

Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

Demonstrationsanlage für ein kostenneutrales, ressourceneffizientes Processing ausgedienter Li-Ionen Batterien aus der Elektromobilität

- EcoBatRec -

Förderkennzeichen: 16EM1002

Kooperationspartner:

ACCUREC Recycling GmbH, Mülheim

**IME Metallurgische Prozesstechnik und
Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl
RWTH Aachen**

gefördert durch das:



**Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit**

Projektlaufzeit: 04/2012 – 03/2016

**FuE-Programm zur Förderung von Forschung und Entwicklung
im Bereich der Elektromobilität**



ECO BAT REC

Zwischenbericht des Verbundpartners ACCUREC
nach NKBF 98 Nr. 8.1

Berichtszeitraum

01.04.2012 – 31.08.2016

Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den einzelnen, jeweils zuständigen
Verbundpartnern des Vorhabens

Projektleiter des Vorhabens:

Dr. Ing. Reiner Thomas Weyhe
Accurec Recycling GmbH
Wiehagen 12-14 45472 Mülheim

Projektpartner des Vorhabens:

Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen
Intzestr. 3 52056 Aachen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung

- 1.1. Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen
- 1.2. Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf der Arbeitsschritte
- 1.3. Wissenschaftlich/technischer Stand
- 1.4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

2. Darstellung der Projektergebnisse

2.1. Systemanalyse

- 2.1.1. Li-Ion Batterietypen und Ihre Anwendungen
- 2.1.2. Mengenstromszenario für Li-Ion Batterien
- 2.1.3. Aufbau und Konstruktion der verschiedenen Module
- 2.1.4. Sicherheitsbetrachtung für alle Prozessschritte
- 2.1.5. Untersuchungen zur sicheren Transportverpackung

2.2. Verfahrenssimulation und Verfahrensauslegung

- 2.2.1. Auslegung Vakuumpyrolyse
 - 2.2.1.1. Energetische Betrachtung
 - 2.2.1.2. Thermisches Verhalten im Laborversuch
 - 2.2.1.3. Dimensionierung Kondensationssysteme
- 2.2.2. Verfahrenssimulation und –auslegung
 - 2.2.2.1. Geplanter Verfahrensablauf
 - 2.2.2.2. Autotherme Vakuumpyrolyse
 - 2.2.2.3. Grobzerkleinerung
 - 2.2.2.4. Induktionssensor Trennung
 - 2.2.2.5. Feinaufschluss
 - 2.2.2.5.1. Versuch Technikums Maßstab Hammermühle
 - 2.2.2.5.2. Versuch Technikums Maßstab Granulator
 - 2.2.2.5.3. Versuch Technikums Maßstab Schneidmühle
 - 2.2.2.6. Mehrdeck-Feinsiebung
 - 2.2.2.7. Kaskaden Air Separator
 - 2.2.2.8. Magnetabscheidung
 - 2.2.2.9. Feinstaufschluss und Al-Cu Trennung
 - 2.2.2.10. Vibrationstrocknung

- 3.** Verwendung der Mittel und erzielte Ergebnisse
- 4.** Zusammenfassung des zahlenmäßigen Nachweises
- 5.** Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten
- 6.** Verwertbarkeit der Ergebnisse durch voraussichtliche Nutzung
- 7.** Allgemeiner Fortschritt des Li-Ion Batterie Recyclings
- 8.** Erfolgte und geplante Veröffentlichungen
- 9.** Quellenverweise

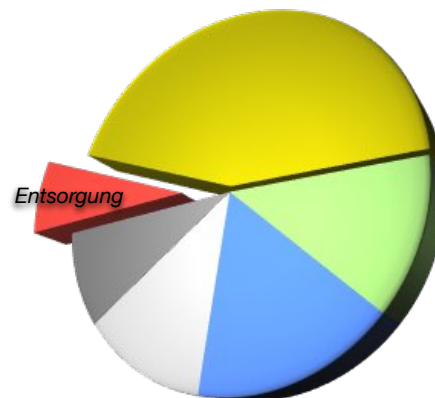
Abkürzungsverzeichnis und Begriffserklärungen

| | | | | |
|------|---|---------|---|---|
| LIB | - | Abk. | : | Lithium-Ionen-Batterie |
| BMS | - | Abk. | : | Battery Management System |
| ESS | - | Abk. | : | Energy Storage System |
| EV | - | Abk. | : | Electric Vehicle / Reines Elektrofahrzeug |
| HEV | - | Abk. | : | Hybrid Electric Vehicle / Fahrzeug mit kombiniertem Verbrennungs-/Elektroantrieb |
| PHEV | - | Abk. | : | Plugin Hybrid Electric Vehicle |
| LCO | - | Zelltyp | : | Kathodenmaterial Lithium Kobalt Oxid |
| NCM | - | Zelltyp | : | Kathodenmaterial Lithium Kobalt Mangan Nickel |
| LMO | - | Zelltyp | : | Kathodenmaterial Lithium Manganspinell |
| NCA | - | Zelltyp | : | Kathodenmaterial Lithium Kobalt Aluminium Nickel |

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Mit dem Regierungsprogramm „Elektromobilität“ ist die deutsche Industrie gefordert ihre technologische Spitzenstellung auch im Bereich der Elektromobilität zu sichern. Sie soll sich mit Innovationen in allen Stufen dieser Wertschöpfungskette als Leitanbieter etablieren und neben der internationalen Wettbewerbsfähigkeit das nationale Ziel 1 Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen bis 2020 verwirklichen. Da der beschleunigte Verkauf von Elektrofahrzeugen laut Beschluss der Bundesregierung¹ ohne direkte Kaufpreissubventionen auskommen muss, hängt der Grad des Erfolges maßgeblich von der technischen Performance – und damit der geographischen Reichweite des Batteriespeichers – sowie der ökonomischen Attraktivität für den Endverbraucher ab. Während die erforderliche technische Performance durch geförderte, vermehrte Anstrengungen in Forschung und Entwicklung der Zulieferindustrie vorangetrieben wird (LiB2015/KoPa2/NPE), hängt der schlussendliche Verkaufspreis, und damit der Verkaufserfolg der Elektrofahrzeuge wesentlich von den Herstellungskosten des Batteriemoduls ab, die mit 10-20T€ Einzelpreis dominant den Gesamtpreis des Elektrofahrzeuges bestimmen. Der aktuellen Roland Berger Studie² (Abbildung 1) zu Folge entfallen heute auf die Rohmaterialien bereits min. 13% der Batteriekosten, während fast die Hälfte der Kosten in der Zellproduktion entsteht. Mit der anlaufenden Massenfertigung der Zellen, wird sich der Fertigungskostenanteil verringern, und dementsprechend der Rohmaterialkostenanteil proportional vergrößern. Berücksichtigt man Nachfrage-orientierte Marktkräfte, so ist jedoch gerade im Sektor strategischer Rohstoffe mit einer überproportionalen Steigerung dieses Kostenanteiles zu rechnen. Eine Dämpfung der Rohstoffabhängigkeit und Kostensteigerung kann demgegenüber nur durch die Schließung inländischer Stoffkreisläufe verwirklicht werden.

| Kostenstellen *2 | % |
|----------------------|----------|
| Zellproduktion | 44 |
| Rohmaterialien | 12 |
| Materialaufbereitung | 16 |
| Batteriemontage | 12 |
| weitere Komponenten | 9 |
| Entsorgung* | 7 |



● Zellproduktion ● Rohmaterialien ● Aufbereitung
● Montage ● weitere Komponenten ● Entsorgung

Abbildung 1: Li-Ion Batterie Fertigungskosten, Indikativ

Neben dem Einfluss der Rohstoffe auf die Herstellungskosten eines Batteriemodules, müssen entsprechend der Produktverantwortung der Hersteller die Entsorgungskosten kalkulatorisch bereits heute mit in den Verkaufspreis aufgenommen werden. Dieser Kostenblock „Entsorgung“ beträgt nach heutigen Marktkonditionen ca. 7% der Modulkosten, und stellt damit einen unerwartet hohen, nicht zu vernachlässigenden Kostenanteil dar. Dieser Entsorgungsbeitrag ermittelt sich aus dem Spannungsfeld wiedergewinnbarer Rohstoffwerte versus Behandlungskosten, und wird maßgeblich durch

¹ Regierungsprogramm Elektromobilität, 18.05.2011, www.bmbf.de

² Zukunftsfeld Elektromobilität - Chancen und Herausforderungen für den deutschen Maschinen und Anlagenbau – Studie Roland Berger / VDMA, Mai/2011

die verpflichtenden gesetzlichen Rückgewinnungsquoten der EU-Batterie-Direktive 66/2006 beeinflusst.

Dieses komplexe Anforderungsprofil führt dazu, dass heute keine Entsorgungskapazitäten zur Verfügung stehen, die zu wirtschaftlich tragbaren Konditionen die Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen gewährleisten.

Um dieses Spannungsfeld aufzulösen, ist die Zielstellung dieses innovativen Pilotverfahrens:

- eine signifikante Steigerung zurück gewonnener Wertstoffe mit positivem Markterlös (sowie grundsätzliche Sicherung der gesetzlichen Mindestquote von > 50%)
- Senkung der Behandlungskosten
- in der Bilanzierung der vorgenannten Punkte eine vollständige Neutralisation des Kostenanteils „Entsorgung“ in der Gesamtkalkulation von Batteriemodulen
- hohe Robustheit des Verfahrens gegenüber Störgrößen (z.B. Ladungszustand) und Störstoffen (Nicht-Batterien, Anbauteile, etc.)
- hohe Flexibilität/Nutzbarkeit für alle gängigen und zukünftige Li-Ion Zelltypen/-Chemie
- geringste Emissionen
- Produkte und Zwischenmaterialien zu generieren, die in der frühesten möglichen Verfahrenstiefe in bestehende, hochpreisige Stoffströme eingebracht werden können
- Direkte Umsetzung des ganzheitlichen Konzeptes in eine Demonstrationsanlage im Sinne eines Leuchtturmprojektes

1.1 Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen

ACCUREC Recycling GmbH / Mülheim a.d.R.

ACCUREC ist ein mittelständisches, konzernunabhängiges, deutsches Unternehmen, das 1995 mit dem Ziel gegründet wurde, innovative Recyclingtechnologien für komplexe metallische und metallorganische Sekundärrohstoffe zu entwickeln. Dies wurde zunächst für umweltsensible Nickel-Cadmium Akkumulatoren angewendet, deren mittlerweile industriell optimierte, langjährig erprobte Anlagentechnik als international umweltfreundlichste Technologie und damit BAT (best available technology) gilt. In Zusammenarbeit mit universitären Forschungseinrichtungen wie dem IME/Aachen wurden weitere Recyclingverfahren für bspw. Nickel-Metallhydrid Batterien oder gebrauchte Si-basierte Solarmodule entwickelt und industriell umgesetzt. Die erfolgreiche Hochschulkooperation drückt sich auch in dem durch den ehemaligen Bundesumweltminister Sigmar Gabriel verliehenen Kaiserpfalzpreis der Metallurgie im März 2008 aus. ACCUREC gehört heute mit 4000 Jahrestonnen Verarbeitungskapazität zur Gruppe der großen und innovativen Recyclingunternehmen in Europa. Das Know-how des Mittelstandunternehmens wird auch dahingehend intensiviert und geschützt, dass das Engineering neu installierter Verfahren im eigenen Hause stattfindet. Diese Kompetenz begründet sich in der langjährigen Erfahrung der Gesellschafter im metallurgischen Anlagenbau. Zusätzlich verfügt das Unternehmen über ein umfangreiches Experimentallabor für Vakuum-Thermische Behandlungs- und Schmelzanlagen sowie röntgenspektroskopische Analyse.

IME - Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut der RWTH Aachen

Das IME ist mit über 20 promovierenden Wissenschaftlern, einigen Post-Doc's und insgesamt über 50 Mitarbeitern Europas größtes universitäres Institut für Nichteisenmetallurgie und vertritt seine Kernkompetenzen in der praxisbezogenen Ausbildung von Prozessingenieuren sowie in der Entwicklung nachhaltig umweltschonender und kosteneffizienter Verfahren zur Herstellung und zum Recycling metallischer Werkstoffe. Der Institutsleiter, Prof. Friedrich, richtet den Großteil der Forschungsschwerpunkte des IME stetig an die sich verändernden Bedürfnisse und Prioritäten von Gesellschaft und verbundener Industrieunternehmen aus. Etwa 10% der Kapazität wird für strategische Grundlagenforschung eingesetzt. Für die Prozessentwicklung zählt das Technikum bis in den Tonnenmaßstab weltweit zu den größten und modernsten an einer Universität. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen und Forschungsprojekten des IME (über 300 in den letzten 10 Jahren) wird auf eine Auflistung verzichtet und auf die Internetseite des IME (www.ime-aachen.de) verwiesen. Das Institut war in dieser Zeit als Koordinator wie auch als Partner in mehr als 50 öffentlich geförderten Projekten (EU, BMBF, AIF, DBU, GTZ, DFG, SFB) aktiv.

1.2 Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf der Arbeitsschritte

Das Arbeitsprogramm des Forschungsprojektes ist auf 42 Monate ausgelegt. Die einzelnen Arbeitspakete der Verbundpartner IME und ACCUREC können in großen Teilen parallel bearbeitet werden. Abbildung 2 zeigt den vereinfachten Strukturplan unter Einbeziehung der vorgesehenen Meilensteine. Die Projektphasen sind in 18 Arbeitspakete gegliedert.

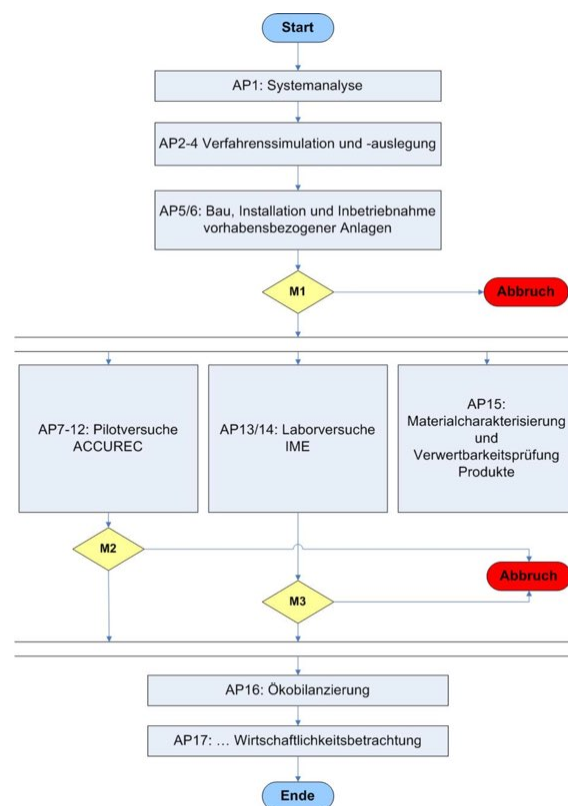


Abbildung 2: Strukturplan EcoBatRec-Projekt

1.3 Wissenschaftlich/technischer Stand

Überblick über den internationalen Status Quo

Eine Übersicht über den Status existierender Industrieanlagen für das Recycling von Li-Ion Batterien weltweit, gibt Tabelle 1 wieder. Aus der Angabe der „recyclten Metalle“ wird ersichtlich, dass diese Verfahren vollständig auf Kobalt bzw. Nickel basierte Altbatterien ausgerichtet sind. Der Großteil der enthaltenen Basismetalle wird bewusst verschlackt und einer Wertschöpfung entzogen. Dies erklärt auch die resultierenden hohen Entsorgungsgebühren für Co-arme Batterien, die mit 2,50 – 5,00 €/kg eine signifikante wirtschaftliche Belastung in der Gesamtkalkulation von Elektrospichermodulen darstellen.

