicherheitsdatenblätter. CR1025 CR1216 CR1220 CR1616 CR1620 CR1632 CR2012 CR2016 CR2025 CR2032 CR2320 CR2430 CR2450; 1CR2 2CR5 2L76 123 223 CRV3 9V; AA EA91 AA EA92 AA L91 AA L92.

ERP Deutschland (Hrsg.) (2012): ERP Deutschland Sammelbox. Anmeldung und Behälter.

Fahlbusch, Eckhard (2009): ZVEI-Infotag zum neuen BattG 13.11.2009. Sicherer Transport von Batterien im Rahmen der internationalen Gefahrgut-Transportvorschriften. ZVEI, 2009.

Field, Karen (2009): Moisture Causes Lithium-Ion Battery Bloat.

Gray, Clair (2010): Unlocking lithium batteries' limits. In: *Chemistry & Industry* (7), S. 9.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2004): Erfolgskontrolle 2003.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2005): Erfolgskontrolle 2004.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2006): Erfolgskontrolle 2005.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2007a): Die Welt der Batterien. Funktionen, Systeme, Entsorgung.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2007b): Erfolgskontrolle 2006.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2008a): Bestellformular für Sammelbehälter.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2008b): Jahresbericht/Dokumentation 2007. Erfolgskontrolle nach Batterieverordnung.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2009): Jahresbericht/Dokumentation 2008. Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2010a): Jahresbericht 2009. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2010b): Entsorgungskostenbeiträge für Gerätebatterien bis 4.000g.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2011): Jahresbericht 2010. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2012a): Batterien aus Elektrofahrrädern richtig Sammeln und Entsorgen.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2012b): Bestellformular für Sammelbehälter.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2012c): G² Infoforum. Neues Informationsangebot für Hersteller und Vertreiber.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.) (2012d): Wir unterstützen den Handel.

INOBAT INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (Hrsg.) (2010): Empfehlungen der Inobat für den Transport und die Verpackung von gesammelten Gerätebatterien und Knopfzellen. Bern.

Jennings, Aaron A.; Kiedrowski, Bryant (2009): Corrosion Deterioration in Consumer Battery Litter. In: *Journal of Environmental Engineering* 135 (9), S. 824–830.

Kodak (Hrsg.) (2006-2011): Sicherheitsdatenblätter. K123A 2CR5 KCRV3 KCR2 K223LA K123LA; KCR2016 KCR2025 KCR2032 K58L K28L.

Lain, Michael J. (2001): Recycling of lithium ion cells and batteries. In: *Journal of Power Sources* 97-98, S. 736–738.

Levis, John (2009): Sicherheitsdatenblatt Lithium-Sulfurylchlorid Batterien und Batteriezellen. Luftdicht verschlossene Lithium-Sulfurylchlorid-Batterien und -Batteriezellen. Electrochem Solutions.

London Metal Exchange (Hrsg.) (2012a): Aluminium alloy price graphs. Online verfügbar unter http://www.lme.com/aluminiumalloy_graphs.asp, zuletzt geprüft am 24.04.2012.

London Metal Exchange (Hrsg.) (2012b): Cobalt price graphs. Online verfügbar unter http://www.lme.com/minor metals/cobalt_graph.asp, zuletzt geprüft am 24.04.2012.

London Metal Exchange (Hrsg.) (2012c): Copper price graphs. Online verfügbar unter http://www.lme.com/copper_graphs.asp, zuletzt geprüft am 24.04.2012.

London Metal Exchange (Hrsg.) (2012d): Steel price graphs. Online verfügbar unter http://www.lme.com/steel/steel_price_graphs.asp, zuletzt geprüft am 24.04.2012.

London Metal Exchange (Hrsg.) (2012e): Nickel price graphs. Online verfügbar unter http://www.lme.com/nickel_graphs.asp, zuletzt geprüft am 24.04.2012.

Masaki, Yoshio; Brodd, Ralpp J.; Kozawa, Akiya (Hrsg.) (2009): Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies. New York: Springer.

maxell (Hrsg.) (2005): Sicherheitsdatenblatt. Lithium Thionyl Chloride Batteries (ER).

Motorola (Hrsg.) (2011): Sicherheitsdatenblatt. Li-Ion und Li-Ion-Polymer Batterien.

Multhaupt, Roland; Plümer, Thomas (1990): Entsorgungslogistik. Köln: TÜV-Rheinland.

Novega Produktionssysteme GmbH (Hrsg.) (2010): Sicherheitsdatenblatt. Lithiumthionylchlorid.

Otsuki, Masashi; Ogino, Takao (2009): Flame-Retardant Additives for Lithium-Ion Batteries. In: Yoshio Masaki, Ralpp J. Brodd und Akiya Kozawa (Hrsg.): Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies. New York: Springer.

Packard, Hewlett (Hrsg.) (2005): Sicherheitsdatenblatt. Material Safety Data Sheet LG ICR18650S2 Lithium Ion Rechargeable Battery.

PANASONIC (Hrsg.) (2009): Sicherheitsdatenblatt. Lithium-Ion Sekundärbatterie.

Pitschke, Thorsten (2011): Umweltschutz in der Entsorgung. HEINZ betrachtet Umweltauswirkungen seiner Entsorgungswege. Hg. v. bifa Umweltinstitut.

Renata Batteries (Hrsg.) (2011): Renata Lithium Knopfzelle mit Ableiter. Online verfügbar unter <http://www.jauch-batteries.com/renata-lithium-knopf-loetfahne/>, zuletzt geprüft am 07.06.2011.

SAFT Batteries (Hrsg.) (2007-2011): Sicherheitsdatenblätter. Saft VL 2550, 14250, 14500, 17130, 17330, 26500, 32600, 33600, 33500, 33600 LM, 34480, 34570, 37570, 9V-Block, R20,

SAFT Batteries (Hrsg.) (2011a): Material/Product Safety Data Sheet (MSDS-PSDS).

SAFT Batteries (Hrsg.) (2011b): Lithium-sulfur-dioxide (Li-SO₂).

Sanyo (Hrsg.) (2006-2011): Sicherheitsdatenblätter. Sanyo R14430P, UR14500P, UR14650P, UR18500P, UR18500F, UR18500H, UR18650P, UR18650F, UR18650H.

Schmidt, Alfred (2005): Situationsanalyse zum Batterierecycling. Hg. v. Umweltamt Erlangen.

Schmidt, Alfred (2006): Beurteilung des Batterierecyclings in Deutschland im Zeitraum 1998 - 2005. Hg. v. Umweltamt Erlangen.

Schwab, Uwe (2007): Entsorgungstechnik Teil 1-3. IHK. Augsburg, 23.08.2007.

SETON (Hrsg.) (2012): Seton-Batterie-Sammelbehälter. Sammelbox für Batterien.

Shenzhen BAK Battery Co. Ltd (Hrsg.) (2009): Material Safety Data Sheet. C18650CC Lithium-Ion Cell.

SONY (Hrsg.) (2011): SONY Lithium Knopfzellen. Online verfügbar unter <http://www.jauch-batteries.com/sony-lithium-knopfzellen/>, zuletzt geprüft am 07.06.2011.

Tadirian Batteries (Hrsg.) (2009): Sicherheitsdatenblätter. 1/2 AA 2/3 AA AA C D DD 1/2 AA 1/2 AA 1/2 AA 2/3 AA AA C D DD C D; 2450 1/10 D 1/6 D || TL- 4955, 4986, 5930-F, 5276-W, 5920, 5934, 5937, 5242-W, 5920-B, 2450, 4930; TLH- 5902, 5903, 5955.

Tekcell (Hrsg.) (2007-2009): Sicherheitsdatenblätter. AA 1/2 AA C D CR2 CR123A.

UNI-CYC GmbH (Hrsg.) (2001a): Fließbild und Kurzbeschreibung einer Röntgen-SORBAREC-Sortieranlage. Unter Mitarbeit von K. Nowak. Bremerhaven.

UNI-CYC GmbH (Hrsg.) (2001b): Grundfließbild der teilautomatischen Sortierung. Unter Mitarbeit von K. Nowak. Bremerhaven.

VARTA (Hrsg.) (2003): Materialsicherheitsdatenblatt. Lithium-Mangan-Dioxid-Batterien.

VARTA (Hrsg.) (2004-2012): Sicherheitsdatenblätter. CR2016 CR2025 CR2032 CR 1/3 N CR1216 CR1220 p28pxl CR2430 CR2450 CR1616 CR1620; ER AA ER A ER C ER D ER 1/2 AA; CR AA CR 1/2 AA CR 2 NP CR 123A CR 2 CR 2/3 AH CR 2/3 AA.

VARTA (Hrsg.) (2004): Sicherheitsdatenblatt Lithium-Mangan-Dioxyd-Batterie. Unter Mitarbeit von M. Meier.

VDI-Gesellschaft Produktion und Logistik (Hrsg.): VDI-Richtlinie: VDI 2700. Ladungssicherung auf Straßenfahrzeugen, zuletzt geprüft am 21.02.2012.

World Business Council on Sustainable Development (Hrsg.): Eco-Efficiency. Online verfügbar unter <http://www.wbcsd.org/templates/TemplateWBCSD4/layout.asp?type=p&MenuId=NzA&doOpen=1&>

Prognose

Bass, Frank M. (1969): A new product growth for model consumer durables. In: *Management Science* 15 (5), S. 215–227.

Bass, Frank M. (1980): The Relationship between Diffusion Rates, Experience Curves, and Demand Elasticities for Consumer Durable Technological Innovations. In: *Journal of Business* 53 (3), S. S52-S67.

BattG (11.08.2010): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG), vom 25.06.2009.

Bescherer, Frank (2005): Established life cycle concepts in the business environment. Helsinki University of Technology, Department of Industrial Engineering and Management. Helsinki.

Bulte, Christophe Van den; Stremersch, Stefan (2004): Social contagion and income heterogeneity in new product diffusion. A meta-analytic test. In: *Marketing Science* 23 (4), S. 530–544.

Buzzell, Robert D. (1966): Competitive behavior and product life cycle. In: *American Marketing Association*, S. 46–68.

BVT - Bundesverband Technik des Einzelhandels e.V. (2012): CEMIX Consumer Electronics Markt Index. Online verfügbar unter http://www.bvt-ev.de/bvt_cm/der_markt/cemix.php, (10.07.2012).

Chien, Chen-Fu; Chen, Yun-Ju; Peng, Jin-Tang (2010): Manufacturing intelligence for semiconductor demand forecast based on technology diffusion and product life cycle. In: *International Journal of Production Economics* 128, S. 496–509.

Ching, Wai-Ki; Ng, Michael K. (2006): Markov chains. Models, algorithms and applications. New York: Springer.

Dean, Joel (1950): Pricing policies for new products. In: *Harvard Business Review* 28 (November-Dezember), S. 45–53.

Eger, Arthur O.; Drukker, J. W. (2010): Phases of product development. A qualitative complement to the product life cycle. In: *Design Issues* 26 (2), S. 47–58.

Enis, Ben M.; La Garce, Raymond; Prell, Arthur (1977): Extending the product life cycle. In: *Business Horizons* Juni, S. 46–56.

GfK Retail and Technology Deutschland (2012): CEMIX - 100% Marktdaten für die deutschen Konsumentenmärkte. Online verfügbar unter <http://www.gfkr.com/de/services/cemix/index.de.html>, (10.07.2012).

gfu - Gesellschaft für Unterhaltungs- und Kommunikationstechnik (2012): CEMIX Consumer Electronics. Online verfügbar unter <http://www.gfu.de/home/marktzahlen/markt.xhtml>, (10.07.2012).

Hon, K. K.B.; Xu, S. (1): Impact of product life cycle on manufacturing systems reconfiguration. In: *Annals of CIRP* 56 (2007), S. 455–458.

Islam, Towhidul; Meade, Nigel (2000): Modelling diffusion and replacement. Theory and methodology. In: *European Journal of Operational Research* (125), S. 551–570.

Levitt, Theodore (1965): Exploit the product life cycle. In: *Harvard Business Review* 43 (November-Dezember), S. 81–94.

Lewandowski, Rudolf (1974): Prognose- und Informationssysteme und ihre Anwendungen. Berlin, New York: Walter de Gruyter.

Nadeau, John; Casselman, Mitch R. (2008): Competitive advantage with new product development. Implications for life cycle theory. In: *Journal of Strategic Marketing* 16 (5), S. 401–411.

Norton, John A.; Bass, Frank M. (1987): A diffusion theory model of adoption and substitution for successive generations of high-technology products. In: *Management Science* 33 (9), S. 1069–1086.

Patton, Arch (1959): Stretch your product's earning years. Top Management's stake in the product life cycle. In: *Management Review* 48 (6), S. 9-14 und 67-79.

Peres, Renana; Muller, Eitan; Mahajan, Vijay (2010): Innovation diffusion and new product growth models: A critical review and research directions. In: *International Journal of Research in Marketing* 27 (2), S. 91–106.

Rink, David R.; Swan, John E. (1979): Product life cycle research. A literature review. In: *Journal of Business Research*, S. 219–242.

Rogers, Everett M. (1983): Diffusion of innovations. 3. Aufl. New York: The Free Press.

Samoilenko, Sergey V.; Weistroffer, Roland H. (2010): Improving the relative efficiency of revenue generation from ICT in transition economics. A product life cycle approach. In: *Information Technology for Development* 16 (4), S. 279–303.

Satoh, Daisuke (2001): A discrete bass model and its parameter estimation. In: *Journal of the Operations Research* 44 (1), S. 1–18.

Schmidt, Alfred (2006): Beurteilung des Batterierecyclings in Deutschland im Zeitraum 1998 - 2005.

Schmittlein, David C.; Mahajan, Vijay (1982): Maximum likelihood estimation for an innovation diffusion model of new product acceptance. In: *Marketing Science* 1 (1), S. 57–78.

Srinivasan, V.; Mason, C. H. (1986): Technical Note--Nonlinear Least Squares Estimation of New Product Diffusion Models. In: *Marketing Science* 5 (2), S. 169–178.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004): Erfolgskontrolle 2003.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2005): Erfolgskontrolle 2004.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2006): Erfolgskontrolle 2005.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2007): Erfolgskontrolle 2006.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2008): Jahresbericht/Dokumentation 2007. Erfolgskontrolle nach Batterieverordnung.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2009): Annual Review/Documentation 2008. Performance Review in accordance with the German Battery Decree.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2010): Jahresbericht 2009. Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011): Jahresbericht 2010. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

Waldmann, Karl-Heinz; Stocker, Ulrike M. (2004): Stochastische Modelle. Eine anwendungsorientierte Einführung. Berlin, Heidelberg, Berlin: Springer.

Technologie Roadmap

BattG (11.08.2010): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG), vom 25.06.2009.

Bodach, M.; Woyte, A.; Hiller, W.; Mehlich, H.; Lutz, J. (2004): Supercaps schon jetzt in PV-Systeme integrieren? Hg. v. TU Chemnitz und Katholieke Universiteit Leuven. Chemnitz, Leuven. Online verfügbar unter http://www.esat.kuleuven.be/electa/publications/fulltexts/pub_1184.pdf, (17.04.2012).

Bost, Mark; Hirschl, Bernd; Aretz, Astrid (2011): Effekte von Eigenverbrauch und Netzparität bei der Photovoltaik. Beginn der dezentralen Energierevolution oder Nischeneffekt? Hg. v. Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (IÖW) und Greenpeace Energy eG. Berlin, Hamburg.

Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. (2001): Fuel Cells - Fundamentals and Applications. In: *Fuel Cells* 1 (1), S. 5–39.

ElektroG (11.08.2010): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG), vom 16.03.2005.

European Industrial Research Management Association (1997): Technology roadmapping. Delivering business vision. European Industrial Research Management Association. Paris (52).

Fischle, Hansjörg (2005): Superkondensatoren, made by WIMA. Berlin.

Joerissen, Ludwig; Garche, Juergen; Fabjan, Ch.; Tomazic, G. (2004): Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. In: *Journal of Power Sources* 127, S. 98–104.

Kaufmann, Arthur; Gibbard, Frank (2011): Small fuel cells. In: Thomas B. Reddy und David Linden (Hg.): *Linden's Handbook of Batteries*. 4. Aufl.: McGraw-Hills, S. 38.1-38.20.

Kötz, R.; Dietrich, Ph.; Hahn, M.; Büchi, F. (2005): Supercaps. Eigenschaften und Fahrzeuganwendungen. In: *VDI-Berichte* 1874, S. 175–188.

Phaal, Robert; Farrukh, Clare J.P.; Probert, David R. (2004): Technology roadmapping - a planning framework for evolution and revolution. In: *Technological Forecasting and Social Change* 71, S. 5–26.

Ponce de León, C.; Frías-Ferrer, A.; González-García, J.; Szánto, D.A.; Walsh, F.C. (2006): Redox flow cells for energy conversion. In: *Journal of Power Sources* 160, S. 716–732.

Thielmann, Axel; Ilse, Ralf; Wietschel, Martin (2010): Technologie-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030. Hg. v. Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI. Karlsruhe.

Entwicklung eines Konzeptes zur Entsorgungslogistik

ADR 2011. [mit Übersicht der Änderungen] (2010). 7. Aufl. Hamburg: Storck.

Wer ist GRS Batterien? Unsere Stiftung gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012).

Bauer, Birgit (2012): Geschäftsmodell Euro 6. Euro 6 Fachkonferenz. In: *Verkehrsrundschau* (21), S. 40–41.

Brüsch, Susanne (2011): Falscher Umgang mit Batterien kann für Händler teuer werden. In: *Fokus* Nr. 11, 27.06.2011, S. 14.

Bundesministerium der Justiz (08.11.2011): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG). BattG.

Dirk Rossmann GmbH (Hrsg.) (2012): Rossmann. Expansion.

Domschke, Wolfgang; Drexel, Andreas (1996): Logistik. Standorte. 4. Aufl. München: Oldenbourg.

EDEKA ZENTRALE AG & Co. KG (Hrsg.) (2010): EDEKA-Gruppe. Zahlen und Fakten 2009.

EDEKA ZENTRALE AG & Co. KG (Hrsg.) (2011): Lebensmittel-Experten. EDEKA-Gruppe - Unternehmensbericht 2010.

ERP Deutschland (Hrsg.): Preise und Kosten.

ERP Deutschland (Hrsg.) (2011): Erfolgskontrolle 2010. Herstellereigenes Batterierücknahmesystem der ERP.

Espinosa, D.C.R; Bernardes, A.M; Tenório, J.A.S (2004): An overview on the current processes for the recycling of batteries. In: *Journal of Power Sources* 135 (1-2), S. 311–319.

