



**Schlussbericht zum Projekt 03WKP18B**  
**Wachstumskern Potential - Verbundprojekt: Hybride Lithiumgewinnung;**  
**TP2: Lithiumgewinnung aus einheimischen Ressourcen**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**Zuwendungsempfänger (ZE):** UVR-FIA Verfahrensentwicklung-  
Umweltschutztechnik-Recycling GmbH  
Chemnitzer Straße 40  
09599 Freiberg/Sachsen

**Bearbeiter beim ZE:** Dr.-Ing. Henning Morgenroth  
Dipl.-Ing. Silke Thümmeler  
Dipl.-Ing. Mathias Polster  
Dipl.-Chem. Wolfgang Ohmann

**Bearbeitungszeitraum:** 1.3.2011 bis 28.2.2013

Freiberg, den 30.8.2013

Dr.-Ing. Henning Morgenroth  
Geschäftsführer / Projektleiter

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

## Inhaltsverzeichnis

Seite

|       |                                                                                                 |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Aufgabenstellung .....                                                                          | 5  |
| 2     | Voraussetzungen zur Durchführung des Förderprojektes .....                                      | 5  |
| 3     | Planung und Ablauf .....                                                                        | 6  |
| 4     | Wissenschaftlich-technischer Stand zu Projektbeginn .....                                       | 6  |
| 5     | Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....                                                        | 8  |
| 6     | Zielstellungen und Ergebnisse .....                                                             | 8  |
| 6.1   | AP 2.1 Studie zu Umfang, Vielfalt und Zusammensetzung von Akkus und Batterien                   |    |
|       | 2.1.1 Typen- und Wertstoffcharakteristik der Li-Akku- und Batteriesysteme 2.1.1.2               |    |
|       | Analyse der Inhaltsstoffe .....                                                                 | 8  |
| 6.2   | AP 2.1.3 Recyclingfähigkeit und Wertschöpfungspotential 2.1.3.2                                 |    |
|       | Stoffstromanalyse und Ökobilanz.....                                                            | 10 |
| 6.3   | AP 2.1.4 Anforderungsprofil an künftige Akkugenerationen aus Sicht des Recyclings               |    |
|       | 10                                                                                              |    |
| 6.4   | AP 2.2 Anforderungsprofil der Sammellogistik aus Sicht des Recyclings 2.2.1                     |    |
|       | Anforderungen ans Recycling aus Sicht der Hybriden Lithiumgewinnung 2.2.1.2                     |    |
|       | Analyse aus Sicht der Aufbereitung .....                                                        | 10 |
| 6.5   | AP 2.2.2 Sicherheitsaspekte .....                                                               | 11 |
| 6.6   | AP 3.1 Primärrohstoff Erz 3.1.1 Aufbereitungsverfahren 3.1.1.8                                  |    |
|       | Aufschlussmahlung und Nassklassierung .....                                                     | 12 |
| 6.7   | AP 3.1.1.9 Nassmagnetscheidung .....                                                            | 13 |
| 6.8   | AP 3.1.1.10 Flotation.....                                                                      | 16 |
| 6.8.1 | Flotation - Labor .....                                                                         | 16 |
| 6.8.2 | Flotation – Technikum .....                                                                     | 18 |
| 6.9   | AP 3.1.1.11 Untersuchungen zur Fest-Flüssig-Trennung (Entwässerung/Filtration). 20              |    |
| 6.10  | AP 3.1.1.12 Verfahrensentwicklung Nassaufbereitung.....                                         | 22 |
| 6.11  | AP 3.1.1.13 Technologievorschlag.....                                                           | 22 |
| 6.12  | AP 3.3 Sekundärrohstoffe 3.3.2 Aufbereitungsverfahren der Li-Akkus und Li-Batterien             |    |
|       | 3.3.2.1 Trockene Aufschlusszerkleinerung .....                                                  | 23 |
| 6.13  | AP 3.3.2.12 Klassierung.....                                                                    | 25 |
| 6.14  | AP 3.3.2.13 Sortierung 3.3.2.13.1 Magnetscheidung trocken im Schwachfeld (160 mT) .....         | 28 |
| 6.15  | AP 3.3.2.13.2 Magnetscheidung trocken im Starkfeld .....                                        | 30 |
| 6.16  | AP 3.3.2.13.4 Elektrosortierung .....                                                           | 31 |
| 6.17  | AP 3.3.2.13.5 Dichtesortierung auf dem Schwingherd .....                                        | 33 |
| 6.18  | AP 3.3.2.14 Sichtung .....                                                                      | 36 |
| 6.19  | AP 3.3.2.15 Verfahrensentwicklung der trockenen Aufbereitung .....                              | 37 |
| 6.20  | AP 3.3.2.16 Technologievorschlag.....                                                           | 38 |
| 6.21  | AP 3.4 Vernetzung 3.4.1 Anpassung der Einzelverfahren zur Zusammenführung der Stoffströme ..... | 39 |

|      |                                                                                                                             |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.22 | AP 3.4.2 Verwertung von Zwischen- und Koppelprodukten (Begleitwerkstoffe).....                                              | 39 |
| 6.23 | AP 3.4.3 Energetische Synergieeffekte.....                                                                                  | 39 |
| 7    | Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....                                                                    | 39 |
| 8    | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....                                                                | 39 |
| 9    | Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....                                                             | 41 |
| 10   | Während der Durchführung des Projektes bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen..... | 41 |
| 11   | Veröffentlichungen.....                                                                                                     | 42 |

## Bildverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Bild 1: Verteilung der Gesamtmasse der in den pyrolysierten Li-Ionen-Batterien enthaltenen chemischen Elemente auf die einzelnen Siebfraktionen.....                                                            | 9  |
| Bild 2: Labor-Starkfeldmagnetscheidungsanlage, rechts: Elektromagnet mit Matrix-Kammer, max. magnetische Flußdichte 1,8 Tesla.....                                                                              | 13 |
| Bild 3: Elektromagnet mit Matrix-Kammer, max. magnetische Flußdichte 1,8 Tesla und zugehörige Matrizen CEX, MEX und FEX.....                                                                                    | 13 |
| Bild 4: Matrix-Rotorscheider ERIEZ CF-5-MM.....                                                                                                                                                                 | 14 |
| Bild 5: Diagramme zum Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von Matrix und Flußdichte für den Labor-Starkmagnetfeldscheider (Diagramme 1 – 3) und dem Matrix-Rotorscheider (Diagramm 4).....                      | 15 |
| Bild 6: Laborflotationsapparaturen links Bauart DENVER: 1/2/5 I Rührwerkszelle mit Rotor-Stator-System, eigenbelüftet, rechts Bauart FIA 0,5/1/2/5 I Rührwerkszelle mit Rotor-Stator-System, fremdbelüftet..... | 16 |
| Bild 7: Auswirkungen der Veränderungen des pH-Wertes auf das Ausbringen bei Versuchen mit GF Li-Glimmergreisen.....                                                                                             | 17 |
| Bild 8: Sortiersversuche mit Lithiumglimmer-Greisen < 0,315 mm auf der Laborflotationsmaschine FIA.....                                                                                                         | 17 |
| Bild 9: Kleintechnische Flotationsanlage SKET 100-2.....                                                                                                                                                        | 18 |
| Bild 10: Flotationszeit-Ausbringen-Diagramm zu kinetischen Flotationsversuchen im Labor und im Technikum.....                                                                                                   | 19 |
| Bild 11: Kornspektren von Rückstandsprodukt (li) und Schaumprodukt (re) der Flotation von Li-Glimmergreisen.....                                                                                                | 20 |
| Bild 12: Absetzverhalten des Rückstandsproduktes obere Zone (li oben), untere Zone (li unten), Absetzzylinder (re).....                                                                                         | 20 |
| Bild 13: Absetzverhalten bei der Zentrifugation nach 1 min bei 2000 U/min, li Rückstandsprodukt, re Schaumprodukt.....                                                                                          | 21 |
| Bild 14: Filtratmenge in Abhängigkeit von der Zeit bei der Druckfiltration von Rückstandsprodukt und Schaumprodukt bei 1 bar Überdruck.....                                                                     | 21 |
| Bild 15: Technologisches Fließbild mit dem Technologievorschlag zur Aufbereitung von Zinnwaldit zum Li-Glimmer-Konzentrat.....                                                                                  | 22 |
| Bild 16: Ausgangsmaterial an runden (li) und flachen (re) pyrolysierten Li-Ionen-Batterien.....                                                                                                                 | 23 |
| Bild 17: Beimischungen anderer Batterien zum Ausgangsmaterial an pyrolysierten Li-Ionen-Batterien.....                                                                                                          | 23 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Bild 18: Hammerbrecher und Ansicht einer Probe nach der Zerkleinerung.....                                                                                                                            | 24 |
| Bild 19: Korngrößenverteilung der mit der SKET-Hammermühle bei verschiedenen Umdrehungszahlen gemahlene pyrolysierte runde und flache Li-Ionen-Batterien.....                                         | 24 |
| Bild 20: Mehrdecksiebmaschine mit Bildern vom Austrag und der Fraktion > 10 mm .....                                                                                                                  | 25 |
| Bild 21: Vergleich des Elementgehalts und des Gehalts von Kohlenstoff als Carbonat von runden und flachen Li-Ionen-Batterien der Fraktion < 1 mm .....                                                | 26 |
| Bild 22: Vergleich eines Röntgendiffraktogramms mit der gleichen bei 800 °C geglähten Probe .....                                                                                                     | 27 |
| Bild 23: Permanent-Magnet-Trommel-Scheider PMTA 630/110 mit aufgesetzter Schwingrinne und Behälter für das magnetische Produkt (MP), das Zwischenprodukt (ZP) und das unmagnetische Produkt (UP)..... | 28 |
| Bild 24: Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen vom Magnetprodukt und unmagnetischen Produkt.....                                                                                                         | 29 |
| Bild 25: Zusammenfassung der Diffraktogramme der Produkte der Magnetscheidung im Schwachfeld.....                                                                                                     | 29 |
| Bild 26: Starkfeld Permanent-Magnet-Rollenscheider BOXMAG RAPID mit aufgesetzter Schwingrinne.....                                                                                                    | 30 |
| Bild 27: Labor-Einwalzen-Korona-Scheider STURTEVANT (links) Austrag der Trennprodukte Leiterprodukt, Zwischenprodukt und Nichtleiterprodukt (rechts) .....                                            | 31 |
| Bild 28: Zusammengefasste Darstellung der Röntgendiffraktogramme für die Proben 0,09 – 1 mm und kleiner 0,09 mm .....                                                                                 | 32 |
| Bild 29: Zusammengefasste Darstellung der Röntgendiffraktogramme für Leiterprodukt und Nichtleiterprodukt nach der Trennung der Fraktion 0,090 mm – 1 mm .....                                        | 32 |
| Bild 30: Schwingherd Vorderansicht .....                                                                                                                                                              | 33 |
| Bild 31: Schwingherd mit Aufgabestelle, Wasserfließrichtung und Probenentnahmestellen .....                                                                                                           | 34 |
| Bild 32: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit hoher Dichte.....                                                                                                    | 34 |
| Bild 33: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit mittlerer Dichte.....                                                                                                | 35 |
| Bild 34: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit geringer Dichte.....                                                                                                 | 35 |
| Bild 35: Streutellersichter und Dosierung mit der Schwingrinne.....                                                                                                                                   | 36 |
| Bild 36: Vergleich der Siebanalysen der Produkte nach dem Sichten.....                                                                                                                                | 37 |
| Bild 37: Technologisches Fließbild mit dem Technologievorschlag zur Aufbereitung von Li-Ionen-Batterien über die Aufbereitungsstufe der Pyrolyse .....                                                | 38 |

## Tabellenverzeichnis

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Korngrößenverteilung und Aufschlussgrad als Ergebnis der Zerkleinerung des Grubenerzes ..... | 12 |
| Tabelle 2: Bilanz der Magnetscheidung mit Schwachfeldmagnetscheider .....                               | 28 |
| Tabelle 3: Bilanz der Magnetscheidung mit Starkfeldmagnetscheider .....                                 | 30 |

## Literatur

## **1 Aufgabenstellung**

Lithium hat in der Industrie zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das Element ist Hauptbestandteil vieler wieder aufladbarer Batterien. Insbesondere für Fahrzeugakkus wird für die Zukunft ein hoher Bedarf erwartet.

Im Rahmen des Verbundprojektes „Hybride Lithiumgewinnung“ sollten wirtschaftliche Lösungen für die Aufbereitung des Primärrohstoffs Zinnwaldit aus einer Lagerstätte im Erzgebirge und der im Umlauf befindlichen verbrauchten Lithiumbatterien als Sekundärrohstoff mit dem Fokus der Lithiumgewinnung entwickelt werden.

Die Gesamtzielstellung ist in der Teilvorhabensbeschreibung der TU Bergakademie Freiberg detailliert beschrieben. Aufgrund unterschiedlicher Kompetenzen wurde die UVR-FIA GmbH in einem eigenständigen Teilprojekt mit der Bearbeitung der folgenden zentralen Aufgaben beauftragt:

### **Primärrohstoffaufbereitung**

Grobzerkleinerung der Großproben des bergmännisch gewonnenen Zinnwaldits für beide Projektpartner und detaillierte Bearbeitung des „nassen“ Weges der Aufbereitung unter Nutzung der besonderen Kenntnisse auf den Gebieten der Nassmagnetscheidung und der Flotation.

### **Sekundärrohstoffaufbereitung**

Mit vakuumthermisch vorbehandelten, so genannten pyrolysierten Li-Ionen-Batterien sollte mit Hilfe der bei UVR-FIA vorhandenen Technologie zur Aufbereitung nach Prinzipien der mechanischen Verfahrenstechnik ein Aufbereitungsverfahren entwickelt werden, mit dem auf trockenem Wege eine weitgehenden Aufkonzentrierung der Lithium-haltigen Bestandteile erreicht werden kann.

In einer Kooperationsvereinbarung zwischen allen Projektpartnern wurden die einzelnen Arbeitspakete, Aufgaben, deren zeitliche Zuordnung und Meilensteine für jeden Projektpartner in einer übergreifenden Tabelle detailliert aufgelistet. Die UVR-FIA betreffenden Teilaufgaben sind im Antrag für das hier zu behandelnde Teilprojekt 2 enthalten.

Sie waren die Leitlinie für die Bearbeitung und für die Berichterstattung.

## **2 Voraussetzungen zur Durchführung des Förderprojektes**

Die UVR-FIA GmbH verfügt als Folgeunternehmen des Forschungsinstituts für Aufbereitung der Akademie der Wissenschaften der DDR und nach langjähriger eigener Tätigkeit auf dem Gebiet der Aufbereitung über zahlreiche Berichte und umfangreiche Erkenntnisse zur effektiven Bearbeitung von Aufbereitungsprozessen.

Mehr als 350 Aufbereitungsmaschinen stehen im Labor- und Technikumsmaßstab für die Bearbeitung von Aufbereitungsverfahren zur Verfügung. Schwerpunkte sind dabei die Methoden der mechanischen Verfahrenstechnik und die Flotation.

Ergänzend sind Laboratorien vorhanden, in denen der Erfolg der Aufbereitung mit chemischen und physikalischen Methoden quantitativ charakterisiert werden kann. Beispiele sind die Bestimmung der Korngrößenverteilungen mit Analysensiebmaschinen und Lasergranulometrie sowie die physikalische Bestimmung kristalliner Phasen mit Röntgendiffraktometrie.

Die Mitarbeiter der UVR-FIA GmbH haben sich hervorragende Kenntnisse für die generelle Bearbeitung von Aufbereitungsprozessen angeeignet. Für die Aufbereitung von Li-Ionen-Akkus lagen schon Erfahrungen aus der Bearbeitung des vom BMBF geförderten Verbundvorhabens (01RW0406) „Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ionen-Akkumulatoren“ vor. Hierbei lag die

Gesamtzielstellung jedoch noch nicht auf die Aufkonzentrierung der Lithium-haltigen Bestandteile.

Lediglich die quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe in den Fraktionen der aufbereiteten Li-Akkus konnte nicht selbst durchgeführt werden. Diese Aufgabe wurde im Rahmen des Verbundprojektes im Institut für Nichteisenmetalle und Reinststoffe der TU Bergakademie Freiberg übernommen.

### **3 Planung und Ablauf**

Planung und Ablauf der Projektbearbeitung erfolgten entsprechend der Vorgaben aus der zwischen den Projektpartnern abgestimmten Liste der Arbeitspakete.

Innerhalb von UVR-FIA wurde der Stand der Bearbeitung in den wöchentlichen Dienstberatungen unter Leitung der Geschäftsführung kontrolliert und für die jeweilige Folgeweche wurden die neuen Teilaufgaben festgelegt und die Ressourcen zugeordnet.

Mit den anderen Projektpartnern haben wir uns auf kurzem direktem Weg durch Telefonate und gegenseitige Besuche abgestimmt.

Auf regelmäßigen Projekttreffen, die vom Gesamtprojektkoordinator Herrn Dr. Fuhrland einberufen wurden, fand ein reger Gedankenaustausch statt. Jeder Projektteilnehmer informierte die anderen über den aktuellen Arbeitsstand. Teilaufgaben wurden abgesprochen. Die Beratungen fanden abwechselnd bei verschiedenen Teilnehmern mit begleitenden Besichtigungen der jeweiligen Arbeitsstätten statt.

Der Endtermin Februar 2013 wurde planmäßig eingehalten.

### **4 Wissenschaftlich-technischer Stand zu Projektbeginn**

#### **Primäraufbereitung**

Die derzeit wirtschaftlich rentabel abbaubaren Lithiumvorkommen sind auf wenige Länder begrenzt; gerade einmal drei große Produzenten (Südafrika, Kanada, Australien) beherrschen den Weltmarkt.