Tabelle 1: Vergleich industrieller Behandlungsanlagen für EOL Li-Ion Batterien, weltweit

| | Li-Ion Subtyp | LCO | LMS | NCM | NCA | LFP |
|---|---|---------------|---------------|-------------------|----------------|--------------|
| Xstrata Ni Ltd. | Genehmigter Input | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✗ |
| Canada industrial scale | recyclte Metalle | Co, Cu | keine | Co, Ni, Cu | Co, Ni, Cu | keine |
| | nicht recyclte Stoffe | Li, C, Fe, Al | | Li, Fe, C, Al, Mn | Li, C, Fe, Al | |
| | Recyclingeffizienz (RE) | < 30% | 0% | < 30% | < 30% | 0% |
| | Erfüllung gesetzl. Vorgaben (EU/66/2006) | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ |
| | Erlös bzw Entsorgungskosten für Altbatterie | Erlös | Kosten | Kosten | Kosten | Kosten |
| | Genehmigter Input | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Umicore S.A. Belgien industrial scale | recyclte Metalle | Co, Cu | Fe | Co, Ni, Cu, Fe | Co, Ni, Cu, Fe | Fe |
| | nicht recyclte Stoffe | Li, C, Al | Li, C, Al, Mn | Li, C, Al, Mn | Li, C, Al | Li, C, Al, P |
| | Recyclingeffizienz (RE) | < 30% | < 10% | < 30% | < 30% | <10% |
| | Erfüllung gesetzl. Vorgaben (EU/66/2006) | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ | ✗ |
| | Erlös bzw Entsorgungskosten für Altbatterie | Erlös | Kosten | Kosten | Kosten | Kosten |
| | Genehmigter Input | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Um die Batterieherstellungskosten zu senken, werden in der Automobilindustrie jedoch immer häufiger Co/Ni-arme bzw. -freie Elektrodenmaterialien wie Li-Mangan-Spinell (LMS), Li-Nickel-Mangan-Co (NMC), Nickel-Co-Aluminium (NCA) oder Lithiumeisenphosphat (LFP) verwendet. Bereits heute bestehen zu entsorgende (H)EV-Altbatterielieferungen aus einem Mix unterschiedlichster Li-Ion Subtypen, die für die existierenden Recyclingverfahren aufgrund der verdünnten Zielmetalle Co/Ni ungeeignet sind, zudem hohe Kosten verursachen oder schlichtweg von der Annahme ausgeschlossen sind. Auffallend ist zudem, dass beide Prozesse mit Recyclingeffizienzen < 30% die vorgeschriebenen gesetzlichen Rückgewinnungsquoten entsprechend der Altbatterierichtlinie (EU/66/2006) von mindestens 50% deutlich unterschreiten.

Stand der Verfahrenstechnik

Die vorbenannten industriellen Verwertungsverfahren sind im Grundsatz ähnlich und unterscheiden sich lediglich in Details, die für eine Abgrenzung zum vorgeschlagenen EcoBatRec-Pilotverfahren von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei beiden Verfahren müssen zunächst die angelieferten Modultypen intern oder durch externe Dienstleister identifiziert, nach Subtypen sortiert, und ggf. von Störstoffen befreit werden. Es folgt eine grobe Vordemontage um das Modul einer Entladung zugänglich zu machen. Nach dem langwierigen Entladeprozess wird das Modul bis auf Zellebene demontiert und im ersten Teilschritt pyrolysiert. Während in der **Umicore**-Anlage diese Pyrolyse im oberen Segment des Schachtofens stattfindet, durchlaufen die Zellen bei **Xstrata** einen separaten Drehrohr-Calciner. Die anschließende pyrometallurgische Behandlung bindet die Schwermetalle Kobalt, Kupfer und Nickel in einer Schmelze, während alle weiteren enthaltenen Metallkomponenten vollumfänglich verschlackt und anschließend deponiert werden. Die Schwermetalllegierung wird granuliert und in einem konventionellen hydrometallurgischen Prozess vollständig gelöst und elektrochemisch abgeschieden. Da beide Prozesse hauptsächlich „Nicht Li-Ion-Batterien“ verarbeiten, also eine Vielzahl von weiteren Abfällen (Umicore: E-Schrotte, Katalysatoren, Produktionsabfälle etc.) oder metallhaltige Primärerze (Xstrata), kann der Prozess nicht auf die Minimierung von Verlusten aus Li-Ion Batterien optimiert werden. Hinsichtlich der ökonomischen und ökologischen Bewertung der Verfahren muss aufgeführt werden, dass:

- ca. 60 Gew.% des E-Moduls die kostenintensive Pyrometallurgie durchlaufen muss
- ca. 30 Gew.% zusätzlich nasschemisch aufbereitet werden muss (hohe Kosten)
- hohe Sensibilität für Störstoffe bzw. Variation der Stoffstromzusammensetzung besteht
- mit < 30% Rückgewinnungsquote die gesetzl. Erfordernisse nicht erreicht werden können
- ein hoher Einsatz von Energie- und Betriebsmittelbedarf besteht
- mit > 2 Wochen hohe Metall-Durchlaufzeiten bestehen (Hydrometallurgie/ Kapitalbindung)

Die beschriebenen Verfahrensmerkmale verdeutlichen, dass zwar selektiv Schwermetalle mit hoher Reinheit generiert werden können, diese aber mit hohen Kosten, deutlichen Metallverlusten, enormen Deponiemengen und entsprechend geringer Nachhaltigkeit erkaufte werden.

Neben den o.g. industriell relevanten Prozessen deuten verschiedene theoretische Verfahrenskonzepte oder im Aufbau befindlichen Demo-Anlagen alternative Behandlungswege an. Über das Ende 2011 abgeschlossene **LithoRec** Projekt bestehen nur geringe, undetaillierte Informationen, da der Abschlussbericht bis zum Einreichungstag dieses Antrages noch nicht fertig gestellt war. Es wurden aber lediglich Versuche im Labormaßstab durchgeführt, jedoch ohne praktische Lösungen z.B. den Verbleib des leichtflüchtigen Elektrolyten im Prozessverlauf aufzuzeigen. Zeitgleich endete das ebenfalls vom BMU geförderte **LiBri** – Projekt, welches im ersten, thermischen Behandlungsschritt dem oben beschriebenen Umicore-Prozess entspricht. Der zweite Teil beschreibt ein hydrometallurgisches Gewinnungskonzept von Li-Carbonat aus den Schmelzschlacken und ist schematisch in Abbildung 3 wieder gegeben³. Da dieses Konzept nur im Labormaßstab vollzogen wurde, trifft der Abschlussbericht keine Aussagen über eine industrielle Umsetzungsfähigkeit oder Wirtschaftlichkeit. Es ist jedoch anzunehmen, dass die angedachte, komplexe Hydrometallurgie einen überwiegenden Kostenblock zu den Gesamtkosten beitragen wird. In der kalkulatorischen Bilanzierung stehen dem aber gerade bei den aktuellen Zell-Typen (NMC; NCA; LFP etc.) keine entsprechenden Metallerlöse gegenüber, so dass – netto - erhebliche Entsorgungskosten für die Automobilindustrie/Kunden zu erwarten sind. Erwähnenswert erscheint noch in der Liste internationaler Li-Ion Recycling Aktivitäten das mit 9,5 Mio. \$ geförderte Recyclingkonzept der Firma **Toxco/USA**. Dem Fließschema in Abbildung 3 folgend stützt sich das Verfahren auf die wesentlichen Behandlungsmerkmale Entladen, Tiefkühle, Schreddern, Grobtrennung. Soweit mit der geringen verfügbaren Informationsdichte das Verfahren überhaupt eingeschätzt werden kann,

³ Abschlussbericht LiBri: Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge, BMU Oktober 2011

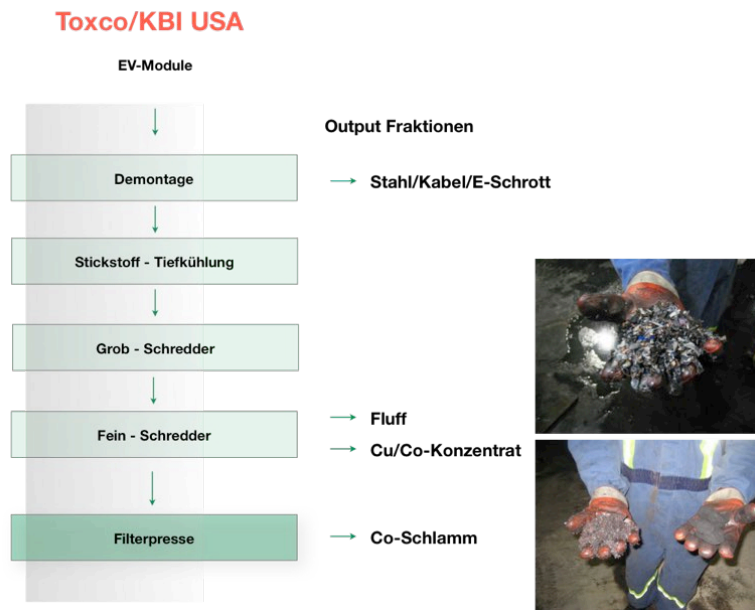


Abbildung 3: Verfahrensschema Recyclingkonzept Toxco/USA ⁴

ist jedoch in jedem Fall kritisch zu vermerken, dass es keine Emissionsrelevanten Lösungen für die 20 Gew.% organischen Elektrolyt anbietet. Die Trennschärfe der drei Zielfractionen „Fluff“, „Kupfer-Kobalt“ und „Kobalt Filterkuchen“ erscheint nur grobschlächtig. Eine vorgesehene Deponierung der „Fluff“ Fraktion (Kunststoff, Elektrolytanhaftungen, Schwermetalle) ist nach DE - Deponieverordnung nicht möglich. Der Implementierungsstatus des Projektes wurde in 1/2012 mit „Errichtung der Immobile“ angegeben.

Aus den vergleichenden Projektbeschreibungen lässt sich erkennen, dass entweder minderwertige Mischprodukte mit z.T. negativem wirtschaftlichen Wert entstehen, oder Verfahren hinsichtlich geringem Rückgewinnungsgrad der Metalle versus hoher Prozesskosten konkurrieren. Deshalb ist es das Ziel dieses Verbundprojektes, ein *kostendeckendes* Verfahren zu entwickeln, das alle heute verfügbaren Li-(H)EV-Batteriesysteme umfassend und entsprechend den gesetzlichen Vorgaben recyceln und flexibel auf zukünftige Elektrodenmaterialien reagieren kann.

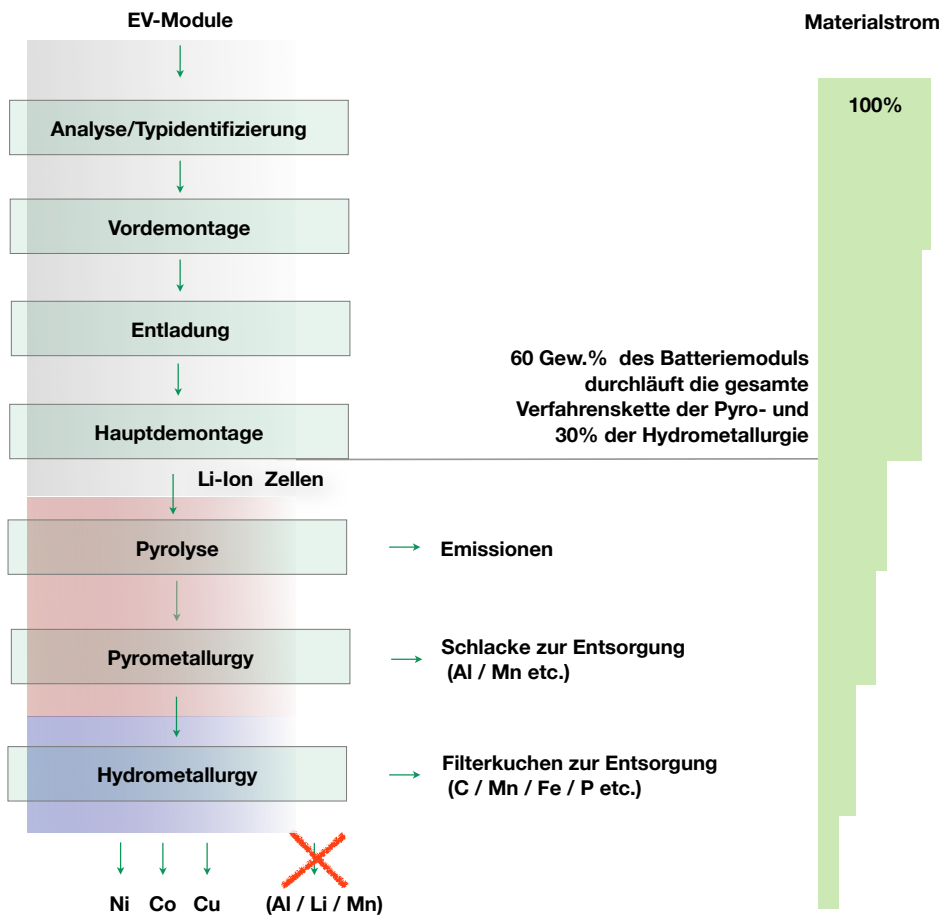


Abbildung 4: Verfahrensschema industrieller Wettbewerbsprozesse (Umicore/Xstrata)

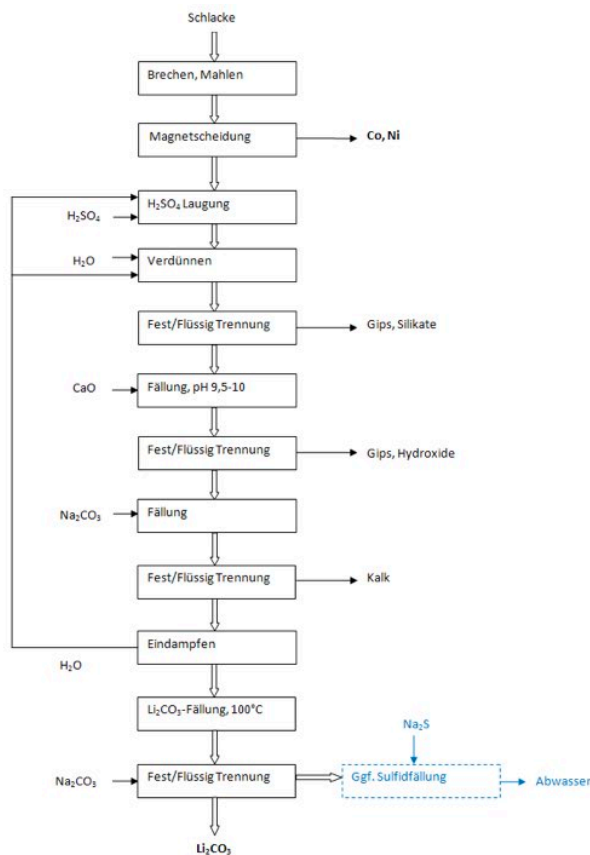


Abbildung 5: Vorschlag zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Batterie Recycling Prozesses (LiBri-Projekt)

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine über die gesamte Projektzeit kontinuierliche Zusammenarbeit mit Dritten ist über den Rahmen des Projektvorhabens hinaus nicht geplant. Durch die im Projektvorhaben vertraglich gebundenen Partner, aber auch durch die temporäre Einbindung industrieller Kontakte zur Automobilindustrie sind die notwendigen Kompetenzen zur erfolgreichen Durchführung des Projektvorhabens zu Genüge repräsentiert.