Google Maps - © 2012 Google (Hrsg.): Deutschlandkarte. Online verfügbar unter <http://maps.google.de/maps?hl=de&tab=wl>.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2005): Erfolgskontrolle 2004.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2010a): Jahresbericht 2009. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2010b): Entsorgungskostenbeiträge für Gerätebatterien bis 4.000g.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011a): Jahresbericht 2010. mit Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011b): Sichere(r) Erfassung, Transport und Entsorgung von primären und sekundären Lithiumbatterien. 1. Sitzung GRS Projektbeirat München, 27.01.2011.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012a): Bildarchiv. Online verfügbar unter <http://www.grs-batterien.de/presse/bildmaterial.html>, zuletzt geprüft am 21.06.2012.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012b): Wir unterstützen den Handel.

GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012c): Batteriebrief Juni 2012. Aktuelles, Hintergründe, Positionen.

IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (Hrsg.) (2011a): Das IFA-Batterieticket. Die pauschalisierte Lösung für Kleinmengen.

IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (Hrsg.) (2011b): Dokumentation 2010. Erfolgskontrolle nach § 15 des Batteriegesetzes - BattG.

IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (Hrsg.) (2012a): Das IFA-Batterieticket. Die pauschalisierte Lösung für Kleinmengen NEU 2012.

IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (Hrsg.) (2012b): Standardpreisliste Oktober 2011.

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein Westfalen (Hrsg.) (2007): Entsorgungsatlas NRW. 11 Anhang.

Landratsamt Landkreis Leipzig (Hrsg.) (2011): Abfallwirtschaft Landkreis Leipzig. Informationsbroschüre 2012. Abfallwirtschaftsamt.

MA 48 (2012): Mobile Problemstoff-Sammelstelle Folder. Hg. v. Stadt Wien.

Nehlsen AG (Hrsg.) (2012): Nehlsen saubere Leistung. 100%-tige Übernahme von GMA durch Nehlsen. Online verfügbar unter www.nehlsen.com, zuletzt geprüft am 28.06.2012.

Norma Lebensmittelfilialbetrieb Stiftung & Co. KG (Hrsg.) (2012). Norma. Standorte 2012.

Rebat (Hrsg.) (2011): Erfolgskontrolle 2010.

Rebat (Hrsg.) (2012): REBAT Angebotsnachfrage. Online verfügbar unter http://www.rebat.de/CCRREBAT_Angabotsanfrage_de.html?ActiveID=3207, zuletzt geprüft am 20.06.2012.

Renz, O.; Engels, B.; Schultmann, F. (2001): Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems. Hg. v. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung Universität Karlsruhe (TH).

REWE Group (Hrsg.) (2012): Lagerstandorte. Deutschland 2012.

Schultmann, F.; Engels, B.; Renz, O. (2003): Closed-Loop Supply Chains for Spent Batteries 33 (6), S. 57–71.

Statistische Ämter des Bundes und der Länder (Hrsg.) (2011): Bevölkerung - Deutschland.

Statistische Ämter des Bundes und der Länder (Hrsg.) (2012a): Gemeindeverzeichnis-Informationssystem (GV-ISys). Das Gemeindeverzeichnis GV-ISys führt jede politisch selbständige Gemeinde Deutschlands.

Statistische Ämter des Bundes und der Länder (Hrsg.) (2012b): Regionalatlas der Statistischen Ämter des Bundes und der Länder. Einwohner je qkm 2010.

Umwelt Bundesamt (Hrsg.) (2011): Batteriegesetz: Erfolgreiche Zwischenbilanz des BattG-Melderegisters.

UNI-CYC GmbH (Hrsg.) (2001a): Fließbild und Kurzbeschreibung einer Röntgen-SORBAREC-Sortieranlage. Unter Mitarbeit von K. Nowak. Bremerhaven.

UNI-CYC GmbH (Hrsg.) (2001b): Grundfließbild der teilautomatischen Sortierung. Unter Mitarbeit von K. Nowak. Bremerhaven.

wer-zu-wem GmbH Hamburg (Hrsg.) (2012a): Standorte Handelsunternehmen. Kaiser, Galeria Kaufhof, Real, Müllerdrogerie uvm.

wer-zu-wem GmbH Hamburg (Hrsg.) (2012b): Lidl. Standortübersicht.

Sammellogistik-Strategie

BattG (11.08.2010): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG), vom 25.06.2009.

Bild hilft e.V. „Ein Herz für Kinder“ (2012): 2 Euro für jedes alte Handy. Telekom spendet für "Ein Herz für Kinder". Online verfügbar unter <http://www.ein-herz-fuer-kinder.de/EHFK/deutsch/Alle-Spender/aktionen/2011/telekom-handys/handy-ruecknahme.html>, (06.06.2012).

Bosch (2012): Umweltschutz. Rücknahme und Recycling. Online verfügbar unter <http://www.bosch-do-it.de/heimwerker/service/umweltschutz/umweltschutz.shtml>, (07.06.2012).

Computer Bild.de (2011): Flip4New: Altes Laptop verkaufen und kassieren. Online verfügbar unter <http://www.computerbild.de/artikel/cb-News-Internet-Flip4New-Notebook-iMac-Apple-Rechner-Computer-6066924.html>, (07.06.2012).

Conrad Electronic SE (2012): Entsorgung. Online verfügbar unter http://www.conrad.de/ce/de/content/cms_au_removal/Entsorgung, (07.06.2012).

Dell GmbH (2012a): Dell Recycling. Häufig gestellte Fragen. Online verfügbar unter http://www1.euro.dell.com/content/topics/topic.aspx/emea/topics/services/de/recycle_faq1?c=de&cs=dedhs1&l=de&s=dhs&~section=faq, (14.06.2012).

Dell GmbH (2012b): Environment. Online verfügbar unter <http://content.dell.com/us/en/corp/dell-environment.aspx>, (20.06.2012).

Deutsche Umwelthilfe e.V. (o.A.): Geben Sie Ihr altes Handy zurück! Altes Handy - zu schade für den Müll! Online verfügbar unter <http://www.duh.de/alhandy.html>, (06.06.2012).

Deutscher Caritasverband e. V. (2011): Die CaritasBox - Drucken. Sammeln. Helfen. Online verfügbar unter http://www.caritas.de/cms/contents/caritasde/medien/dokumente/spendeundengagement/caritasboxflyer/infolyer_caritasbox_neu.pdf, (06.06.2012).

E-Plus Mobilfunk GmbH & Co. KG (2012): Handy clever entsorgen. Bayerns Umweltminister lässt alte Handys sammeln. Online verfügbar unter <http://eplus-gruppe.de/bayerns-umweltminister-lasst-alte-handys-sammeln/>, (06.06.2012).

Flip4New (2012): Bares für Ihre Altgeräte. Online verfügbar unter <http://www.flip4new.de/>, (07.06.2012).

Grabinger, Benno (2001): Lebenslauf einer Pfandflasche. Die geometrische Verteilung. Pädagogisches Landesinstitut Rheinland-Pfalz. Online verfügbar unter http://mathematik.bildung-rp.de/fileadmin/user_upload/mathematik.bildung-rp.de/Sekundarstufe_II/MatheAG-SII/pdf/Pfandflasche.pdf, (18.10.2012).

heise online (2010): Beim Neukauf gibt's Geld fürs Altgerät. Inzahlungnahme alter PCs - Nur bei zertifizierter Datenlöschung. Online verfügbar unter <http://www.heise.de/resale/artikel/Beim-Neukauf-gibt-s-Geld-fuers-Altgeraet-1137847.html>, (07.06.2012).

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (o.A.): Den verschwundenen Batterien auf der Spur. Lernmodule für den Schulunterricht. Online verfügbar unter <http://www.inobat.ch/de/Batterierecycling/Schulen.php>, (14.06.2012).

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2005): Batterierecycling in der Schule. Meine Klasse sammelt wie wild.

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2006): Bericht über die Tätigkeit 2005.

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2011): Tätigkeitsbericht 2010.

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (2012): Tätigkeitsbericht 2011. Online verfügbar unter http://www.inobat.ch/media/docs/archiv/Inobat_BAFU_Taetigkeitsbericht_2011_D.pdf.

INOBAT - Interessenorganisation Batterieentsorgung (Mai 2012): INOBAT fördert Ausbau der öffentlichen Sammelinfrastruktur. Batterie-Sammelstellen für alle Schweizer Gemeinden. Online verfügbar unter http://www.inobat.ch/media/docs/Inobat/de_Pressemitteilung-INOBAT-Infobustour.pdf, (14.06.2012).

Interseroh Product Cycle GmbH (2012): Über uns. Online verfügbar unter <http://www.sammeldrache.de/ueber-uns/>, (19.06.2012).

IT-Business (2011): Acer kauft herstellerunabhängig Altgeräte und lässt Cash-Back springen. Online verfügbar unter <http://www.it-business.de/index.cfm?pid=2490&pk=312641>, (07.06.2012).

Laptop Recycling Ltd. (2012). Online verfügbar unter <http://www.laptop-recycling.com/>, (14.06.2012).

Neckermann Online (2012): Fragen zu Altgeräte-Ankauf. Online verfügbar unter http://www.neckermann.de/on/demandware.store/Sites-DE-Site/de_DE/Service-Show?fid=hsbFAQAltger%C3%A4teAnkauf, (07.06.2012).

ORF - Hitradio Ö3 (2012a): Die Ö3-Wundertüte. Online verfügbar unter <http://oe3.orf.at/aktionen/stories/wundertuete>, (14.06.2012).

ORF - Hitradio Ö3 (2012b): Die Ö3-Wundertüte macht Schule. Online verfügbar unter <http://oe3.orf.at/aktionen/stories/wundertuete>, (14.06.2012).

ORF - Hitradio Ö3 (2012c): Die Ö3-Wundertüte: Rekordbilanz 2011. Online verfügbar unter <http://oe3.orf.at/aktuell/stories/542142/>, (21.06.2012).

ORF - Hitradio Ö3 (2012d): So hilft die Ö3-Wundertüte... Online verfügbar unter <http://oe3.orf.at/aktionen/stories/542230/>, (21.06.2012).

Pro7 (2011): Duell Akkus vs. Batterie. Sendung "Galileo", 24.05.2011. Online verfügbar unter <http://www.prosieben.de/tv/galileo/videos/clip/184275-duell-akku-vs-batterie-1.2675691/>, (06.06.2012).

real, -Team (2012): Minimum 5€ Gutschein bei Real für jedes eingetauschte (Schrott)Handy. (14.05.2012). Telefon-Treff.de: Forum. Online verfügbar unter <http://www.telefontreff.de/showthread.php?s=541ae59b0c7c4c4cae3e9b8e3025bd70&threadid=507656&perpage=15&pagenumber=18>, (16.10.2012).

Redux Recycling GmbH. Online verfügbar unter <http://www.redux-gmbh.de/>.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2005): Erfolgskontrolle 2004.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2008): Die kleine Welt der Batterien. Materialien zum Basteln und Experimentieren für Grundschüler von 6 bis 9 Jahren, (18.06.2012).

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2009): Die spannende Welt der Batterien. Lehrmaterial für die Sekundärstufe I, (18.06.2012).

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011). Hg. v. Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien. AMM GmbH - Marketing + Fundraising + Digitale Kommunikation. Online verfügbar unter <http://www.grs-batterien.de/>, (22.06.2011).

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012a): Imagefilm GRS Batterien, 24.04.2012. Online verfügbar unter <http://www.grs-batterien.de/?id=217>, (06.06.2012).

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2012b): Batteriebrief. Aktuelles, Hintergründe, Positionen. Online verfügbar unter http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Batteriebriefe/Batteriebrief_06.2012.pdf, (04.07.2012).

Süddeutsche.de (2005): PC-Recycling-Tag war erfolgreich. Online verfügbar unter <http://www.sueddeutsche.de/digital/rama-dama-pc-recycling-tag-war-erfolgreich-1.603529>, (22.06.2012).

Telefónica Germany GmbH & Co. OHG (2012a): Handy-Recycling - machen Sie mit! Online verfügbar unter http://www.telefonica.de/ext/portal_cr/online/14981/index, (19.06.2012).

Telefónica Germany GmbH & Co. OHG (2012b): Handyrecycling und Entsorgung. Online verfügbar unter <http://www.telefonica.de/page/17582/handyrecycling-bei-o2-und-telefonica-germany.html>, (19.06.2012).

Telekom Deutschland GmbH (2011): Deutschlandwette: Wir sammeln 500.000 aussortierte Handys. Online verfügbar unter <http://www.telekom-partnerwelt.de/blog/deutschlandwette-wir-sammeln-500-000-aussortierte-handys.html>, (06.06.2012).

T-Mobile (2012): Mit alten Handys Gutes tun. Online verfügbar unter http://www.t-mobile.de/handy-ruecknahme/0,22762,24795-_,00.html, (06.06.2012).

Uni-Cyc GmbH: Firmenportrait - UNI-CYC. Partnerschaft Umwelt Unternehmen, (24.01.2012).

Unideal.de (2012): real: Altes Handy abgeben und bis zu 5 € pro Stück bekommen - *UPDATE*. Online verfügbar unter <http://www.unideal.de/65104/real-altes-handy-abgeben-und-bis-zu-5e-pro-stueck-bekommen>, (06.06.2012).

Verbraucherzentrale Nordrhein-Westfalen (2009): Bring leere Batterien zurück. Online verfügbar unter <http://www.vz-nrw.de/UNIQ133965843111505/link645241A>, (14.06.2012).

Vodafone D2 GmbH (2012): Handy Recycling. Online verfügbar unter <http://www.vodafone.de/unternehmen/handy-recycling.html>, (06.06.2012).

WDR Fernsehen (2011): Batterien: Leer aber nicht wertlos. Sendung "markt", 12.09.2011. Online verfügbar unter http://www.wdr.de/tv/markt/sendungsbeitraege/2011/0912/01b_batterien.jsp, (06.06.2012).

Würzburger Recycling GmbH (2012): Die WRG sagt DANKE! Erfolgreiche Handy-Rückgabe-Aktion für einen guten Zweck. Online verfügbar unter <http://www.wue-rg.de/?p=1056>, (06.06.2012).

ZONZOO - Greenwire Worldwide Ltd. (2012): Verantwortung. Online verfügbar unter <http://www.zonzoo.de/verantwortung>, (14.06.2012).

Bundesverband der Deutschen Industrie e.V. (2010): Innovative Antriebstechnologien, Elektromobilität und alternative Kraftstoffe für unsere Mobilität von morgen. Potenziale-Herausforderungen-Perspektiven. Hg. v. BDI.

Ehrmann, Thomas (2007): Strategische Planung – Methoden und Praxisanwendungen. 2. Auflage. Heidelberg: Springer-Verlag.

Erlei, Mathias / Leschke, Martin / Sauerland, Dirk (2007): Neue Institutionenökonomik. 2. Auflage. Stuttgart: Schäffer-Poeschel Verlag.

Ernst, C.-S; Hackbarth, A.; Madlener, R.; Lunz, B.; Sauer, D. U.; Eckstein, L. (2011): Battery sizing for serial plug-in hybrid electric vehicles: A model-based economic analysis for Germany. In: Energy Policy 39 (10), S. 5871–5882.

Fink, Alexander / Siebe, Andreas (2011): Handbuch Zukunftsmanagement – Werkzeuge der strategischen Planung und Früherkennung. 2. Auflage. Frankfurt; New York: Campus Verlag.

Furubotn, Eirik G. / Richter, Rudolf (2010): Neue Institutionenökonomik. 4. Auflage. Tübingen : Mohr Siebeck.

Gaines L.; Nelson P.: Lithium-ion batteries: examining material demand and recycling issues. Argonne National Laboratory.

Gartner J.; Gohn B. (2012): Electric Vehicle Batteries. Assessment of Strategy and Execution for 10 Leading Lithium Ion Battery Vendors. 1. Aufl. Hg. v. Pike Research. Online verfügbar unter <http://www.pikeresearch.com/>.

Grienitz V., Ley S. (2007): Scenarios for the strategic planning of technologies. Technology Scenarios at the Early Stages of the Management of Technologies. In: *Journal of Technology, Management & Innovation* 2007, 13.08.2007 (3), S. 21–37. Online verfügbar unter <http://www.jotmi.org>

Heusinger von Waldegg, Philipp (2008): Management volatiler Commodities - Maßnahmen zur Beurteilung, Prognose und Behandlung von Rohstoffpreisschwankungen. 1. Auflage. Saarbrücken: VDM Verlag.

IEA (2010): Energy technology perspectives 2010. Scenarios & strategies to 2050. Paris: OECD/IEA.

Kleine-Möllhoff P.; Benad H.; Beilard F.; Esmail M.; Knöll M. (2012): Die Batterie als Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität der Zukunft. Herausforderungen – Potenziale – Ausblick. ESB Business School, Reutlingen. Online verfügbar unter www.esb-business-school.de.

Konietzko S., Gernuks M. (2011): Ressourcenverfügbarkeit von sekundären Rohstoffen. - Potenzialanalyse für Lithium und Kobalt -. Unter Mitarbeit von Barensee E.-R.; Buchert M.; Engler

A.; Hoyer C.; Jenseit W.; Steinbild M.; Treffer F.; Aul R.; Hg. v. Naturschutz und Reaktorsicherheit Bundesministerium für Umwelt.

Mertens, Peter / Rässler, Susanne (2012): Prognoserechnung. 7. Auflage. Berlin; Heidelberg: Physica-Verlag.

Mietzner, Dana (2009): Strategische Vorausschau und Szenarioanalysen - Methodenevaluation und neue Ansätze. 1. Auflage. Wiesbaden : Gabler.

Nationale Plattform Elektromobilität (2010): Die deutsche Normungs-Roadmap Elektromobilität – Version 1. Hg. v. Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung. Berlin. Online verfügbar unter <http://www.elektromobilitaet.din.de>.

Nationale Plattform Elektromobilität (2012): Fortschrittsbericht der Nationalen Plattform Elektromobilität. Hg. v. Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung. Berlin. Online verfügbar unter <http://www.bmu.de>.

Nationalen Plattform Elektromobilität (2012): Die deutsche Normungs-Roadmap Elektromobilität – Version 2. Hg. v. Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung. Berlin. Online verfügbar unter <http://www.vda.de/de/publikationen>.

Roland Berger Strategy Consultants (2011): Power train 2020. The Li-Ion Battery Value Chain –Trends and implications. Unter Mitarbeit von Bernhart, Dr. W.; Hg. v. Roland Berger Strategy Consultants. Stuttgart. Online verfügbar unter <http://www.rolandberger.com/media>

Scrosati, B.; Garche, J. (2010): Lithium batteries: Status, prospects and future. In: *Journal of Power Sources* 195 (9), S. 2419–2430.

Sächsisches Staatsministerium für Wirtschaft, Arbeit und Verkehr (Hg.) (2012): Rohstoffstrategie für Sachsen. Rohstoffwirtschaft – eine Chance für den Freistaat Sachsen. - Bestandsaufnahme, Leitlinien, Ziele und Aufgaben der sächsischen Rohstoffpolitik -. Dresden.