Untersuchungen zur Aufbereitung des Zinnwalder Lithiumglimmers mit der Zielstellung durch möglichst kostengünstige Verfahren zu hochwertigen Konzentraten zu gelangen, reichen bis in die 40er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück. Während des 2. Weltkrieges wurde die Glimmeranreicherung durch Flotation und anschließender Magnetscheidung mit recht guten Aufbereitungserfolgen durchgeführt. Die Kosten dafür waren jedoch hoch, da das gesamte Haufwerk getrocknet werden musste und weil Nassmagnetscheider mit ausreichend starken Feldern fehlten. Orientierende Versuche in den 50er Jahren bestätigten, dass eine Anreicherung von Glimmer aus Greisen sowohl mittels Magnetscheidung als auch flotativ erfolgreich umsetzbar ist.

Des Weiteren wurden in den 70er Jahren Möglichkeiten der Glimmergewinnung im Rahmen von Forschungsarbeiten zur Verwertung von Nebenbestandteilen der Zinnerzlagertstätte Altenberg geprüft. Das Altenberger Erz ist jedoch komplizierter zusammengesetzt. Es enthält mehrere Glimmervarietäten und erfordert im Vergleich zum Erz der Zinnwalder Lagerstätte einen feineren Aufschluss. Als Ergebnis der Arbeit wird eine Aufbereitung durch die Verfahrenskombination von Magnetscheidung und Flotation empfohlen.

In den Jahren 2003 – 2008 fand durch die UVR-FIA GmbH eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung für die Entglimmerung der bei der Bohrung des Gotthard-Basistunnels anfallende Brechsand durch Flotation statt. Dadurch wird bei einer Konzentration von 34 % Glimmer im Aufgabematerial eine Anreicherung von 85 % Glimmer im Flotationskonzentrat erzielt.

## **Sekundäraufbereitung**

Die Neuheit der Entwicklung, der komplizierte Aufbau der Batteriesysteme und die relative Gefährlichkeit der Handhabung der Li-Ionen-Batterien sind die Ursache dafür, dass es zu Projektbeginn noch keine befriedigenden Lösungen zum Recycling der Batterien gab. Am vor einigen Jahren gegebenen Überblick zum Stand und den Perspektiven der Rücknahme und Verwertung von Batterien [3], [14] hatte sich bei Lithium-Batterien nichts Wesentliches geändert.

Neben der eigentlichen Aufarbeitung der Batteriezellen muss zu Beginn eines jeden Recyclingprozesses die eigentliche Batterie von der umhüllenden Kunststoffmatrix und den integrierten elektronischen Bauelementen und elektrischen Verbindungen getrennt werden. Dabei darf die Li-Ionen-Zelle selbst nicht beschädigt werden.

Der Umgang mit lithiumhaltigen Zellen in der ersten Verarbeitungsstufe galt großtechnisch wegen ihres risikoreichen Brandpotenzials bisher als ungelöst.

Nach damaligem Kenntnisstand arbeiteten in der Welt nur wenige Anlagen, die kommerziell verbrauchte Li-Ionen-Batterien zum Zwecke der Entsorgung und/oder des Recyclings aufarbeiten.

Hierzu gehören

- der Li-Batterie-Recycler Toxco, Inc. (USA, Kanada), mit einem Verfahren unter Nutzung von flüssigem Stickstoff,
- die BDT Inc. (Clarence, New York, USA) mit Unschädlichmachung der gefährlichen Stoffe ohne Gewinnung der Wertstoffe,
- die Electronics Inc. in Kooperation mit Sumitomo Metal Mining Company mit einer Anlage zur Rückgewinnung von Kobaltoxid aus verbrauchten Batterien eigener Produktion.
- Bei einem von AEA Technology Batteries (Culham, Oxon, UK) entwickelten Prozess werden die Batterien unter Schutzatmosphäre zerkleinert und mit einem Lösungsmittel extrahiert, gesiebt und chemisch aufbereitet.
- Bei dem unter Regie der EU gelaufenen Projekt VALIBAT [1] erfolgte das Recycling in vier Stufen: - Zerkleinerung und Desaktivierung der Li-Ionen-Batterien, Separation von Stahl von Plaste und Papier, Hydrometallurgie zur Rückgewinnung von Kobalt, Nickel, Mangan and Lithium und Rückgewinnung von Lithium-Salzen in wässriger Lösung und von Fluor-Verbindungen
- die ACCUREC<sup>®</sup>-Recycling GmbH in Mülheim an der Ruhr mit einer Methode zur Entaktivierung von verschiedenen Batterien mit einem vakuum-thermischen Verfahren. Dort fielen auch pyrolysierte Li-Ionen-Batterien an, die jedoch damals noch nicht zielgerichtet weiter verarbeitet wurden. Sie waren die Grundlage für die eigene weitere Forschung im Rahmen dieses Projektes.

Im Ergebnis der damaligen Recherchen wurde zusammenfassend dargestellt, dass in der Praxis eingeführte aber relativ aufwändige Verfahren zur Beseitigung des Gefahrenpotenzials von Li-Batterien existieren, wobei das Recycling von Wertstoffen nicht oder nur ungenügend möglich ist.

Die umfangreiche Darstellung der Ausgangssituation mit der Aufführung der zugehörigen Literaturstellen kann in der Teilvorhabensbeschreibung UVR-FIA im Verbundprojekt „Hybride Lithiumgewinnung“ im Antrag der UVR-FIA GmbH vom 1.7.2010 nachgelesen werden.

## **5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Während der Projektarbeit entwickelte sich eine rege Zusammenarbeit insbesondere mit Mitarbeitern der TU Bergakademie Freiberg.

Hervorgehoben werden kann hier beispielhaft die gute Kooperation mit den Mitgliedern des Instituts für Nichteisen-Metallurgie und Reinststoffe unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter, des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing Urs Peuker und des Lehrstuhls für Industriebetriebslehre/-Produktionswirtschaft, Logistik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Höck.

Während von der UVR-FIA GmbH Proben der aus pyrolysierten Li-Ionen-Batterien gewonnenen Schwarzmasse für Versuche zur hydrometallurgischen Aufbereitung bereitgestellt wurden, untersuchten die Mitarbeiter der TU für uns eine Reihe von Fraktionen dieses Aufbereitungsschrittes hinsichtlich der genauen chemischen Zusammensetzung.

## **6 Zielstellungen und Ergebnisse**

Die Aufgaben und Zielstellungen waren in dem mit den Kooperationspartnern abgestimmten Plan der Arbeitspakete (AP) in Form von Überschriften mit eigener Nummerierung formuliert. Zur besseren Einordnung aus Sicht des Gesamtvorhabens und zur besseren Vergleichbarkeit werden sowohl Text als auch Nummerierung beibehalten. Unter den jeweiligen Überschriften sind die wesentlichen Ergebnisse der Bearbeitung aufgeführt.

### **6.1 AP 2.1 Studie zu Umfang, Vielfalt und Zusammensetzung von Akkus und Batterien**

#### **2.1.1 Typen- und Wertstoffcharakteristik der Li-Akku- und Batteriesysteme**

##### **2.1.1.2 Analyse der Inhaltsstoffe**

Die von den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Industriebetriebslehre/-Produktionswirtschaft, Logistik der TU B Freiberg erarbeitete Übersicht zur Typologie der Li-Ionenbatterien ließ eine große Anzahl möglicher enthaltener chemischer Verbindungen in den zurückgegeben Li-Ionen-Batterien erwarten.

Mit 100 kg pyrolysierten Li-Ionen-Batterien wurden Untersuchungen zu den Inhaltsstoffen durchgeführt. Diese enthielten rein optisch verhältnismäßig wenige Batterie-Formate. Eine detaillierte Angabe der Zusammensetzung vor der Pyrolyse war nicht möglich.

Von dieser Labor-Probe wurden 50 kg zerkleinert und in 16 Fraktionen verschiedener Korngröße von < 40 µm bis > 16 mm zerlegt. In der TU B Freiberg wurde der Gehalt von 14 wesentlichen chemischen Elementen in 6 repräsentativen Fraktionen bestimmt.

Der Li-Gehalt in der Gesamtmenge pyrolysierten Li-Batterien wurde mit 2,7 % in der erwarteten Größenordnung gefunden. Davon befanden sich 96 % in den Kornfraktionen < 1 mm („Schwarzmasse“ oder „aktive Masse“). Der Anteil dieser Fraktionen an der Gesamtmasse betrug 52 % (ohne Filterstaub). Für die Li-Rückgewinnung wurde als Zielstellung die Klassierung bei 1 mm abgeleitet.



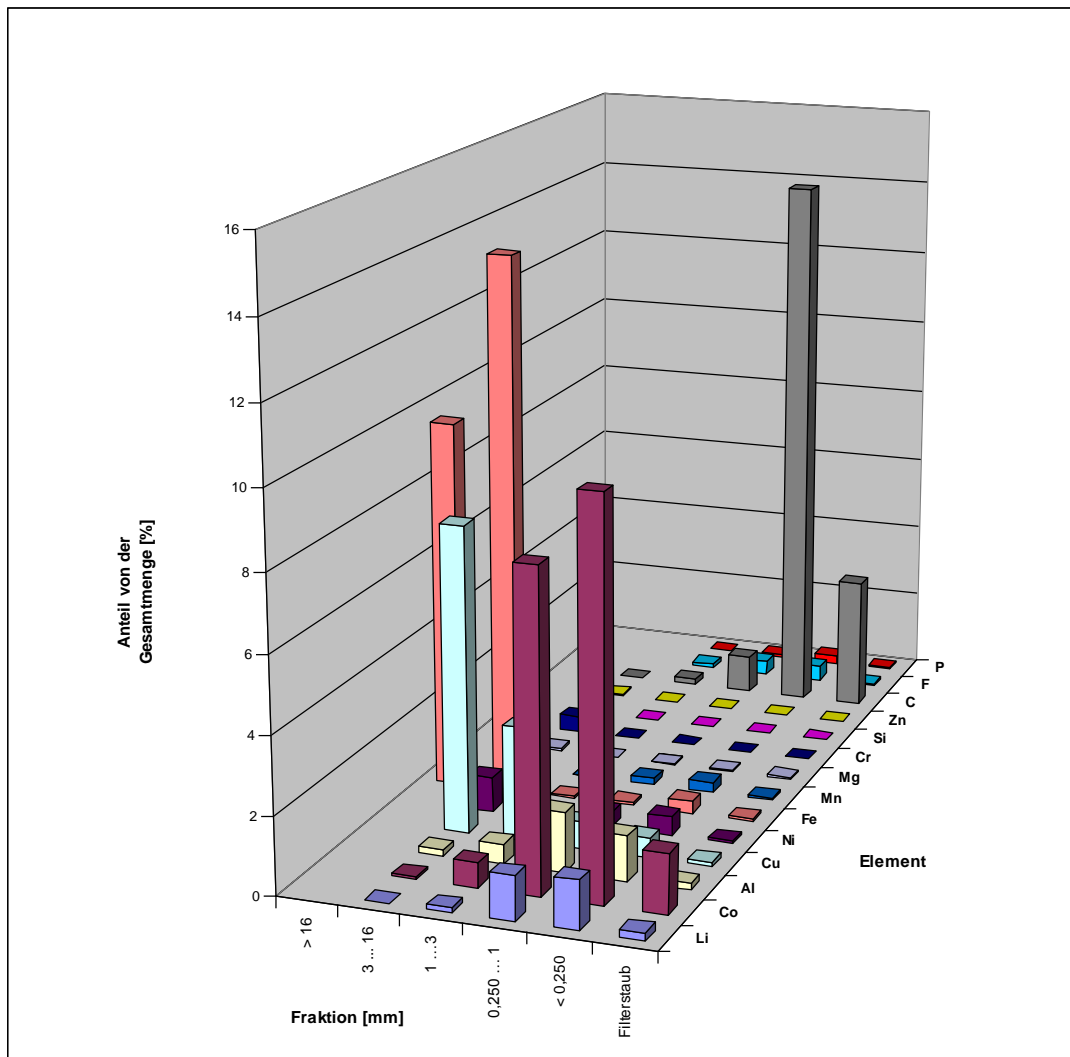


Bild 1: Verteilung der Gesamtmasse der in den pyrolysierten Li-Ionen-Batterien enthaltenen chemischen Elemente auf die einzelnen Siebfractionen

Mit röntgendiffraktographischen Untersuchungen wurden in der Fraktion < 1 mm folgende Phasen nachgewiesen:

- Kobalt (Co) in zwei Modifikationen
- Kobaltoxid (CoO)
- Lithiumaluminiumoxid (LiAlO<sub>2</sub>)
- Lithiumcarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Lithiumkobaltoxid (LiCoO<sub>2</sub>)
- Kohlenstoff als Graphit (C)
- Aluminium (Al)
- Kupfer (Cu)

## **6.2 AP 2.1.3 Recyclingfähigkeit und Wertschöpfungspotential**

### **2.1.3.2 Stoffstromanalyse und Ökobilanz**

Die Masse der in Verkehr gebrachten Li-Ion-Rundzellen (Akkus) verdoppelte sich von 2006 mit 2.480 t bis 2010 auf 5.065 t (in Jahresberichte der [19]).

Das sind 92 % aller 2010 in Verkehr gebrachter Li-haltigen Primär- und Sekundärbatterien.

Während bei allen Batterietypen mit 14.507 t eine Sammelquote von 44 % (§ 2 [19] BattG) erreicht wurde, wurden von den Li-Ion-Rundzellen 2010 mit 276 t nur ca. 5 % zurückgeführt [19].

Von den insgesamt gesammelten 392 t Li/Li-Ion Batterien wurden 2010 mit 276 t 70 % im Ausland stofflich verwertet [19].

Die Li-Ion-Batterien werden zusammen mit allen anderen Batterien von derzeit 170.000 Sammelstellen gesammelt. Bei der Sortierung werden die Li-haltigen Batterien von GRS aussortiert. „Sowohl Lithium-Primärbatterien als auch wiederaufladbare Systeme werden metallurgisch recycelt.“ ([19] 2010 S. 9).

In der Nickelhütte-Aue GmbH werden etwa 20 t Akkus den Schmelzöfen jährlich zugegeben. Die Kapazität der metallurgischen Verwertung ist begrenzt. Die zusammen mit dem gewünschten Metall in den Batterien vorhandenen Metalle können bei Überdosierung die Qualität des Produktes negativ beeinflussen.

Bei der Accurec Recycling GmbH werden Li-Ion-Batterien im Vakuum erhitzt. Dabei werden die Restladungen eliminiert und die organischen Elektrolyte zusammen mit Zersetzungsprodukten abdestilliert. Der sogenannte VOX-Prozess mit nachfolgender Aufbereitung der Rückstände befand sich zu Beginn der Projektarbeit in der Phase der Forschung und Entwicklung.

In den kommenden Jahren wird mit einem Anstieg der Rücknahme sekundärer Li-Ion-Rundzellen auf ca. 2500 t/a gerechnet. Um bei begrenzter metallurgischer Verwertung ein ökologisch wirksames Recycling zu sichern, ist die Entwicklung anderer Aufbereitungsverfahren dringend erforderlich.

## **6.3 AP 2.1.4 Anforderungsprofil an künftige Akkugenerationen aus Sicht des Recyclings**

Mit dem entwickelten Recyclingverfahren über die vorhergehende Pyrolyse der Akkus können die meisten Akkuvarianten in nur einem Zerkleinerungsschritt ohne weitere Vorbehandlungen zerkleinert werden. Es leiten sich daraus keine neuen Forderungen an künftige Akkugenerationen ab.

Für die ordnungsgemäße Durchführung der Aufbereitung dürfen sich jedoch keine Akkus größer 12 cm mit stabilem Stahlmantel in den pyrolysierten Li-Ionen-Batterien befinden. Diese können zur Verstopfung oder sogar zur Beschädigung der Aufbereitungsmaschinen führen.

## **6.4 AP 2.2 Anforderungsprofil der Sammellogistik aus Sicht des Recyclings**

### **2.2.1 Anforderungen ans Recycling aus Sicht der Hybriden Lithiumgewinnung**

#### **2.2.1.2 Analyse aus Sicht der Aufbereitung**

Bei der bisherigen metallurgischen Verwertung der Li-haltigen Batterien wurden meist nur wenige Bestandteile der Batterien der Wiederverwendung zugeführt, z.B. Eisen oder/und Nickel. Die jeweils übrigen Bestandteile wie z.B. Kobalt, Lithium, Kupfer und Aluminium und die Elektrolyte gingen verloren. Die anderweitige Wiedergewinnung dieser Metalle und Verbindungen ist mit Beeinträchtigungen der Ökologie verbunden. Deshalb wird zur Steigerung der Recyclingleistung die Zerlegung der Batterien und getrennte Aufbereitung der Bestandteile gefordert.

Das bestehende System von Sammlung und Sortierung durch die Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem (GRS) bildet hierfür eine gute Grundlage.

Für die weitere Einschätzung der Recyclingleistung soll auf die Ermittlungen der auf Initiative von GRS Batterien im November 2011 gegründeten Organisation „**European Compliance Organization for Batteries**“ (Euobat) zurückgegriffen werden. Schwerpunkte sind dort u. a. die Berechnung der Recyclingeffizienz und Informationen über Recyclingtechnologien

### **6.5 AP 2.2.2 Sicherheitsaspekte**

Zu den Gefahren bei der Sammlung der Lithiumbatterien durch unkontrolliertes Entladen hervorgerufenen Erhitzen bis zu Explosion wird im Bericht der TU Bergakademie Freiberg genauer eingegangen.