2. Darstellung der Projektergebnisse

2.1 Systemanalyse

Methodik der Marktanalyse

Ziel der Betrachtung ist einerseits die Erfassung des historischen und aktuellen Abfallaufkommens von LIB Batterien. Zum anderen soll eine konservative und projekt-belastbare Prognose zukünftiger Altbatterien-Mengen LIB erarbeitet werden. Aus ihnen leitet sich anschließend eine Mengenstromanalyse und – Prognose von Zellmaterialien ab.

Die Analyse erfolgt in zwei Teilschritten. Die Methodik ist im Folgenden schematisch dargestellt:

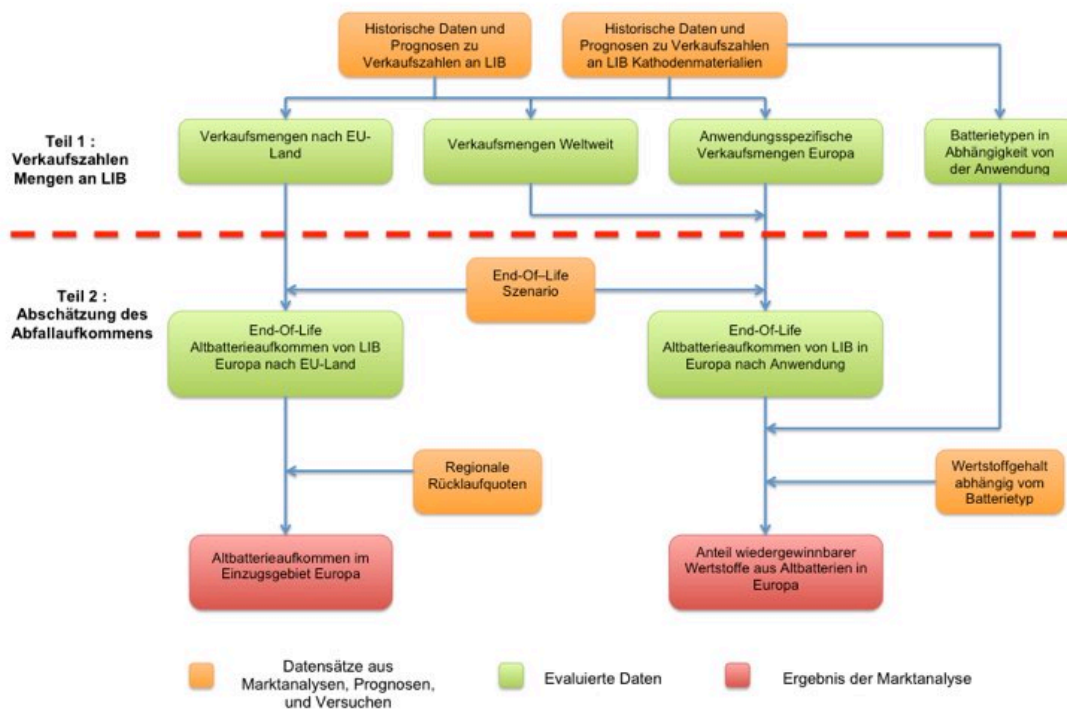


Abbildung 6: Methodik der Marktanalyse

Im ersten Schritt werden zunächst die weltweiten Verkaufszahlen an Lithiumbatterien mengenmäßig erfasst und im Hinblick auf die nächsten Jahre für den globalen und den europäischen Markt prognostiziert.

In die Marktanalyse gehen die historischen Daten zur Menge an verkauften LIB ein, die das Abfallaufkommen für den Zeitraum 2012 bis 2020 maßgeblich bestimmen. Diese Verkaufszahlen wurden mit den verkauften Mengen der dort verwendeten Kathodenmaterialien abgeglichen. Die nachfolgende Prognose trifft im Vergleich zu beispielsweise Roland Berger, Deutsche Bank u. A. konservative Annahmen. Sie basiert hauptsächlich auf Schätzungen des Energiebedarfes an LIB Anwendungen und der damit verbundenen Erwartung zum Verkauf von Kathodenmaterial.

Im nächsten Schritt wird aus diesen Daten die erwartenden Rücklaufmengen an LIB Altbatterien in Europa abgeleitet und das Potential an wiedergewinnbaren Wertstoffen dieses Abfallstroms beurteilt.

Hierzu wird zunächst unter ein End-of-Life Szenario der LIB Systeme in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung erstellt. In Verbindung mit Daten zu LIB Verkaufszahlen und der Entwicklung der Rücklaufquoten in den einzelnen EU Ländern ergibt sich das Altbatterieaufkommen im Einzugsgebiet. Um das Wertstoffpotential der LIB zu ermitteln, wird anhand des End-Of-Life Szenarios das anwendungsspezifische, jährliche Altbatterieaufkommen in Europa bestimmt. Anhand der verwendeten Batterietypen erfolgt im Anschluss die Evaluierung des Anteils an recycelbaren Wertstoffen.

Seriosität der Quellen

Größtenteils basieren die in der Marktanalyse verwendeten Daten auf unabhängigen Datensätzen der Firmen Avicenne, Umicore, Roland Berger, u.a..

Das Consulting Unternehmen Avicenne ist neben den Sparten Telekommunikation und Medical Service auf den Batteriemarkt spezialisiert. Die Firma veranstaltet international renommierte Batterie-Fachtagungen und veröffentlicht Fachbeiträge strukturiert Angaben zum Batteriemarkt. Im Folgenden verwendete Daten stammen insbesondere aus den Fachbeiträgen der Avicenne zu Verkaufs- und Fertigungszahlen von LIB-Batterien. Umicore ist ein Unternehmen, das sowohl in der Herstellung von Kathodenmaterialien, als auch dem Recycling von Batterien tätig ist. Die von Umicore veröffentlichten Marktdaten und Prognosen stützen sich hierbei primär auf die Masse an verkauften Kathodenmaterialien. [1; 10; 12; 13]

Geografisches Betrachtungsgebiet der Marktanalyse

Die konkrete Auslegung und Planung der Demonstrationsanlage ist auf das Einzugsgebiet Europa beschränkt. Das Wachstum der Batterieverkaufszahlen in Europa, auf denen die Bestimmung des Altbatterieaufkommens basiert, ist jedoch stark von der weltweiten Entwicklung der LIB Anwendungen abhängig. Aus diesem Grund wird für den ersten Teilschritt die Bestimmung der Zellmenge anhand der Verkaufszahlen sowohl im globalen wie auch im europäischen Kontext durchgeführt.

Die Evaluierung des Altbatterieaufkommens im zweiten Teil der Marktanalyse orientiert sich am Einzugsgebiet Europa. Nach der Mengenbestimmung anhand der weltweiten Entwicklung im ersten Teilschritt, werden die für die Dimensionierung der Anlage relevanten Daten hier vor allem durch regionale Faktoren wie die politischen Zielvorgaben, die Effizienz der Rücknahmesysteme und das Wegwerfverhalten der Bevölkerung bestimmt.

2.1.1 Li-Ion Batterietyp und Ihrer Anwendungen

Je nach Anwendungsbereich unterscheiden sich LIB-Zellen nach:

- 1) Bauformen und Baugrößen
- 2) LIB-Subtyp, d.h. elektrochemische Komponenten der Anode und Kathode

Beide Komponenten bestimmen maßgeblich die technische Spezifikation der Zelle, und wirken sich in einer breiten Streuung der Spannungslage, Leistungs- und Energiedichte aus. Eine Interpretation veröffentlichter Fertigungsdaten (häufig angegeben in Wh, Umsatz (\$) etc.) lässt nicht unmittelbar auf gefertigte Mengen und verbaute Materialien schließen. Zur Transformation der Daten ist eine Nutzung zusätzlicher Informationen und Untersuchungen erforderlich.

Darüber hinaus sind überwiegende Teil der Veröffentlichungen untergliedert nach folgenden hauptsächlichen Anwendungsgebieten, da mit Ihnen unterschiedliche Wachstumsraten zu erwarten sind:

- Konsumer - Mobiltelefone, Notebooks, Tablets, sonstige portable Kommunikationsanwendungen
- Industrial - E-Bikes und Powertools
- ESS - Energiespeicher Systeme
- Automotive - Hybrid- und Elektromobile

Normierung von Literaturdaten anhand einer Referenzzelle

Um die je nach Anwendungsgebiet unterschiedlichen Bauformen und -typen in für das Recycling relevante Tonnagen umrechnen zu können, wurde eine Referenzzelle ermittelt, die durch normierte Umrechnungsfaktoren eine Vergleichbarkeit der Daten ermöglicht. Die Kenngrößen der Referenzzelle

sind in Tabelle 2 dargestellt. Die jeweiligen Werte basieren auf Untersuchungen an repräsentativen Chargen aus allen betrachteten Anwendungsbereichen im Abgleich mit den verfügbaren Literaturdaten. [1; 8]

Tabelle 2: Kenndaten der Referenzzelle

| Wert | Einheit | Quelle |
|-------------|-----------------|-----------------------|
| 3,7 | V | mittlere Zellspannung |
| 1600 | mAh | mittlere Kapazität |
| 6,0 | Wh | Energie |
| 43,0 | G | Masse |
| 0,14 | Wh/g | Energiedichte |
| 10,75 | G | Kathodenmaterial |
| 16540 | mm ³ | Volumen |

Lebensdauer und End-Of-Life Szenario von LIB Batteriesystemen

Zur Entwicklung eines End-Of-Life Szenarios von Altbatterien wird zunächst ein Schema zur Lebenszeit von LIB Systemen festgelegt. Auf Grundlage dieses Modells lässt sich auch der Betrachtungszeitraum der Marktanalyse festlegen.

Das Lebenszeitmodell der LIB Batterien wurde anhand folgender Annahmen entwickelt:

- Die Lebensdauer einer LIB Batterie setzt sich aus zwei Zeitspannen zusammen. Die Nutzungsdauer, in der die Anwendung zum Einsatz kommt und dem sogenannten Hording Effekt d.h. die Lagerungszeit bis zur Entsorgung der LIB Batterie.
- Studien zufolge fällt die Kapazität einer LIB nach 500 - 800 Ladezyklen auf 70 %. Der Schwellenwert für die Sicherheitsabschaltung des Batterie Management Systems (BMS) liegt ebenfalls in diesem Bereich. So sieht beispielsweise das Leasingsystem von Renault E-Fahrzeugen einen Austausch der Batterie vor bei Erreichen der 75 % Schwelle vor. [1; 2].
- Die durchschnittliche Nutzungsdauer für die o.g. Kategorien wurde anhand der typischen jährlichen Ladezyklen berechnet und mit Literaturdaten abgeglichen. Hieraus ergeben sich folgende Werte:

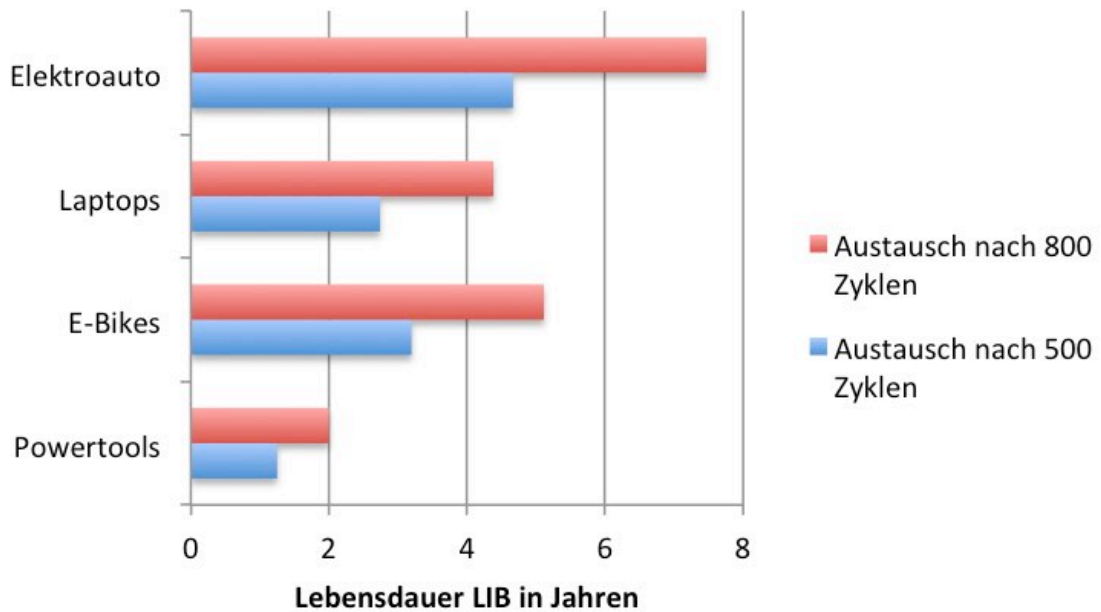


Abbildung 7: Lebensdauer berechnet aus Min / Max Ladezyklen und Anwendungsprofil [1; 2; 3; 4; 5; 6]

- LIB Systeme werden durch den Austausch von veralteten gegen modernere Technologien auch vor dem Erreichen eines Kapazitätsverlustes entsorgt. Nach Studien der EPA ist so z.B. in 70 % aller Konsumer Anwendungen mit einer verkürzten Lebensdauer von 2 bis 5 Jahren zu rechnen. Weitere Beispiele lassen sich nachfolgender Grafik entnehmen. [6]

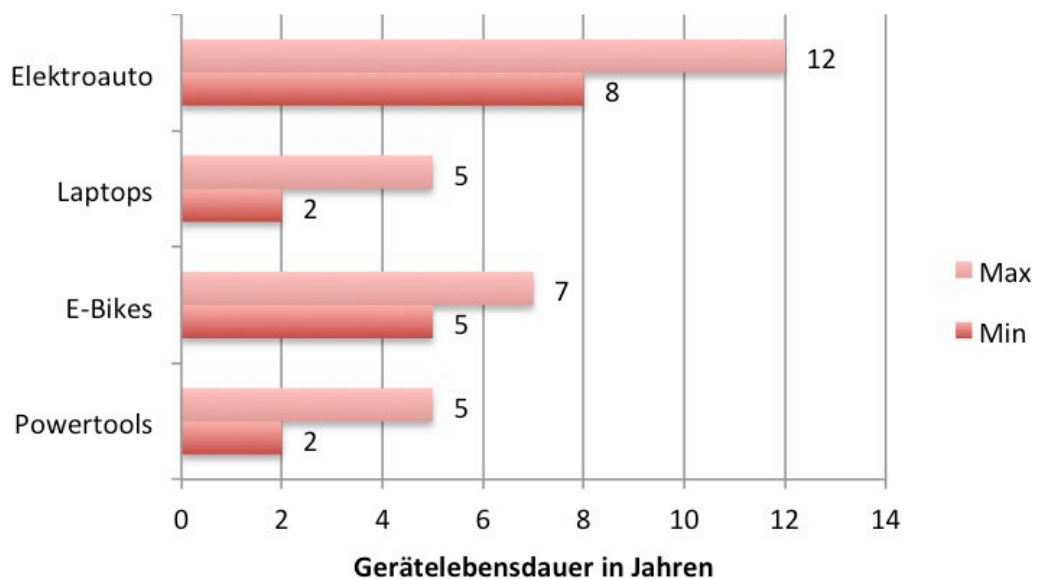


Abbildung 8: Gerätelebensdauer verschiedener LIB Anwendungen [4; 5; 6]

- Der Hording Effekt ist ebenfalls applikationsabhängig. Im Konsumerbereich sind hier so zum Beispiel deutlich höhere Zeitspannen zu erwarten, als in industriellen Anwendungen.