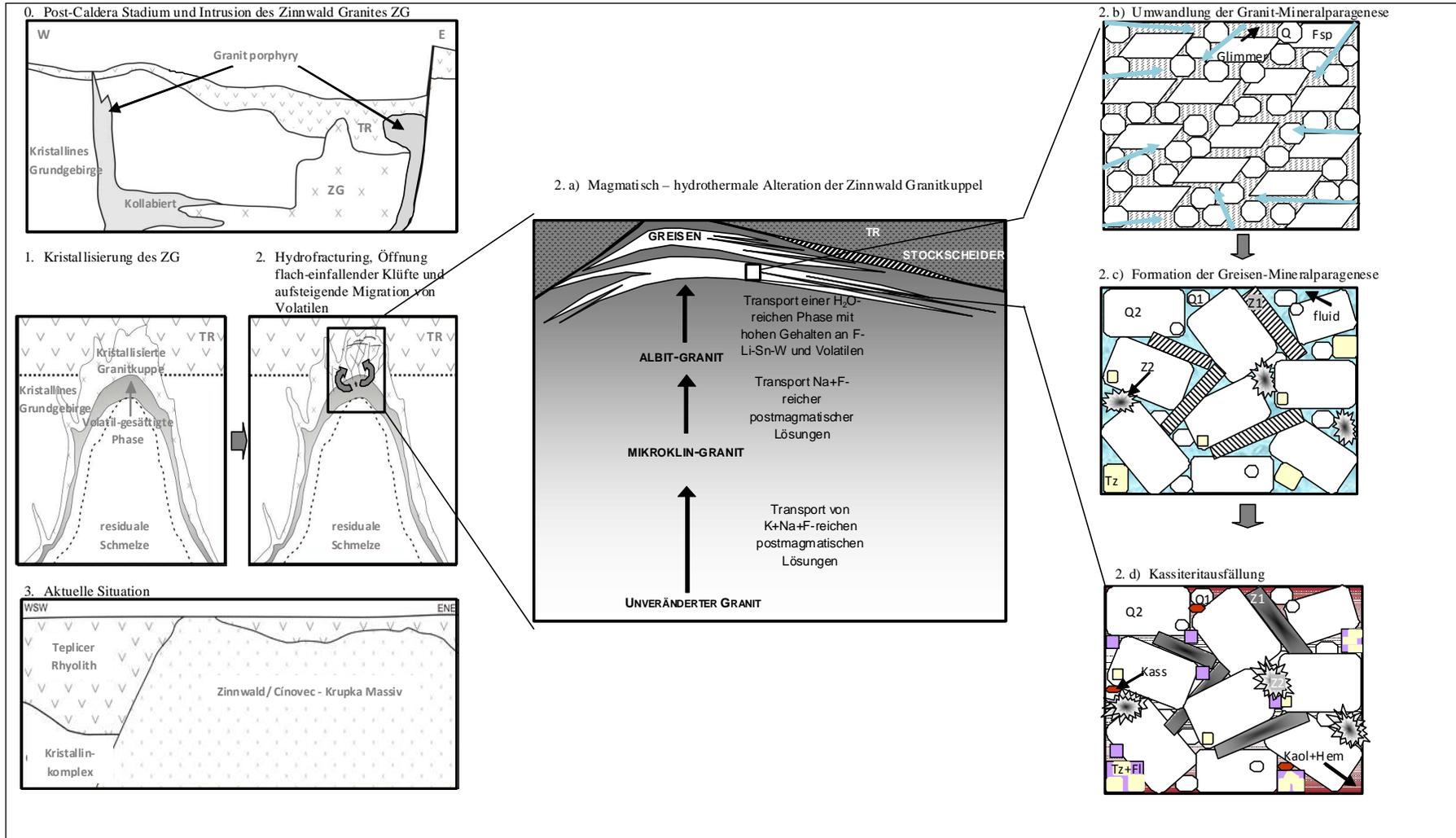
Thielmann A.; Isenmann R.; Wietschel M. (2010): Technologie-Roadmap. Lithium-Ionen-Batterien 2030. 1. Aufl. Hg. v. Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI. Karlsruhe.

Treyer, Oscar A. G. (2010): Business Forcasting. 1. Auflage. Bern: Haupt Verlag.

Voigt, Stefan (2009): Institutionenökonomik. 2. Auflage. Paderborn: Willhelm Fink GmbH & Co. Verlags-KG.

Wilms, Falko E. P. (2006): Szenariotechnik – Vom Umgang mit der Zukunft. 1. Auflage. Bern; Stuttgart; Wien: Haupt Verlag.

Anhang 1



Anhang 1: Schematisches Modell (nicht im Maßstab) zur Verdeutlichung der Genese der Zinnwald Sn-W(-Li) Lagerstätte. Q1-Quarz; Tz-Topas; Fl-Fluorit; Kaol-Kaolinit; Kass-Kassiterit Hem-Hämatit; Z-Zinnwaldit.

Anhang 2

A 3.1.1.1 Zerkleinerung

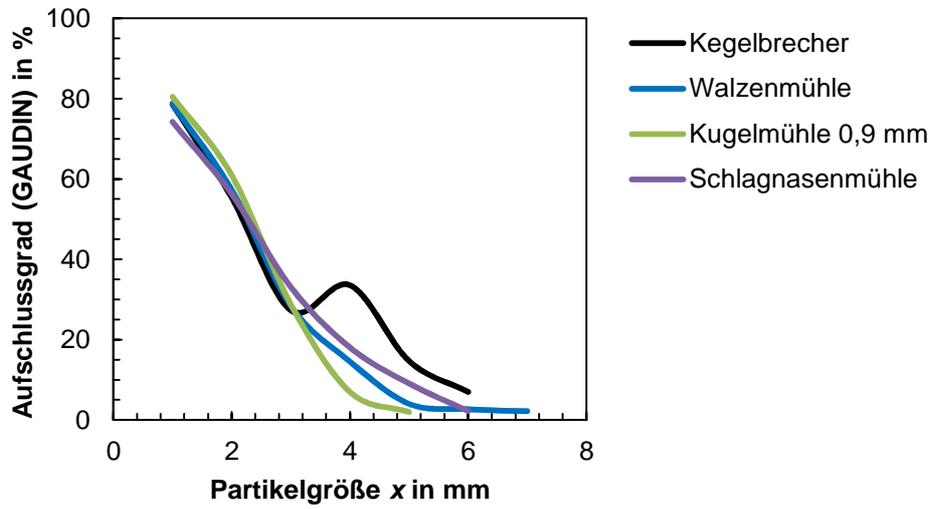


Abbildung A4: Aufschlussgrad nach GAUDIN über der Partikelgröße für verschiedene Zerkleinerungsmaschinen.

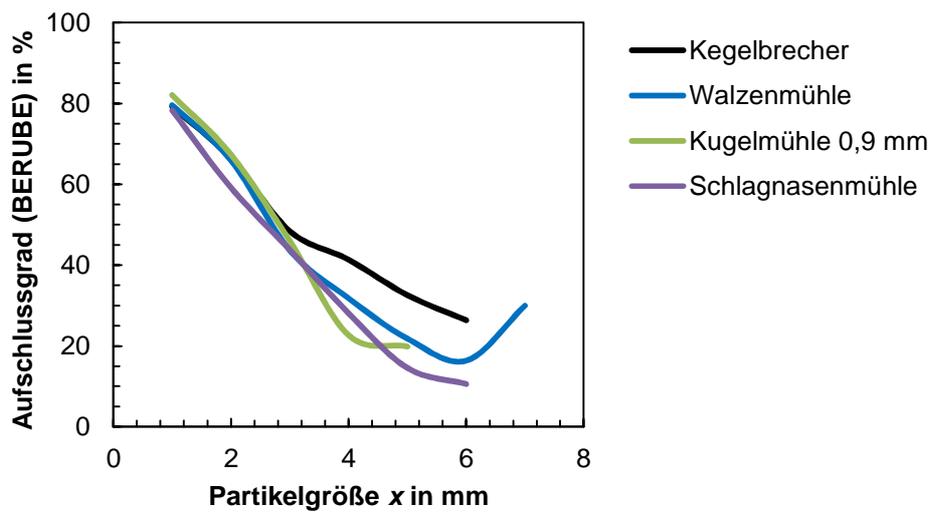


Abbildung A5: Aufschlussgrad nach BERUBE über der Partikelgröße für verschiedene Zerkleinerungsmaschinen.

A 3.1.1.3 Vorversuche Magnetscheidung

Tabelle A5: Ergebnisse der Vorversuche zur Magnetscheidung für die Produkte verschiedener Zerkleinerungsmaschinen. Die Spalten 2 und 3 betrachten den gut zu sortierenden Partikelgrößenbereich, die Spalten 4 und 5 geben die Kennwerte für den gesamten Partikelgrößenbereich an.

Zerkleinerungsmaschine	Größenbereich 0,1 – 1,0 mm		Gesamtgut	
	Zin-Gehalt in %	Ausbringen in %	Zin-Gehalt in %	Ausbringen in %
Siebkugelmühle 0,9 mm	88,0	80,0	70,7	90,1
Siebkugelmühle 1,4 mm	88,6	66,2	77,0	86,6
Hammermühle	88,4	73,1	85,8	85,6
Schlagnasenmühle	90,7	69,5	87,6	81,7
Schwingmühle Intensität 5	91,2	56,4	80,0	76,9
Schwingmühle Intensität 9	91,0	67,7	79,1	81,5
Kegelbrecher + Walzenmühle	82,9	82,4	82,6	86,3

A 3.1.1.4 Grundlagenuntersuchungen selektive Magnetscheidung

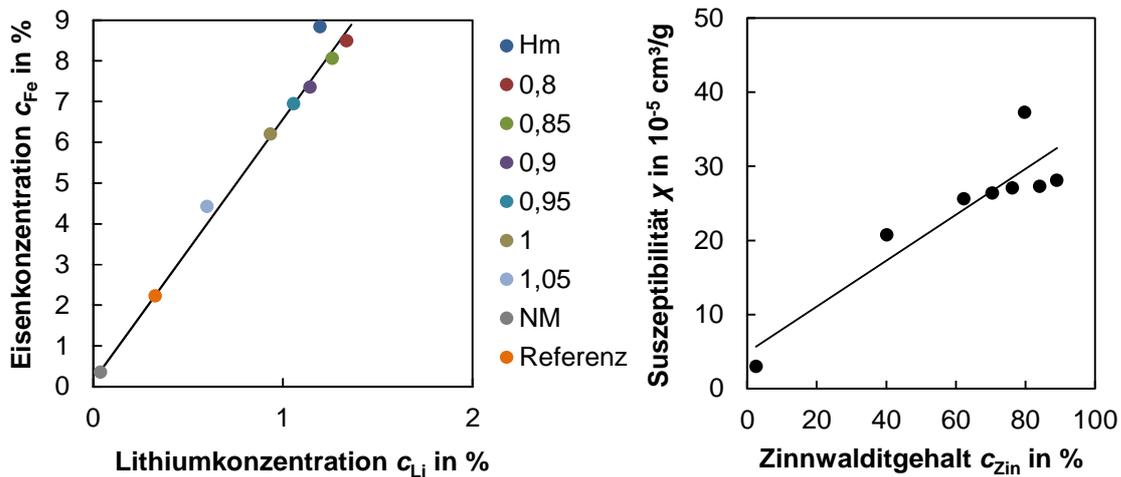


Abbildung A6: Korrelation von Eisengehalt und Lithiumgehalt (links) bzw. von Suszeptibilität und Zinnwalditgehalt (rechts) der Fraktionen unterschiedlicher Magnetsierbarkeit (Partikelgrößenklasse 0 – 0,1 mm).

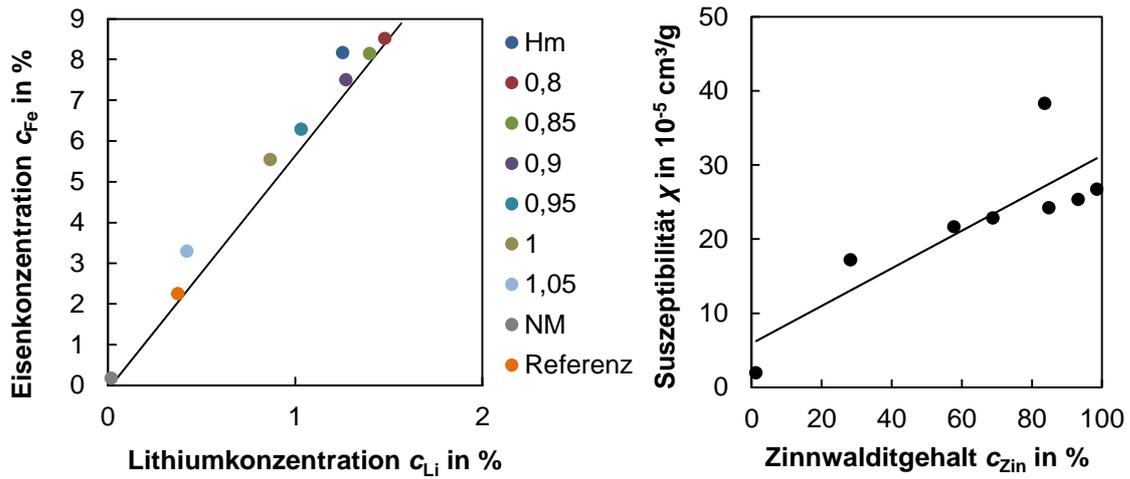


Abbildung A7: Korrelation von Eisengehalt und Lithiumgehalt (links) bzw. von Suszeptibilität und Zinnwalditgehalt (rechts) der Fraktionen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit (Partikelgrößenklasse 0,1 – 0,2 mm).

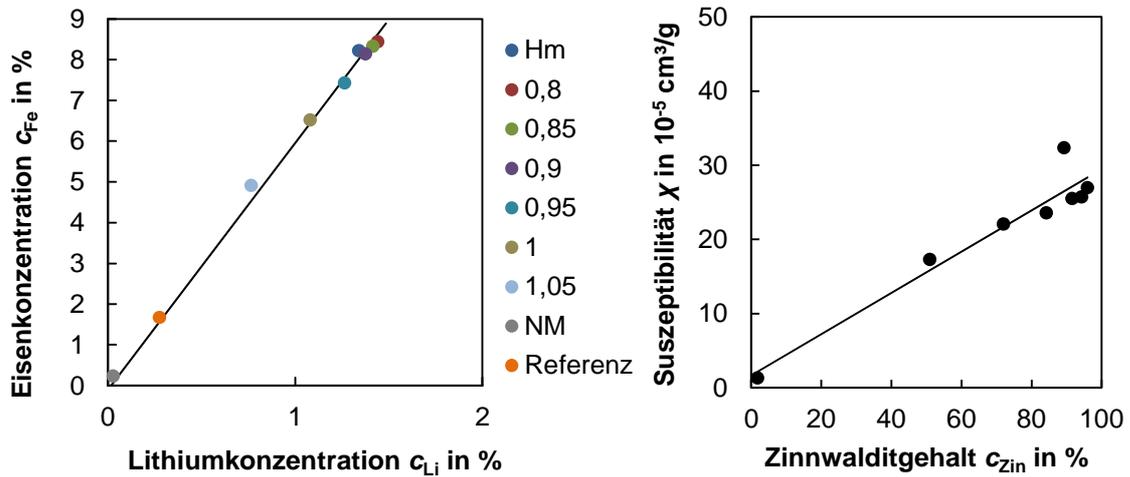


Abbildung A8: Korrelation von Eisengehalt und Lithiumgehalt (links) bzw. von Suszeptibilität und Zinnwalditgehalt (rechts) der Fraktionen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit (Partikelgrößenklasse 0,315 – 0,5 mm).

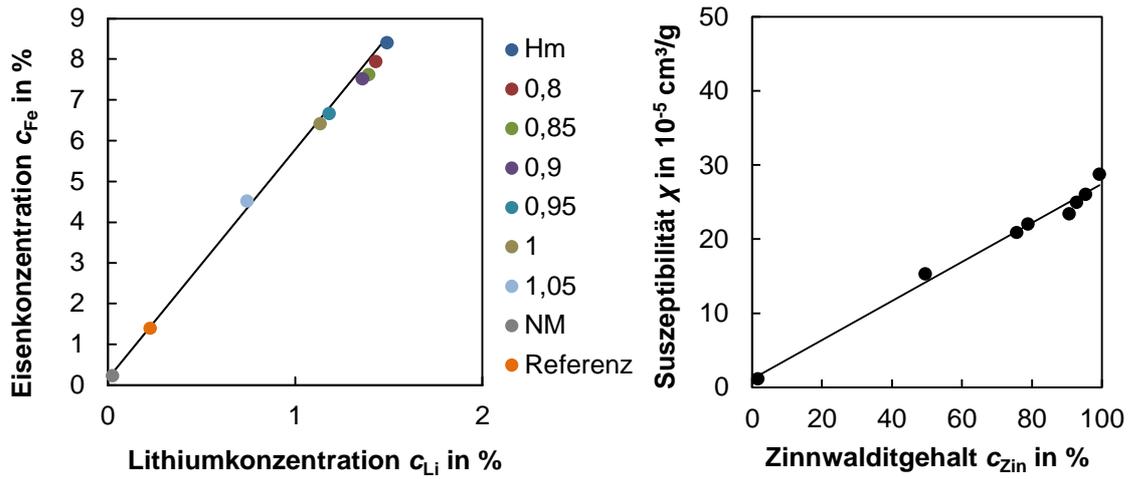


Abbildung A9: Korrelation von Eisengehalt und Lithiumgehalt (links) bzw. von Suszeptibilität und Zinnwalditgehalt (rechts) der Fraktionen unterschiedlicher Magnetisierbarkeit (Partikelgrößenklasse 0,5 – 0,8 mm).

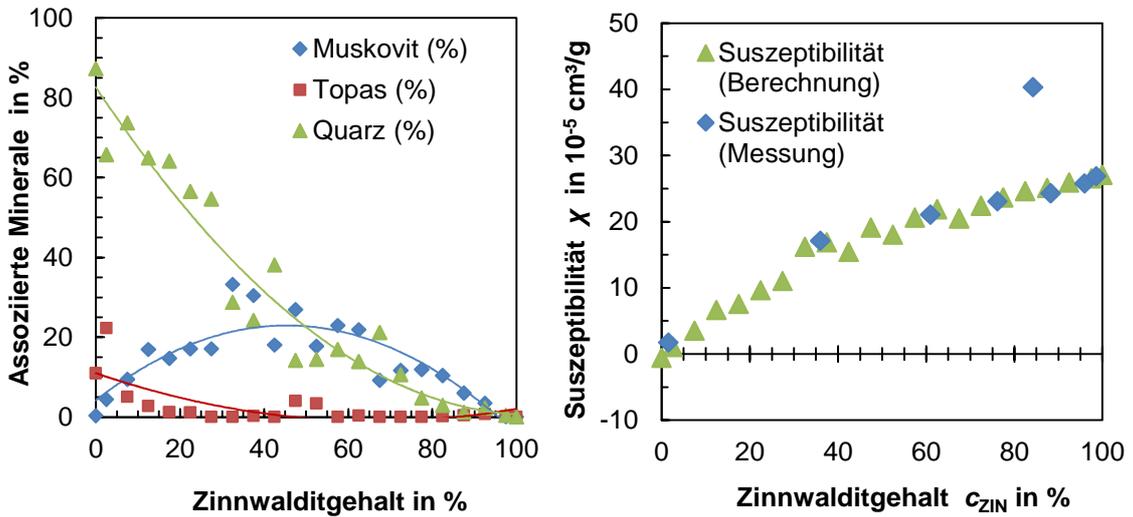


Abbildung A10: Links: Mittels MLA gemessene mittlere Zusammensetzung der Partikel in Verwachsungsklassen unterschiedlichen Zinnwalditgehalts (Größenklasse 0,2 – 0,315 mm). Rechts: Vergleich der gemessenen Suszeptibilität mit der anhand von MLA-Daten berechneten Suszeptibilität von Verwachsungsklassen.