Diese Gefahren werden durch die Pyrolyse, dem Erhitzen im Vakuum bei gleichzeitiger Entladung und Abzug der organischen Bestandteile beseitigt. Solange die pyrolysierten Li-Ionen-Batterien äußerlich unversehrt sind können sie als ungefährlich eingestuft werden.

Bei der anschließenden Zerkleinerung werden die Inhaltsstoffe freigelegt. Dem jetzt staubförmig vorliegenden Kobalt kommt sicherheitstechnisch eine besondere Bedeutung zu. Obwohl das Element in Spuren lebensnotwendig ist, kann beim Einatmen höherer Konzentrationen die Lunge geschädigt werden und Asthma und Lungenentzündungen können hervorgerufen werden. Allergische Reaktionen sind möglich. In verschiedenen Sicherheitsdatenblättern wird auf ein potentiell Krebsrisiko hingewiesen. Solange hier nicht das Gegenteil bewiesen ist, muss mit Kobaltstäuben während der Aufbereitung entsprechend vorsichtig umgegangen werden.

Die Gefahren, die von den anderen Inhaltsstoffen ausgehen sind vergleichsweise geringer. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen für den Umgang mit Kobalt decken diese Gefahrenquellen mit ab.

Bei Herstellung und Transport von mehr als 1 t/a pyrolysierter Li-Ion-Batterien und deren Produkte der Aufbereitung ist die Notwendigkeit der REACH-Anmeldung zu prüfen.

Die jeweils aktuellen Ergebnisse der Kongresse der European Battery Recycling Association (EBRA) sollen berücksichtigt werden.

## 6.6 AP 3.1 Primärrohstoff Erz

### 3.1.1 Aufbereitungsverfahren

#### 3.1.1.8 Aufschlussmahlung und Nassklassierung

Drei Proben mit insgesamt 15 t Lithiumerz aus Zinnwald wurden mit zweistufiger Zerkleinerung über Homogenisierung und Probeteilung erfolgreich aufbereitet und als Versuchsmaterial für die Projektpartner bereitgestellt.

Bei den Versuchen zur Aufschlussmahlung wurde nachgewiesen, dass verschiedene Arten der Beanspruchung keinen signifikanten Einfluss auf den Aufschlussgrad haben.

#### Technologische Lösung:

- Grubenerz < 500 mm
- Backenbrecher und Kegelmühle mit Siebkreislauf < 16 mm
- Kugelmühle mit Naßsiebkreislauf < 0,63 mm
- spez. Energiebedarf der Aufschlußzerkleinerung: **ca. 10,5 kWh/t**

#### Zerkleinerungsergebnis:

Tabelle 1: Korngrößenverteilung und Aufschlussgrad als Ergebnis der Zerkleinerung des Grubenerzes

| Kornklasse | Masseanteil | Aufschlußgrad |
|------------|-------------|---------------|
| µm         | %           | %             |
| > 800      | 0,1         | 83,8          |
| 630 - 800  | 16,7        | 87,2          |
| 315 - 630  | 34,6        | 91,9          |
| 160 - 315  | 20,3        | 97,4          |
| 90 - 160   | 12,4        | 97,3          |
| < 90       | 15,8        | > 98          |

## 6.7 AP 3.1.1.9 Nassmagnetscheidung

### Labor: Starkmagnetfeldscheider (Matrixscheider)



Bild 2: Labor-Starkfeldmagnetscheidungsanlage, rechts: Elektromagnet mit Matrix-Kammer, max. magnetische Flußdichte 1,8 Tesla

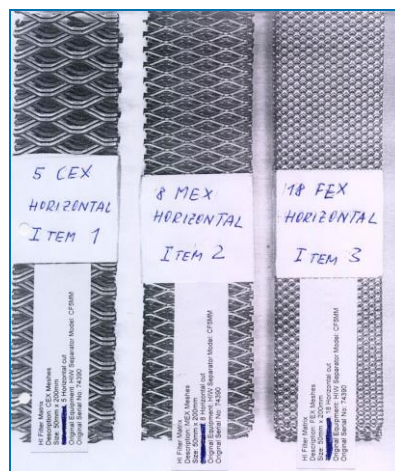
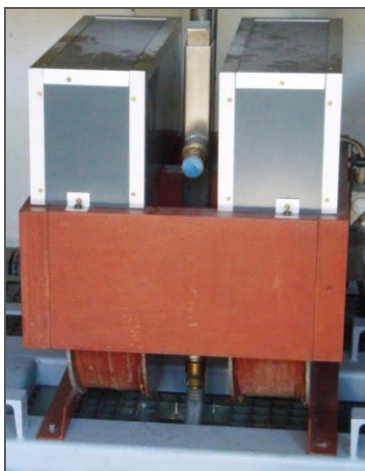


Bild 3: Elektromagnet mit Matrix-Kammer, max. magnetische Flußdichte 1,8 Tesla und zugehörige Matrizen CEX, MEX und FEX

### Versuchsmaterial

- Probe 1: Glimmer-Quarz-Greisen Zinnwald
- zerkleinert und gemahlen < 1,25 mm bis < 0,63 mm

### Untersuchungen

- magnetische Flußdichte: 0,6 bis 1,3 Tesla
- Matrizenart: CEX bis FEX
- Beladung und Feststoffgehalt 25 bis 300 kg/m<sup>3</sup>
- obere Korngröße 0,315/0,63/1,25 mm
- Spülzyklus

## Technikum: Matrix-Rotorscheider



Bild 4: Matrix-Rotorscheider ERIEZ CF-5-MM

### Technische Daten zum Matrix-Rotorscheider ERIEZ CF-5-MM:

- Rotordurchmesser: 0,8 m
- 36 Kammern mit MEX-Matrix
- Magnetische Flußdichte: 1,3 Tesla
- Durchsatz: 200 – 500 kg/h

### Untersuchungen

- Vorzerkleinerung und Mahlung
- Verschiedene Kornklassen
- Feststoffgehalt 35 – 40 %
- Einstufige Sortierung
- Zweistufige Sortierung

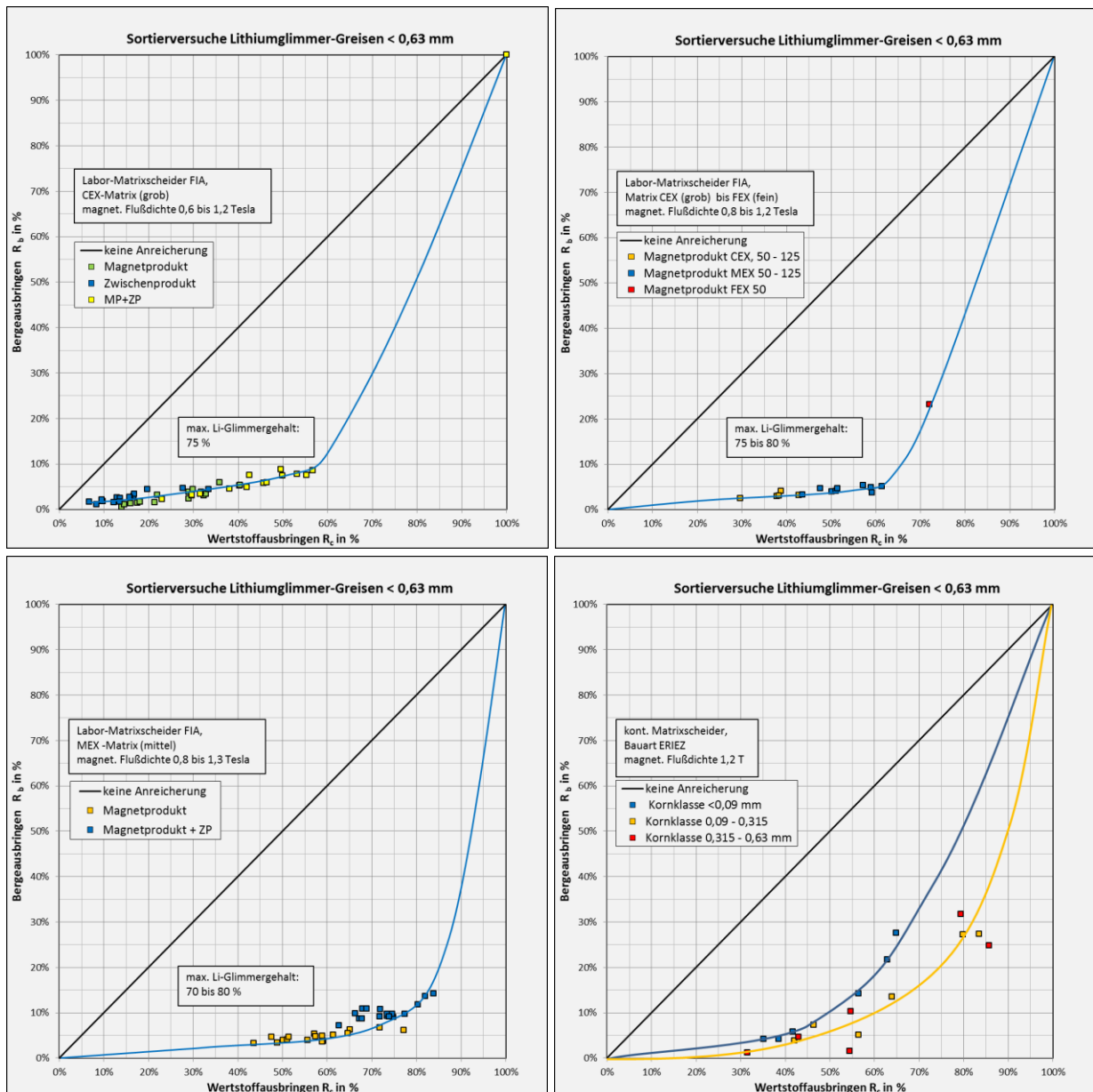


Bild 5: Diagramme zum Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von Matrix und Flußdichte für den Labor-Starkmagnetfeldscheider (Diagramme 1 – 3) und dem Matrix-Rotorscheider (Diagramm 4)

### Ergebnisse für die kleintechnischen Versuche:

Obere Korngröße: 0,6 mm - 0,8 mm  
 Matrizen: MEX oder Riffelplatten (max. Spalt 1,5 mm)  
 Feststoffgehalt 40 %

#### 1. Stufe

Li-Glimmerausbringen: max. 50 %, mit  
 Li-Glimmergehalt: max. 80 %

Insgesamt mit 2. Stufe (Kreislauf mit unmagnetischem Produkt und Zwischenprodukt):

**Li-Glimmerausbringen: max. 65 %**

**Li-Glimmergehalt: max. 75 %**

## 6.8 AP 3.1.1.10 Flotation

### 6.8.1 Flotation - Labor



Bild 6: Laborflotationsapparaturen links Bauart DENVER: 1/2/5 | Rührwerkszelle mit Rotor-Stator-System, eigenbelüftet, rechts Bauart FIA 0,5/1/2/5 | Rührwerkszelle mit Rotor-Stator-System, fremdbelüftet

#### Versuchsmaterial:

- Probe 1: Glimmer-Quarz-Greisen Zinnwald
- zerkleinert und gemahlen auf < 0,5 bzw. 0,315 mm

#### Untersuchungen:

- Drehzahl, Luftmenge
- obere Korngröße
- Flotationsreagenzien und Menge
- pH-Wert
- Konditionierung und Flotationszeit
- Grund- und Reinigungsflotation



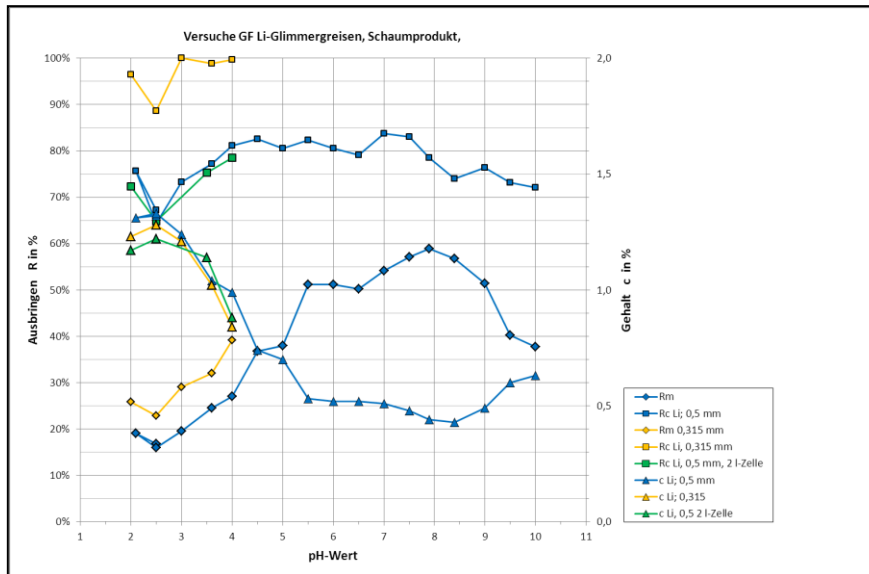


Bild 7: Auswirkungen der Veränderungen des pH-Wertes auf das Ausbringen bei Versuchen mit GF Li-Glimmergreisen

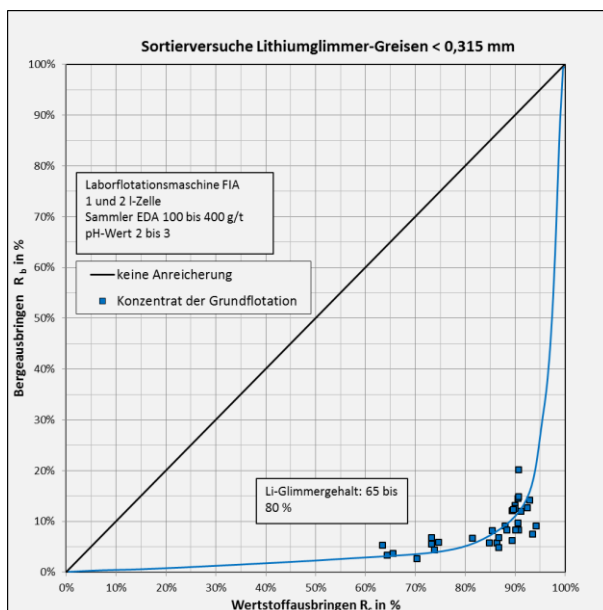


Bild 8: Sortiersversuche mit Lithiumglimmer-Greisen < 0,315 mm auf der Laborflotationsmaschine FIA

### Ergebnisse

- Obere Korngröße: 0,315 mm
- pH-Wert: 2 bis 3
- Sammler: EDA (kurzkettiges Alkyletherpropylenamin)
- Feststoffgehalt: 35 %
- Flotationszeit: Grundflotation 6 min    Reinigungsflotation 4 min

### Li-Glimmerausbringen und -gehalt:

- Grundflotation R<sub>c</sub> bis > 90 % mit ca. 65 % Gehalt
- Reinigungsflotation **ca. 85 % Gehalt**
- Ausbringen gesamt: **ca. 80 %**

## 6.8.2 Flotation – Technikum



Bild 9: Kleintechnische Flotationsanlage SKET 100-2

### **kleintechnische Untersuchungen:**

Flotationsbank SKET 100-2

- Nutzvolumen:  $2 \times 0,1 \text{ m}^3$
- Rotor-Stator-System mit Doppelfingerrührer
- fremdbelüftet bis  $5 \text{ m}^3/\text{h}$

### **Versuche:**

- Vorzerkleinerung und Mahlung  $< 0,315 \text{ mm}$
- Feststoffgehalt 35 %
- Grundflotation
- Reinigungsflotation
- Flotationskinetik

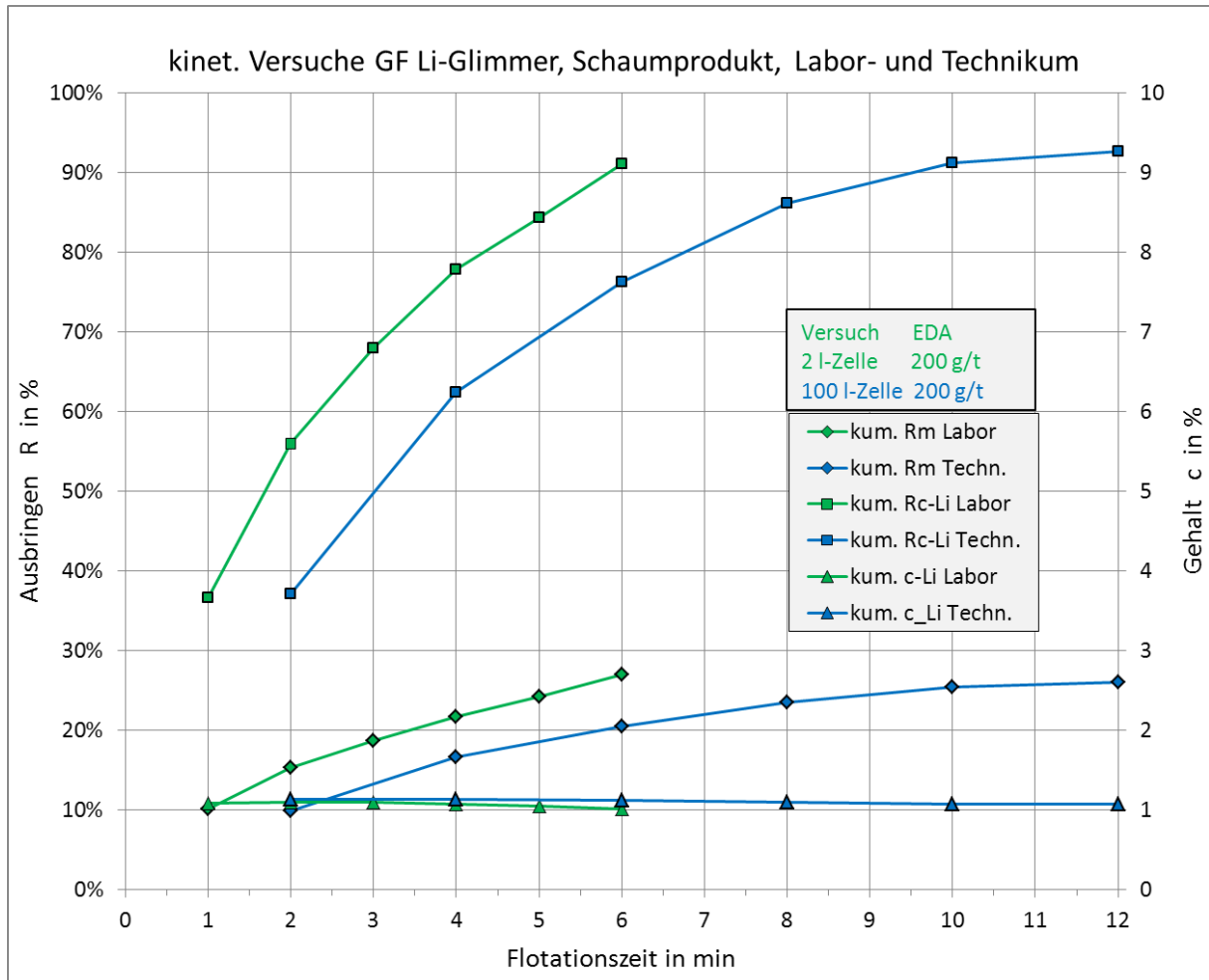


Bild 10: Flotationszeit-Ausbringen-Diagramm zu kinetischen Flotationsversuchen im Labor und im Technikum