Tabelle 3: Beispiele für den Hording Effekt in LIB Anwendungen

| Anwendung | Hording Effekt in Jahren |
|--------------|--------------------------|
| Mobiltelefon | 2 – 5 |
| Portable PC | 1 – 4 |
| Powertool | 1 – 2 |
| Automotive | max. 1 Jahr |

- Bei wenig genutzten Anwendungen wie z.B. E - Bikes ist der Verlust an Kapazität auch durch längere Lagerung der LIB bedingt. Die Lebensdauer ist insbesondere abhängig von Ladungszustand und Temperatur. Wird eine LIB unter idealen Aufbewahrungsbedingungen gelagert, beträgt ihre Lebensdauer Studien zufolge ca. 8 Jahre. Diese Anforderungen werden häufig nicht eingehalten, so dass von einer geringeren Gebrauchstauglichkeit der LIB von 4 bis 6 Jahren auszugehen ist. [7]
- Defekte Batterien durch Fertigungsfehler werden nicht miteinbezogen

Der Betrachtungszeitraum der Analyse historischer Daten im ersten Teilschritt ist so gewählt, dass der Großteil der LIB Systeme, die im Jahr 2012 ihr End-Of-Life erreicht haben erfasst wird. Langlebigere LIB Anwendungen wie Automotive und ESS werden erst in den nächsten Jahren eine für den Abfallstrom relevante Menge. Für die historische Marktanalyse wurde daher eine verkürzte Lebenshöchstdauer von 5 Jahren zugrunde gelegt und somit der Zeitraum ab 2007 betrachtet.

Das jeweilige End-Of-Life Szenario zur Bestimmung des Abfallstromes ergibt sich in Abhängigkeit von der Anwendung.

Tabelle 4: Kumulierter Anteil an LIB beim Erreichen des End-Of-Life nach Anwendung

| Jahre | Mobiltelefon | Portable PC | Powertools | E-Bike | Automotive |
|-------|--------------|-------------|------------|--------|------------|
| 2 | 20% | 1% | 30% | 10% | 0% |
| 3 | 37% | 1% | 50% | 40% | 10% |
| 4 | 53% | 1% | 90% | 80% | 40% |
| 5 | 70% | 21% | 95% | 90% | 80% |
| 6 | 76% | 36% | 100% | 100% | 90% |
| 7 | 82% | 55% | | | 95% |
| 8 | 88% | 100% | | | 100% |
| 9 | 94% | | | | |
| 10 | 100% | | | | |

Rücklauf von LIB-Altzellen

Eine Bestimmung des Rücklaufes an LIB Altzellen hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab:

- Den regionalen Gegebenheiten des Sammelsystems
- Der Rücklaufquote in Abhängigkeit der Anwendung

Bis zum Jahr 2013 haben sich die Länder der EU auf eine Sammelquote von mindestens 35 % geeinigt. Diese Quote basiert auf dem Vergleich der gesammelten Batterien mit den Verkaufszahlen 3 Jahre zuvor. Im Jahr 2017 soll die Sammelquote an Altzellen in jedem Mitgliedsstaat 45 % betragen. Die reale Rücklaufquote ist regional sehr unterschiedlich. Sie liegt bei den meisten Staaten unterhalb der EU -Vorgabe. Die Wachstumsrate der Rücklaufquote ist vor allem durch die Akzeptanz des Sammelsystems bei der Bevölkerung im Konsumerbereich limitiert. Da dieser Prozess eine lange Entwicklungszeit benötigt, fällt die Prognose konservativ aus. [34; 35; 36]

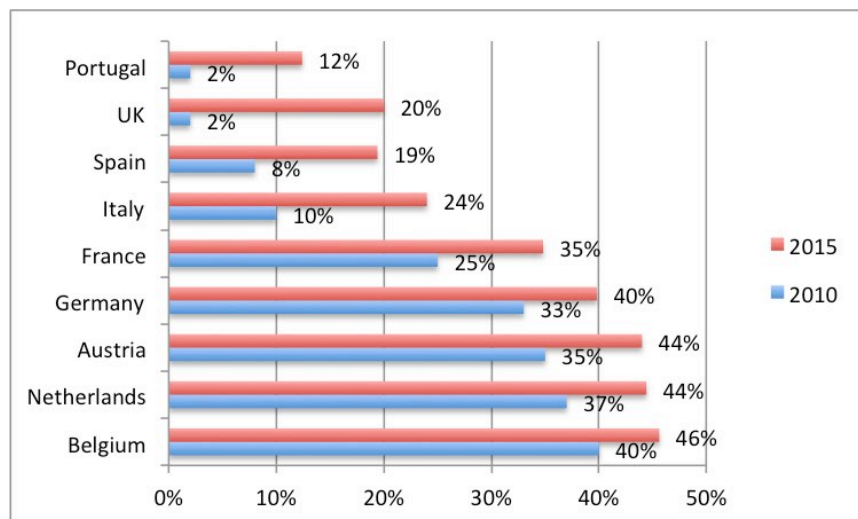


Abbildung 9: Rücklauf von LIB aus Konsumer Anwendungen in EU-Ländern

Abhängig von der Applikation liegt eine andere Infrastruktur der Sammlung vor. Im Anwendungsgebiet der E-Fahrzeuge ist so beispielsweise davon auszugehen, dass mit einem Austausch der LIB Batterie in einer Werkstatt gleichzeitig eine Rücknahme des alten Moduls erfolgt.

Bei Konsumeranwendungen hingegen werden viele Batterien über den Hausmüll entsorgt und gelangen nicht in das zugehörige Rücknahmesystem. Generell kann man im industriellen Bereich von einer höheren Quote als im Konsumerbereich ausgehen. [34]

2.1.2 Mengenstromszenario für Li-Ion Batterien

In Abbildung 10 lässt sich ab 2009 eine Zunahme des globalen Wachstums an LIB Verkäufen von 10 % auf 25 % pro Jahr erkennen.

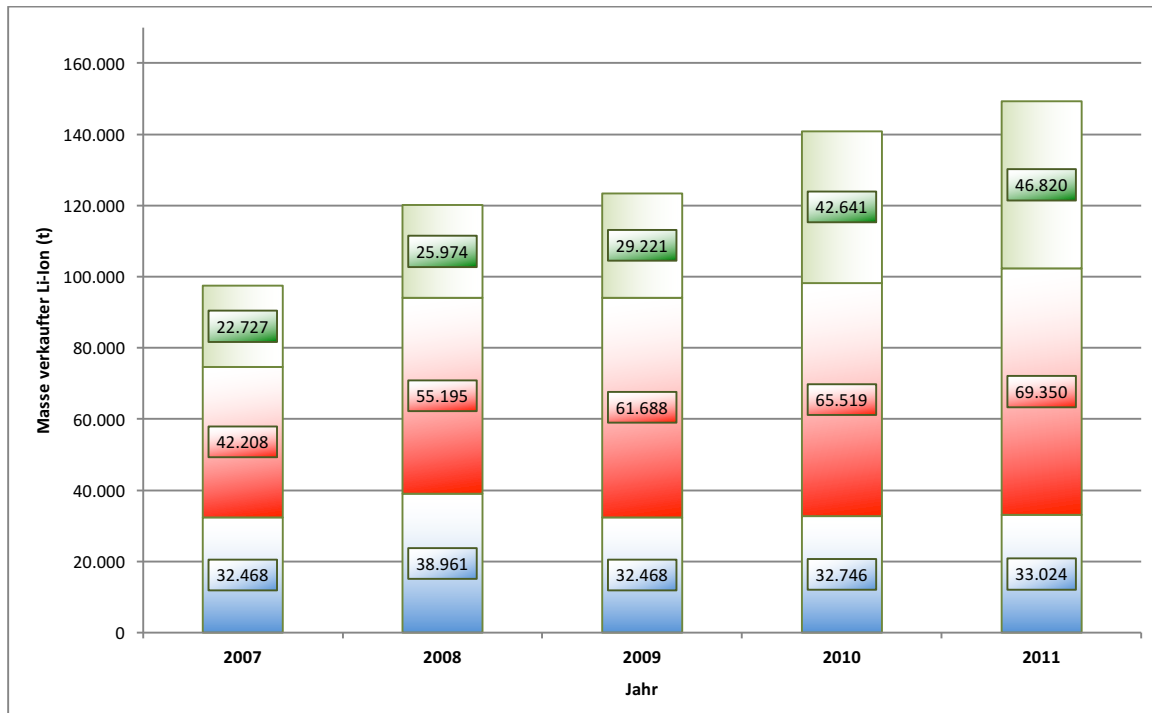


Abbildung 10: Weltweiter Verkauf von LIB nach Anwendungsgebieten 2007 bis 2011 [8]

Die Expansion ist hauptsächlich auf den Konsumerbereich, vor allem die erhöhte Verkaufszahl an Notebooks zurückzuführen. Ihre Verbreitung wird u.a. durch den Preisverfall der LIB Zellen, exemplarisch dargestellt in Abbildung 11 begünstigt.

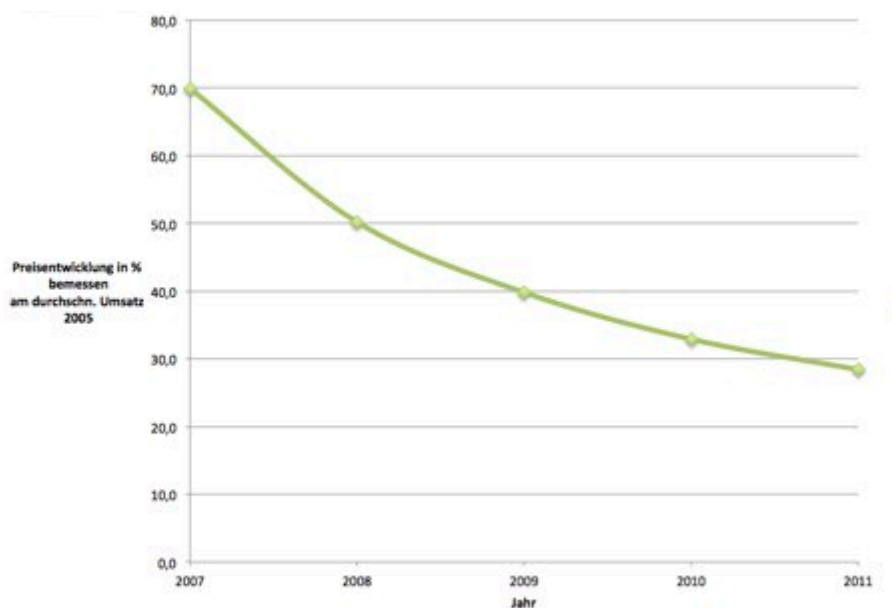


Abbildung 11: Preisentwicklung auf dem deutschen Notebookmarkt 2007 bis 2011 bemessen am durchschnittlichen Umsatz im Jahr 2005 [11]

Auch die Entstehung neuer Absatzmärkte durch Neuentwicklungen wie Smartphones, E-Bikes, Tablet PCs und Ultrathin Notebooks führt zu einem überproportional hohen Bedarf an LIB. So nahm beispielsweise mit der Einführung von I-Phone, Blackberry und I-Pad der Bedarf an LIB sprunghaft zu (Abbildung 12).

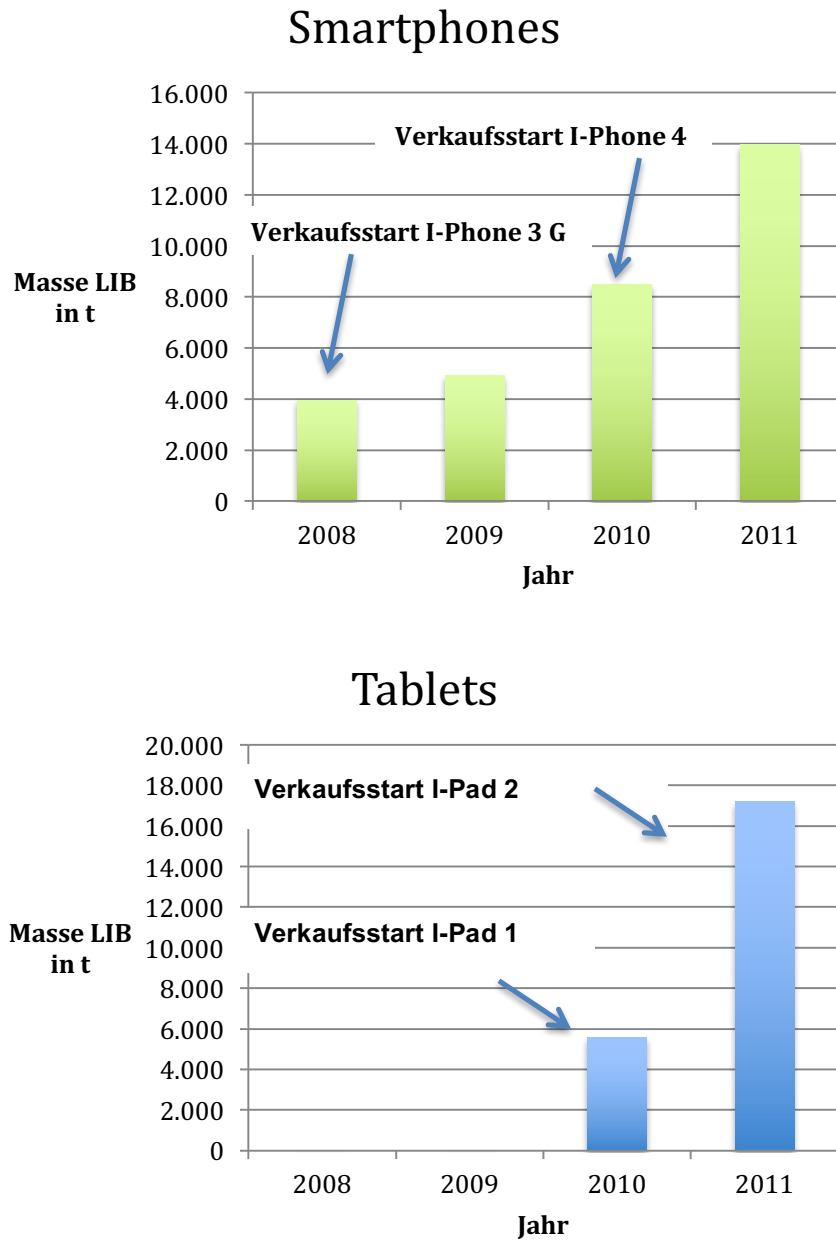


Abbildung 12: Einfluss von Neuentwicklungen auf den Bedarf an LIB [14; 19; 20; 21; 22 ; 23; 24; 25; 26]

Zukünftiger weltweiter an Bedarf LIB

Insgesamt geht man von einer etwa vierfachen Steigerung Gesamtnachfrage nach Lithiumanwendungen von 2011 bis 2020 aus.