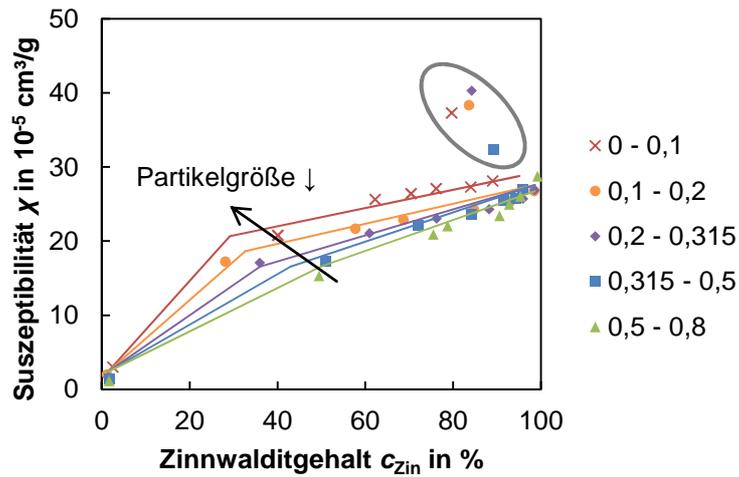


Abbildung A11: Gegenüberstellung der gemessenen Suszeptibilität verschiedener Partikelgrößenfraktionen in Abhängigkeit zum Zinnwalditgehalt.

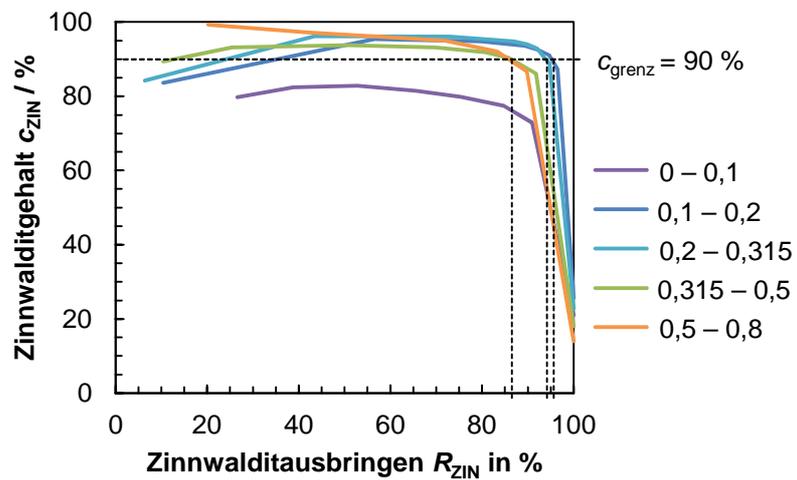


Abbildung A12: Darstellung des Zinnwalditgehalts über dem Zinnwalditausbringen. Mehr als 85 % des Zinnwaldits der Partikelgrößenklassen zwischen 0,1 und 0,8 mm können bei einer Grenzkonzentration von 90 % ausgetragen werden. Die Grenzkonzentration von 90 % ist in der Feinfraktion < 0,1 mm aufgrund von Partikelwechselwirkungen nicht erreichbar.

Anhang 3

A 2.1.1 Typen und Wertstoffcharakteristik der Lithium-Akkumulator- und Batteriesysteme

Tabelle A1: Typologie Lithium-Primärbatterien

Chemisches System	Gehäusematerial	Anodenmaterial	Kathodenmaterial	Elektrolyt/Separator	Anwendungen
Lithium/flüssige Kathode					
Li/SOCl ₂	rostfreie oder nickelbeschichtete Stahlhülle; korrosionsresistente Metall/Glas Durchführung und hermetisch abgedichteter Zellendeckel; keramische Durchführung für Anode	Li (Lithium) Lithiumfolie (Spulentyp)	SO ₂ / SOCl ₂ mit Carbon und Bindemittel (Teflongebundenes schwarzes Acetylen) auf Ni oder SS	SOCl ₂ (low rate); SO ₂ Cl ₂ mit Halogenzusatzlösung (high rate), LiAlCl ₄ , nichtwässriger anorganischer Elektrolyt; SOCl ₂ w / AlCl ₄ , Glasfaservlies; Glasvlies (high rate)	vielseitig einsetzbar (Spulentyp)
Li/SO ₂	Nickel-beschichtete Stahlhülle	Li (Lithium) Lithiumfolie (Zylinderstruktur)	SO ₂ / SO ₂ mit Carbon und Bindemittel (Teflon-Acetylen-Schwarz-Mischung gepresst auf erweiterten Aluminiumfilm)	AN/Acetonitril, LiBr/ gelöstes Lithiumbrom, organisches Lösungsmittel, Salzlösung (Elektrolyt), Mikroporöse Polypropylene, + 2. Separatorschicht	Militärische Ausrüstung, z.B. Radiotransceiver, tragbare Überwachungsapparate,
Li/SO ₂ Cl ₂		Lithium	SO ₂ Cl ₂ mit Carbon und Bindemittel auf SS-Film	SO ₂ Cl ₂ (einige mit Zusatzlösungen), LiAlCl ₄ , nichtwässriger anorganischer Elektrolyt, Glas	
Lithium/feste Kathode					
Li/FeS ₂		Li (Lithium)	FeS ₂	organisches Lösungsmittel, Salzlösung	high current drain requirement, Kameras, Computer, Handy

Li/(CF) _n	Nickelüberzogener Stahl; rostfreier Stahl od. Aluminiumhülle	Lithium Lithiumfolie	CF mit Carbon und Bindemittel (Polycarbon- Monofluorid (CF) _n / Teflon- ummanteltes Polycarbon- Monofluorid und schwarzes Acetylen an Nickelcollector (Knopf-Typ) auf Nickelstromabnehmer	PC + DME oder BL, LiBF ₄ oder LiAsF ₆ ; organischer Elektrolyt, Polypropylen	Uhren, Taschenrechner, Memoryanwendungen, Mikrophone
Li/MnO ₂		Li (Lithium)	MnO ₂ / MnO ₂ mit Carbon und Bindemittel (Teflon) auf supporting grid	PC+DME /organische Lösungen, Lithiumsalz; organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polypropylen	Memory Backup, etc.
Li/AgV ₄ O ₁₁	304L rostfreier Stahl (Prisma- Implantate), Metall/Glas- Dichtung	Lithium	AgV ₂ O _{5,5} mit Graphit und Carbon; Silbervanadiumoxid mit Carbon, Graphit, 3%PTEE, gepresst auf Titaniumfilm	PC, DME, LiAsF ₆ ; mikroskopische Polypropylene, mikroporöses Polypropylen	biomedizinische Anwendungen, Herzdefibrillator, etc.
Li/CuO	nickelüberzogene Stahlhülle, Polypropylendichtung für die Zellenabdichtung (zylindrisch)	Lithium	Kupfer (II)- Oxid gepresst in Zellenbecher	1,3D, LiClO ₄ , organischer Elektrolyt; Glasfaservlies; poröses Glasfaservlies	Langzeitanwendungen, Memory Backup, Uhren
Li/V ₂ O ₅		Lithium	Vanadiumoxid		
Li/Ag ₂ CrO ₄		Lithium	Ag ₂ CrO ₄		
Lithium/feste Elektrolyte					
Li/I ₂ ⁽³⁾		Lithium			
Li/PbI ₂ .PbS-Pb		Lithium		fest	Langzeit-Mikroampere- Anwendungen
Li/I ₂ (P2VP)		Lithium		fest	

Tabelle A2: Typologie Lithium-Sekundärbatterien

Chemisches System	Gehäusematerial	Anodenmaterial	Kathodenmaterial	Elektrolyt/Separator	Anwendungen
allgemein zu Li-Ion					
Li-Ion	Unterschied Li-Ion Li-Polymer nur in Elektrolytzusammensetzung Stahl- oder Aluminium-mantel	Li (Lithium)		LiPF ₆ ; organisches Lösungsmittel, Alkoholkarbonate, Salzlösung LiPF ₆ ; Gel-/ Keramik-, Polymer-Elektrolyte	
Li-Polymer	Unterschied Li-Ion Li-Polymer nur in Elektrolytzusammensetzung gelförmig, mit Bindemittel in Polymerschicht gebunden; dünne Kunststoffhülle	Li (Lithium)		LiPF ₆ + LiPF ₃ (CF ₂ CF ₃) ₃ ; LiBOB Salz; LiClO, LiBF, LiAsF ₆ , LiPF ₆ , LiSO ₃ CF ₃ ; Polymer-Elektrolyte	
Lithium-Kohlenstoff (fl. El. od. Polymer)					
Li _x C ₆ /LiMn ₂ O ₄		Li _x C ₆ , Li Koks od. Li Graphit	LiMn ₂ O ₄	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer-Gelelektrolyte	für kostensensitive Anwendungen, die einen gewissen Schutz gegen falsche Handhabung benötigen; Powertools, Starterbatterien
Li _x C ₆ /LiNiO ₂		Li _x C ₆ , Li Koks od. Li Graphit	LiNiO ₂	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer-Gelelektrolyte	
Li _x C ₆ /LiCoO ₂		Li _x C ₆ , Li Koks od. Li Graphit	LiCoO ₂	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer-Gelelektrolyte	
Lithium-Legierung (Al) (fl. El. od. Polymer)					
LiAl/LiTiS ₂		LiAl	LiTiS ₂	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer-Gelelektrolyte	ursprünglich Knopfzelle für Uhren, nicht kommerziell umgesetzt
LiAl/LiMnO ₂		LiAl	LiMnO ₂	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer-Gelelektrolyte	

LiAl/LiV ₂ O ₅		LiAl	LiV ₂ O ₅	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer Gelelektrolyte	
LiAl/LiFePO ₄	Kunststoffgehäuse und stabile Kathodenbefestigung, Erhöhung der Eigensicherheit	LiAl	LiFePO ₄	Al ₂ O ₃ auf dem Polymer ergibt ein GPE Gel-Polymer Elektrolyt; organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer- Gelelektrolyte	
LiAl/LiC LiTiO ₂ /LiMn ₂ O ₄		LiAl LiTiO ₂ , alternativ (Li ₄ Ti ₅ O ₄)	LiC LiMn ₂ O ₄	organisches Lösungsmittel, Salzlösung; Polymer- Gelelektrolyte	
Li- Hochtemperaturbatterien					
Li/LiFeS ₂		Li-Legierung	FeS ₂	festes El. (Li im Eisenmantel) wird durch hohe Temperatur verflüssigt	Militär, Raketen, Atombomben, Geräte, die lange gelagert werden
Li/LiFeS		Li-Legierung	FeS	festes El. (Li im Eisenmantel) wird durch hohe Temperatur verflüssigt	Militär, Raketen, Atombomben, Geräte, die lange gelagert werden

Tabelle A3: Typologie Lithium-Sekundärbatterien (Lithium-Metall-Anode)

Chemisches System	Gehäusematerial	Anodenmaterial	Kathodenmaterial	Elektrolyt/Separator	Anwendungen
Lithium-Metall (fl. Elektrolyt)					
Li/PAN		Li	Li/PAN, feste Polymerkathode	LiClO ₄ in PC/EC Lösung in ein festes Polymer PAN (Polyacrylnitrid) eingebracht, flüssig organisch	
Li/MoS ₂	spiralförmig aufgewickelt und in eine Metaldose gepresst	Li, Li-Metall (0,125mm)	Li/LiMoS ₂ , MoS ₂ auf einer dünnen Aluminium-Folie (0,150 mm)	flüssig organisch, Polypropylen, Polyethylen-Folie	ab 1980 als AA, aus Sicherheitsgründen nicht mehr auf den Markt
Li/NbSe ₃		Li	Li/LiNbSe ₃	flüssig organisch, Polypropylen, Polyethylen-Folie	
Li/TiS ₂		Li	Li/LiTiS ₂	flüssig organisch, Polypropylen, Polyethylen-Folie; od. SPE	transportable Elektronik, E-Mobile
Li/V ₂ O ₅		Li	Li/LiV ₂ O ₅	flüssig organisch, SPE, Elektrolyt ist am Separator	
Li/MnO ₂	spiralförmig aufgewickelt und in eine Metaldose gepresst	Li	Li/LiMnO ₂ , MnO ₂ auf einer dünnen Aluminium-Folie (0,150 mm), zusammen mit Ruß ("Carbon black")	Stabilisierzusatz: "Tributylamine", flüssig organisch, Polypropylen, Polyethylen-Folie	
Li/S _x		Li	Li/LiS _x	flüssig organisch	
Li/LiNiO ₂	spiralförmig aufgewickelt und in eine Metaldose gepresst, Glas zu Metall Siegel/Verschluss	Li, vier Cu-Drähte entlang der Anode: (15% Al-85% Li)	Li/LiNiO ₂ , auf Aluminiumgitter: 89,5% LiNiO ₂ LiCoO ₂ , 2% Graphit, 5% EC600 Kohlenstoff	Elektrolyt beinhaltet LiAsF ₆ /LiBF ₄ (in "PC/EC/DMC") in Methylformat, Methylacetate oder Mix aus beiden, Polyethylen-Folie (2 Schichten), Celgard 2400 (1 Schicht [PE,PP,PE]), flüssig organisch	zur Zeit (2002) keine kommerzielle Verwendung, daher ausschließlich Militäranwendungen aufgrund der hohen Energiedichte

Li/LiCoO ₂	spiralförmig aufgewickelt und in eine Metalldose gepresst	Li	Li/LiCoO ₂	Elektrolyt beinhaltet LiAsF ₆ /LiBF ₄ (in "PC/EC/DMC") in Methylformat, Methylacetate oder Mix aus beiden, flüssig organisch	
Lithium-Metall (Polymer)					
Li/PEO	zu PEO-basierenden Batterien zählen Kathoden aus: TiS ₂ , VO _x , V ₂ O ₅ , Li _x CoO ₂ , Polymer bildet die Form, Gesamtzelle nur noch mit Kunststoff ummantelt; keine Gefahr des Auslaufens von Elektrolyt da an Polymer gebunden; Einsparung der Separatorfolie	Li	PEO	Polymerfolie in die der Elektrolyt als ionisiertes Salz eingebracht ist, auch gelförmig	
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ /VO _x		LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	VO _x	PVDF; poröses Polymer mit flüssigem Elektrolyt, Polymerfolie in die der Elektrolyt als ionisiertes Salz eingebracht ist, auch gelförmig	
Lithium-Metall (festes Elektrolyt)					
Li/5LiI		Li	5LiI	festes Elektrolyt	
Li ₈ P ₄ O _{0,25} S _{13,75} /TiS ₂		Li ₈ P ₄ O _{0,25} S _{13,75}	TiS ₂	festes Elektrolyt	
Lithium-Metall (fl. Elektrolyt; anorganisch!)					
Li/SO ₂		Li	SO ₂	flüssig anorganisch	
LiAlCl ₄ /C		LiAlCl ₄	C	flüssig anorganisch	gut geeignet für Anwendungen, die hohe Energie-Spitzen benötigen
Li/SO ₂		Li	SO ₂	flüssig anorganisch, Tefzel	
LiAlCl ₄ /CuCl ₂		LiAlCl ₄	CuCl ₂	flüssig anorganisch	

Tabelle A4: Batteriesysteme mit geeignetem Einsatz in Gerätegruppen (1/2) ¹

Gerätegrupp	Gerätebeispiele	Primärbatterien										Sekundärbatterien								
		Li/ SOCl ₂	Li/SO ₂	Li/SO ₂ CL ₂	Li/FeS ₂	Li/MnO ₂	Li/AgV ₄ O ₁₁	Li/V ₂ O ₅	Li/Ag ₂ CrO ₄	Li/CuO	Li/I ₂ ³ ;Li/I ₂ (P2VP)	Li/PbI ₂ Li/Pb	SLi/Pb	Li _x C ₆ /LiMn ₂ O ₄	LiAl/Mn	Li _x C ₆ /LiCoO ₂	LiAl/TiS ₂	LiAl/V ₂ O ₅	Li/FeS ₂	Li/FeS
Foto- und Videogeräte	Camcorder				x	x							x	x				x		
	Blitzlicht				x	x							x	x				x		
	Digitalkamera				x	x							x	x				x		
Haus-und Heimwerkergerä	Powertools												x	x						
	Uhren/Wecker									x										
	Trockenrasierer												x	x						
	Leuchten																			
	Fahrradzubehör Gartengeräte												x	x						
Informations-technik	Mobiltelefone												x					x		
	Funktelefone					x			x									x		
	Laptops												x							
	GPS-Tools					x							x					x		
	Taschenrechner					x														
	Thermometer					x			x				x							
	Messtechnik					x			x				x							
	Speicherstützung, Speicherkarten					x							x					x		

¹ In Anlehnung an die Unterteilung der Anwendungsgebiete durch das Umweltbundesamt Fachgebiet III (2006), S. 8.