### Ergebnisse

Obere Korngröße: 0,315 mm  
 pH-Wert: 2 bis 3  
 Sammler: ca. 200 g/t  
 EDA (kurzkettiges Alkyletherpropylenamin)  
 Feststoffgehalt: 35 %  
 Flotationszeit (technisch):  
     Grundflotation 12 - 15 min  
     Reinigungsflotation 8 - 10 min  
**Li-Glimmerausbringen gesamt: ca. 90 %**  
**Li-Glimmergehalt max. 85 %**

**Schlußfolgerung: Flotation ist besser als Naßmagnetscheidung**

### 6.9 AP 3.1.1.11 Untersuchungen zur Fest-Flüssig-Trennung (Entwässerung/Filtration)

In Vorbereitung der Fest-Flüssig-Trennung wurden von einem typischen Flotationsversuch der Rückstand und das Schaumprodukt mit Lasergranulometrie die Kornspektrn bestimmt und mit verschiedenen Trennverfahren das Trennverhalten untersucht.

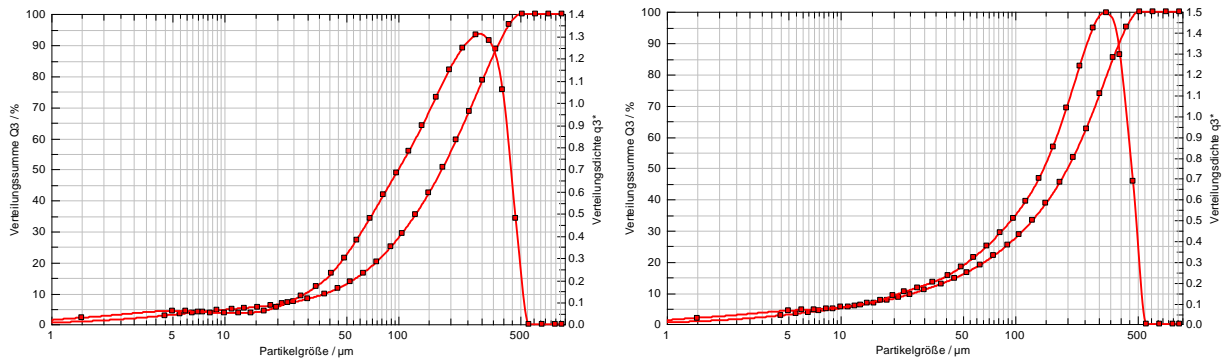


Bild 11: Kornspektrn von Rückstandsprodukt (li) und Schaumprodukt (re) der Flotation von Li-Glimmergerissen

Der mittlere Korndurchmesser vom Rückstandsprodukt (RP) wurde mit 179 µm und vom Schaumprodukt (SP) mit 201µm bestimmt.

### Absetzversuche von RP und SP

Bei den Absetzversuchen mit dem Rückstandsprodukt bildeten sich bei einem Flüssigkeitshöhe von 385 mm drei Zonen aus. Das Absetzverhalten ist in den folgenden Diagrammen dargestellt.

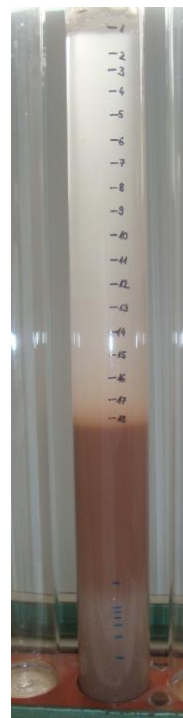
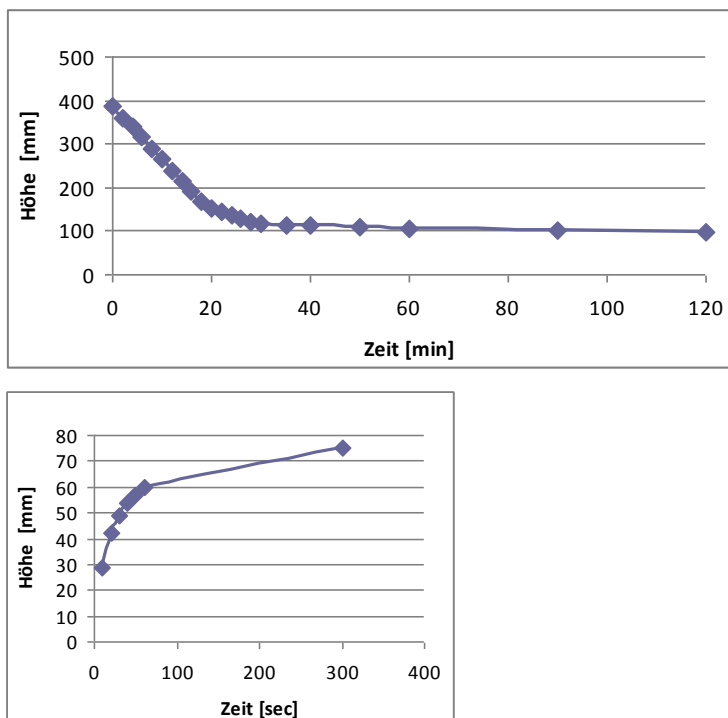


Bild 12: Absetzverhalten des Rückstandsproduktes obere Zone (li oben), untere Zone (li unten), Absetz-zylinder (re)

Während die untere Phase sich nach etwa 100 s abgesetzt hatte, benötigte die obere Zone 30 min bis zum Kompensationspunkt.

Das Schaumprodukt setzte sich erheblich langsamer ab. Nach einem Tag stellte sich eine Endhöhe von 184 mm ein.

### Zentrifugation

Mit der Zentrifugation konnte in einer Laborzentrifuge nach 1 min sowohl für das Rückstandsprodukt als auch für das Schaumprodukt eine gute Trennung erreicht werden.

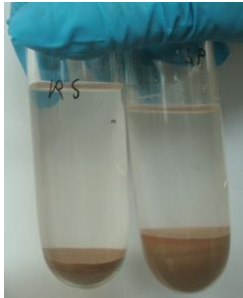


Bild 13: Absetzverhalten bei der Zentrifugation nach 1 min bei 2000 U/min, li Rückstandsprodukt, re Schaumprodukt

### Druckfiltration

Mit dem 200 ml Seitz-Druckfilter und Filterpapier FILTRAK Sorte 391 grau wurden die Suspensionen RS und SP mit 1 bar Druck (Argon) filtriert.

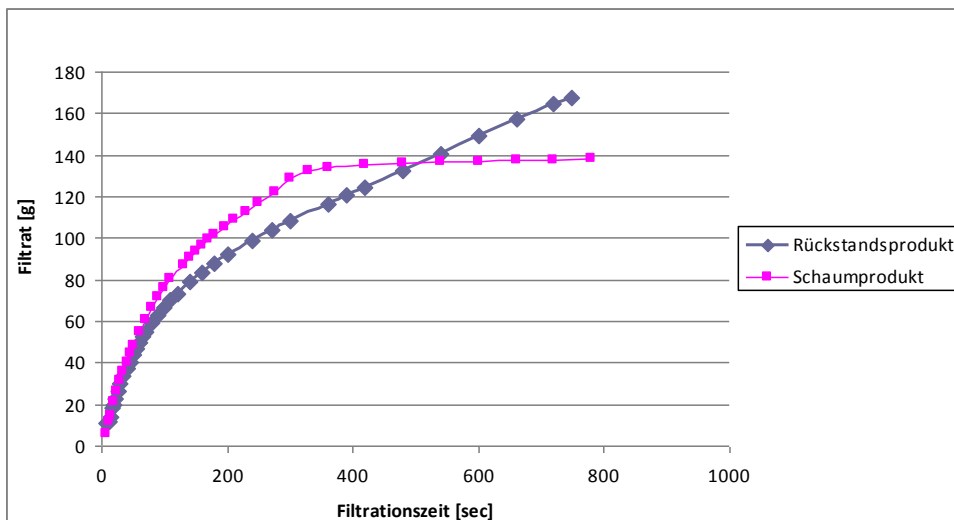


Bild 14: Filtratmenge in Abhängigkeit von der Zeit bei der Druckfiltration von Rückstandsprodukt und Schaumprodukt bei 1 bar Überdruck

Das Rückstandsprodukt zeigt einen gleichmäßigen Filtrationsverlauf. Bei dem Schaumprodukt war die Filtration anfangs schneller als bei dem Rückstandsprodukt, blieb dann aber auf einer bestimmten Stufe nahezu stehen. Nach Ausbau des Filterkuchens aus der Druckapparatur zeigte sich auf dem Filter eine grobsandige untere Schicht, die mit einer feinen lehmartigen Schicht bedeckt war. Die Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den gefundenen Kornspektren.

Als Resultat der Untersuchungen wird für die technische Umsetzung die Fest-Flüssig-Trennung mit Eindicker, Bandfilter oder Dekanter empfohlen.

### 6.10 AP 3.1.1.12 Verfahrensentwicklung Nassaufbereitung

Für das Lithiumerz aus Zinnwald wurde ein Aufbereitungsverfahren über mehrstufige Zerkleinerung, Klassierung und Flotation bis zum Li-Glimmer-Konzentrat entwickelt. Der Technologievorschlag ist als Fließbild im folgenden Kapitel abgebildet.

### 6.11 AP 3.1.1.13 Technologievorschlag

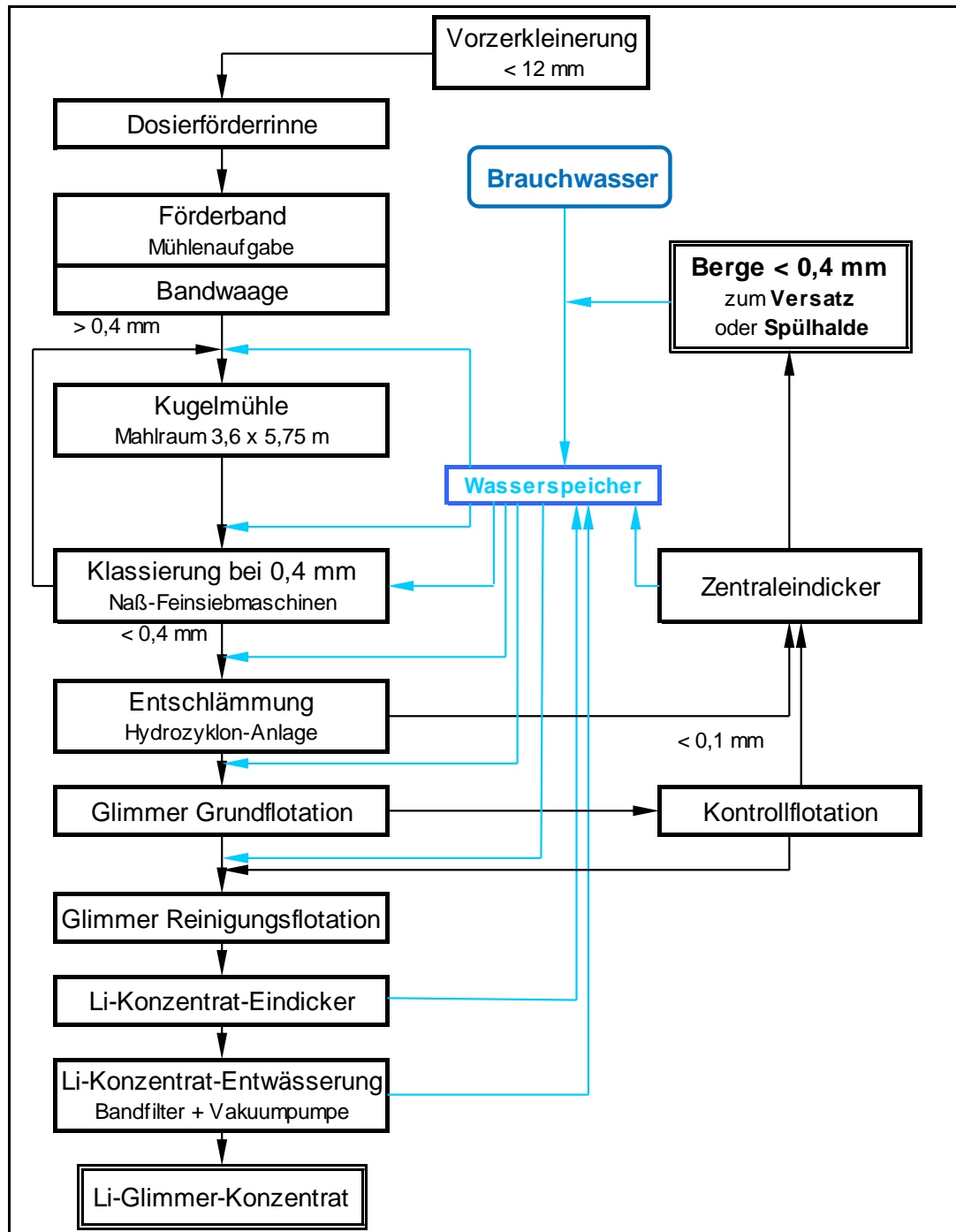


Bild 15: Technologisches Fließbild mit dem Technologievorschlag zur Aufbereitung von Zinnwaldit zum Li-Glimmer-Konzentrat

## 6.12 AP 3.3 Sekundärrohstoffe

### 3.3.2 Aufbereitungsverfahren der Li-Akkus und Li-Batterien

#### 3.3.2.11 Trockene Aufschlusszerkleinerung

Ausgangsmaterial: 1,5 t thermisch vorbehandelte Li-Ion-Batterien der Accurec Recycling GmbH, getrennte Fraktionen von runden und flachen Batterien.



Bild 16: Ausgangsmaterial an runden (li) und flachen (re) pyrolysierten Li-Ionen-Batterien



Bild 17: Beimischungen anderer Batterien zum Ausgangsmaterial an pyrolysierten Li-Ionen-Batterien

Die feucht angelieferten, vorher gelagerten Batterien mussten zunächst im Hordenschrank getrocknet werden. Trocknungsverlust: 9,8 %.

Aufbau einer kleintechnischen Mahlanlage unter besonderer Berücksichtigung der von den Mahlprodukten ausgehenden Gefahren für Mensch und Umwelt.

Durchführung von Mahlversuchen mit verschiedenen Maschineneinstellungen und Rohstoffzusammensetzungen mit vorzugsweise runden oder flachen Batterien.

#### **Ergebnis:**

Hammermühle

Rosteinstellung: 75 % 5 - 7 mm und 25 % 20 mm

Umdrehungszahlen: 1200 U/min bis 1450 U/min

Die Batterien konnten durch die mechanische Beanspruchung gut aufgeschlossen werden. Die aktive Masse ließ sich von den Kupfer- und Aluminiumfolien überraschend gut trennen.

Die Zerkleinerungsmethode ist für thermisch vorbehandelte Batterien bis zu einer Größe von ca. 12 cm geeignet. Für wesentlich größere Batterien, die mit einer dicken Stahlhülle umgeben sind, müssen andere Aufbereitungsverfahren entwickelt werden.

Aus verschiedenen Batteriefractionen und mit unterschiedlichen Maschineneinstellungen wurden Ausgangsmaterialien für die nachfolgenden Versuche zur Klassierung gewonnen.



Bild 18: Hammerbrecher und Ansicht einer Probe nach der Zerkleinerung

Zur Optimierung der Mahlung wurden die runden Batterien bei verschiedenen Umdrehungszahlen gemahlen und das Ergebnis mit dem Kornspektrum des Mahlprodukts aus den flachen Batterien verglichen.