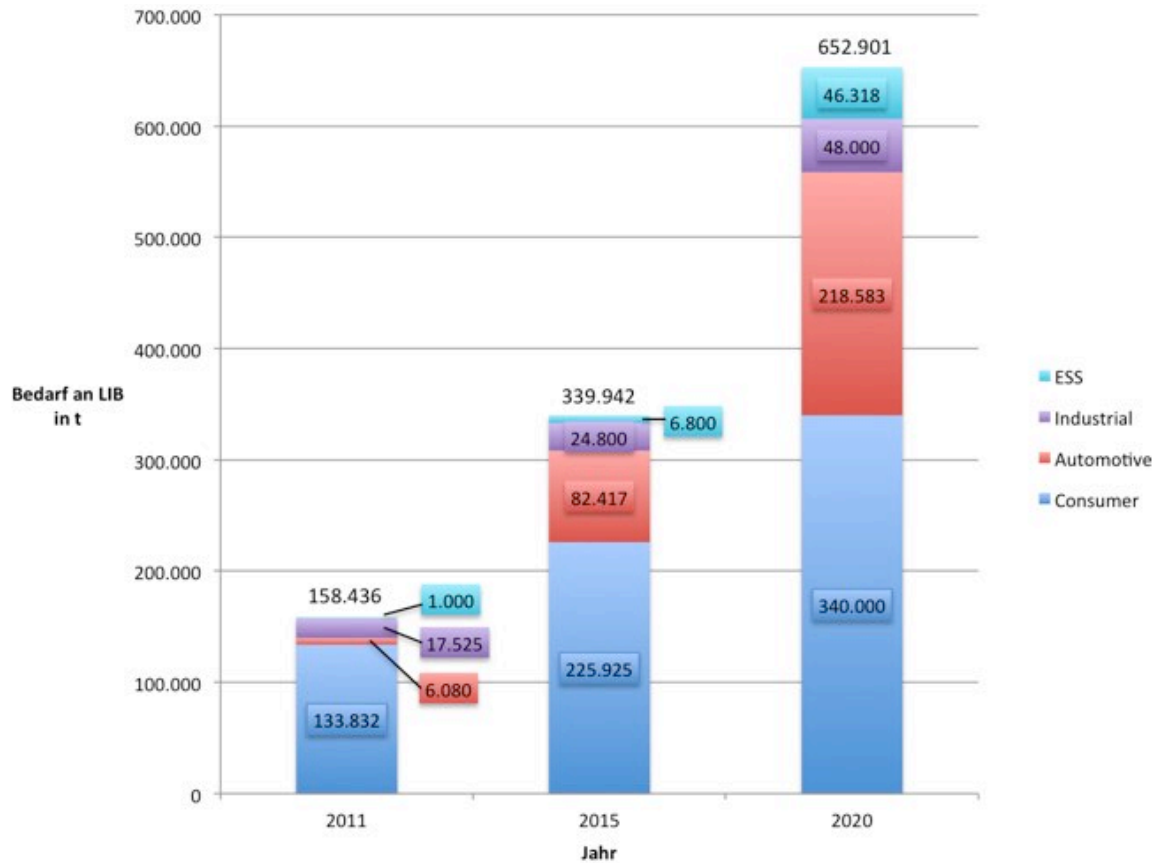


Abbildung 13: Entwicklung von LIB nach Anwendungsgebieten [8; 9; 14]

Tabelle 5: Entwicklung des Bedarfes an LIB Weltweit, Europa und Deutschland [8;; 9; 14; 15; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 27; 28; 29; 30]

| | 2009 | | | 2011 | | | 2015 | | |
|------------------|----------|--------|-------------|----------|--------|-------------|----------|--------|-------------|
| | Weltweit | EU | Deutschland | Weltweit | EU | Deutschland | Weltweit | EU | Deutschland |
| Mobiltelefon | 32.468 | 3.700 | 789 | 33.024 | 4.000 | 800 | 38.808 | 4.700 | 976 |
| Portable PC | 61.688 | 13.000 | 2.700 | 69.350 | 17.500 | 3.421 | 114.380 | 24.000 | 4.847 |
| Sonstige Cosumer | 21.137 | 3.500 | 800 | 31.457 | 6.630 | 900 | 72.737 | 18.050 | 1.100 |
| Powertool | 4.300 | 1.700 | 360 | 12.725 | 2.300 | 491 | 15.013 | 3.100 | 666 |
| Ebike | 3.583 | 1.250 | 380 | 4.800 | 2.250 | 750 | 9.788 | 3.250 | 1.250 |
| Automotive | 100 | 33 | 11 | 6.080 | 2.027 | 676 | 79.120 | 26.373 | 8.791 |
| ESS | 100 | 33 | 11 | 1.000 | 333 | 111 | 10.097 | 3.366 | 1.122 |
| Summe | 123.377 | 23.217 | 5.051 | 158.436 | 35.040 | 7.149 | 339.942 | 82.839 | 18.752 |

Die signifikanteste Steigerung des Bedarfs liegt im Anwendungsgebiet Automotive. Aus der Betrachtung weltweiter und regionaler Verkaufszahlen ergibt eine gleichmäßige Aufteilung des Marktes in die Gebiete Europa, Amerika und Asien mit nahezu identischer Wachstumsrate. Es ist von einer zunehmenden Verbreitung der Hybrid- (HEV) oder Plugin-Hybridfahrzeuge (PHEV), auszugehen. [8; 28; 30]

Reine Elektrofahrzeuge (EV/BEV), die ausschließlich mit Lithium-Ion Technologie betrieben werden, sind am Markt noch nicht weit verbreitet. Bedingt durch seine geringe Reichweite, ist das Elektrofahrzeug hauptsächlich auf die Nutzung im urbanen Raum eingeschränkt. Eine Infrastruktur zur Energieversorgung von Elektrofahrzeugen befindet sich z.Z. noch im Aufbau. [2; 4; 5; 8; 30]

Durch die duale Nutzung von Verbrennungs- und Elektromotor bei der Hybridtechnologie sind Nachteile bei der Energieversorgung und der Reichweite hier nahezu auszuschließen. Vor dem Hintergrund steigender Preise fossiler Brennstoffe wird die Nachfrage nach HEV und PHEV als Übergangstechnologie zum EV in den nächsten Jahren deutlich zunehmen. [9; 28; 30]

Die Anzahl verbauter Zellen und das hieraus resultierende Gewicht der Batterieeinheit ist in Hybridfahrzeugen deutlich geringer als in reinen Elektrofahrzeugen. Eine hohe Masse des Moduls hat einen negativen Einfluss auf die Reichweite eines Elektrofahrzeuges. Aus diesem Grund ist auch mit einer zunehmenden Gewichtsreduzierung der Module, z. B. durch die Verwendung der leichteren Pouczelle zu rechnen. Die Berücksichtigung dieser Entwicklung hin zu einem niedrigeren Batteriegewicht pro verkauftem Elektromobil ergibt im Vergleich zu anderen Erhebungen wie Roland Berger, Umicore u. A. eine Tendenz zu deutlich konservativeren Werten. [8; 9]

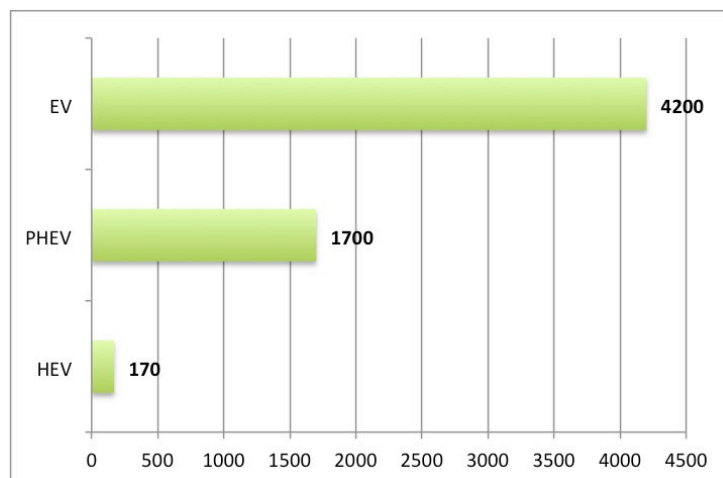


Abbildung 14: Durchschnittliche Anzahl in Hybrid- und Elektrofahrzeugen verbauter LIB Zellen [9]

Eine Zunahme von LIB Anwendungen im Industrial Sektor ist vor allem auf die Ablösung der dort bestehenden Batteriesysteme NiMH (Powertool, E-Bike) und Bleibatterien (E-Bike) zurückzuführen. Während dieser Übergang in Europa bereits fortgeschritten ist, lässt sich in Amerika und Asien von einem erhöhten Bedarf an LIB in den nächsten Jahren ausgehen. Aufgrund der geringen Lebensdauer von Akkumulatoren ist in Powertool Anwendungen mit einem schnellen Zuwachs an LIB-Systemen zu rechnen. Ein weiterer Wachstumsfaktor ist die zunehmende Verbreitung von E-Bikes. [8; 9; 14; 15; 16; 17].

Der Markt für Konsumeranwendungen ist, insbesondere in den Hauptsegmenten Mobilfunk und Notebook, zunehmend gesättigt. Auch die Nachfrage nach neuen Technologien, wie Smartphones und Ultrathin Notebooks wird nach 2015 kein signifikantes Wachstum mehr verursachen. Im übrigen

Konsumerbereich ist das Wachstum fast ausschließlich von der Verbreitung der Tablets abhängig. Bei den übrigen Anwendungen, wie z.B. Haushaltsanwendungen, MP3 Player und Fotografie ist keine Steigerung der Nachfrage zu erwarten. [8; 9; 18 ; 19; 20]

Im Bereich portabler Anwendungen werden zunehmend leichtere Folien-Lithiumpolymerakkumulatoren verbaut. Hierdurch wird ca. 20 % des Zellgewichtes eingespart. Auch aus diesem Grund wird sich das Wachstum der verbauten Zellmenge im Vergleich zum Zeitraum 2007 bis 2011 deutlich verringern. [8]

Energiespeicheranwendungen (ESS) von LIB werden zur Zeit vorwiegend in Telefonnetzen eingesetzt. Im Bereich des Ausbaus fluktuierender erneuerbarer Energien wie Wind- oder Photovoltaikanlagen werden die Potentiale von LIB in ESS in den nächsten Jahren erst zunehmend erforscht werden. Bis 2015 sind in Relation zum restlichen LIB Markt keine hohen Zellmengen zu erwarten. Zwischen 2015 und 2020 ist von einem Anstieg beim Bedarf an LIB Systemen auszugehen. Da sich der potentielle Wachstumsmarkt aufgrund der aktuellen Datenlage schwer beurteilen lässt, wird bei der Prognose von einem stark konservativen Szenario ausgegangen. [8; 9; 27; 28; 31]

Marktanalyse der Inhaltsstoffe

Die steigenden Anforderungen und die Erschließung neuer Anwendungsbereiche für LIB Systeme führt zu einer zunehmenden Entwicklung und Erprobung neuer Kathoden- und Anodenmaterialien. Die Erstellung verlässlicher Prognosen über die Verbreitung unterschiedlicher Batterietypen ist aufgrund dieser Marktveränderungen bis ins Jahr 2020 nicht möglich. Die Betrachtung der Inhaltsstoffe erfolgt daher nur über die nächsten drei Jahre bis zum Jahr 2015.

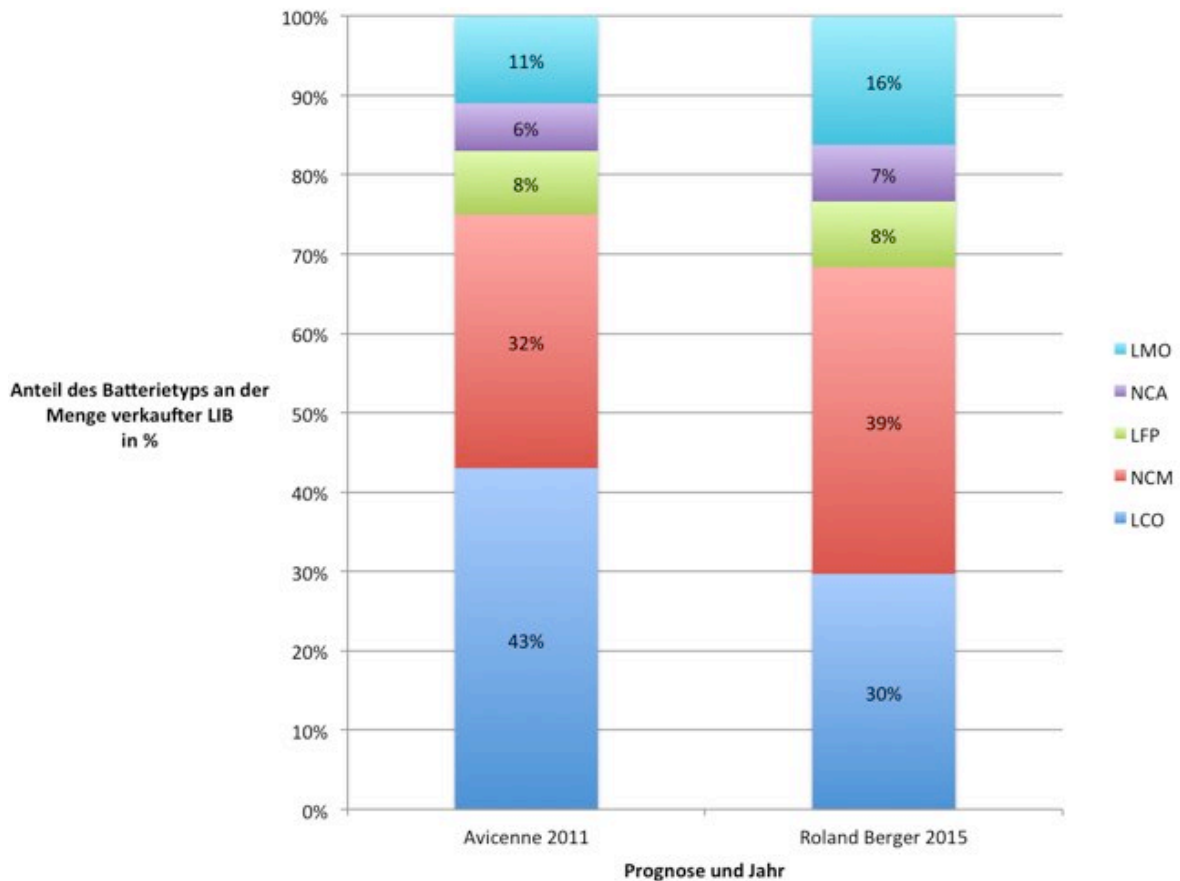


Abbildung 15 :Anteile verschiedener Batterietypen am weltweiten LIB Bedarf [8; 9]

In Abhängigkeit von der Anwendung werden unterschiedliche Batterietypen verwendet: [8; 9; 32; 33]:

- Leistungsdichte
 - Alle Anwendungen insbesondere Portables und Fahrzeuge
- Kapazität
 - Alle Anwendungen insbesondere ESS, Automotive
- Zyklenfestigkeit / Lebensdauer
 - Alle Anwendungen
- Hochstromfestigkeit
 - Hochstromspeicher (ESS)
- Lagerfähigkeit / Temperaturbeständigkeit
 - Anwendungen im Außenbereich (ESS, Automotive)
 - Saisonal genutzte Anwendungen (E-Bike)
- Sicherheit
 - Portable Anwendungen (Powertools, Konsumer)
 - Verkehr (Automotive, E-Bike)
- Kosten
 - Alle Anwendungen

Die sehr guten Kapazitäts- und Leistungswerte machen reine Kobaltzellen (LCO) zum bevorzugten Batteriesystem im Konsumerbereich. Aufgrund von Sicherheitsproblemen und steigendem Kostendruck ist jedoch mit einer sinkenden Menge LCO zu rechnen. Insbesondere mit Mangan und Nickel geblendete Kobaltzellen (NCM) bieten eine zukunftsfähige Alternative. Bei erhöhter Brandsicherheit und niedrigeren Materialkosten sind die Leistungskennndaten dieses Batterietyps nahezu identisch mit der LCO Zelle. [8; 9; 32; 33]