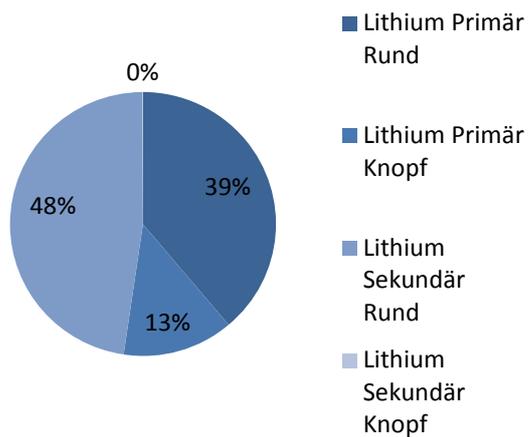


Abbildung A13: Massenanteil der einzelnen Lithium-Batterien 1999³

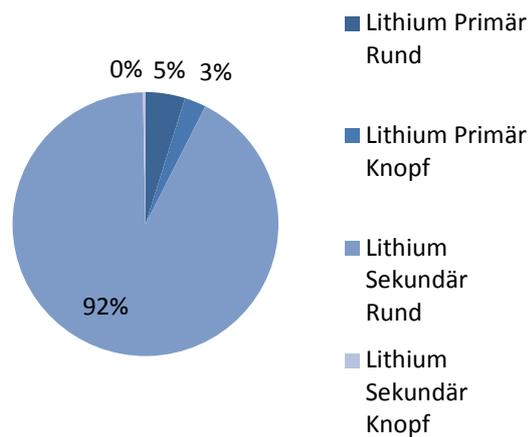


Abbildung A14: Massenanteil der einzelnen Lithium-Batterien 2010⁴

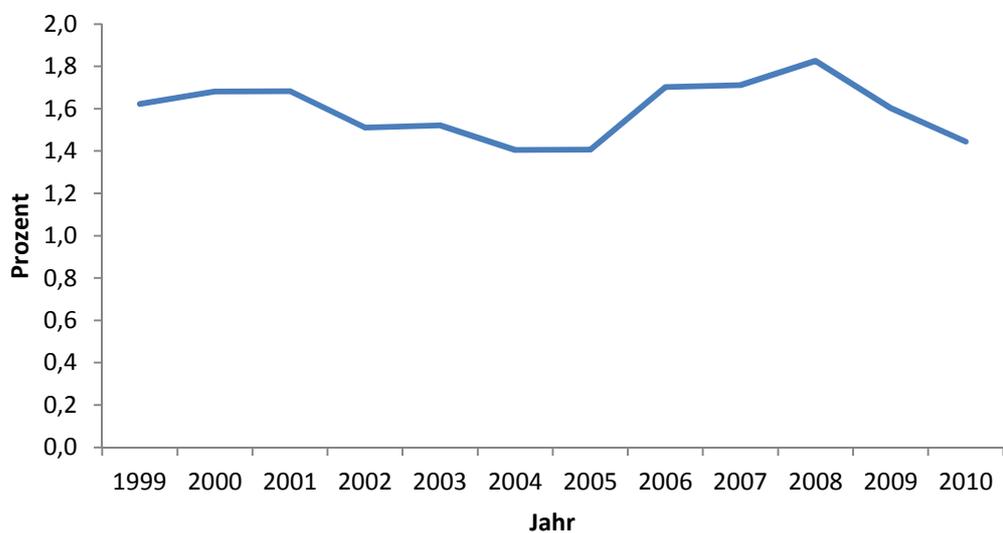


Abbildung A15: Massenanteil der Lithium-Batterien an den Primärbatterien - 1999 bis 2010⁵

³ Vgl. Unveröffentlichte GRS-Interna für das Jahr 1999.

⁴ Vgl. Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011a).

⁵ Vgl. Schmidt (2006); Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010), (2011a).

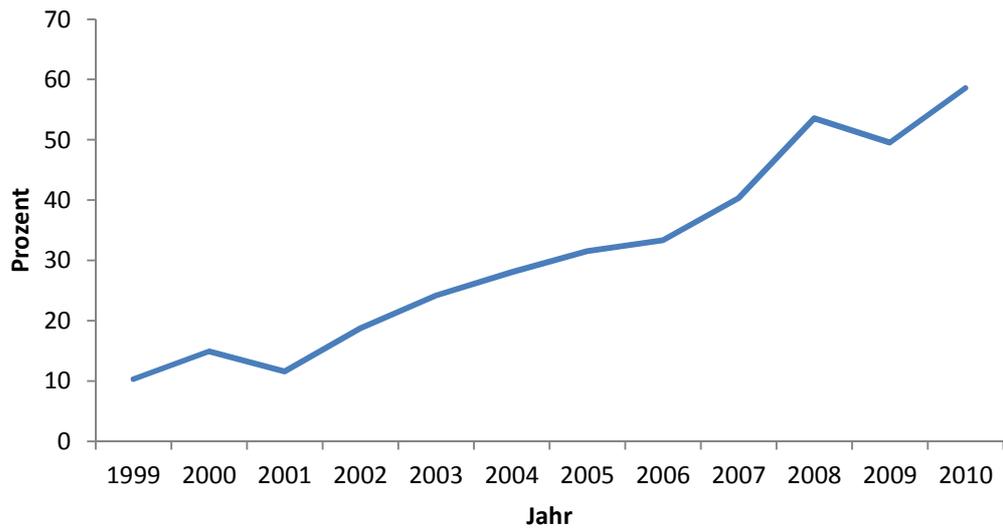


Abbildung A16: Massenanteil der Lithium-Ion-Batterien an den Sekundärbatterien - 1999 bis 2010⁶

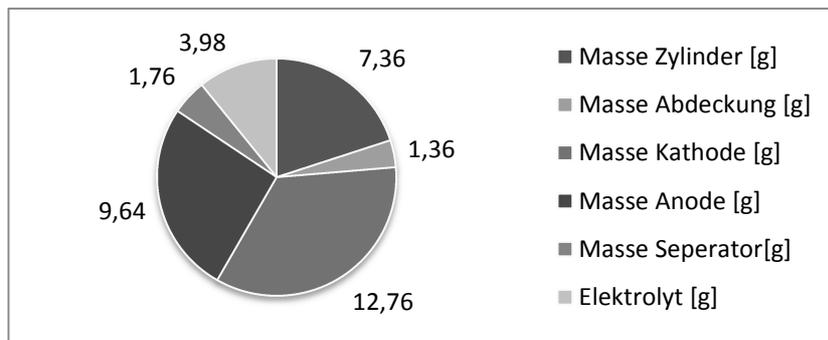


Abbildung A17: Bestandteile eines Li-Ion-Akkumulators (Rundzelle 18650)⁷

⁶ Vgl. Schmidt (2006); Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010), (2011a).

⁷ Vgl. Johnson und White (1998), S. 48f.

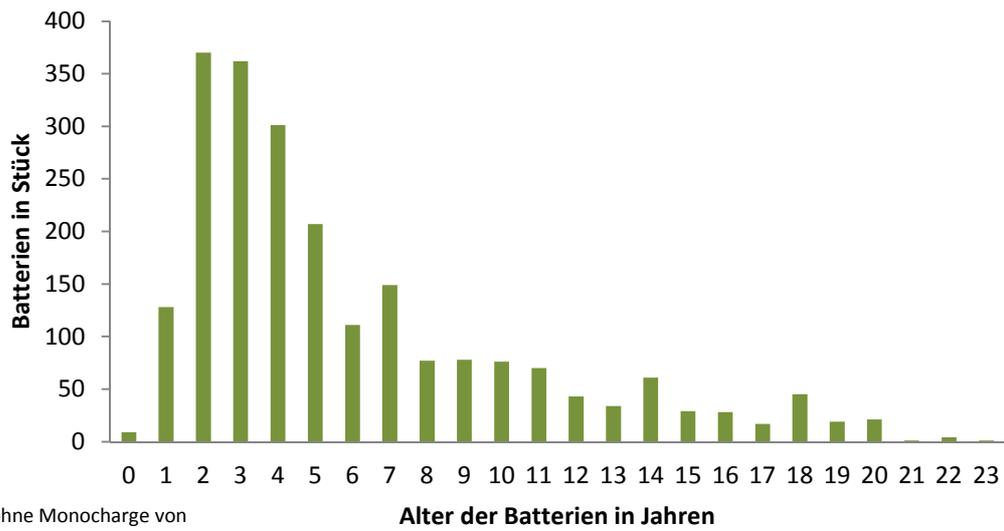


Abbildung A18: Altersstruktur der lithiumhaltigen Primärbatterien

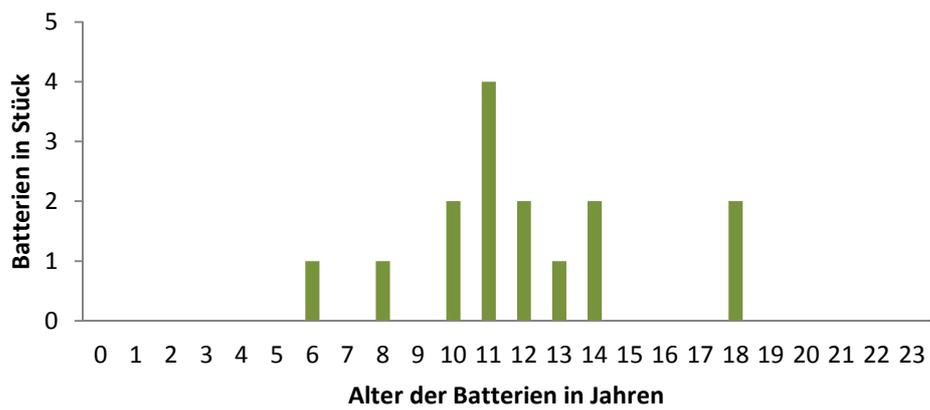


Abbildung A19: Altersstruktur lithiumhaltiger Sekundärbatterien

Tabelle A6: Lithiumanteil in Gerätebatterien

Typ	Bauform	Chemisches System	Lithiumgehalt [Massen-%]			
			Min	Ø	Max	Ø*
Primärbatterie	Rundzelle	SOCl ₂	2,00	4,14	6,00	4,095
		MnO ₂	1,00	3,76	8,10	4,021
	Knopfzelle	SOCl ₂	1,96	4,12	6,25	4,115
		MnO ₂	1,87	3,54	6,25	3,714
		FeS ₂	6,58	6,67	6,76	6,669
		MnO ₂	0,57	4,82	31,25	8,514
Sekundär-batterie	Rundzelle	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂	1,00	2,64	10,00	3,59
		LiCoO ₂ (Polymer)	1,42	2,50	3,55	2,495
		LiFePO ₄	1,40	1,60	1,80	1,600
	Prismatische Zelle	LiCoO ₂	1,42	2,48	3,55	2,483

*Berechnung nach: $(1Min + 4Ø + 1Max) / 6$

Tabelle A7: Typische Zusammensetzung von Lithium-haltigen Gerätebatterien im Gemisch [Massen-%]⁸

	Lithium (-Metall)*	Al	Ni	Mn	Co	Cu	Kohlenstoff/ Graphit	Stahl und Sonstiges	o. Angabe
Min	1,19	1,31	0,03	11,23	2,25	1,16	3,55	24,59	54,69
Ø	3,71	4,59	3,17	17,66	8,94	4,56	12,40	34,87	10,10
Max	4,86	8,99	5,43	12,31	11,28	4,15	14,58	35,90	2,51

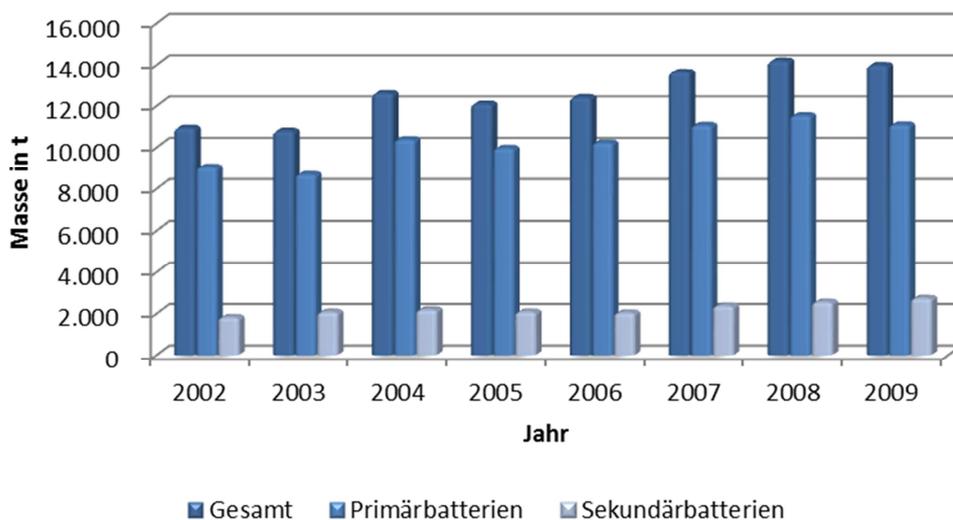


Abbildung A20: Rücknahme von Altbatterien - 2002 bis 2009⁹

⁸ Vgl. Energizer (2009); Renata Batteries (2011); SAFT Batteries (2011b); SONY (2011); VARTA (2003); Camelion Batterien GmbH (2009); Duracell (2009); EMMERICH (2011); Energizer (2011-2012); Kodak (2006-2011); maxell (2005); Motorola (2011); Novega Produktionssysteme GmbH (2010); Packard (2005); PANASONIC (2009); SAFT Batteries (2007-2011); SAFT Batteries (2011a); Sanyo (2006-2011); Tadiran Batteries (2009); Tekcell (2007-2009); Shenzhen BAK Battery Co. Ltd (2009); VARTA (2004-2012); Masaki et al. (2009), S. 370f. Weitere Details siehe Anhang 1 bis Anhang 3.

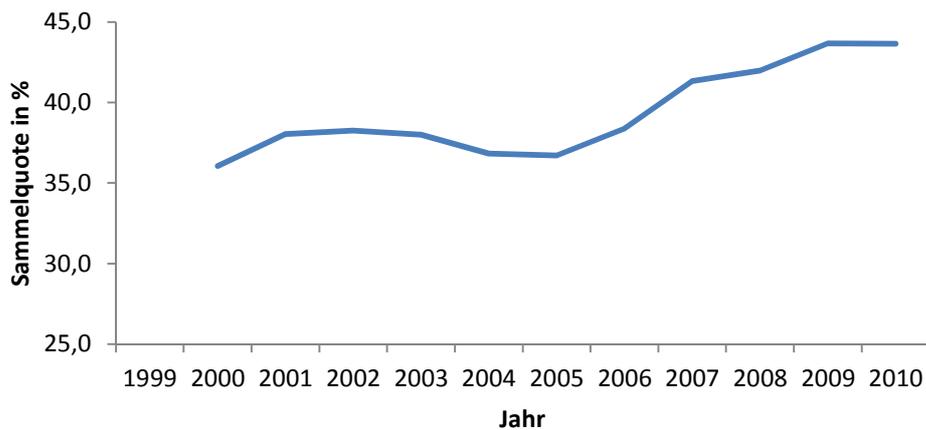


Abbildung A21: Sammelquote der Gerätebatterien der GRS Batterien - 1999 bis 2010¹⁰

Tabelle A8: Ländervergleich 2010

Land	Deutschland	Kanada	Schweiz	Österreich
Absatz (Mio. Stück)	1.338,5	659,3	120,6	60
Sammelquote (%)	44	69,9	69	60
Batterieabsatz pro Kopf (Stück)	16,37	19,23	15,32	7,14
Batterieabsatz pro Kopf (Masse, g)	416	666	436	238

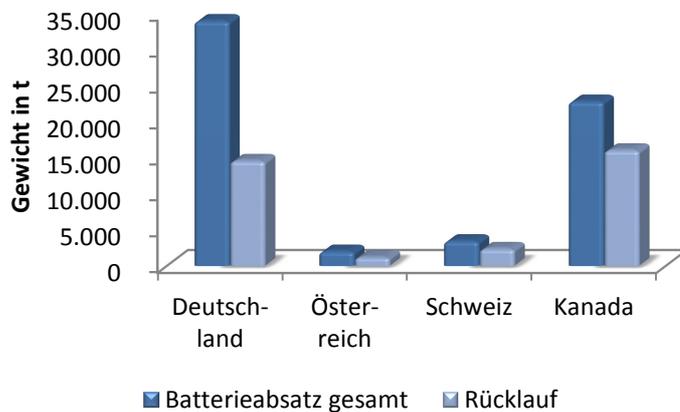


Abbildung A22: Batterieabsatz und Rücklauf in Gewicht - 2010

A 2.1.2 Herstellerkatalog, Absatzmengen

⁹ Vgl. Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010).

¹⁰ Vgl. Schmidt (2006); Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010), (2011a).

Tabelle A9: Herstellerkatalog (80 Prozent der in Verkehr gebrachten Masse an Gerätebatterien) 2010

Hersteller	Wirtschaftszweig	Unterbezeichnung	Batterieart nach BattG § 2 Abs. 4, 5 und 6			Rücknahmesystem
			FB	IB	GB	
Acer Computer GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten			x	GRS Batterien
Apple Sales International	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik, Geräten der Unterhaltungselektronik			x	GRS Batterien
ASUS Computer GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik			x	GRS Batterien
Black & Decker GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen			x	GRS Batterien
Dell GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik	x	x		GB über GRS Batterien, IB über herstellereigenes System
Derby Cycle Werke GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen, Batterien und Akkumulatoren	x	x		GB über GRS Batterien, IB über herstellereigenes System
Fujitsu Technology Solutions GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik	x	x		GB über GRS Batterien, IB über herstellereigenes System
Hewlett-Packard GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik			x	GRS Batterien

Hitachi Europe GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen	x		GRS Batterien <u>und</u> CCR REBAT	
Lenovo Deutschland GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik	x		GRS Batterien	
LG Electronics Deutschland GmbH & Co. KG	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik	x		GRS Batterien	
Makita Werkzeug GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen	x		GRS Batterien	
MEDION AG	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten der Unterhaltungselektronik	x		GRS Batterien	
Metabowerke GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen	x		GRS Batterien	
Nokia GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik	x		GRS Batterien	
Pantherwerke AG	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen	x	x	GB über GRS Batterien, IB über herstellereigenes System	
Philips GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von sonst. elektrischen Ausrüstungen und Geräten a. n. g.	x		GRS Batterien	
Robert Bosch GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Elektrizitätsverteilungs- & -schalteinrichtungen	x	x	x	GB über GRS Batterien, IB und FB über herstellereigenes System

SAMSUNG Electronics GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik, Geräten der Unterhaltungselektronik, optischen und fotografischen Instrumenten und Geräten	x	GRS Batterien
Sony Ericsson Mobile Communications AB	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik	x	GRS Batterien <u>und</u> CCR REBAT
Sony Europe Limited	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik, Geräten der Unterhaltungselektronik, optischen und fotografischen Instrumenten und Geräten	x	GRS Batterien
Take-e-way GmbH	Beratung, Dienstleistungen	Erbringung sonstiger wirtschaftlicher Dienstleistungen für Unternehmen und Privatpersonen	x	GRS Batterien
TomTom Sales BV	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	x	GRS Batterien
Toshiba Europe GmbH	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten und peripheren Geräten, Geräten und Einrichtungen der Telekommunikationstechnik, Geräten der Unterhaltungselektronik, magnetischen und optischen Datenträgern	x	GRS Batterien
VARTA Microbattery GmbH	Herstellung von elektrischen Ausrüstungen	Herstellung von Batterien und Akkumulatoren	x	GRS Batterien