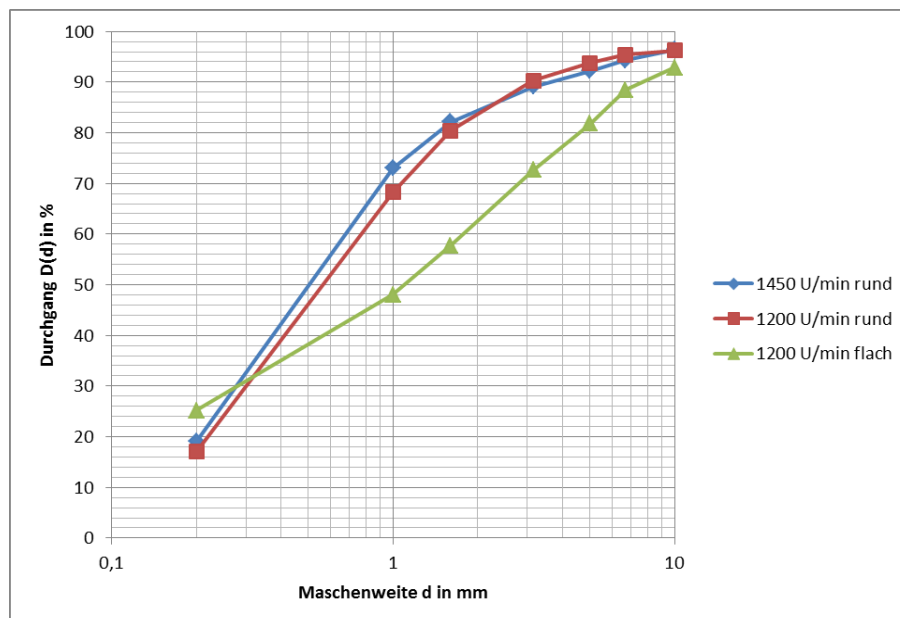


Bild 19: Korngrößenverteilung der mit der SKET-Hammermühle bei verschiedenen Umdrehungszahlen gemahlene pyrolysierten runden und flachen Li-Ionen-Batterien

Das Mahlprodukt war bei 1450 U/min etwas feiner als bei 1200 U/min. Der Unterschied war im Verhältnis zu anderen Mahlungen relativ gering. Das deutet darauf hin, dass das Mahlprodukt schon bei der geringeren Umdrehungszahl gut aufgeschlossen wurde.

Die Korngrößenverteilung nach der Mahlung von flachen, pyrolysierten Li-Ionen-Batterien hatte einen deutlich anderen Verlauf. Im Vergleich zu der Verteilung der mit 1200 U/min gemahlene runden Batterien gibt es hier etwas mehr Feinstaub (< 0,2 mm). Im Bereich größerer Korngrößen



ßen wurden weniger Partikel zerkleinert. Das beweist die andere Materialzusammensetzung dieser Batterieart.

Der in der Absaugung abgeschiedene Filterstaub war zu über 94 % kleiner als 63 µm.

### 6.13 AP 3.3.2.12 Klassierung

Im Ergebnis der Vorversuche und unter Berücksichtigung der Eigenschaften des bei der Zerkleinerung gewonnenen Mahlguts wurde zur Klassierung eine Mehrdecksiebmaschine ausgewählt.

Für die Versuche wurde eine Anlage bestehend aus Bandaufgabe, Mehrdecksiebmaschine MDS 500x1400/3 der RHEWUM GmbH mit zwei Sieben mit den Maschenweiten 10 mm und 1 mm und einer Absaugung aufgebaut.

Die bei der Zerkleinerung erhaltenen Produkte wurden getrennt gesiebt.

Dabei wurde ein Durchsatz von bis zu 75 kg/h erzielt.

Für die Bandaufgabe ist eine Mindestspaltweite einzuhalten. Bei 1 cm kam es zu Verstopfungen. Bei 3 cm lief die Dosierung fehlerfrei.



Bild 20: Mehrdecksiebmaschine mit Bildern vom Austrag und der Fraktion > 10 mm

Bei höheren Siebgeschwindigkeiten kam es zu Verstopfungen des Austragsstutzens der Siebmaschine.

Trotz der sehr unregelmäßigen, gezackten Form der Mahlprodukte blieben kaum Rückstände in den Maschen hängen.

Von den primären Siebfractionen wurden Prüfsiebungen durchgeführt. Von den dabei erhaltenen 113 sekundären Siebfractionen wurden einige zusammen mit den primären Siebfractionen mittels chemischer Analyse, Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie auf ihre Bestandteile untersucht. Darüber hinaus geben die Korngrößenverteilungen der Siebschnitte Hinweise auf die Effektivität der Primärsiebung.

Die im INEMET der TU BAK durchgeführten Analysen der Fraktionen < 1 mm von runden und flachen Li-Ionen-Batterien ergaben folgende Ergebnisse:

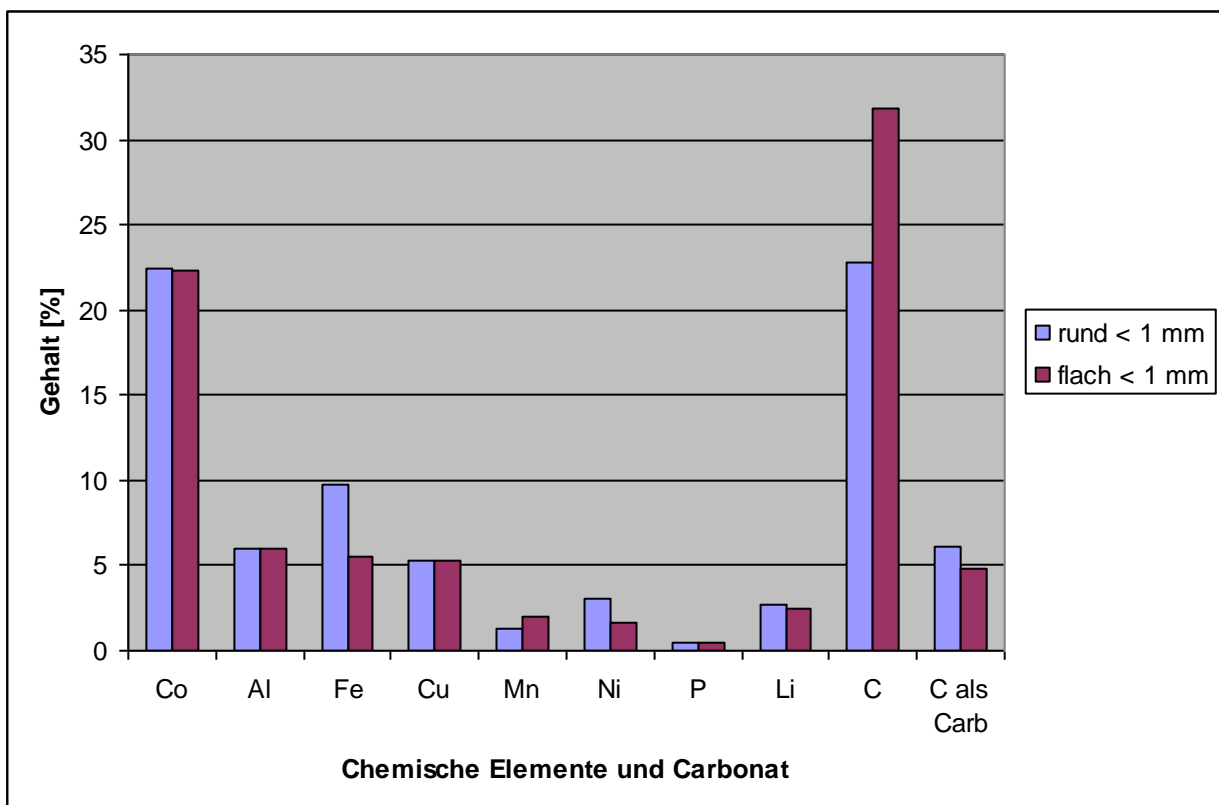


Bild 21: Vergleich des Elementgehalts und des Gehalts von Kohlenstoff als Carbonat von runden und flachen Li-Ionen-Batterien der Fraktion < 1 mm

Der Gehalt an Eisen und Nickel war in der Fraktion aus den runden Batterien höher. Dagegen war in der Fraktion der flachen Batterien mehr Kohlenstoff vorhanden.

Die Konzentration an Lithium war mit 2,7 % (rund) und 2,5 % (flach) bei beiden Batterietypen annähernd gleich.

Im Hinblick auf die Zielstellung der Lithiumgewinnung können damit beide Batterietypen gemeinsam aufbereitet werden.

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ließen aufgrund der relativ großen Anzahl an Verbindungen nur wenig Interpretationsspielraum. Verschiedene Fraktionen < 0,315 mm ergaben ähnliche Röntgendiffraktogramme. Ein Peak aus Reflexen von Kobaltoxid und Lithiumaluminiumoxid bei 54,6 2-Theta war in der Fraktion < 63 µm etwas erhöht.

Die Differenzierung kann erhöht werden, indem der Kohlenstoff verglüht wird und sich dadurch die anderen Verbindungen aufkonzentrieren.

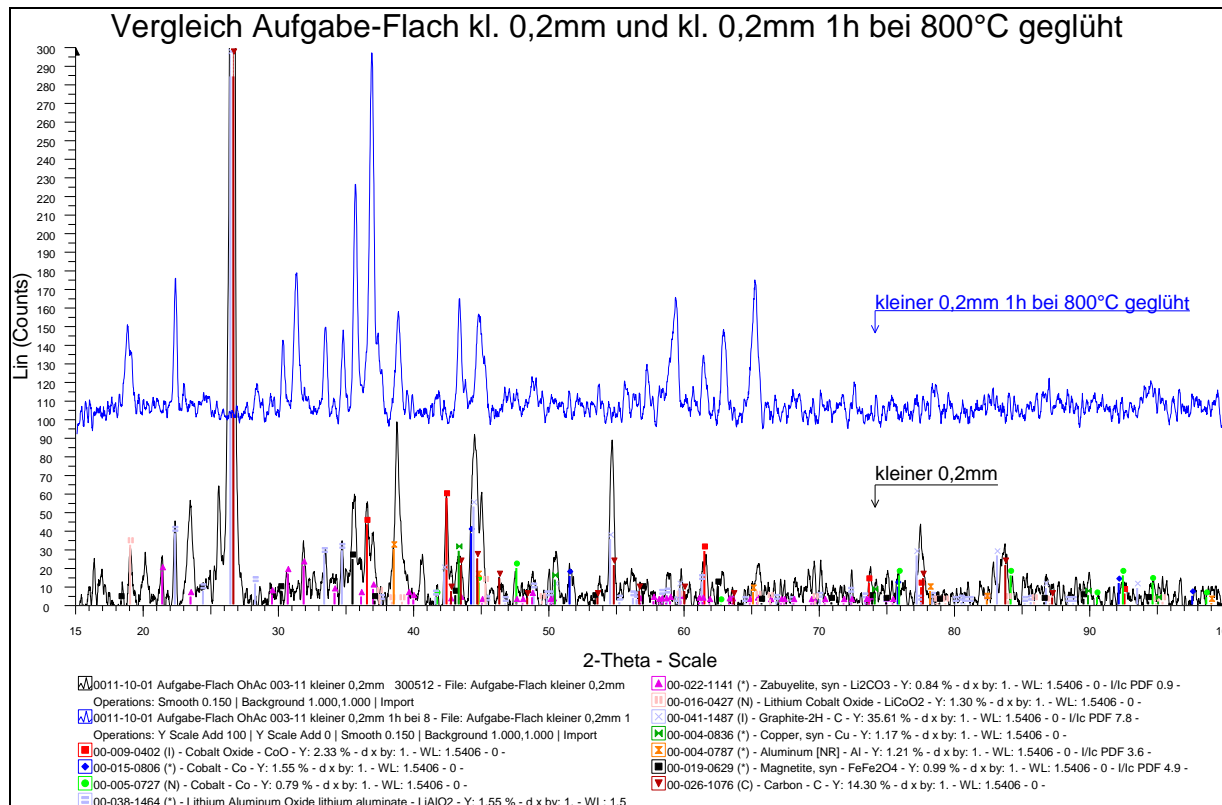


Bild 22: Vergleich eines Röntgendiffraktogramms mit der gleichen bei 800 °C geglühten Probe

Die dabei neu entstandenen Reflexe wurden als Kupferoxid ( $\text{CuO}$ ), Kobalt(II,III)-oxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) und Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) identifiziert. Kobalt, Kupfer und Eisen haben sich somit bei dem Glühen in ihre Oxide umgesetzt. Damit kommt Sauerstoff in die Probe und wirkt der gewünschten Konzentrationserhöhung durch das Verschwinden des Kohlenstoffs als gasförmiges Kohlendioxid wieder entgegen. Trotzdem kann diese Untersuchungsmethode zusätzliche Erkenntnisse über die ursprüngliche Zusammensetzung der Probe bringen. Mit detaillierten Untersuchungen z.B. mit Beobachtung der Probe im Röntgendiffraktometer bei gleichzeitig ansteigender Temperatur kann die Methode verfeinert werden.

## 6.14 AP 3.3.2.13 Sortierung

### 3.3.2.13.1 Magnetscheidung trocken im Schwachfeld (160 mT)

Mit dem Permanent-Magnet-Trommel-Scheider PMTA 630/110 wurden Trennversuche mit der Schwarzmasse im Schwachfeld bei 160 mT mit einer Dosiergeschwindigkeit von 6 kg/h durchgeführt.



Bild 23: Permanent-Magnet-Trommel-Scheider PMTA 630/110 mit aufgesetzter Schwingrinne und Behälter für das magnetische Produkt (MP), das Zwischenprodukt (ZP) und das unmagnetische Produkt (UP)

Tabelle 2: Bilanz der Magnetscheidung mit Schwachfeldmagnetscheider

|                   | <b>MP</b> | <b>ZP</b> | <b>UP</b> | <b>Aufgabe</b> |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| <b>Masse [g]</b>  | 790       | 89        | 352       | 1231           |
| <b>Anteil [%]</b> | 64,2      | 7,2       | 28,6      | 100,0          |

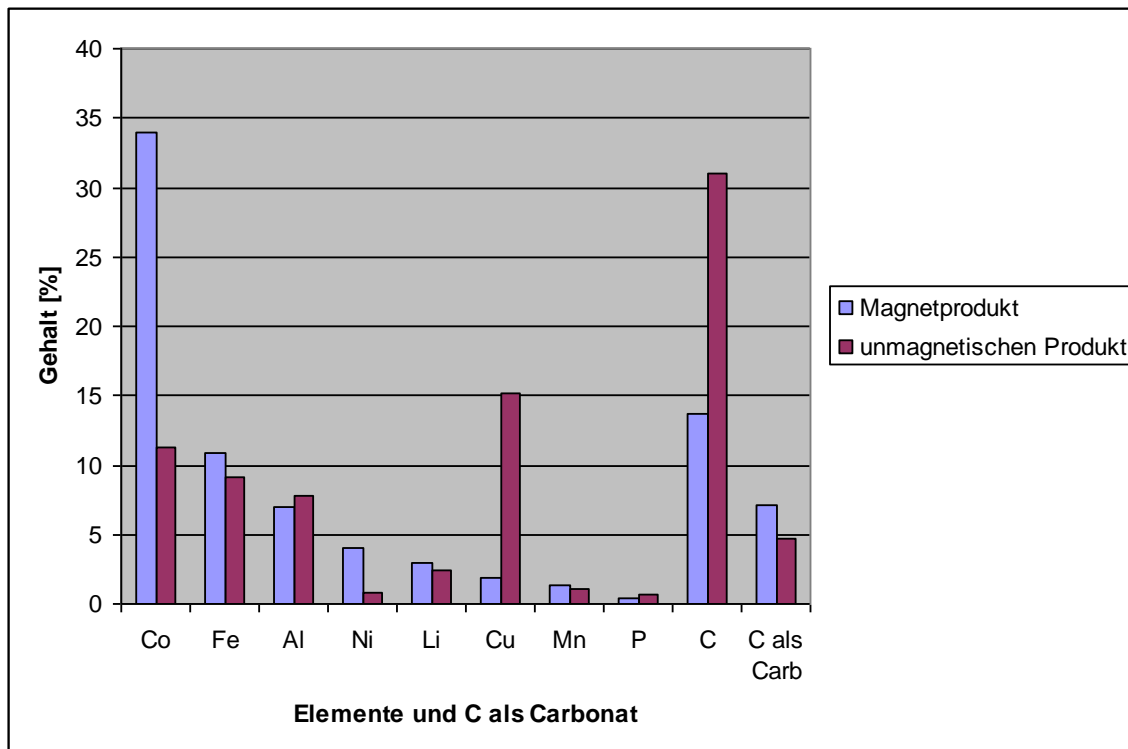


Bild 24: Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen vom Magnetprodukt und unmagnetischen Produkt  
 Die Gehaltsbestimmung der chemischen Elemente ergab eine deutliche Anreicherung von Kobalt und Nickel im magnetischen Produkt. Für Kupfer und Kohlenstoff sind die Konzentrationen im unmagnetischen Produkt deutlich erhöht. Der Gehalt an Lithium ist in beiden Fraktionen mit 3,0 % und 2,4 % ähnlich.