Reine Manganzellen (LMO) und Lithiumeisenphosphat (LFP) verfügen trotz schlechteren Kapazitäts- und Leistungswerten über eine höhere Feuerfestigkeit im Falle eines Kurzschlusses. Diese Materialien werden daher bevorzugt bei Laminierten- oder Pouchzellen eingesetzt, die auf mechanische Einwirkung empfindlich reagieren. Auch in Verkehrsanwendungen, wie E-Bikes und Automotive kommt LMO und LFP zum Einsatz. Kathodenmaterialien mit Mischungen aus Nickel, Aluminium und Kobalt (NCA) stellen wegen ihrer leichten Entzündlichkeit ein Sicherheitsrisiko dar und werden immer weniger Verbreitung finden. NCA Zellen werden nur noch in wenigen Konsumeranwendungen verwendet. [8; 9; 32; 33]

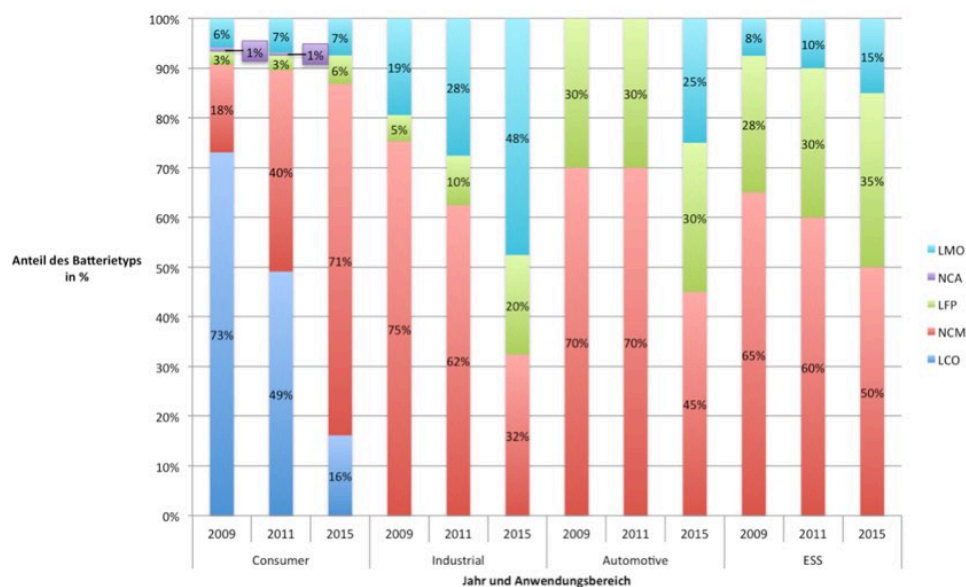


Abbildung 16: Entwicklung des Einsatzes von verschiedenen Batterietypen nach Anwendungsbereichen

2.1.3 Aufbau und Konstruktion der verschiedenen Module

Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau und die Demontage zweier unterschiedlicher Typen von EV-Batterien näher beschrieben. Im Wesentlichen repräsentieren sie die momentan gängigen Batterien verschiedener Hersteller, die überwiegend auf Pouchzellen basieren. Die Batterien unterscheiden sich dadurch, dass manche Hersteller die Zellen in Gehäusen aus Edelstahl verbauen, andere hingegen die Pouchzellen in Leichtbauweise in Kunststoff und Aluminiumrahmen fixieren und das Außengehäuse der Batterie entsprechend stark dimensionieren.

In Abbildung 17 ist eines der untersuchten Module einer Systematterie eines Elektrofahrzeugs abgebildet. An den Stirnseiten des teildemontierten Moduls sind die Anschlüsse an das Kühlsystem des Elektrofahrzeugs zu erkennen. Auf der Oberseite befinden sich die Anschlussstecker für die Steuerungselektronik. Die Kunststoffabdeckung, welche die Pole der Einzelzellen schützt, wurde hier bereits entfernt.



Abbildung 17: Batteriemodul vor der Demontage

Die vorliegenden Lithium-Ion-Module bestehen aus verschalteten Pouchzellen, die Zellen sind als Stack angeordnet. Aufgrund dieser Konstruktionsweise sind die Zellen auf einer rechteckigen Grundfläche mit einer Länge von 230 mm und einer Breite von 160 mm nur 8 mm dick. Jeweils zwei der Zellen sind getrennt durch eine Schaumstoffzwischenlage in einem Kunststoffrahmen eingebettet und werden von diesem zusammengehalten. Der Aufbau einer Moduleinheit besteht je nach Länge aus 8 beziehungsweise 18 solcher Kunststoffrahmen, die durch ein Wärmeleitblech aus Aluminium voneinander getrennt sind. Jede Zelle hat aufgrund dieser Anordnung der Zwischenlagen auf einer Seite Kontakt mit einem Wärmeleitblech auf der anderen Seite zu einer Schaumstoffzwischenlage. An den Stirnseiten jeder Moduleinheit sind mit Kunststoff ausgekleidete Stahlplatten montiert. In den Seitenrändern der Kunststoffrahmen und der Wärmeleitbleche befindet sich jeweils eine Aussparung, so dass durch die beschriebene Anordnung ein Kanal entsteht, durch den im Betrieb der Module die Kühlflüssigkeit zirkuliert. Die von den Aluminiumblechen transportierte Energie wird konvektiv in das Kühlmedium übertragen.

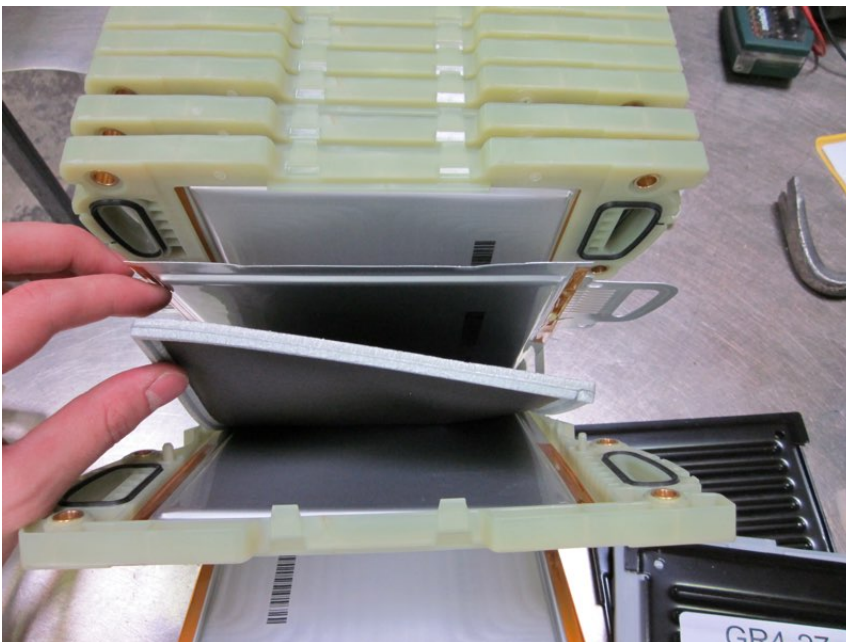


Abbildung 18: Aufbau eines Batteriemoduls

Am unteren Rand der Module fixieren auf jeder Seite jeweils zwei Gewindestangen die Kunststoffrahmen. Durch diese Gewindestangen kann die Kompression der Zellen eingestellt werden um im Betrieb im Automobil eine Beschädigung der Zellen durch Vibrationen zu verhindern. Am oberen Rand sind die Module von einem Ring aus Stahlblech umgeben. Die Einzelelemente sind durch verschraubte Strombrücken aus Stahl miteinander verbunden und die Einzelzellen sind an der Oberseite mit Stromleitern verschweißt. Die Einzelzellen sind in Reihe geschaltet.

Bei den drei zu untersuchenden Modulen handelt es sich um Teile einer Systembatterie, die an verschiedenen Stellen desselben Elektrofahrzeugs verbaut sind. Die Module unterscheiden sich in Ihrer Länge, da diese an die Platzverhältnisse der Einbaustelle angepasst werden.

Tabelle 6: Kenndaten Batteriemodule

| Eigenschaften | Modul 1 | Modul 2 | Modul 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Länge [mm] | 480 | 595 | 825 |
| Breite oben [mm] | 175 | 175 | 175 |
| Breite unten [mm] | 240 | 240 | 240 |
| Höhe [mm] | 260 | 260 | 260 |
| Gewicht [kg] | 39 | 48 | 67 |
| Anzahl Moduleinheiten (8 Kunststoffrahmen) | 0 | 1 | 1 |
| Anzahl Moduleinheiten (18 Kunststoffrahmen) | 2 | 2 | 3 |

Bei den drei zu untersuchenden Modulen handelt es sich um Teile einer Systembatterie, die an verschiedenen Stellen desselben Elektrofahrzeugs verbaut sind. Die Module unterscheiden sich in Ihrer Länge, da diese an die Platzverhältnisse der Einbaustelle angepasst werden.

Um die Kunststoffrahmen und Zellen zugänglich zu machen, mussten zunächst die Gewindestangen mit einer Ratsche gelöst und aus dem Rahmen gezogen werden. Nachdem der Stahlring, der die Zellen an der Oberseite des Moduls in Form hielt, mit einem Schraubenzieher abgestreift wurde, konnten die Einzelelemente voneinander getrennt und weiterzerlegt werden. Die Stahlrahmen an den Stirnseiten konnten von Hand gelöst werden. Die mit der Innenseite der Stahlrahmen verbundene Kunststoffplatte konnte mit einigem Kraftaufwand gelöst werden.

Um die Kunststoffrahmen entfernen zu können, musste das Modul mit einer der Stirnseiten auf den Arbeitstisch gelegt werden. Da die Kunststoffrahmen im Gegensatz zu den Zellen nicht fest mit den Stromleitern an der Oberseite des Moduls verbunden waren, konnten diese zusammen mit Wärmeleitblechen und Schaumstoffzwischenlagen mit geringem Aufwand entfernt werden. Nach der Entfernung dieser Elemente waren die Zellen nur noch an der Oberseite mit einem Stromleiter verschweißt. Die den Zellstrom leitenden Bleche wurden mit einem Teppichmesser am Rand eingeschnitten und die Zellen konnten von der Abdeckung abgerissen werden. Beim Einschneiden der Belche musste darauf geachtet werden nicht den Pouch-Bag zu beschädigen um ein Austreten des Elektrolyten zu vermeiden. Die Stromleiter waren fest mit der Kunststoffabdeckung verbunden und hätten nur mit großem Aufwand abgetrennt werden können. Dies wäre bei einer Demontage im industriellen Maßstab unwirtschaftlich und es wurde eine Mischfraktion gebildet, die neben Kunststoff auch die Metalle Kupfer, Aluminium und Eisen enthielt.



Abbildung 19: Trennung von Batteriezellen und Stromleitern

Eine Beschleunigung der Zerlegung durch bereitgelegte elektrische Werkzeuge wie zum Beispiel einen Akkuschrauber war nur eingeschränkt möglich, da nur wenige Verschraubungen vorhanden waren und die meisten Elemente von Hand demontiert werden mussten. Bei der Demontage wurden die Konstruktionselemente in die in Tabelle 7 beschriebenen fünf Fraktionen aufgeteilt.

Tabelle 7: Zuordnung der Konstruktionselemente zu Recyclingfraktionen

| Fraktion | Zugeordnete Konstruktionselemente |
|-------------------------|--|
| Aluminiumlegierung | Wärmeleitbleche |
| Stahl | Gewindestangen, Seitenbleche, Stahlring |
| Kunststoff | Kunststoffrahmen, Anschlüsse Kühlmedium, Schaumstoffzwischenlagen, Modulabdeckung |
| Kunststoffmischfraktion | Zellenabdeckung, Stromleiter |
| Zellen | Batteriezellen bestehend aus Separator, aktivem Material, Elektrolyt, Aluminium- / Kupferblechen |

Von den in Tabelle 7 aufgeführten Fraktionen werden nur die Zellen von ACCUREC weiter aufbereitet. Die Aluminiumlegierung und Stahlfraktion werden einer für diese Metalle existierenden Recyclingroute einer Fremdfirma zugeführt. Die Kunststoff- und der Kunststoffmischfraktion sind nicht sortenrein und ein Einsatz zur Erzeugung neuer Kunststoffartikel ist nicht möglich. Es besteht die Möglichkeit mehrere, sortenreine Kunststofffraktionen zu bilden oder die Mischfraktion einer thermischen Verwertung zuzuführen. Kunststoffteile werden beispielsweise von der Zementindustrie als Brennstoff eingesetzt.

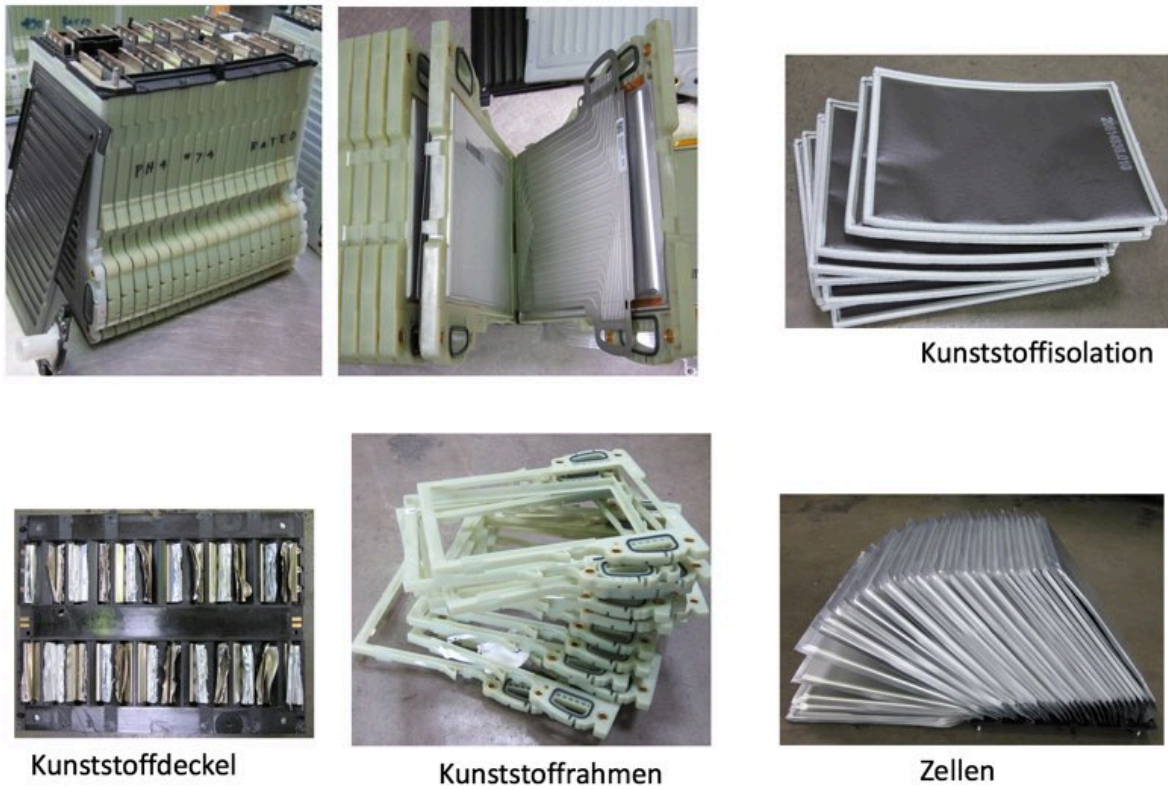


Abbildung 20: Demontagefraktionen einer Lithium-Ion Automobil-Batterie

Bei dem nächsten Beispiel der Demontage Abbildung 21 handelt es sich ebenfalls um eine EV-Batterie, deren Gewicht 230 kg wog.