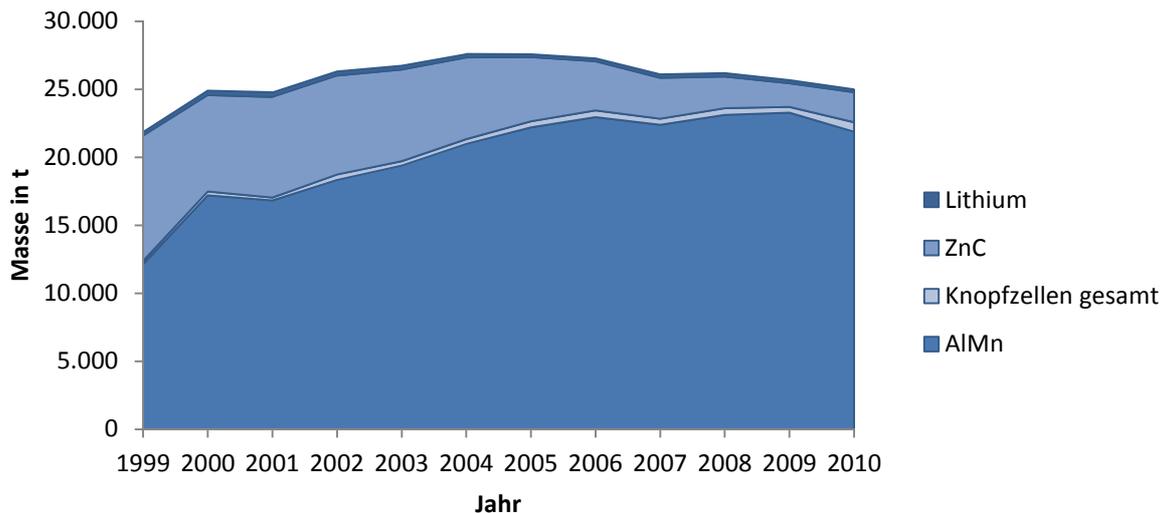


Abbildung A23: Kumulierte Masse der in den Verkehr gebrachten Primärbatterien - 1999 bis 2010¹¹

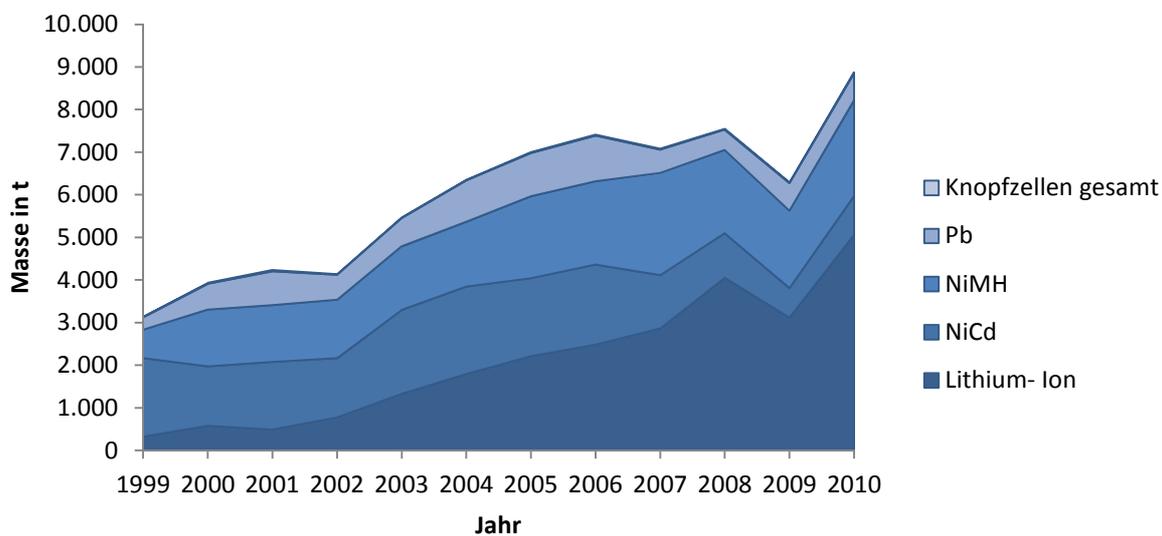


Abbildung A24: Kumulierte Masse der in den Verkehr gebrachten Sekundärbatterien - 1999 bis 2010¹²

¹¹ Vgl. Schmidt (2006); Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010), (2011a). Zink-Luft-Batterien sind nicht aufgeführt, da sie lediglich im unteren zweistelligen Tonnenbereich liegen und somit am Gesamtgewicht mit maximal 0,2 Prozent Massenanteil in den letzten elf Jahren beteiligt sind.

¹² Vgl. Schmidt (2006); Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2004), (2005), (2006), (2007), (2008), (2009), (2010), (2011a).

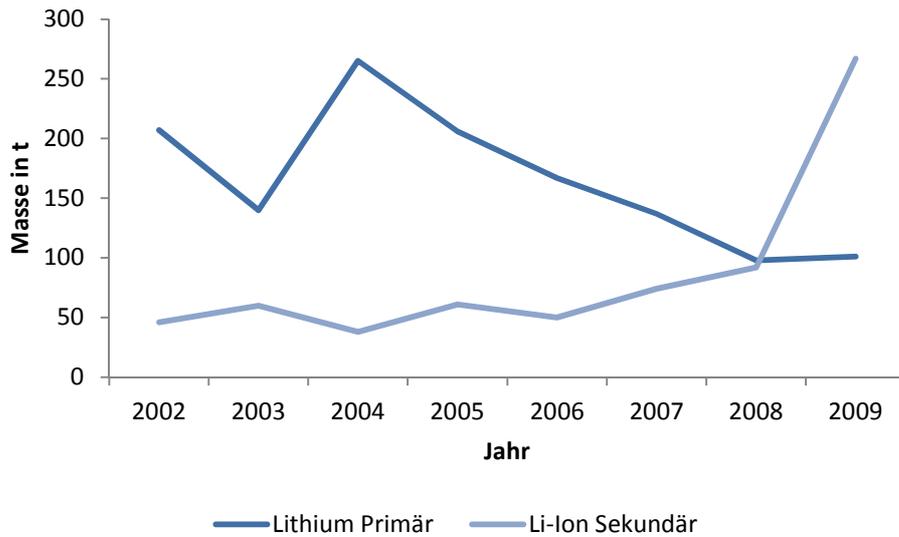


Abbildung A25: Rücknahme von Lithium-Batterien - 2002 bis 2009¹³

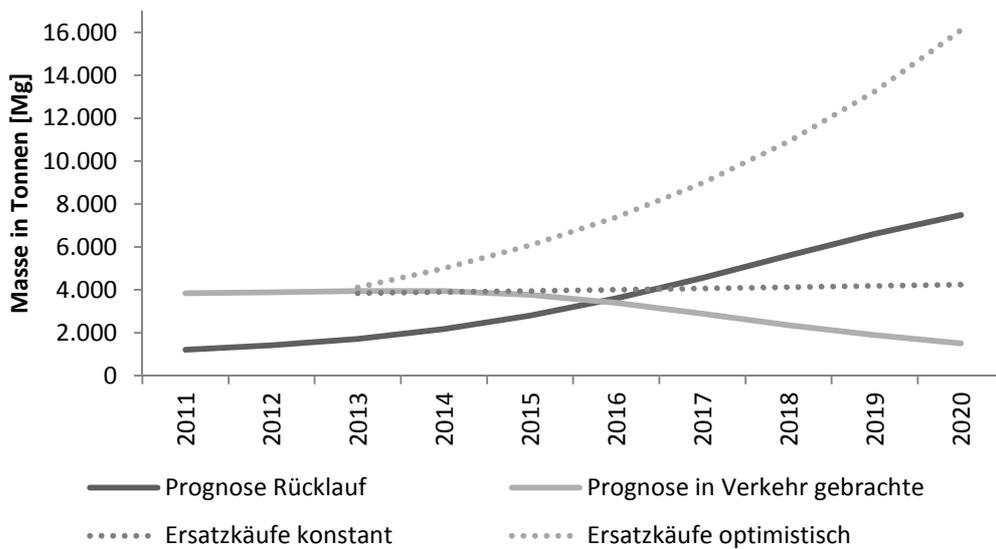


Abbildung A26: Vergleich der Prognose in Verkehr gebrachte Masse an Lithiumbatterien und Rücknahmemasse ab 2011

¹³ Eigene Darstellung, in Anlehnung an GRS Batterien.

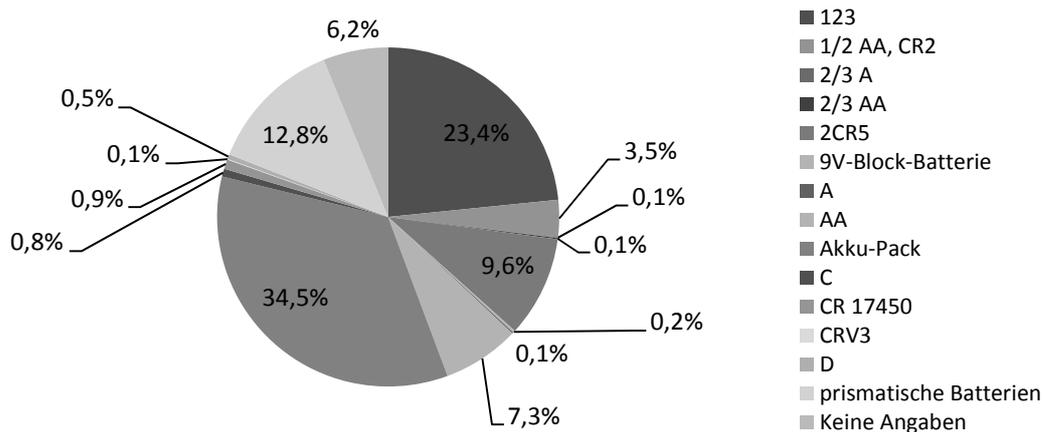


Abbildung A27: Bauform [%] bezüglich Masse

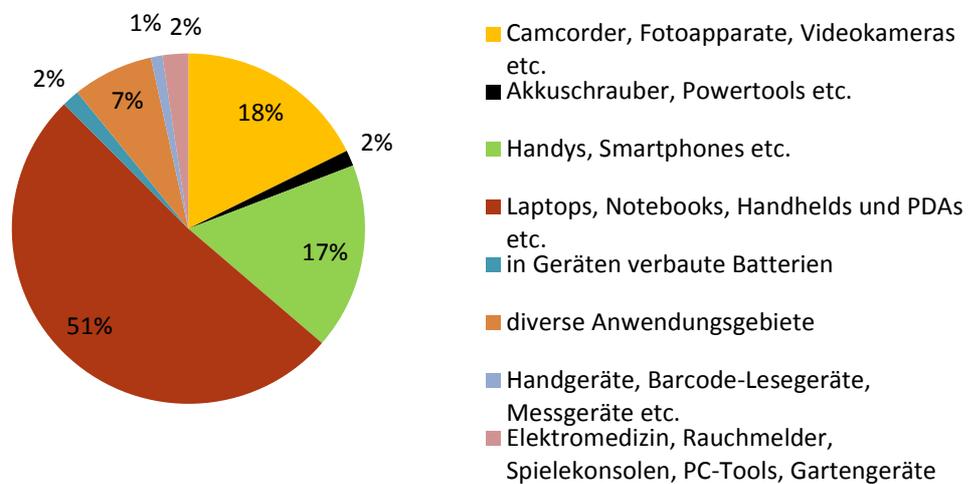


Abbildung A28: Verteilung der Anwendungsgebiete der untersuchten Lithiumbatterien

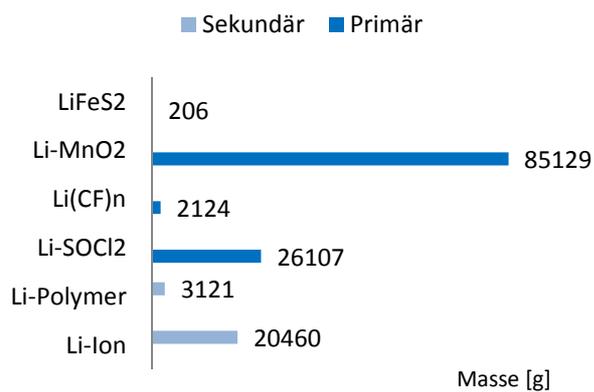


Abbildung A29: Chemisches System bei lithiumhaltigen Primär- und Sekundärbatterien

Tabelle A10: Produzenten von Lithium-Batterien und -Akkumulatoren

Produzenten von Lithium-Batterien	
Accumulatorenwerke Hoppecke GmbH	Moltech Power Systems Inc.
AGM Batteries Ltd	NEC TOKIN
Bender GmbH	Oak Ridge Mirco-Energy Inc.
BYD Company Limited	Panasonic
Camelion Battery Ltd	Renata SA
Deutsche Power	Saft
Duracell (Procter & Gamble Service GmbH)	Sanyo Electric Co. Ltd
EEMB Co. Ltd	Sion Power Technology
Energizer	Solicore
EnerSys	Sony Semiconductor
GBT German Battery Trading GmbH	STC
GlobeTek Inc.	Tadiran
Harding Energy Inc.	Ultralife Batteries
Hitachi Maxwell Ltd	Uniross Batteries GmbH
Infinite Power Solutions	Varta (Europa) / Rayovac (USA)
Leclanché Lithium GmbH	

Tabelle A11: Ausgewählte Hersteller von Lithium-Industriebatterien

Hersteller	Anwendungsfeld	Hersteller	Anwendungsfelder
Accell Germany GmbH	E-Bikes und Pedelecs		
Bayerische Motoren Werke	Elektro-Autos	Onyx Cycle GmbH	E-Bikes und Pedelecs
Biketec AG	E-Bikes und Pedelecs	Pantherwerke AG	E-Bikes und Pedelecs
Citizen Systems Europe GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	PEUGEOT Deutschland GmbH	Elektro-Autos
Citroën Deutschland GmbH	Elektro-Autos	Prophete GmbH & Co. KG	E-Bikes und Pedelecs
Datalogic Scanning GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	Quadt GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme
Derby Cycle Werke GmbH	E-Bikes und Pedelecs	Renault Deutschland AG	Elektro-Autos
EPSON Deutschland GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	Smart (Daimler AG)	Elektro-Autos
German E-Car GmbH	Elektro-Autos	SYMBOL Technologies GmbH & Co. KG	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme
Getac Technology Corporation	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	Tazzari GL S.p.a.	Elektro-Autos
Giant Deutschland GmbH	E-Bikes und Pedelecs	Tesla Motors	Elektro-Autos
Honeywell Deutschland Holding GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	TREK Bicycle Corporation	E-Bikes und Pedelecs
Jarltech Europe GmbH	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	Vectron Systems AG	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme
Luis Motors GmbH	Elektro-Autos	Volkswagen AG	Elektro-Autos
Metapace	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme	Zebra Technologies Corporation	Lager/Warenwirtschaft/ Inkassosysteme

A 2.1.3 Recyclingfähigkeit und Wertschöpfungspotential

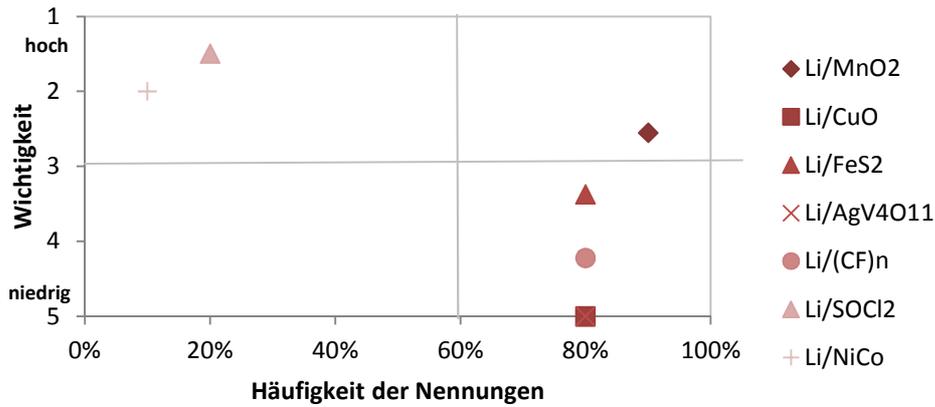


Abbildung A30: Zukunftsweisende chemische Zusammensetzungen der Primärbatterien - Einschätzung der Produzenten

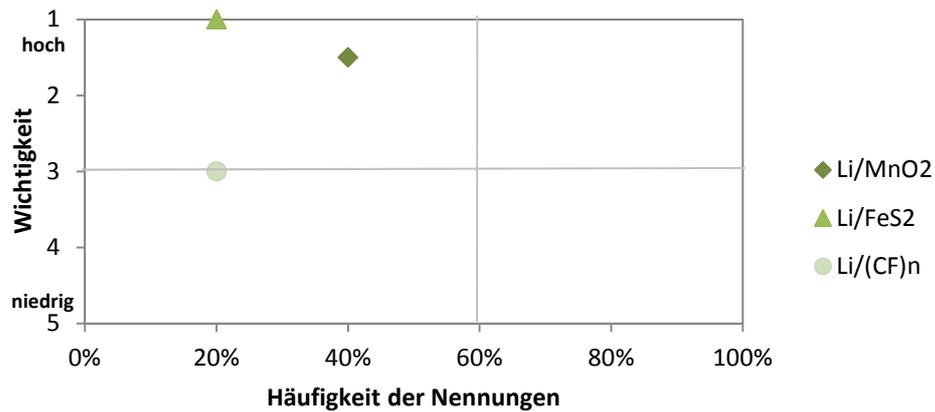


Abbildung A31: Zukunftsweisende chemische Zusammensetzungen der Primärbatterien - Einschätzung der Anwender

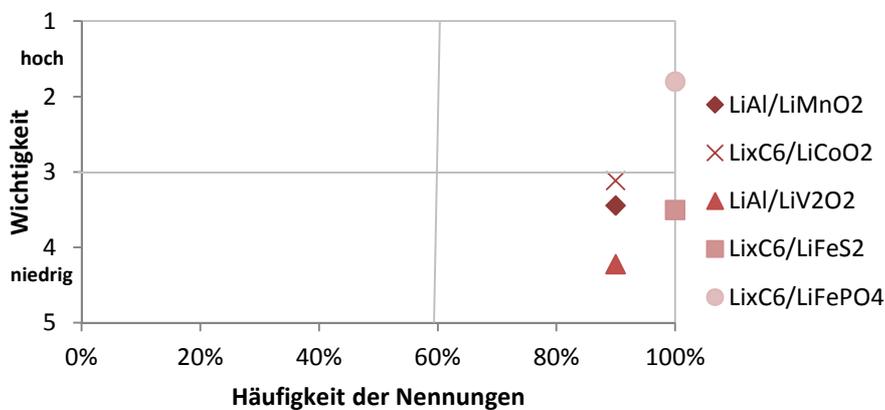


Abbildung A32: Zukunftsweisende chemische Zusammensetzung der Sekundärbatterien - Einschätzung der Produzenten