### Röntgenbeugungsanalyse

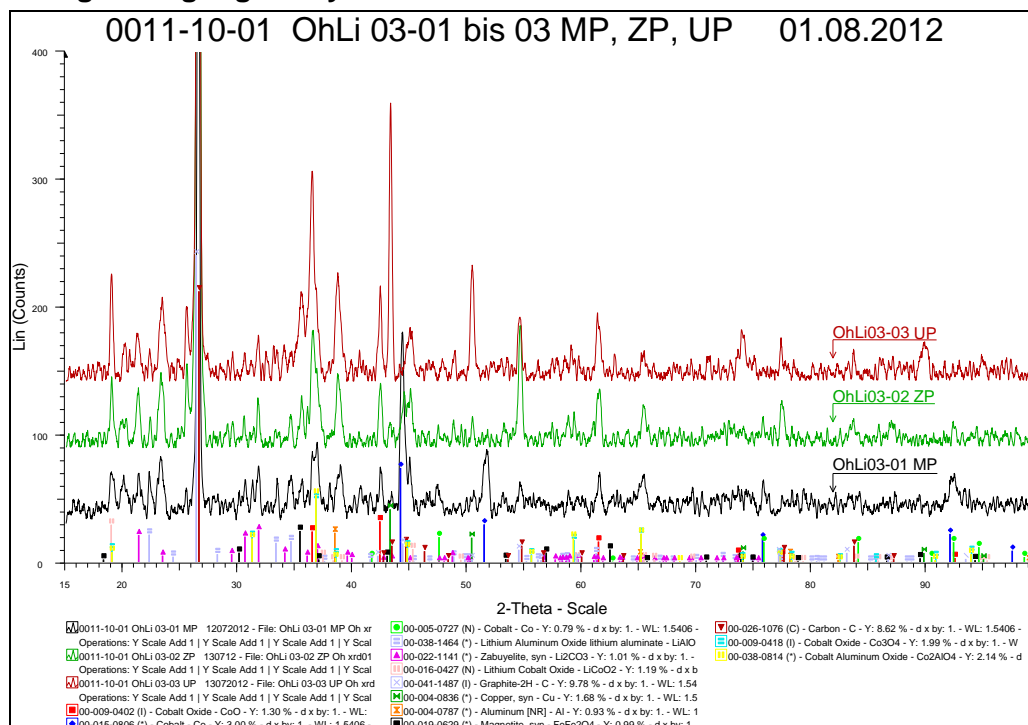


Bild 25: Zusammenfassung der Diffraktogramme der Produkte der Magnetscheidung im Schwachfeld

Die Röntgendiffraktogramme widerspiegeln die Ergebnisse der chemischen Analyse.

Im magnetischen Produkt hat sich das Element Kobalt als magnetisches Metall konzentriert. Im unmagnetischen Produkt liegt dagegen die Kobalt-Konzentration unter der Nachweisgrenze. Dafür haben sich hier die weniger magnetischen Kobaltverbindungen Kobaltoxid (CoO) und Lithiumkobaltoxid (LiCoO<sub>2</sub>) angereichert. Das erklärt den chemisch nachgewiesenen immer noch recht hohen Gehalt an Kobalt im unmagnetischen Produkt.

Kupfer hat sich im unmagnetischen Produkt konzentriert.

Die Lithium-haltigen Verbindungen Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO<sub>2</sub>), Lithium-Aluminium-Oxid (LiAlO<sub>2</sub>) und Lithium-Carbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) verteilen sich auf alle Produkte. Lithium-Kobalt-Oxid scheint sich im Gegensatz zur chemischen Gehaltsbestimmung im unmagnetischen Produkt angereichert zu haben.

### 6.15 AP 3.3.2.13.2 Magnetscheidung trocken im Starkfeld

Die Trennversuche wurden mit dem BOXMAG RAPID Starkfeld-Permanent-Magnetscheider MAGNAROLL bei 700 mT durchgeführt.



Bild 26: Starkfeld Permanent-Magnet-Rollenscheider BOXMAG RAPID mit aufgesetzter Schwingrinne

Tabelle 3: Bilanz der Magnetscheidung mit Starkfeldmagnetscheider

|                   | <b>MP</b> | <b>UP</b> | <b>Aufgabe (errechnet)</b> |
|-------------------|-----------|-----------|----------------------------|
| <b>Masse [g]</b>  | 165       | 0,2       | 165,2                      |
| <b>Anteil [%]</b> | 99,88     | 0,12      | 100,0                      |

Das bei der Magnetsortierung im Schwachfeld nicht magnetische Produkt erwies sich im Starkfeld als magnetisch und wurde fast komplett als magnetisches Produkt abgetrennt. Eine differenzierte Trennung war nicht möglich.

#### **6.16 AP 3.3.2.13.4 Elektrosortierung**

In der Schwarzmasse pyrolysierter Li-Batterien befinden sich gut leitfähige Materialien, wie Metalle und Graphit neben im trockenen Zustand schlechter leitfähigen Materialien, wie Li-Carbonat und Li-Cobalt-Oxid. Damit erschien die Trennung aufgrund unterschiedlich elektrostatisch aufladbarer Teilchen erfolgversprechend.

Die Trennversuche wurden mit dem Labor-Einwalzen-Korona-Scheider STURTEVANT mit zugehöriger kleiner Vibrorinne bei 27 kV durchgeführt.



Bild 27: Labor-Einwalzen-Korona-Scheider STURTEVANT (links) Austrag der Trennprodukte Leiterprodukt, Zwischenprodukt und Nichtleiterprodukt (rechts)

Für die Trennversuche mit dem Elektroscheider musste das Feinkorn  $< 0,09$  mm vorher aus der Standardfraktion  $< 1$  mm abgeseibt werden. Die so erhaltene Probe wurde mit Röntgendiffraktometrie neu charakterisiert.

Die Siebfraktion  $< 0,090$  mm entsprach 31 % der Gesamtmasse.

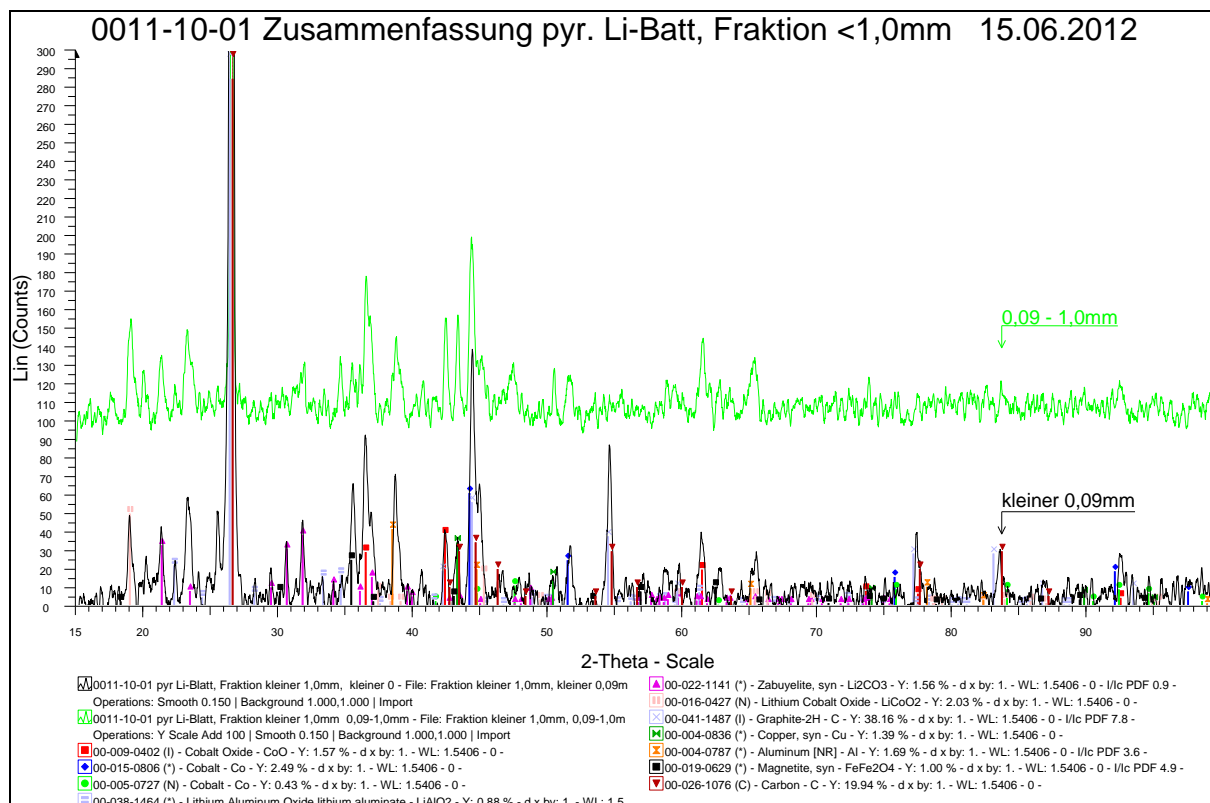


Bild 28: Zusammengefasste Darstellung der Röntgendiffraktogramme für die Proben 0,09 – 1 mm und kleiner 0,09 mm

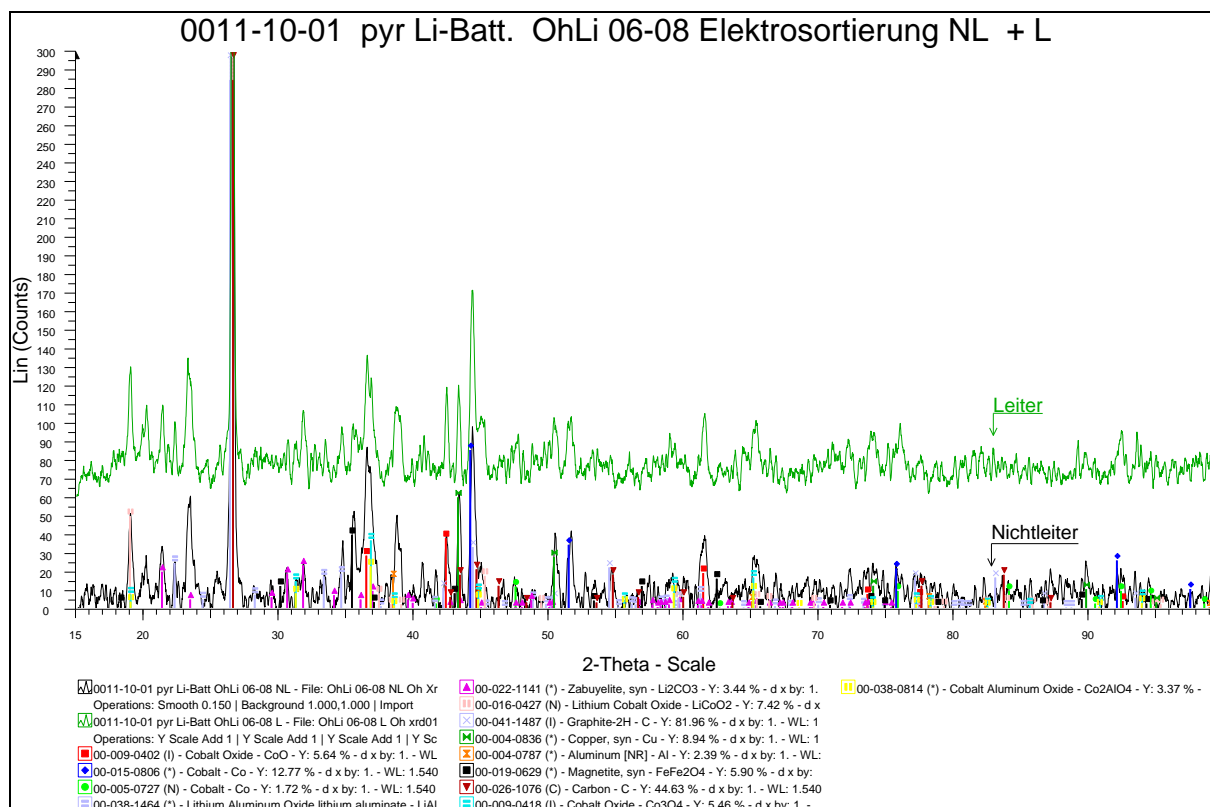


Bild 29: Zusammengefasste Darstellung der Röntgendiffraktogramme für Leiterprodukt und Nichtleiterprodukt nach der Trennung der Fraktion 0,090 mm – 1 mm



Die Röntgendiffraktogramme der Fraktionen zeigen erwartungsgemäß eine Anreicherung des Kohlenstoffanteils in der Fraktion  $< 0,090$  mm (siehe Reflexe bei  $26,5$  2-Theta und  $54,5$  2-Theta, gut sichtbar in der Zusammenfassung der Röntgendiffraktogramme für die Proben  $0,09 - 1$  mm und kleiner  $0,09$  mm).

Nach mehreren Variationen von Trommeldrehzahl, Elektrodenabstand und Hochspannung wurde mit der Fraktion  $> 0,090$  mm  $< 1$  mm eine Trennung in  $50$  % Leiterprodukt,  $1,3$  % Zwischenprodukt und  $48,7$  % Nichtleiterprodukt erzielt.

Bei der Untersuchung des Leiterproduktes und des Nichtleiterproduktes mit Röntgendiffraktometrie wurden keine auffälligen Unterschiede festgestellt. Die Elektrosortierung kann somit nicht zur Anreicherung von Lithium empfohlen werden.

#### **6.17 AP 3.3.2.13.5 Dichtesortierung auf dem Schwingherd**

Die Dichtesortierung wurde mit einem Schwingherd  $1200 * 1800$  WILFLEY mit der Fraktion  $< 1$  mm durchgeführt.



Bild 30: Schwingherd Vorderansicht

### Versuchsergebnisse der Dichtesortierung

Nach einigen Vorversuchen gelang die Aufteilung des Produktstroms in drei wesentliche Bereiche (siehe Abbildung).

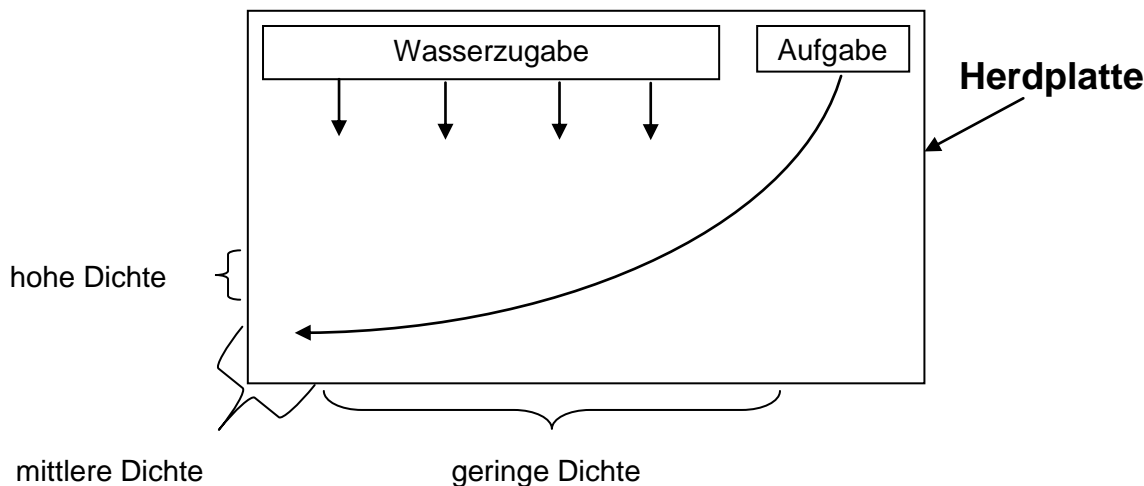


Bild 31: Schwingherd mit Aufgabestelle, Wasserfließrichtung und Probenentnahmestellen