Abbildung 21: angelieferte Lithium-Ion Automobil-Batterie

Für die Bilanzen der verwendeten Materialien wurden drei Ebenen für die Demontage definiert:

- die gesamte Batterie, so wie sie im Fahrzeug verbaut wird

- die Module; nach Demontage des Batteriegehäuses und möglicher Anbauteile wie Kühlsystem, Verkabelung und Steuerungselektronik
- die Zellen, aus denen sich ein Modul aufbaut

Diese Unterscheidung in unterschiedliche Demontageebenen wurde getroffen, da sich die zu ermittelnde Recyclingeffizienz bei den Industriebatterien auf die zurück gewonnenen Materialien der gesamten Batterie bezieht. Im Gegensatz zu den Konsumerbatterien, bei denen nur die Zellen bilanziert werden, aber nicht die Gehäuse und Anbauteile.

Abbildung 22 zeigt die Demontage der Batterie, beginnend mit dem Abschrauben der oberen Abdeckung und der Entnahme des darunter liegenden Schicht Isolationsmaterial. Nach dem freilegen der Module in der Gehäusewanne wurden die Spannung an den Modulanschlüssen gemessen und der Ladungszustand festgestellt. In der Regel handelt es sich um teilgeladene Module, die so gehandhabt werden als hätten sie die volle Ladespannung. Im nächsten Schritt wurden alle Kabel und Verbindungsbrücken demontiert, so dass daran anschließend die einzelnen Module aus der Batteriewanne demontiert werden konnten (Abbildung 23).

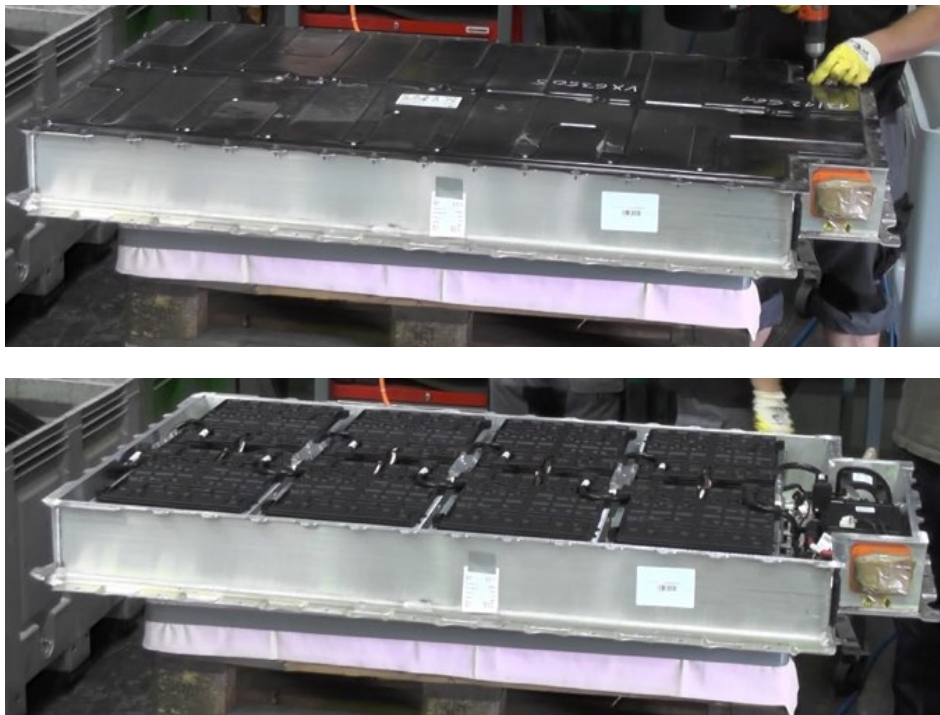


Abbildung 22: Demontage Abdeckung



Abbildung 23: Demontage Kabelverbindungen

Nach dem Lösen der Stromverbindungen werden die Schrauben, welche die Module in der Bodenwanne befestigen gelöst und die einzelnen Module können aus der Wanne herausgehoben werden. Das Batterie Managementsystem, das Kühlsystem, die Sicherungen, die Kabel und weitere WEEE Teile werden in gleicher Weise demontiert.



Abbildung 24: Entnahme der Module



Abbildung 25: verbleibendes Kühlsystem und WEEE

Die Abbildung 27 und Abbildung 29 geben einen Überblick über die, aus der Batterie demontierten einzelnen Fraktionen.



Abbildung 26: Module (8 Stück)

Die Module wurden zum Zweck der Materialanalyse weiter bis auf Zellebene demontiert. In einer späteren Produktion wird dieser Aufwand entfallen und die Module werden komplett der thermischen Behandlung zugeführt.



Abbildung 27: Aluminiumteile



Abbildung 28: Stahl Schrauben und Anbauteile



Abbildung 29: MBS, WEEE, Kunststoffe

Tabelle 8: Materialzusammensetzung Batterie, Modul und Zelle

| ACCUREC® RECYCLING GMBH | | Demontage | | HV-Speicher | | |
|-----------------------------------|------------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Input Masse | Output Masse | | | |
| Batterie | | Stahl | 5,29 kg | | | |
| | | Kabel | 0,18 kg | | | |
| | | WEEE | 2,25 kg | | | |
| | | Kunststoff | 0,38 kg | | | |
| | | Aluminium | 21,93 kg | | | |
| | | Sonstiges | 0,00 kg | | | |
| | | Module | 200,04 kg | | | |
| | | Σ | 230,07 kg | | | |
| | | | | 230,07 kg | | |
| | | | | | | |
| | | | Demontage | | | |
| | | | Input Masse | Output Masse | Input Masse | Output Masse |
| | Anzahl Module/Batterie | 8 | ein Modul | | alle Module | |
| | | Stahl | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,00 kg | 0,00 kg |
| | | Kunststoff | 0,337 kg | 0,337 kg | 2,70 kg | 2,70 kg |
| | | Aluminium | 2,720 kg | 2,720 kg | 21,76 kg | 21,76 kg |
| | | Zellen | 21,948 kg | 21,948 kg | 175,58 kg | 175,58 kg |
| | | Σ | 25,005 kg | 25,005 kg | 200,04 kg | 200,04 kg |
| | | | | | | |
| | | | Pyrolyse | | Pyrolyse | |
| | | | Input Masse | Output Masse | Input Masse | Output Masse |
| | Anzahl Zellen/Modul | 12 | eine Zelle | | alle Zellen | |
| | Zellgehäuse | Edelstahl | 0,244 kg | 0,244 kg | 23,424 kg | 23,424 kg |
| | Anode | Kohlenstoff | 0,206 kg | 0,206 kg | 19,816 kg | 19,816 kg |
| | | Kupfer | 0,255 kg | 0,255 kg | 24,492 kg | 24,492 kg |
| | | Sonstiges | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg |
| | Kathode | Mangan | 0,149 kg | 0,149 kg | 14,350 kg | 14,350 kg |
| | | Lithium | 0,023 kg | 0,023 kg | 2,212 kg | 2,212 kg |
| | | Kobalt | 0,014 kg | 0,014 kg | 1,315 kg | 1,315 kg |
| | | Nickel | 0,052 kg | 0,052 kg | 4,963 kg | 4,963 kg |
| | | Aluminium | 0,164 kg | 0,164 kg | 15,722 kg | 15,722 kg |
| | | Sauerstoff | 0,134 kg | 0,134 kg | 12,880 kg | 12,880 kg |
| | | Sonstiges | 0,007 kg | 0,000 kg | 0,634 kg | 0,000 kg |
| | Separators | Kunststoff | 0,174 kg | 0,000 kg | 16,733 kg | 0,000 kg |
| | Tabs | Kupfer | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg |
| | | Aluminium | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg |
| | | Sonstiges | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg | 0,000 kg |
| | | Elektrolyt | 0,407 kg | 0,000 kg | 39,043 kg | 0,000 kg |
| | | Σ | 1,829 kg | 1,241 kg | 175,58 kg | 119,17 kg |
| | | | | | | 59,28% |

In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse der mechanischen Demontage und die Zusammensetzung der Zellen nach der Pyrolyse angegeben. Die Recyclingeffizienz für die Zelle erfüllt mit 59,28 % bereits die Anforderungen der Batterieverordnung. Zählt man die verwertbaren Anbau- und Gehäuseteile, die keiner thermischen Behandlung unterzogen werden müssen hinzu, so lässt sich eine Recyclingeffizienz von 68,29 % erzielen.

Die nachfolgende Tabelle 9 gibt eine Übersicht über alle bislang behandelten Batterien, der wichtigsten europäischen Hersteller:

Tabelle 9: Materialzusammensetzung Zellen

| Hersteller | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
|----------------------------|--------------|---------|-----------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| Batterie Gewicht | Durchschnitt | | 154 kg | | | | | | | |
| Gehäuse | | St. | 17,18 kg | | | | | | | |
| | | Al | 29,37 kg | | | | | | | |
| Modulgewicht | Durchschnitt | | 27,21 kg | | | | | | | |
| Zellgewicht | Durchschnitt | | 0,73 kg | | | | | | | |
| Leistung kWh | Durchschnitt | | 12,78 kWh | (1,23 - 25 kWh) | | | | | | |
| Zellzusammensetzung | | | | | | | | | | |
| Hersteller | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Mittelwerte |
| Stahl | 20,20% | 17,4% | 19,0% | 18,0% | 0,0% | 0,0% | 13,3% | 0,0% | 0,0% | 9,8% |
| Kohlenstoff | 6,50% | 12,9% | 11,7% | 9,4% | 11,0% | 11,0% | 11,3% | 31,9% | 19,3% | 13,9% |
| Kupfer | 19,00% | 14,3% | 21,2% | 20,4% | 17,7% | 17,7% | 13,9% | 13,2% | 18,7% | 17,3% |
| Aluminium | 10,60% | 6,1% | 10,35% | 24,1% | 11,2% | 11,2% | 9,0% | 8,4% | 13,2% | 11,6% |
| lithium | 1,30% | 6,2% | 5,31% | 0,7% | 11,0% | 11,0% | 1,3% | 0,9% | 1,6% | 4,4% |
| Mangan | 2,20% | 3,5% | 0,02% | 2,9% | 15,9% | 15,9% | 8,2% | 13,8% | 0,0% | 6,9% |
| Kobalt | 2,70% | 4,3% | 0,95% | 0,9% | 1,1% | 1,1% | 0,7% | 3,2% | 0,2% | 1,7% |
| Nickel | 2,60% | 4,1% | 4,80% | 1,3% | 4,2% | 4,2% | 2,8% | 0,8% | 1,1% | 2,9% |
| Kunststoff | 8,60% | 14,2% | 14,41% | 5,5% | 3,4% | 3,4% | 17,7% | 4,6% | 31,4% | 11,5% |
| Elektrolyt | 14,70% | 11,5% | 9,80% | 8,7% | 11,0% | 11,0% | 13,8% | 19,9% | 14,6% | 12,8% |
| Sauerstoff | 7,50% | 3,6% | 1,22% | 3,8% | 6,1% | 6,1% | 7,3% | 1,5% | 0,0% | 4,1% |
| Sonstiges | 4,10% | 1,9% | 1,10% | 4,3% | 7,4% | 7,4% | 0,7% | 1,8% | 0,0% | 3,2% |
| | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |

Das durchschnittliche Gewicht der EV-Batterien liegt bei 154 kg wobei die Spanne von 120 – 230 kg reichte. Die Gehäuse der Batterien bestehen überwiegend aus Al gefolgt von Stahl; Kohlefaser oder andere Leichtbau-Werkstoffe sind bislang noch nicht im Einsatz. Alle untersuchten Batteriesysteme, die bereits serientauglich sind basieren auf NMC-Zellen die sich hinsichtlich des Nickel und Mangan gehaltes voneinander unterscheiden. Nur einige wenige Prototypen, die oben nicht aufgeführt sind, basieren auf Eisensulfat und Lithium-Titanat, sind aber noch im Teststadium. Die Ergebnisse der Materialanalysen wurden dem Ökoinstitut Darmstadt für die Umbrella Arbeitsgruppe zur Erstellung der Öko-Bilanzen zur Verfügung gestellt

2.1.4 Sicherheitsbetrachtung für alle Prozessschritte

Bei der Demontage der Lithium-Ion-Batterien sind verschiedene Gefahrenquellen zu beachten und entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen, um Gefährdungen und Gesundheitsrisiken auszuschließen.

Da es sich bei den Batterien um Hochvolt-Batterien handelt ist zu beachten, dass Mechaniker oder Mechatroniker mit Spannungen über 48 V nur arbeiten dürfen, wenn sie zuvor eine entsprechende Aus- oder Weiterbildung absolviert haben. Es existierten bereits eine Vielzahl Berufsgenossenschaftlicher Regeln für Sicherheit und Arbeit (BGR A3. (2006). Arbeiten unter Spannung an elektrischen Anlagen und Betriebsmitteln, BGR 189. (2007). Benutzung von Schutzkleidung, BGR 195. (2004). Einsatz von Schutzhandschuhen), Berufsgenossenschaftlicher Vorschriften (BGV A3. (2005). Elektrische Anlagen und Betriebsmittel) und Informationen (BGI 548. (2006). Elektrofachkraft, BGI 8686. (2010) Qualifizierung für Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen) die einzuhalten und zu beachten sind.

Folgende Risiken beim Umgang mit Li-Ion Batterien sind bekannt:

Elektrische Gefahren

- beim Berühren von Spannung führenden Teilen kann es zu einem tödlichen elektrischen Schlag kommen
- Brandgefahr durch Lichtbogen im Gleichstrombereich
- Externer Kurzschluss kann zu Überhitzung der Batterie führen
- durch Kurzschluss können Feuer oder Verbrennungen verursacht werden

Mechanische Gefahren

Mechanische Beschädigungen können zu inneren Kurzschlüssen führen. Die hohen fließenden Ströme führen zur Erhitzung des Akkumulators. Gehäuse aus Kunststoff können schmelzen und entflammen, brennbarer Elektrolyt kann durch den entstehenden Überdruck austreten. Unter Umständen ist ein mechanischer Defekt durch eine vorangegangene Beschädigung oder einen Fertigungsfehler nicht unmittelbar zu erkennen. Auch längere Zeit nach dem mechanischen Defekt kann es noch zum inneren Kurzschluss kommen.

Chemische Gefahren

Lithium-Ionen Zellen sind gas dicht verschlossen, so dass im regulären Betrieb keine Inhaltstoffe austreten können. Wird das Gehäuse mechanisch beschädigt so können Inhaltsstoffe gasförmig oder in flüssiger Form austreten. Gasförmig treten hauptsächlich verdampfter Elektrolyt (Explosionsgefahr) und Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wie Methan, Ethan, Propan und Butan und Aldehyde aus. Zwar liegt Lithium in den Batterien nur als chemische Verbindung vor und nicht als hochreaktives Metall vor, allerdings sind die Komponenten eines Li-Ionen-Akkus oft leicht brennbar. Brennende Akkus sollten nicht mit Wasser, sondern mit Sand gelöscht werden. In den meisten Fällen besteht im Falle eines Brandes lediglich die Möglichkeit, auftretende Folgebrände zu löschen und den Akkumulator kontrolliert abreagieren zu lassen.