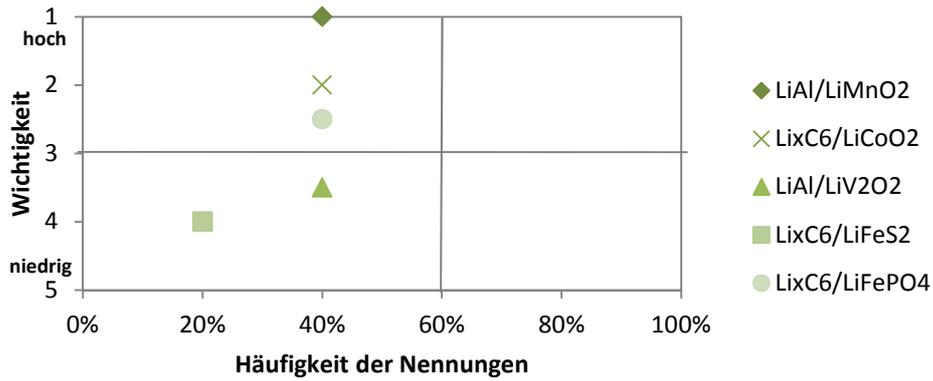


Abbildung A33: Zukunftsweisende chemische Zusammensetzung der Sekundärbatterien - Einschätzung der Anwender

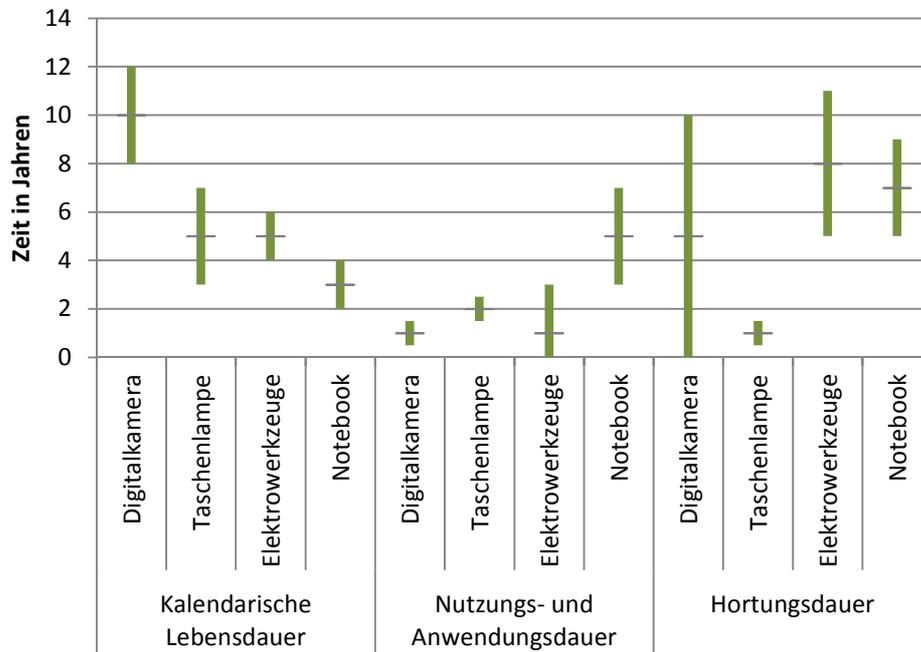
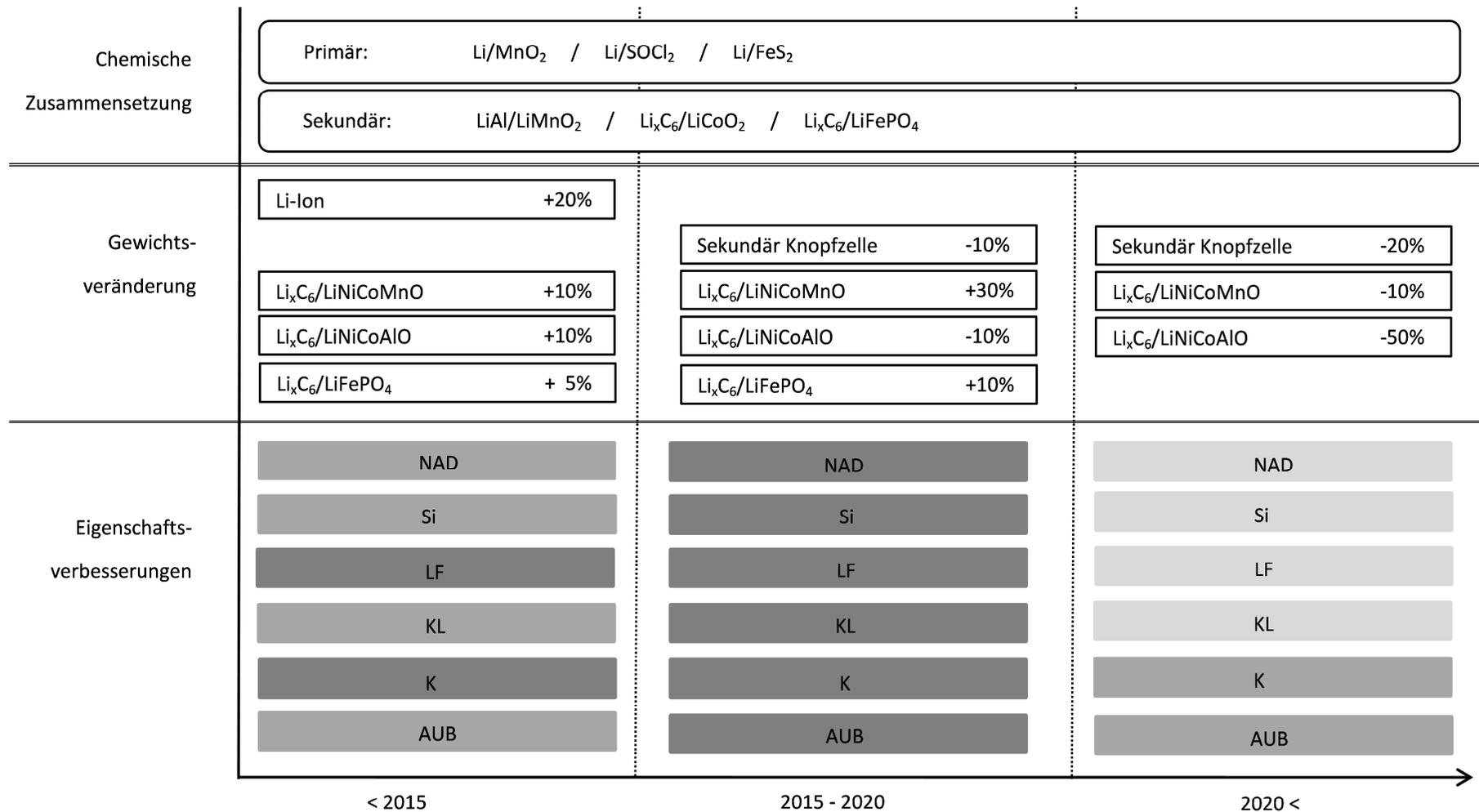


Abbildung A34: Ausgewählte Anwendungsgebiete mit ihrer Kalendarischen Lebensdauer, Nutzungs- und Anwendungsdauer sowie Hortungsdauer



■ – häufige Nennung; ■ – mittlere Nennung; ■ – geringe Nennung

NAD – Nutzungs- und Anwendungsdauer; LF – Leistungsfähigkeit; KL – Kalendarische Lebensdauer; Si – Sicherheit; AUB

Abbildung A35: Technologie Roadmap (zusammengefasst); Teil I

	< 2015				2015 - 2020				2020 <				
	NAD	Si	LF	KL	NAD	Si	LF	KL	NAD	Si	LF	KL	
Chemische Verbindung für Eigenschafts- verbesserung	Mn	++	++	++	++	0		0				0	
	Cu	+		+	+	0		0					
	V	0		0	+	0				0	+	0	
	Co	++		++	+			+					
	Fe	++	++	++	+	+		+	+			0	
	S					0		0	+	++		++	+
	P	0	+	+	+	+		++	+	+		0	0

++ häufige Nennung; + mittlere Nennung; 0 geringe Nennung

Mn – Mangan; Cu – Kupfer; V – Vanadium; Co – Cobalt; Fe – Eisen; S – Schwefel; P - Phosphor

NAD – Nutzungs- und Anwendungsdauer; LF – Leistungsfähigkeit; KL – Kalendarische Lebensdauer; Si – Sicherheit

Abbildung A36: Technologie Roadmap (zusammengefasst); Teil II

Tabelle A12: Kosten der Batteriesammlung (Bezug 2010)¹⁴

Sortierung	Behälter	Nahtransport	Ferntransport	Lagerung	Summe	Einheit
3.929.432	606.118	1.753.824	358.703	1.085.400	7.733.477	[€]
271,00	41,80	120,95	24,74	74,86	533,34	[€/t]



Abbildung A37: SCOR-Modell der Entsorgungslogistik für Lithium-Gerätebatterien

Tabelle A13: Rohstoffpreise April 2010 [€/t]⁵

	Lithium (-Metall)	Al	Ni	Mn	Co	Cu	Kohlenstoff/ Graphit	Stahl und Sonstiges
min	11.313	873	4.557	1.595	21.113	1.139	350	228
Ø	23.434	1.549	17.485	2.051	23.652	6.292	400	375
max	25.051	2.430	48.606	2.430	34.176	7.671	450	835

¹⁴ Eigene Erhebung. Details siehe Arbeitspaket 2.3 Entwicklung eines Entsorgungslogistiksystems.

¹⁵ Vgl. London Metal Exchange (2012a); London Metal Exchange (2012b); London Metal Exchange (2012c); London Metal Exchange (2012d); London Metal Exchange (2012e). Lithiummetallpreis aus dem Lithiumcarbonatpreis mal Faktor 5,32. Ein kg Li-Metall ergibt 5,32 kg Li-Carbonat.

A2.2.1 Anforderung ans Recycling aus Sicht der Hybriden Lithiumgewinnung

Tabelle A14: Anforderungen an die Entsorgungslogistik

technische Anforderungen	
Sammlung/ Transport	
Sammel- und Transportbehälter	Unterscheidung zwischen Sammlung und Sammlung & Transport; Schutz vor Feuchtigkeit, Wärme, Temperaturschwankungen und Auslaufen; Möglichkeit der Umschüttung; verschließbare und stapelfähige Behälter, Versand von Erstausrüstung via Kurierdienst, Informationsträger
Fahrzeuge	Fahrzeug entsprechend der Zugänglichkeit der Sammelstelle und der Art des Transportes; Einhaltung der StVZO; Möglichkeit zur Ladungssicherung und Durchführung von Gefahrguttransporten; Einsatz von Ladehilfsmitteln; Transportmenge von ca. 1,5 t bis 21,0 t; ADR-geschulte Fahrer
Umschlag	Bewegung der Sammel- und Transportbehälter nur in vollständig gefülltem Zustand, gegebenenfalls Einsatz von Füllmaterial, Vermeidung außergewöhnlicher mechanischer und thermischer Belastungen beispielsweise durch den Einsatz von geeigneten Flurförderfahrzeugen; Ladungssicherung; Kontrolle auf Beschädigung
(Zwischen-) Lagerung	Möglichkeit des Umschüttens kleinerer Mengen zu größeren Mengen unter Vermeidung von Kurzschlüssen; Schutz vor Feuchtigkeit, Wärme und Temperaturschwankungen, Temperaturen bis 30°C optimal; Stapelfaktor zwei nicht überschreiten; Einhaltung von allgemeinen Sicherheitsvorschriften z.B. des Arbeits- und Brandschutzes
Sortierung	Vermeidung von übermäßiger mechanischer und thermischer Beanspruchung sowie von Kurzschlüssen durch Einsatz von Trennmaterialien und nicht leitfähigen Hilfsmitteln und geeigneten Behältern; Unterscheidung Lithium-haltiger Gerätebatterien von anderen Batterien (Fraktionierung); Einsatz automatisierter Erkennungsmethoden (beispielsweise Röntgenverfahren) ¹⁶ ; Schichtweises Bedecken der Lithium-haltigen Gerätebatterien mit Quarzsand; Kennzeichnung bereits sortierter Fraktionen; Aufbereitung der Mehrweg-/Transportbehälter und Entsorgung der Einwegbehälter; Möglichkeit zum Abscheiden von flüssigen Rückständen vor der Sortierung; Möglichkeit zur Siebung bereits mit Quarzsand gesicherter Lithium-haltiger Gerätebatterien; Einsatz von geschultem Personal, Arbeits- und Brandschutzmaßnahmen; Möglichkeit zur Anpassung an geforderte Fraktionierung ¹⁷
ökologische Anforderungen	
Transport/ Behälter	Stand der Technik (emissionsarme Fahrzeuge); Durchführung von Tourenplanung mit minimalen Entfernungen; Verdichtung von Aufkommen zum Durchführen von Fernverkehren; leichte, beständige, recycelbare, stapelfähige, platzarme, verschließbare und auslaufsichere Behälter
Sammelstelle/ Lagerung	Minimierung des Flächen- und Energiebedarfs; Vermeidung von unnötigen Umlagerprozessen, Schutz vor Versickerung defekter Behälter
organisatorische Anforderungen	
Rücknahmesystem	Steuerung der Entsorgungslogistikkette; Kontrolle auf Effizienz; Weiterentwicklung und Verbesserung der Abläufe; Datenerfassung und Auswertung zur Sammlung, Sortierung und Verwertung; Vermittlung zwischen Beteiligten; Risikoausgleich bei Dienstleisterversagen; Festlegung von Standards auch zur Sicherheit und im Behältermanagement

¹⁶ Erkennungsverfahren unterscheiden derzeit in Lithium- Primär und- Sekundär, jedoch nicht in weitere chemische Systeme, wie sie in der Typologie der Lithium-Gerätebatterie aufgezeigt sind.

¹⁷ Vgl. GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2010b); Gewichtsklassen. Vgl. Bundesministerium der Justiz (08.11.2011), §15 (7); Sortierung nach chemischen System.

Sammelstelle	Zugänglichkeit; kostenfrei, flächendeckend vorhanden; ausreichende Anzahl funktionsfähiger Behälter; Informationen zur Sammlung; geschultes Personal	Anzahl
Dienstleister	Anforderungen gemäß BattG an Entsorgungsfachbetrieb	

Tabelle A15: Recyclingleistung im Vergleich (Bezug 2010)¹⁸

(2010)	Sammelquote [%]	Sortierquote [%]	Verwertungsquote [%]	Recyclingleistung [%]
Batterien	44,00	98,00	94,70	40,83
Li/Li-Ion	13,78 ¹⁹	98,00	79,45 ²⁰	10,73
Knopfzelle				
Li/Li-Ion	7,42 ²¹	98,00	88,44 ²²	6,43
Rundzellen				
Li/Li-Ion gesamt	8,74 ²³	98,00	81,00 ²⁴	6,94

A2.2.3 Technische, ökologische und wirtschaftliche Aspekte des Recyclings

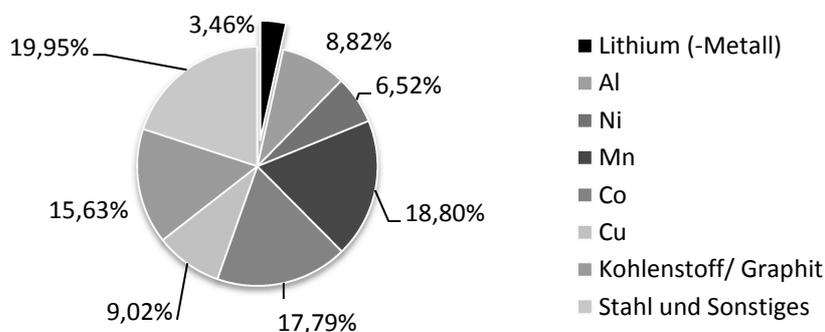


Abbildung A38: Mittlerer Gewichtsanteil der Inhaltsstoffe einer Li-Ion Batterie ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) in [%]²⁵

¹⁸ Vgl. GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011), S. 14f.

¹⁹ Rechnung: Li-knopfzellen wurden im Jahr 2010 als ca. 33 prozentiges 87 t Knopfzellenbatteriegemisch zurückgenommen bei 202 t in Verkehr gebrachter Masse: $87 \text{ t} / 202 \text{ t} \times 33 \% = 13,78 \%$.

²⁰ Rechnung: 16 t von 73 t nicht verwertet.

²¹ Rechnung: 392 t gesammelte Lithium-Rundzellen / 5.278 t in Verkehr gebrachte Li-Rundzellen = $7,42 \%$.

²² Rechnung: 61 t von 392 t Li/Li-Ion nicht verwertet.

²³ Rechnung: $479 \text{ t} / 5.480 \text{ t} = 8,74 \%$.

²⁴ Rechnung: 331 t Li/Li-Ion Rundzellen und ca. 59 t Li/Li-Ion Knopfzellen verwertet bei 479 t gesammelten.

²⁵ Vgl. Camelion Batterien GmbH (2009); Duracell (2009); EMMERICH (2011); Energizer (2011-2012); Kodak (2006-2011); maxell (2005); Motorola (2011); Novega Produktionssysteme GmbH (2010); Packard (2005); PANASONIC (2009); SAFT Batteries (2007-2011); Sanyo (2006-2011); Tadirian Batteries (2009); Tekcell (2007-2009); VARTA (2004-2012). Angaben des Lithiums als Metall, Lithium im Elektrolyt ohne Angaben.

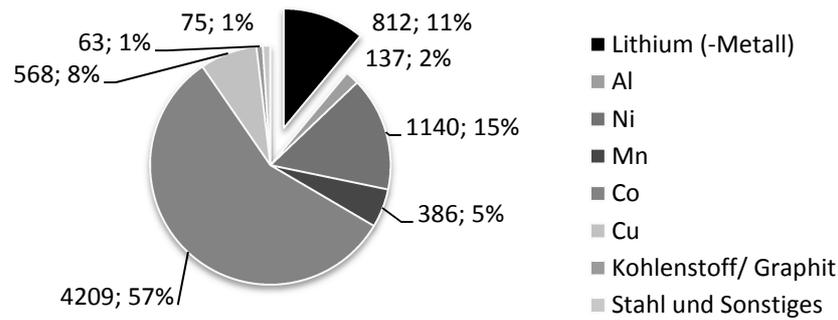


Abbildung A39: Mittlerer Wertanteil der Inhaltsstoffe einer Li-Ion Batterie ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) in [€/t; %]

Tabelle A16: Zielkostenaufstellung [€/t]⁶

	Entsorgungslogistikskosten			Erlös aus Li-Batterien		Aufbereitungskosten	
	Sammlung	Sortierung	Lagerung	nur Lithium	Wertstoffe	nur Lithium	Wertstoffe
a) INHALTSABHÄNGIG							
min	200	200	50	279	1220	-171	770
Ø	250	270	75	869	4439	274	3844
max	300	460	100	1138	5592	278	4732
b) PREISABHÄNGIG							
min	200	200	50	420	2948	-30	2498
Ø	250	270	75	869	4439	274	3844
max	300	460	100	929	6763	69	5903

Tabelle A17: Änderung des Wertes des Lithium-Batteriegemischs aufgrund zukünftig zu erwartender Veränderungen der chemischen Zusammensetzung²⁷

	Wert des Lithium-Batteriegemischs [€/t]			
	Inhalt Ø	a) Inhalt Ø	b) Inhalt Ø	c) Inhalt Ø
Preis Min	2.948	1.885	1.804	1.342
Preis Ø	4.439	3.066	3.157	3.213
Preis Max	6.763	4.669	4.910	6.024

A2.3.1 Analyse bestehender Entsorgungslogistiksysteme

²⁶ Der Erlös aus Lithium-haltigen Gerätebatterien ist a) INHALTSABHÄNGIG bei (Rohstoff-)Preis Ø und Inhalt min bis max. b) PREISABHÄNGIG bei Inhalt Ø und (Rohstoff-)Preis min bis max. Die Bezeichnung „Wertstoffe“ bezieht sich hierbei auf alle im Lithium-Batteriegemisch vorhandenen Wertstoffe. Die Preise der Lagerung sind Annahmen. Details zu den Kostenpositionen siehe Arbeitspaket 2.3 mit dem Konzept zum Entsorgungslogistiksystem der Zukunft. Kosten der Sammlung beinhalten ebenfalls die Behälterkosten.