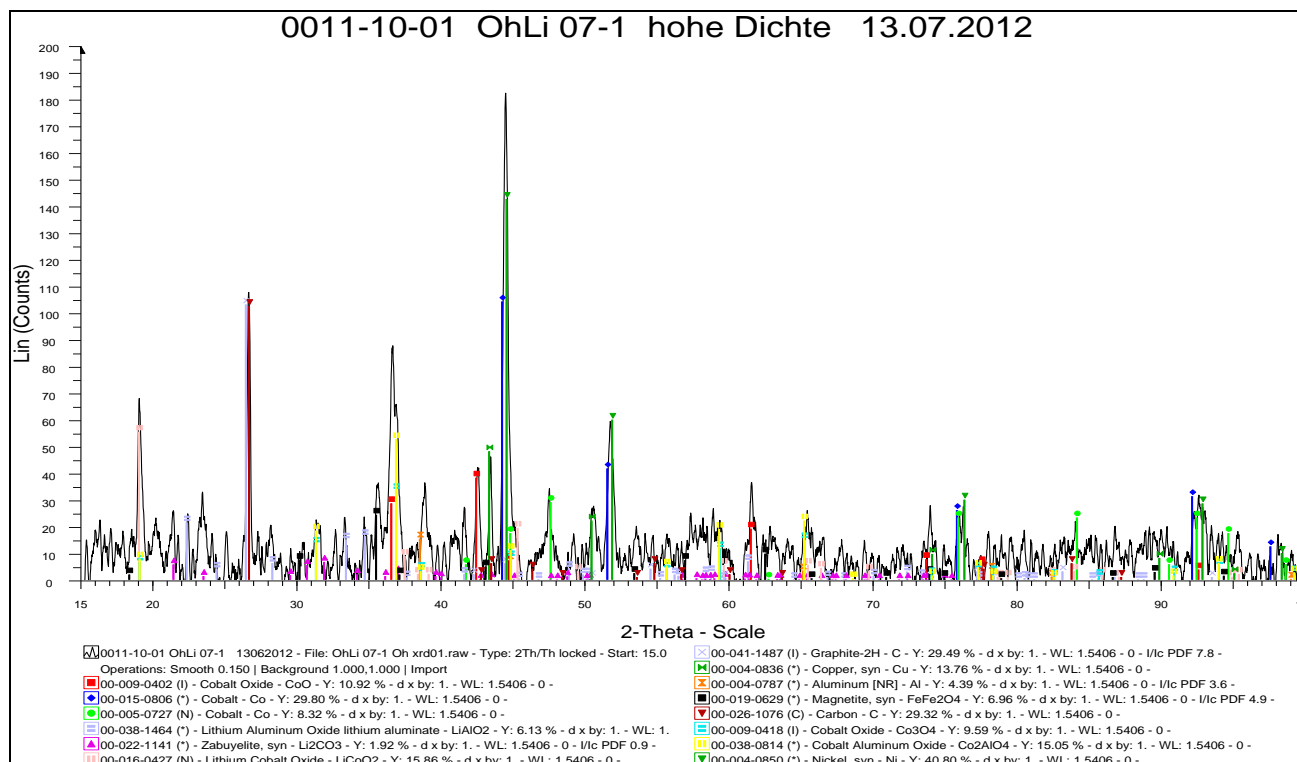


Bild 32: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit hoher Dichte

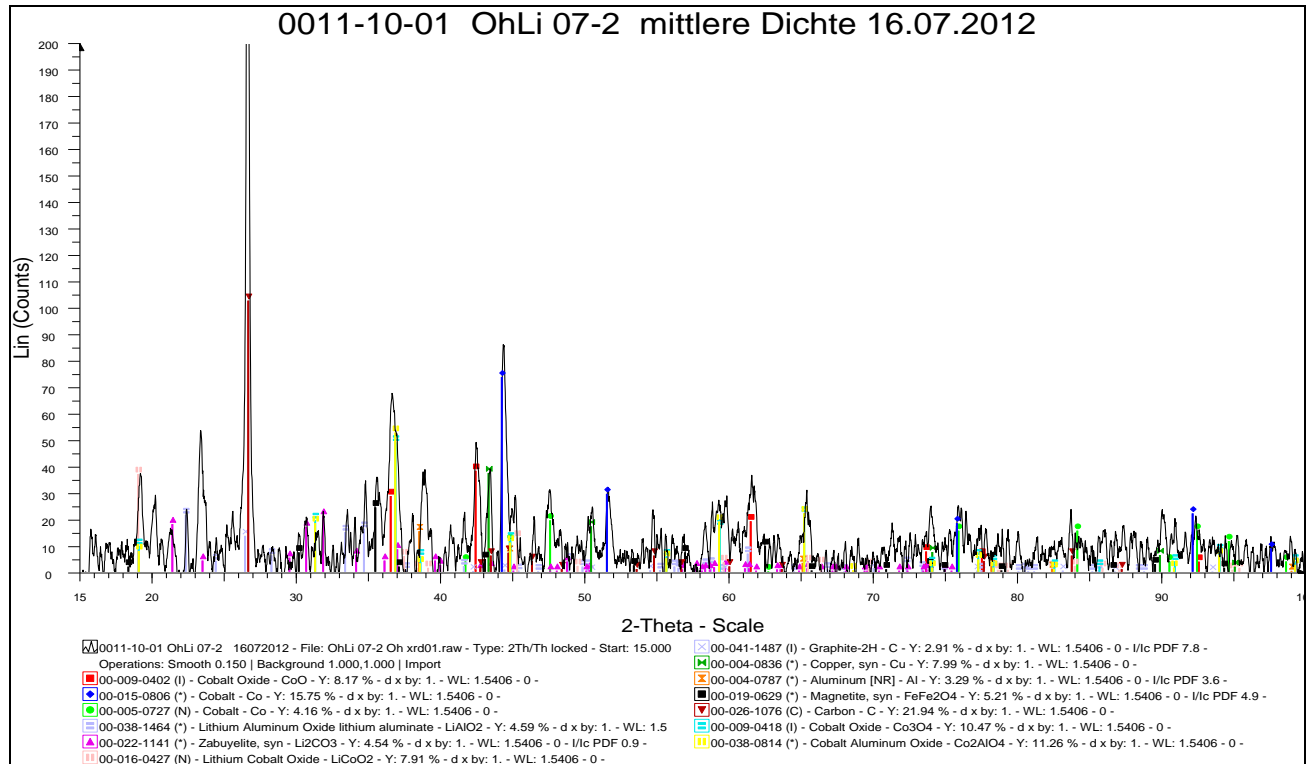


Bild 33: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit mittlerer Dichte

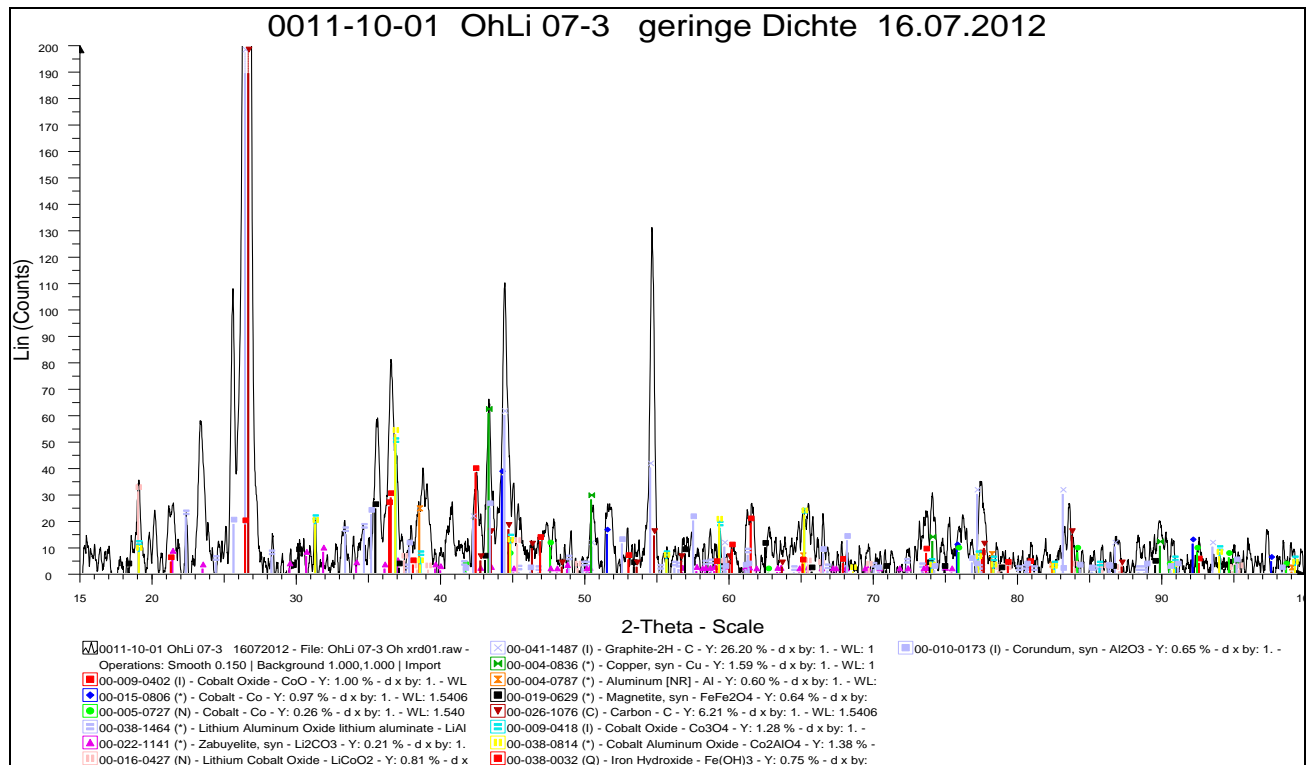


Bild 34: Röntgendiffraktogramm des Produkts der Dichtentrennung mit dem Herd mit geringer Dichte

Die Röntgendiffraktogramme in den vorangegangenen drei Bildern zeigen große Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen. Während im Produkt hoher Dichte sich die Metalle Kobalt und Kupfer konzentriert haben, findet sich im Produkt geringerer Dichte vorrangig Graphit wieder. Die Lithiumverbindungen verteilen sich wieder auf alle Produkte. Das Lithiumcarbonat ließ sich nicht mehr nachweisen. Es besitzt eine geringe Löslichkeit von 13 g/l bei 20 °C. Diese genügt jedoch, um bei dem hohen Wasserbedarf bei der Dichtesortierung ausgewaschen zu werden. Demzufolge muss bei der Dichtentrennung zur Gewinnung von Lithium auch das Abwasser mit aufbereitet werden. Oder es wird im Kreislauf gefahren. Dann würde sich das Lithiumcarbonat bis zur Löslichkeitsgrenze aufkonzentrieren und danach in den Trennprodukten anreichern.

#### **6.18 AP 3.3.2.14 Sichtung**

Zur Auftrennung der Lithium-haltigen Fraktion < 1 mm wurden Versuche mit dem Streutellersichter durchgeführt.



Bild 35: Streutellersichter und Dosierung mit der Schwingrinne

Hiermit wurde eine Trennung in 17 % grobe Fraktion und 83 % feine Fraktion erreicht.

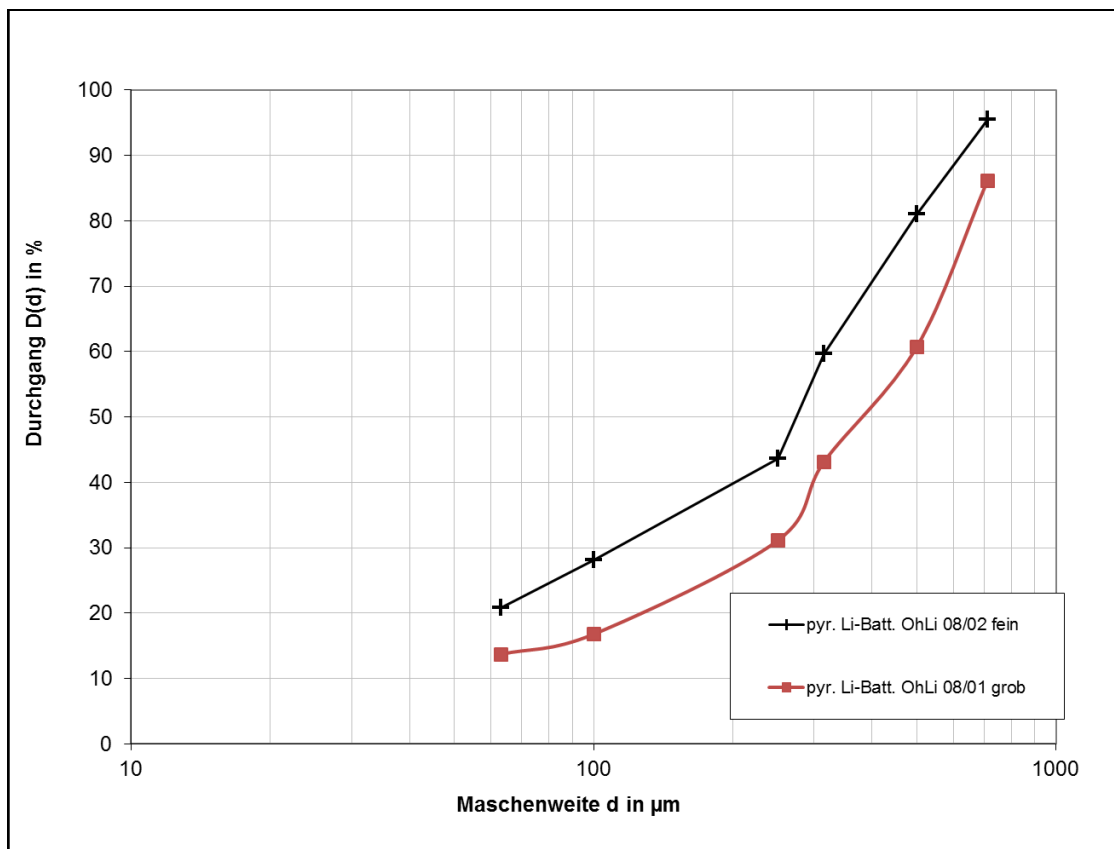


Bild 36: Vergleich der Siebanalysen der Produkte nach dem Sichten

Der Vergleich der Siebanalysen zeigt nur einen relativ geringen Trenneffekt.

### 6.19 AP 3.3.2.15 Verfahrensentwicklung der trockenen Aufbereitung

Das Gesamtverfahren der trockenen Aufbereitung beginnt mit der thermischen Zersetzung un- behandelter Akkus im Vakuum. Die pyrolysierten Li-Akkus werden mit der Hammermühle zerkleinert, über ein Schwingsieb in eine Fraktion < 1 mm, der so genannten Schwarzmasse oder aktive Masse, einer Fraktion 1 bis 16 mm mit vorzugsweise Kupfer und Aluminiumfolien und einer Fraktion > 16 mm mit Eisengehäusen aufgetrennt.

Die Klassierung der Schwarzmasse führte mit verschiedenen Trennverfahren zu keiner signifi- kanten Anreicherung des Lithiumgehaltes. Damit endet die trockene Aufbereitung auf der Stufe der Schwarzmasse.

### 6.20 AP 3.3.2.16 Technologievorschlag

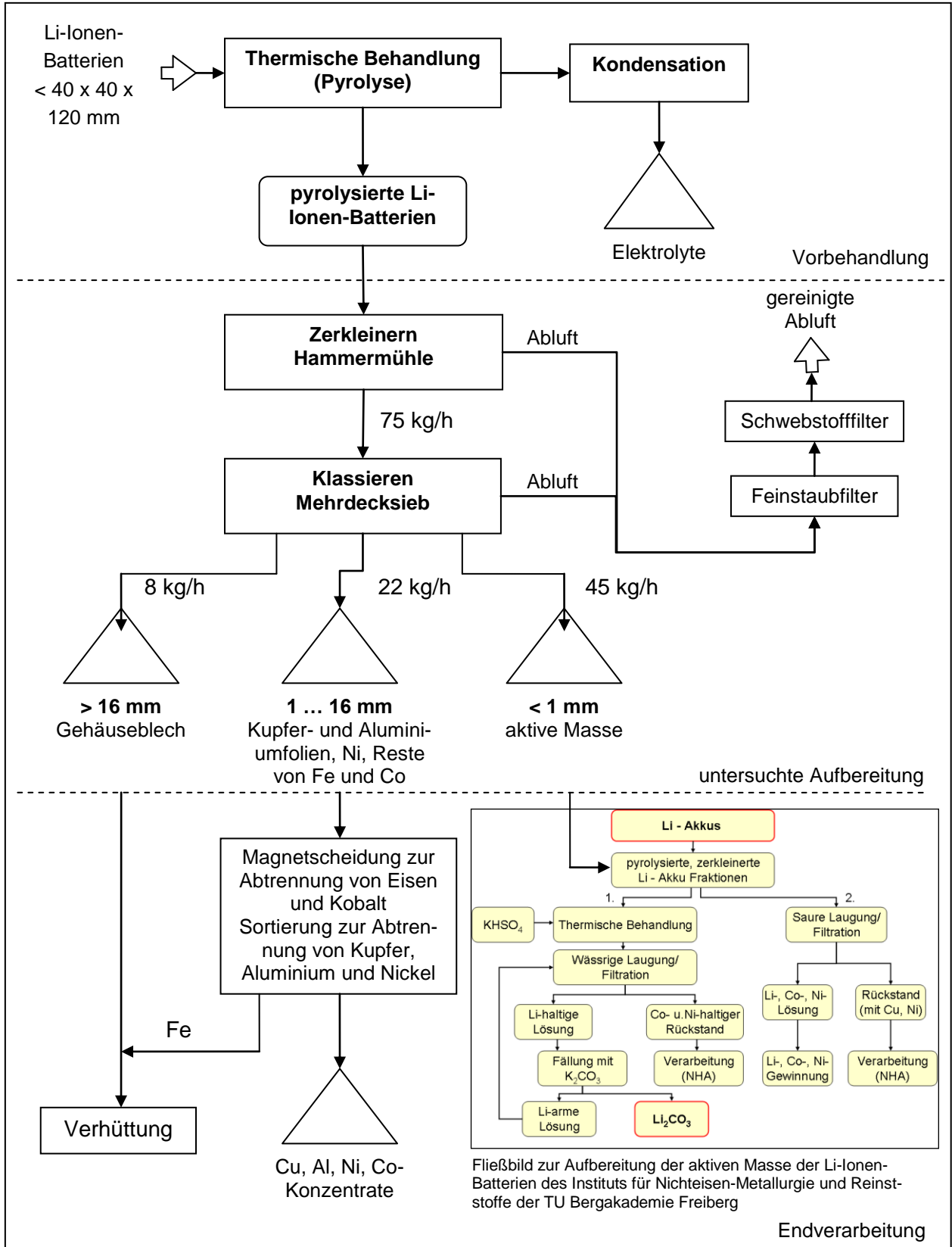


Bild 37: Technologisches Fließbild mit dem Technologievorschlag zur Aufbereitung von Li-Ionen-Batterien über die Aufbereitungsstufe der Pyrolyse

## **6.21 AP 3.4 Vernetzung**

### **3.4.1 Anpassung der Einzelverfahren zur Zusammenführung der Stoffströme**

Ab der Fraktion < 1 mm (Schwarzmasse) wurde mit der mechanischen Aufbereitung bei weiterer Fraktionierung keine weitere Aufkonzentrierung von Lithium erreicht. Die Aufbereitung zum Lithiumcarbonat muss deshalb mit den Methoden der Hydrometallurgie fortgeführt werden. Hierzu wurden Proben an die TU BAF übergeben. Die Ergebnisse können in dem dortigen Bericht nachgelesen werden.

### **6.22 AP 3.4.2 Verwertung von Zwischen- und Koppelprodukten (Begleitwerkstoffe)**

Bei der mechanischen Aufbereitung der pyrolysierten Li-Batterien werden Fraktionen größer 1 mm abgetrennt. Diese enthalten nur sehr wenig Lithium. Sie sollten gezielt auf Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel und Kobalt aufbereitet werden. Hierzu stehen grundsätzliche technologische Lösungen zur Verfügung.

### **6.23 AP 3.4.3 Energetische Synergieeffekte**

Die thermische Zersetzung der Lithium-Ionen-Batterien ist ein energetisch aufwändiger Prozess. Ihr Vorteil ist, dass Batterien verschiedenster Art ohne Berücksichtigung der bei anderen Aufbereitungsprozessen problematischen Behandlung der Restladung in eine einheitliche Form überführt werden.

Diese kann, wie gezeigt wurde, mit der energetisch günstigen mechanischen Aufbereitung in einem einzigen Verfahren zur Schwarzmasse aufbereitet werden. Damit gleichen sich die Energieeinträge im Gesamtverfahren effizient aus.

## **7 Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Für die gesamten Selbstkosten des Vorhabens waren 342.242,00 EUR vorgesehen. Die Summe wurde am Ende mit 327.304,80 EUR um 4,4 % unterschritten.

Während bei den Personalkosten statt 314.342,00 EUR mit 327.304,80 EUR eine leichte Überschreitung um 4,1 % infolge höheren Arbeitszeitbedarfs durch mehrfachen, unerwarteten Personalwechsel auftrat, wurden bei den Materialkosten 17.983,74 EUR eingespart.

## **8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Innerhalb der letzten 10 bis 15 Jahre sind die Anforderungen an Batterien als mobile Energiequellen stetig gestiegen und immer komplexer geworden. Der Trend zu mehr Mobilität in den besonders Entwicklungsdynamischen Bereichen Computer-, Kommunikations-, Video- und Audiotechnik hat die Entwicklungen im Batteriesektor enorm vorangetrieben. Die wichtigsten Anwendungsgebiete für mobile Energiesysteme sind Elektromobile, Musikinstrumente, Laptop-Computer, Personal Digital Assistants (PDA), portable Audiogeräte, Mobiltelefone, tragbare Fernsehempfänger und Videokameras.

Aufgrund der rasanten Zunahme mobiler Anwendungen kann die Batteriebranche ein jährliches Wachstum im zweistelligen Prozentbereich vorweisen. Li-Ionen-Akkumulatoren haben sich dabei als aussichtsreichste mobile Energiequellen für diese Anwendungsbereiche durchgesetzt. Beispielsweise haben Lithium-Ionen-Akkumulatoren die Nickel-Cadmium- sowie zunehmend auch die Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren im Bereich der Mobiltelefone größtenteils verdrängt.

Für den Einsatz im Automobilsektor werden Li-Ionen-Batterien die besten Perspektiven zugeschrieben und es wird gegenwärtig an der Schaffung umfangreicher Produktionskapazitäten

gearbeitet [9]. Elektrofahrzeugen gehört die Zukunft. Sie werden im Stadtverkehr bald zum Alltag gehören. Bis zum Jahr 2020 sollen bereits eine Million am Stromnetz aufladbare Elektrofahrzeuge und so genannte Plugin-Hybrid-Fahrzeuge auf deutschen Straßen fahren. Um das zu erreichen hat die Bundesregierung eine Reihe von Maßnahmen geplant.

Damit soll Deutschland in den kommenden zehn Jahren zum Leitmarkt für Elektromobilität werden. Das stärkt die internationale Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands und fördert zugleich den Klimaschutz.

Mit der steigenden Produktion von Li-Batterien wächst der Bedarf an Lithium proportional an. Um einem drohenden Preisanstieg zu begegnen, muss die Kapazität für die Förderung und Aufbereitung von lithiumhaltigen Mineralien parallel entwickelt werden. Einige wesentliche Lagerstätten befinden sich in politisch instabilen Ländern wodurch plötzliche Kapazitätsengpässe denkbar sind.

Aus diesen Gründen ist es notwendig, die eigenen Ressourcen genau zu kennen und Abbau- und Aufbereitungsmethoden zu entwickeln, die bei ausreichender Wirtschaftlichkeit zum Einsatz kommen können.

Der Sammlung und Aufbereitung der Li-Ionen-Batterien kommt eine besondere Bedeutung zu. Hier spielt der Umweltschutz eine wesentliche Rolle und zusätzlich können aus diesem sekundären Rohstoff bei Vorhandensein einer wirtschaftlichen Technologie weitere wichtige Rohstoffe für die Industrie gewonnen werden.

### **Primäraufbereitung**

Für die Bereitstellung von Probenmaterial war es notwendig 15 t Rohertz zu zerkleinern. Damit wurden für die weiteren Versuche zur Primärrohstoffaufbereitung bei UVR-FIA und an der TU BAK die rohstoffseitigen Voraussetzungen geschaffen. Die Homogenisierung war für die Vergleichbarkeit erforderlich. Während für Laborversuche wenige kg ausreichen, muss zur Optimierung der Parameter im kleintechnischen Maßstab das Verfahren im t-Maßstab durchgeführt werden. Dementsprechend groß waren auch die notwendigen Aufwendungen an Maschinen und benötigter Arbeitszeit. Zusätzlich waren eine Reihe von analytischen Untersuchungen notwendig. Diese mussten im chemischen Labor parallel zu den Flotationsversuchen durchgeführt werden. Eine Analyse dauerte ein bis zwei Tage je nach Art des chemischen Aufschlusses und des jeweiligen Analysengangs. Für die Ermittlung des optimalen Verarbeitungsprozesses mussten verschiedener Schritte der Aufbereitung wie Aufschlussmahlung, Nassmagnetscheidung, Flotation und Fest-Flüssig-Trennung auf möglichst unterschiedlichen Maschinen im Labor- und Technikumsmaßstab mit dem Originalmaterial hinsichtlich der technischen Machbarkeit überprüft werden. Die Bestimmung der Konzentration des Lithiums in den vielen Proben war notwendig, da die Menge der erhaltenen Zielprodukte allein noch keine Aussage über das Ausbringen des Lithiums gestattete. Ziel der Aufbereitungsversuche war es, das Lithium auf kostengünstigem Weg in möglichst vollständig und in hoher Konzentration in möglichst wenig Material anzureichern.

### **Sekundäraufbereitung**

Für die ersten orientierenden Versuche musste eine relativ kleine, jedoch möglichst repräsentative Probe von 100 kg pyrolysiertes Li-Ionen-Batterien auf kleinen Maschinen zerkleinert und grob gesiebt werden. Die weitere Aufteilung in Fraktionen verschiedener Korngrößen in einer Laborsiebmaschine war Voraussetzung, um genügend differenziertes Probenmaterial für die anschließenden Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Bestimmung der Konzentration möglichst vieler Elemente mit Hilfe chemischer Analysen bereitzustellen. Vor den Herstellern der Batterien konnten wir über die dafür eingesetzten Mitarbeiter bei der TU BAF



nur relativ wenig über die genaue chemische Zusammensetzung der Batterien erfahren und über die chemischen Veränderungen bei der Pyrolyse war nichts bekannt. Deshalb mussten die Proben zunächst auf Verdacht in verschiedene Richtungen untersucht werden.

Um ein möglichst differenziertes Bild über die wechselnde Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zu erhalten und zur Durchführung der kleintechnischen Versuche waren wir auf größere Mengen angewiesen. Hierzu lagen 1,5 t pyrolysierte Li-Ionen-Batterien von verschiedenen Batterietypen vor (flache und runde). Nur im kleintechnischen Maßstab war es möglich, die Verarbeitungsbedingungen für verschiedene Maschinentypen zu prüfen, anzupassen und zu optimieren.

Aufgrund der vermuteten Kanzerogenität des Materials (bezogen auf Kobalt) war die Einhaltung des Arbeitsschutzes oberste Pflicht. Das bedingte einen hohen Aufwand bei der Vorbereitung der kleintechnischen Versuche. Vor jedem Versuch mussten die für solche Zwecke ursprünglich nicht vorgesehenen Maschinen in mühevoller Kleinarbeit möglichst staubdicht abgedichtet werden.

## **9 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die Versuchsergebnisse werden der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt. Hierzu sind Veröffentlichungen in der „Aufbereitungstechnik“ und auf der Tagung der Gesellschaft für Verfahrenstechnik UVR-FIA Freiberg e.V. im November 2013 vorgesehen.

### **Primärrohstoffaufbereitung**

Die Untersuchungsergebnisse sind ein Kompetenzgewinn für die Aufbereitung einheimischer und anderer Lagerstätten von Zinnwaldit.

### **Sekundärrohstoffaufbereitung**

Mit der Untersuchung der Aufbereitung von pyrolysierten Li-Ionen-Batterien wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem dieser vorbehandelte Sekundärrohstoff nahezu unabhängig von den zur Pyrolyse eingesetzten Li-Batterien hinsichtlich der Lithium-Gewinnung bis zu der so genannten „Schwarzmasse“ < 1 mm aufbereitet werden kann.

Die technische Anwendung des Verfahrens ist abhängig von der Bereitstellung pyrolysierter Li-Ionen-Batterien. Bisher wird diese Pyrolyse nur von der ACCUREC®-Recycling GmbH in Mülheim an der Ruhr praktiziert. Es gibt hier schon länger gute Beziehungen und es ist eine weitere intensive Zusammenarbeit vorgesehen.

## **10 Während der Durchführung des Projektes bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

In der Zeit vom 01.09.2009 – 30.09.2011 lief das LithoRec-Projekt zum Thema „Recycling von Lithium-Ionen-Batterien“, siehe [Homepage des Projektträgers VDI/VDE-IT](#).

Hierin ging es um die Aufbereitung von Fahrzeugbatterien. Im Gegensatz zu zum aktuellen Projekt wurde ein Ansatz ohne thermische Zersetzung verfolgt. Nach der maschinellen Öffnung und Separation der Batteriezellen wurde das Material getrocknet, mit einer Schneidmühle zerkleinert, gesiebt und deagglomert. Die Details können im Abschlussbericht zu diesem Verbundvorhaben vom April 2012 auf den Seiten 114 – 118 nachgelesen werden, siehe Link

zum „Ergebnisbericht des Vorhabens“ über die o. g. Homepage oder <http://www.erneuerbar-mobil.de/projekte/foerderprojekte-aus-dem-konjunkturpaket-ii-2009-2011/batterierycycling/abschlussberichte-recycling/abschlussbericht-lithorec.pdf>

Die Umicore AG & Co. KG hat 2011 in Hoboken (Belgien) eine Anlage im industriellen Maßstab zur Aufbereitung von End-of-life-Akkus errichtet.

Unter [www.batterierycycling.umicore.com/UBR/](http://www.batterierycycling.umicore.com/UBR/) steht:

„For the new generation of batteries (Li-ion and NiMH batteries), no dedicated process existed. In the best case, they could be rendered inert to avoid the release in nature of hazardous compounds, or to recover some materials, like aluminum and plastics. But most of the valuable compounds – primarily metals like cobalt and nickel – were lost.

Some years ago, Umicore embarked on the development of a recycling process for the new generation of rechargeable batteries and within a few years became a leader in this sector. In 2011, to increase capacity and to further improve the process, Umicore has built an industrial scale recycling facility of end-of-life rechargeable batteries in Hoboken (Belgium). The investment enables Umicore to deal with the expected growth in the availability of end-of-life Lithium-ion, Lithium-polymer and NiMH rechargeable batteries. The use of such batteries is set to grow substantially, particularly as a result of the increasing numbers of (hybrid) electric vehicles on the world's roads.”

Große Industriebatterien werden zunächst in einer eigenen Demontage-Linie in Hanau (Deutschland) demontiert und danach in Hoboken (Belgien) eingeschmolzen. Die Schmelze wird anschließend in Olen (Belgien) oder eigenen Anlagen in anderen Ländern zu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  und  $\text{LiMeO}_2$  (Me: Co, Ni, Mn) aufgearbeitet (siehe [www.batterierycycling.umicore.com/UBR/process/](http://www.batterierycycling.umicore.com/UBR/process/)).

Die ACCUREC<sup>®</sup>-Recycling GmbH beschäftigt sich mit der Entwicklung von Verfahren zur Aufbereitung von Li-Ionen-Batterien. Mit dem Projekt EcoBatRec mit Projektbeginn am 1.5.2012, Projektträger: VDI/VDE Innovation + Technik GmbH, will sich die Firma verstärkt der Aufbereitung von Fahrzeugbatterien widmen. (siehe <http://www.ecobatrec.de>)

Die Beispiele zeigen, dass mehrere Firmen gleichzeitig an der Entwicklung von Verfahren zur Aufbereitung von Li-Ionen-Batterien arbeiten. Für die Zukunft kann davon ausgegangen werden, dass sich mehrere Recycling-Verfahren auf dem Markt etablieren, die sich hinsichtlich Kosten, Rückgewinnungsquote der Wertbestandteile und Umweltschutz deutlich voneinander unterscheiden werden.

## 11 Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der Primäraufbereitung sollen im Themenheft „Aufbereitungstechnik“ der Chemie-Ingenieur-Technik Juni 2014 veröffentlicht werden.

Für die Tagung der Gesellschaft für Verfahrenstechnik UVR-FIA Freiberg e.V. im November 2013 sind zur Primäraufbereitung und zur Sekundäraufbereitung Vorträge oder Poster vorgesehen.

## Literatur

- [1] Anonym: *Safer recycling of lithium batteries. EUROPA-Research: Industrial technologies*, 17/11/2003 - Project VALIBAT, [www.europa.eu.int/comm/research/industrial-technologies](http://www.europa.eu.int/comm/research/industrial-technologies)
- [2] *Interne Versuchsberichte* Forschungsinstitut für Aufbereitung und UVR-FIA GmbH, Freiberg; 1959-2008
- [3] Fisher, K.; Walen, E.; Laenen, P. P.; Collins, M.: *Battery Waste Management Life Cycle Assessment. Final Report for Publication*, 18 October 2006.  
[www.defra.gov.uk/environment/waste/topics/batteries/pdf/erm-lcareport0610.pdf](http://www.defra.gov.uk/environment/waste/topics/batteries/pdf/erm-lcareport0610.pdf)
- [4] Ganivet, Ch. (Toxco, Inc.): *6 years experience in Lithium battery recycling*. Proceedings of the 5th International Battery Recycling Congress, Deauville, France 1999
- [5] Georgi, T.; Friedrich, B.: *Investigation of a Slag System for a Li-Ion Battery Recycling Process in the EAF*. Proc.: EMC European Metallurgical Conference 2007, June, 11 - 14, Düsseldorf, Germany; GDMB Medienverlag Clausthal-Zellerfeld, 2007
- [6] Groiss, R.: *Übersicht über technisch relevante Akkumulatorsysteme*. Batteriehersteller, BaSyTec GmbH: [www.BaSyTeC.de](http://www.BaSyTeC.de). (2009)
- [7] Heegn, H.; Rutz, M. (UVR-FIA GmbH Freiberg); Friedrich, B.; Georgi, T. (IME, RWTH Aachen); Weyhe, R. (Accurec GmbH, Mülheim): *Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ionen-Akkumulatoren*. Project-No: UF-UFRW01050804-01RW00406 Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der BRD
- [8] Heegn, H.; Rutz, M.: *Effektiv getrennt. Recycling moderner Batterien, Teil 2: Mechanische Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien*. Aufbereitungstechnik 50(2009)9, S 48-59. AT-International (English-Edition) 4 (2009) 66-72
- [9] Joop, K.: *Perspektive Li-Ionen-Batterien: Damit fährt das Auto der Zukunft*. Evonik-Magazin 1 (2009) S. 20-21
- [10] Lain, M. J. (AEA Technology Batteries, U.K.): *Recycling of Lithium ion cells and batteries*. Proceedings of the 5th International Battery Recycling Congress, Deauville, France 1999
- [11] McLaughlin, W.J. (Toxco Inc., Anaheim, CA, USA): *Li reclamation process*. US-Patent No. 5,888,463 date 30.03.1999
- [12] McLaughlin, W.J. (Toxco Inc., Claremont, CA, USA): *Method for the neutralization of hazardous materials*. US-Patent No. 5,345,033 date 06.09.1994
- [13] Miyashita, H. et al (Sumitomo Metal Mining Co. Ltd., Japan): *Method of recovering cobalt, copper, and lithium from used lithium secondary battery*. Japan-Patent 08-287967 date 01.11.1996
- [14] Pillot, Ch.: *The Worldwide Rechargeable Battery market 2003-2008*. Brussels, April 2004, [www.rechargebatteries.org/MarketDataRechargeableBatteries.pdf](http://www.rechargebatteries.org/MarketDataRechargeableBatteries.pdf)
- [15] Rombach, E.; Weyhe, R.; Müller, T.; Sanchez, R.; Böhlke, J.; Georgi, T.; Friedrich, B.: *Rückgewinnung von Metallen aus verbrauchten Gerätebatterien*. Metall, 62. Jahrgang, Heft 4, 2008, S. 203 - 208
- [16] Rutz, M.; Heegn, H.; Kamptner, A.: *Aufbereitungstechnologien zum Recycling moderner Batterien*. Jahrestagung: Aufbereitung und Recycling; 9./10. November, Freiberg, 2005
- [17] Weyhe, R.: *Wiedergewinnung von Rohstoffen aus modernen wiederaufladbaren Batterien*. Jahrestagung: Aufbereitung und Recycling; 8./9. November, Freiberg, 2006

- [18] Zajac, Jr., W.V. et al (Greatbatch Enterprise, Inc., Clarence, N.Y.): *Method and apparatus for neutralizing reactive material such as batteries*. US-Patent No. 4,637,928 date 20.01.1987
- [19] Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS)-Jahresberichte nach Batteriegesetz in <http://www.grs-batterien.de>