²⁷ Zusammensetzung a) Eine Veränderung der Gewichtung im Batteriegemisch mit der Zunahme von LiFePO_4 auf Kosten von $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ und LiCoO_2 . Zusammensetzung b) Eine Verringerung des Co-Anteils in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ auf ca. 6,5 % (entspricht einer Gleichsetzung mit dem Ni-Anteil); zum Vorteil des Mn-Anteils. Eine Veränderung des Batteriegemisches ist nicht vorgesehen. Zusammensetzung c) Vollkommene Substitution von Cobalt durch Mangan und Nickel (betrifft $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ und die Gewichtung von LiCoO_2 am Batteriegemisch sinkt auf 0 %).

Für alle drei Varianten bleiben die Preise der Inhaltsstoffe bestehen. Alle nicht in der Zusammensetzung a) bis c) genannten Inhaltsstoffe bleiben auf derzeitigem Niveau; Die mittleren Inhaltsangaben finden Verwendung.

Tabelle A18: Benchmark der in Deutschland tätigen Rücknahmesysteme (Bezugsjahr 2010)²⁸

	GRS Batterien	REBAT	ÖcoReCell	ERP Deutschland
Ausrichtung/ Finanzierung	Stiftung Beiträge	gewinnorientiert Beiträge	gewinnorientiert Beiträge + Pauschalpreise	Stiftung Beiträge
Ausschreibungen	3-5 Jahre	keine Pflicht	keine Pflicht	jährlich
Land	Deutschland	Dtl. (+14 Länder)	Deutschland	Dtl. (+12 Länder)
Gründung	1998	1998	2008	2002
Mitglieder	2.394	216	21	10 (+1.600 EU)
In-Verkehrbringung	33.982 t	6.340 t	173 t	2.035 t
Rücknahme	14.507 t	2.092 t	49 t	305 t
Sammelquote	44 %	36 %	35 %	15 %
Sammelstellen	> 170.000	> 10.000	k.A.	k.A.
Anteil nicht identifizierter Batterien	< 0,1%	0,1 %	24,3 %	15 %
Preise	Liste, 9 Klassen	Auf Anfrage mit Mengenangabe	Liste, 9 Klassen +kleinste Klasse	Auf Anfrage mit Mengenangabe

Tabelle A19: Deutsche Sortieranlagen (Auswahl) und deren Kapazität²⁹

Sortieranlage	Standort	Kapazität (ca.) [t/a]
Lübeck	Bei der Gasanstalt 9, 23560 Lübeck	1.500
Loßburg	Oberwiesachstraße 21, 72290 Loßburg	1.500
Bad Oeynhausen	Brückenstraße 9, 32549 Bad Oeynhausen	1.050
Bremerhaven (UniCyc)	Batteriestraße 94, 27568 Bremerhaven	7.000
Willershäusen	Zur Luhne 2, 37589 Willershäusen	1.000
Mühlheim	Wiehagen 12-14, 45472 Mühlheim an der Ruhr	2.500
Dietzenbach (NIREC)	Max-Planck-Str. 5, 63128 Dietzenbach	1.500
Grevenbroich (Trienekens AG)	ZN Neuss Benzstr. 1, 41515 Grevenbroich	1.500
Wiefels (Nehlsen/GMA)	Fuhlrieger Allee 2, 26434 Wangerland-Wiefels	1.600

A2.3.2 Einfluss der Stoffstromvariabilität auf die Hybride Lithiumgewinnung

Tabelle A20: Stoffstrom [t/a] der pessimistischen und optimistischen Varianten³⁰

Zurückgenommene Li-Batterien je Jahr	Lithium - Carbonat	Lithium (-Metall)	Al	Ni	Min	Co	Cu	Kohlenstoff/ Graphit	Stahl und Sonstiges
2010: 479 [t]	98	(18)	22	15	85	43	22	60	167
2016: 727 [t] Variante1 pessimistisch UG	149	(27)	33	23	128	65	33	90	254

²⁸ Vgl. GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011a){Rebat 28.04.2011 #291IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (2011a); IFA - Ingenieurgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltlogistik mbH (2011b); ERP Deutschland (2011).

²⁹ Vgl. Landesamt für Natur (2007); Schultmann et al. (2003), S. 66, (2001), S. 49; UNI-CYC GmbH (2001a); UNI-CYC GmbH (2001b); Espinosa et al. (2004); Nehlsen AG (2012); Standorte der Sortieranlagen, Automatisierungsgrad und Mindest-Kapazitätsabschätzungen.

³⁰ Vgl. GRS Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (2011), S. 7ff.

2016: 797 [t] Variante1 pessimistisch OG	164	(30)	37	25	141	71	36	99	278
2016: 3.430 [t] Variante2 optimistisch UG	677	(127)	158	109	606	307	157	426	1.198
2016: 3.871 [t] Variante2 optimistisch OG	764	(144)	178	123	684	347	177	481	1.352

UG- Untergrenze; OG-Obergrenze

A2.3.3 Konzept für das Entsorgungslogistiksystem der Zukunft

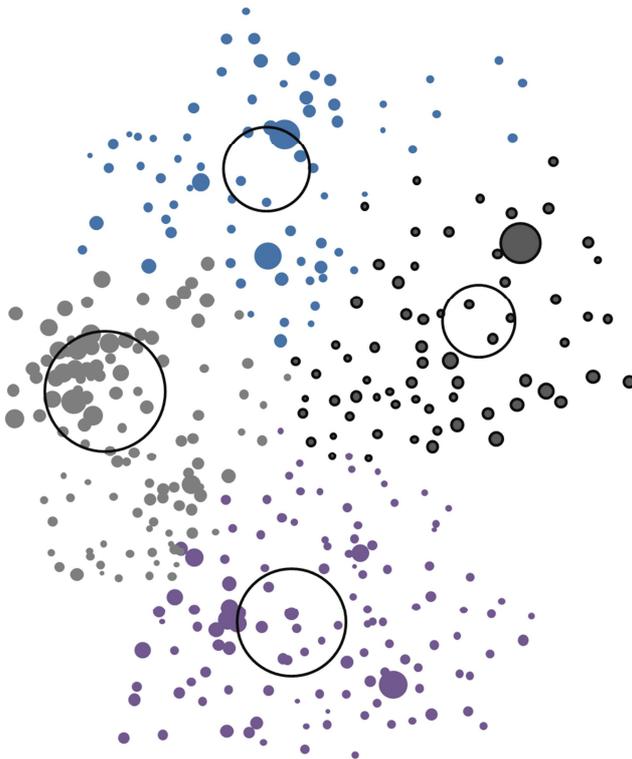


Abbildung A40: Potentielle Zwischenlager der Regionen Nord, Ost, Süd und West

Tabelle A21: Kapazitäten potentieller Zwischenlager in den Regionen

Region	Index	Koordinaten		Kapazität [t]		
		(x)	(y)	minimal	nominell	maximal
Nord	1	9,7369	53,2384	2.000	2.700	3.500
Ost	2	12,7909	51,7348	2.000	2.000	2.600
Süd	3	10,0971	48,7590	2.800	4.400	5.700
West	4	7,4122	51,0442	3.500	5.400	7.000

Tabelle A22: Variantendefinition der Entsorgungslogistikkonzepte

Variante	Definition
0	Grundvariante/ derzeitiges Rücknahmesystem
A	Grundvariante mit zusätzlicher Vorverdichtung im Handel
B	Grundvariante mit Einrichtung eines Zentraldepots je Bundesland
C	Grundvariante mit getrennt Erfassung
D	Grundvariante neben einer separaten Lithium-Batterierücknahme

Tabelle A23: Varianten A bis D im Überblick³¹

Variante	Kosten derzeit		Kosten zukünftig	
	[€/t]	[€]	[€/t]	[€]
O	533 - 582	7.733.477 - 8.443.927	572	9.944.775
A	542 - 555	7.865.674 - 8.040.441	574	9.995.038
B	503 - 511	7.290.792 - 7.412.769	554	9.634.655
C	543	7.991.193	-	-
D	588 - 594	8.532.823 - 8.618.139	585	10.184.829

Tabelle A24: Wahl der besten Variante aufgrund der Vor- und Nachteile³²

Variante	Vorteil	Nachteile
Variante A	<ul style="list-style-type: none"> • vergleichbare bis geringere Kosten gegenüber der Grundvariante • Koordinationsaufwand gesenkt, da Großteil der Sammlung auf Handel übertragen • potentielle Einsparung von Lagerkosten je Landkreis, da bereits in der Pauschale zur Vorverdichtung enthalten und Aufkommen im Landkreislager sinkt 	<ul style="list-style-type: none"> • bei höheren Preisen (als derzeit 90 €/t) für die Vorverdichtung im Handel keine Kostenvorteile zu erwarten • bei einer zunehmenden Anzahl an Handelsdepots erhöhen sich die Fernverkehrskosten
Variante B	<ul style="list-style-type: none"> • am kostengünstigsten • Option der vorgelagerten Sortierung im Zentrallager unter der Bedingung eines entsprechend großen Aufkommens 	<ul style="list-style-type: none"> • hohe unbekannte Investitionsbedarfe in Zentrallager • Notwendigkeit eines zusätzlichen Zwischentransportes
Variante C	<ul style="list-style-type: none"> • Übergangslösung zu Variante D mit anfangs geringeren Kosten bei gleichzeitiger separater Erfassung 	<ul style="list-style-type: none"> • Anforderungen insbesondere an die Sicherheit sind suboptimal befriedigt • Einmalinvestition in separate Behälter • Als Übergangslösung kann der optimale Zeitpunkt zur Umstrukturierung schwer bestimmt und somit unnötige Kosten verursacht werden • extra Fahrt, wenn Lithium-Behälter voll
Variante D	<ul style="list-style-type: none"> • bei derzeitigem Aufkommen gleiche bis höhere Kosten mit dem Vorteil der separaten Erfassung • bei zukünftigem Aufkommen gleiche bis geringere Kosten je Tonne Batterien • beste Erfüllung der Anforderungen • separate Abrechnung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Einmalinvestition in separate Behälter • höherer Koordinationsaufwand, wenn durch ein bestehendes Rücknahmesystem organisiert

³¹ Eigene Berechnung. Hervorhebung der genutzten Werte zum Vergleich der Varianten aufgrund der am wahrscheinlichsten eintretenden/vorherrschenden Bedingungen. Nicht hervorgehobene Werte sind Alternativen, resultierend aus den betrachteten Abänderungen der jeweiligen Variante. Vgl. hierzu Kapitel 1.2. In Variante C ist keine Spanne der Kosten berechnet, da es sich um eine Vorbetrachtung der Variante D handelt. Die Kosten bei einem zukünftigen Aufkommen sind nach dem gleichen Vorgehen ermittelt wie die Kosten bei 479 t Lithium-haltigen Gerätebatterien pro Jahr. Für Variante C erfolgt keine Angabe der Spannweite der Kosten, da es sich um eine Übergangsvariante vom derzeitigen System hin zu einer vollständig getrennten Lithiumbatterie-Rücknahme handelt.

³² Zusammenstellung der wesentlichsten Vor- und Nachteile aus den vorangegangenen Abschnitten.

A2.4.1 Entwicklung einer Sammellogistik-Strategie

Tabelle A25: Katalog für Sammellogistik-Strategien

Bereich	Konkrete Aktivitäten	Schwierigkeit der Umsetzung
Kauf der Batterie	<ul style="list-style-type: none"> • Kundeninformationen auf Verpackung <ul style="list-style-type: none"> – Art der Entsorgung – Rückgabemöglichkeiten verbrauchter Batterien – Grund der Rückgabe (nicht nur gesetzlich) • Hinweisschilder am Verkaufsstand <ul style="list-style-type: none"> – Art der Entsorgung – Rückgabemöglichkeit verbrauchter Batterien – Grund der Rückgabe (nicht nur gesetzlich) 	<ul style="list-style-type: none"> • Einflussbereich liegt bei Unternehmen: <ul style="list-style-type: none"> – gesetzliche Rahmenbedingungen – freiwillige Basis • Einflussbereich der Verkaufsstellen <ul style="list-style-type: none"> – Unterstützung durch Batterierücknahmeorganisation und Produzenten – Direkt an der Batterieverkaufsstelle – Direkt an der Entsorgungsstelle (Box) • Aufklärungsbedarf, vor allem für schonenden Ressourcenumgang (Umkehr von der sog. „Wegwerfgesellschaft“) • Zusätzliches eindeutiges Symbol der Batterieentsorgung (über das gesetzliche Abfallsymbol hinaus)
Rücknahmestandort	<ul style="list-style-type: none"> • Präsentation der Boxen für die Rücknahme <ul style="list-style-type: none"> – Stellplatz für Boxen in besserer Sichtweite der Kunden – Hinweise im Eingangsbereich – Hinweise im Ausgangsbereich – Erinnerungen, beim nächsten Einkauf Altbatterien zu recyceln • Einbezug in „Kundenrabattaktion“ der Supermärkte <ul style="list-style-type: none"> – Bei Abgabe von Batterien erhalten Kunden Sammelpunkte 	<ul style="list-style-type: none"> • Umstrukturierung des Eingangs- bzw. Ausgangsbereiches der Sammelstelle • Eindeutige Platzierung der Sammelbox • Attraktive Gestaltung der Entsorgungsstelle • Beschilderung <ul style="list-style-type: none"> – Einfache und klare Hinweise – Vermeidung von irreführenden Schildern – Vermeidung zu vieler Beschriftungen
Schulen	<ul style="list-style-type: none"> • Schulmaterial separat für jede Altersstufe entwickeln <ul style="list-style-type: none"> – Pädagogisch ausgearbeitet – Umweltschutz vermitteln – Technik erklären • Sammelaktionen an Schulen <ul style="list-style-type: none"> – Als Wettbewerb ausgerichtet – Schüler, Klasse, Schule, Schulbezirk mit den am meisten gesammelten Batterien – Eingeschränkter Bereich: Schulbezirk, Bundesland, bundesweit • Umwelttourbus mit Batteriemaskottchen • Kindgerechte Mitmachaktionen • Gewinnspiel für Schüler, Klassen, Schulen; Preise z.B.: 	<ul style="list-style-type: none"> • Einmalige Ausarbeitung, jedoch nur in Zusammenarbeit von Pädagogen und Organisation der Batterierücknahme • Einsatz von Werbebudget der Batterierücknahmeorganisation • Zeitlicher Aufwand • Sponsorensuche zur Ausrichtung von Sondersammelaktionen mit Schülern • Mitwirkung regionaler Entsorgungseinrichtungen • Sponsorensuche für evtl. Preisausgabe

Öffentliche Werbekampagnen	<ul style="list-style-type: none"> - Neue Schulbücher - Ausflug - Unterhaltungselektronik • Radio <ul style="list-style-type: none"> - Zusammenarbeit der Batterierücknahme und Radiosender nach dem Beispiel Österreichs „Ö3-Wundertüte“ - Regionale Werbespots, evtl. in Zusammenarbeit mit Landesministerium für Umwelt bzw. Bundesumweltamt • Fernsehen <ul style="list-style-type: none"> - Fernsehbeiträge in Reportmagazinen, Wissensjournalen • Plakate • Internetauftritt <ul style="list-style-type: none"> - Übersichtliche Navigation für Verbraucher - Aktualität - Aufbereitung - Ansprechende Gestaltung • Werbesymbol <ul style="list-style-type: none"> - Maskottchen - Prominente Werbepersönlichkeiten • Festival • Festveranstaltung, z.B. „Tag der Sachsen“ • Gewinnspiel für alle Verbraucher <ul style="list-style-type: none"> - nach dem Beispiel GRS Batterien im Jahr 2004 (Gewinnabschnitt an Mini-Sammelbox) - Zeitliche Begrenzung 	<ul style="list-style-type: none"> • Produktion von Werbespots speziell für Radio, TV und Internet • Regionale Partnersuche für Umsetzung von z.B. Radiospots • Plakatkampagne initiiert durch Gewinnausschreibung (Sponsorensuche für Preis) • Werbebudget/ Sponsoren für Werbespots notwendig • Festveranstaltungen / Festivals mit Souvenirs, Flyer und Standmaterial ausstatten
Aktionstage	<ul style="list-style-type: none"> • Infobus-Tour in Anlehnung an Schweizer Unternehmen INOBAT • Recycling-Tag <ul style="list-style-type: none"> - in Zusammenarbeit mit Recyclinghof - Souvenirs - Sofortfoto mit Batterielogo, -maskottchen, -persönlichkeit - Aufklärung zur Batterieentsorgung und Sammlung - Aufklärung der Anwendungsbereiche für Batterien/Akkus - Aufklärung über Ressourcenumgang - Einbezug andere Wertstoffe • Spendenaktionstag, -woche <ul style="list-style-type: none"> - Zur Weihnachtszeit - Hilfe für regionale soziale Einrichtungen wie Hospiz, Krankenhaus, Weißenhaus, Jugendeinrichtung, Obdachlosenversorgung, Natur- und Umweltschutz etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur regionale Umsetzung möglich • In Kombination mit Festveranstaltung / Festivals • In Verbindung mit regionalen Partner, der Aktion durchführt • Evtl. Unterstützung durch Batterierücknahmeorganisation

- Sonstiges
- Betriebsbesichtigung von Recycling- und Sortierunternehmen für Schulen, Vereine etc. fördern
 - Stadtfeste
 - Batteriesammlung in allgemeine Restmülltonne integrieren
 - Zusatzfach an der Außenseite
 - Strafen für Falschentsorgung, z.B. in Restmülltonne
 - Freiumschlag für zu Hause
 - Batterien direkt an den Recycler schicken
- Gesamtkonzeption in bestehender Müllentsorgung
 - Gesetzliche / Behördliche Änderungen notwendig
-