Neuere Erkenntnisse der für die amerikanischen Feuerwehren zuständige Behörde NFPA sowie auch die einschlägige Feuerwehrliteratur in Europa weisen zur Behandlung von verunfallten Elektrofahrzeugen die Verwendung einer großen Menge Wassers als primäre Strategie aus. Es wird allerdings explizit darauf hingewiesen, dass Löschversuche im Allgemeinen nicht direkt zum Erfolg führen. Wenn die Zelle sich bzw. ihre Elektrodenmaterialien thermisch zersetzt, so entsteht der zur weiteren exothermen Reaktion nötige Sauerstoff im Inneren der Zelle. Die exotherme Zersetzung lässt sich daher nicht stoppen (Thermal runaway). Durch den Einsatz von großen Mengen Wasser werden jedoch benachbarte Zellen soweit abgekühlt, dass diese sich in der Folge nicht ebenso zersetzen. Außerdem werden große Anteile der freiwerdenden gefährlichen Stoffe durch das Wasser gebunden und/oder auf ein unkritisches Lösungsniveau verdünnt.

Die Sicherheitsdatenblätter der Hersteller der Batterien enthalten Informationen über die Zusammensetzung und Inhaltsstoffe, besondere Gefahren und Vorgaben zum Transport, Löschmaßnahmen bei einem Brand, Erste-Hilfe-Maßnahmen bei Unfällen, die Toxizität der Inhaltsstoffe und Gefahren für die Umwelt.

Tabelle 10: Gefährdungen aktuell verwendeter Materialien in der Lithium- Technologie nach [41]

| Komponenten | Materialien | Gefährdungen |
|----------------|---|--|
| Ladungs-träger | Lithium | Reagiert heftig mit Wasser Bei Direktaufnahme toxische Wirkung (FUHRMANN, 2006) |
| Anode | Graphit (Li_xC_6) | In fester Form unbedenklich Als Feinstaub potenziell gefährlich (Lungenerkrankungen) Graphit-Nano-Partikel bedenklich (WÖRLE-KNIRSCH et al., 2007) |
| | Lithium-Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) | Nanokristalle → können aufgrund ihrer geringen Größe toxisch wirken (WÖRLE-KNIRSCH et al., 2007) Kein Thermal Runaway, Explosion, Feuer (BELHAROUAK et al., 2007) Untersuchungen haben gezeigt, dass Lithium-Titanat lediglich leicht reizend für die Atemwege ist (ALTAIRNANO, 2010) |
| Kathode | Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2) | Cobaltsalze können zu Kardiomyopathie führen (BARCELOUX, 1999) Möglicherweise krebserregend (ANSMANN GmbH, 2006) Reizungen von Augen, Haut und Atmungssystem (ANSMANN GmbH, 2006) Kann auf Haut allergische Reaktionen auslösen (ANSMANN GmbH, 2006) |
| | Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (LiNiCoAlO_2) | Giftig (SAFT, 2009) |
| | Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4) | Bei Erhitzung können giftige Dämpfe entstehen (ANSMANN GmbH, 2009) |
| | Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4) | Völlig ohne giftige Schwermetalle; Verwendung thermisch stabiler und nicht brennbarer aktiver Materialien (ROTHER, 2008) |
| Elektrolyt | LiPF_6 | Mittlere bis schwere Reizungen der Haut; Reizung oder Brennen von Augen; Inhalation kann zu Reizungen in Atmungssystem führen; Entflammbar; Reagiert mit Wasser zu Fluorwasserstoffsäure → Verstärkung obiger Reaktionen (ANSMANN GmbH, 2006) |
| | LiClO_4 | Explosiv (NAZRI et al., 2009) |
| | LiAsF_6 | Weniger toxisch als LiPF_6 (NAZRI et al., 2009) |

Thermische Gefahren

Bei thermischer Belastung durch Erwärmung oder Kurzschluss kann es bei verschiedenen Lithium-Ionen-Akkus zum Schmelzen des Separators und damit zu einem inneren Kurzschluss mit Energiefreisetzung und entsprechender Erhitzung kommen.

Durch die Überhitzung der Zelle entsteht in der Regel ein Überdruck der bei Austritt des Elektrolyten zu Selbstzündung führen kann.

Da der Ladezustand der Batterien bei Anlieferung unklar ist, werden alle Batterien grundsätzlich so behandelt als wären sie zu 100 % geladen. Den Gefahren eines Stromunfalls und der Selbstentzündung der Zellen durch Kurzschluss wird Rechnung getragen, indem ausschließlich elektrisch isolierte Demontagewerkzeuge verwendet und entsprechende Schutzkleidung sowie isolierende Schutzhandschuhe getragen werden.

An den Demontageplätzen stehen Löschsandboxen bereit, die im Falle einer Überhitzung über die Batterie entleert werden und diese vollständig abdecken.

Die abgetrennten Zellen werden während der Zerlegung direkt zusammen mit Isolationsmaterial bis zur Weiterverarbeitung in Kunststofffässern mit UN-Zulassung gelagert. Bei Bedarf werden Zellen, deren Bauform die Pole außen zugänglich macht zusätzlich mit Isolationsband abgeklebt. In die Fässer wird abwechselnd jeweils eine Lage Zellen mit einer Lage Isolationsmaterial aufgefüllt. Das Streumaterial isoliert die Module und Zellen gegeneinander und kann im Falle eines Elektrolytaustrittes Feuchtigkeit aufnehmen. Das Isolationsmaterial ist thermisch isolierend, im Falle eines Kurzschlusses wird eine Kettenreaktionen, sowie ein Übergreifen des Thermal Runaway auf andere Zellen verhindert. Detailliert wird hierauf im nächsten Kapitel eingegangen.

Für die weiteren Prozessschritte nach der thermischen Behandlung geht von den Zellen kein Gefährdungspotential mehr hervor, da sie ab dann als inert und nicht brennbar klassifiziert werden können.

2.1.5 Untersuchungen zur sicheren Transportverpackung

Begleitend mit der zunehmenden Verbreitung von Lithium Batterien haben auch die Brandereignisse während des Transportes mit diesen Batterien zugenommen, die mit erheblichen Sachschäden in der Tagespresse allgegenwärtig sind. Um während der Nutzungszeit, und unter kontrollierten Bedingungen einen sicheren Betrieb zu gewährleisten wurden von den Herstellern erhebliche Entwicklungsanstrengungen unternommen. So tragen mechanische Sicherungen wie shutdown Separatoren, Überdruckventile genauso zum Erfolg des Batteriesystems bei wie elektrische Sicherheitseinrichtungen (PTC, thermal fuse) oder die Nutzung z.B. nicht brennbarer Elektrolyten etc. Trotzdem können unter praktischen Bedingungen Zwischenfälle wie das sogenannte Thermal Runaway, der thermischen Selbstentzündung der Zelle, nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Das grundlegenden thermische Verhalten bei der zwangsweisen Erwärmung von Li-Ion Batterien und ihrer Abhängigkeit vom Ladungszustand (SOC) wurde bereits in Kap. 2.2.1.2 beschrieben.

In diesem Kapitel wird das thermische Verhalten von Li-Ion Konsumer-Batterien in den marktverfügbaren, üblichen Verpackungsmitteln für EOL Li-Ion Batterien untersucht und beschrieben. Aus dem thermischen Verhalten der unterschiedlichen Wärmedämmstoff/Aufsaugmaterialien und ihrer schützenden Wirkung in Transportgebinden mit Konsumer-Batterien werden Empfehlungen abgeleitet, die sich auf Batterien aus der Elektromobilität übertragen lassen.

Gesetzlicher Hintergrund (ADR/IMDG Code)

Lithium Batterien sind als Gefahrgut entsprechend der Klassifizierung der United Nations Economic and Social Council (ECOSOC) eingeordnet, sodass verschiedene, spezifische Regelungen für ihren Transport umgesetzt wurden. Sie finden sich in den Transportvorschriften für den Straßentransport - der ADR (International Carriage of Dangerous Goods by Road) und für den Schiffsverkehr in der IMDG (International Maritime Dangerous Goods Code) wieder. Beide Sonderbestimmungen sind mit ihren Detailregelungen nachfolgend beschrieben.

Häufigste Anwendung findet die Sondervorschrift SP188 für die Verpackungen neuer Batterien. Sie regelt in vereinfachter Form den Transport von Kleinmengen mit weniger als 1 g Lithium pro Zelle bzw. 2 g Lithium pro Li-Ion Akkumulator mit insgesamt weniger als 20 Wh für Zellen bzw. 100 Wh für Zellcluster (Batterien). Zellen bzw. Batterien außerhalb der Spezifikation unterliegen uneingeschränkt allen Beschränkungen und Auflagen.

Seit Januar 2015 kommt für beschädigte oder defekte Batterien SV 376 und gebrauchte Batterien aus Kleinsammlungen SP 377 eine neue Sondervorschrift zum tragen. Sie verweist auf Verpackungsvorschriften P908/ LP904 (Large Packaging) sowie P 909, die jeweils auf folgenden Verpackungsprinzipien basieren:

- Zellen oder Batterien müssen vor Kurzschluss geschützt werden
- Zellen oder Batterien müssen innerhalb der Verpackung fixiert werden, um vor Beschädigungen durch Bewegung zu schützen (z.B. Vibrationen)
- Stabiler äußerer Verpackung, entsprechend Verpackungsgruppe II
- Freie Zwischenräume innerhalb der Verpackung müssen mit Polstermaterialien aus nichtleitendem, nicht brennbarem Material ausgekleidet werden
- dürfen nicht durch Tunnel der Kategorie E transportiert werden
- werden klassifiziert und gekennzeichnet entsprechend:
 - Lithium-Ion Batterien, UN 3480 WASTE LITHIUM-ION BATTERIES, Klasse 9, II
 - Lithium-Ionen Batterien UN 3481 in Ausrüstungen oder mit Ausrüstung verpackt, Klasse 9, II
 - Batteriebetriebenes Fahrzeug / Batteriebetriebenes Gerät UN 3171, Klasse 9
- erfordern zusätzliche Transportdokumente und -lizenzen (z.B. ADR Transport Genehmigung), sowie besondere Fahrerschulungen

Unter bestimmten Voraussetzungen können Vereinfachungen angewendet werden, insbesondere durch die Sondervorschriften:

1. SP188 (Versand bestimmter, speziell verpackter Neubatterien)
2. SP636 (Kleinmengensammlung durch verordnete Rücknahme gebrauchter Batterien)
Soweit sie nach einer der zwei nachfolgenden Vorschriften verpackt werden:
 - 2a) P903a (gebrauchte Batterien für Kleinstsammlungen bis 30kg Gebinde)
 - 2b) P903b (konsolidierte Altbatteriegemische mit geringem Anteil Li-/Li-Ion Batterien).

Gegenwärtige Situation und Handhabung

Alle Automobilunternehmen haben mittlerweile firmenspezifische Transportverpackungen für die Batterien ihrer Fahrzeugmodelle entwickelt und entsprechend der Verpackungsgruppe II zugelassen.

Die nachfolgenden Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen einige Beispiele für Transportverpackungen unbeschädigter Batterien.



Abbildung 30: Transport der Batterien in Holzkisten



Abbildung 31: Transport der Batterien in Stahl-, Kunststoff- und Aluminiumkisten

Alle diese Lösungen sind für einen einzigen Typ Batterie maßgeschneidert und nicht untereinander tauschbar. Die Verpackungseinheiten werden so oft wie möglich wiederverwendet und werden nach der Entnahme der Batterie an den Hersteller zurück versendet



Abbildung 32: Beschädigte Batterie und beschädigtes Modul

In Abbildung 32 ist links ein Beispiel einer thermisch geschädigten Batterie und rechts eines Moduls zu sehen.

Der Transport beschädigter Batterien nach der ADR P908 (in ADR ab 2015 sofort anwendbar durch SV376) erfordert einen weiteren Aufwand an die Verpackung:

Innenverpackung:

- Jede Batterie ist einzeln in dichte Innenverpackung zu verpacken (Auslaufschutz) und gegen Bewegung mit Füllstoff zu sichern

Außenverpackung:

- UN geprüft (Verpackungsgruppe II)
- wenn luftdicht dann Entlüftungseinrichtung
- gefüllt mit nicht brennbarem und nicht leitfähigem Wärmedämmstoff, Baustoffklasse A1 oder A2 („nichtbrennbar“, z.B. Steinwolle, Glaswolle, Foamglas, Vermiculit)
- genügend Aufsaugmaterial, um austretenden Elektrolyt aufzusaugen

Zusätzlich muss eine Transport-Genehmigung der zuständigen Behörde jedem Transport beigelegt werden. Die Verpackungsbeispiele 26 und 27 müssen für diesen Fall mit entsprechenden Innenverpackungen und Wärmedämmstoff/Aufsaugmaterialien ausgestattet werden. Ist dies auf Grund der Bauform (z.B. offener Stapelcontainer) nicht möglich müssen entsprechend andere Transportkisten verwendet werden.

Grundeigenschaften von Verpackungsmaterialien

Die aus der ADR abgeleiteten gesetzlichen Voraussetzungen bestimmen die notwendigen Eigenschaften der Isolations- und Verpackungsmaterialien für den Transport gebrauchter Lithium Batterien. Diese Kapitel beschäftigt sich mit den thermo-physikalischen Basisdaten der 5 gängigsten, genutzten

Isolationsmaterialien. Dabei wurden grundsätzlich Literaturdaten durch eigene labortechnische Untersuchungen hinterlegt und verifiziert.

Allgemeine Literaturinformation

Vermiculite stellen die am häufigsten verwendeten Verpackungsmaterialien für EOL Li-Ion Batterien in Europa dar. Zu diesen wurden in dieser Studie weitere 4 angebotene, und genutzte Materialien (dargestellt in Abbildung 33) untersucht, getestet und bewertet:

- 1) **Sand:** Feuer-getrockneter Quarzsand, chemische Hauptkomponente: SiO_2 .
- 2) **Vermiculite** (Standardgröße_): Vermiculit-Rohstoffe chem. Hauptkomponenten: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO .
- 3) **Sorbix:** Ölbindemittel, auch als Feuerhemmender Stoff eingesetzt, chem. Hauptkomponente: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 .
- 4) **Absorber:** auch als Katzenstreu bekannter, aufsaugfähiger Bentonit (Hydraluminiumsilikat). Chem. Hauptkomponente: Clinoptilolite ($[(\text{Ca},\text{Na},\text{K})2-3(\text{Si},\text{Al})18\text{O}36 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$), sowie Sepiolite ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- 5) **PyroBubbles:** Brandinhibitor; schmelzfähige Glasperlen, die durch in Glasschmelzschaum ein-geblasener Stickstoff generiert werden, und fast ausschließlich aus SiO_2 bestehen.



(1) Sand



(2) Vermiculite



(3) Sorbix



(4) Absorbent



(5) PyroBubbles

Abbildung 33: Marktverfügbare Verpackungsmaterialien

Die auf Literaturrecherchen basierenden Stoffdaten sind in Tabelle 11 gegenübergestellt

Tabelle 11: Allgemeine Stoffdaten von handelsüblichen Isolationsmaterialien

| No | Material | Wärmeleitfähigkeit | Dichte | Schmelztemperatur | Wärmekapazität | Partikelgröße | Feuchtigkeit* |
|----|-------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|---------------|
| | | W/(m·K) | kg/m ³ | °C | J/(kg·K) | mm | %wt |
| 1 | Sand | 0.15-0.25 (dry), 0.25-2 (moist) | 1600 | 1600-1700 | 830 | 0-1 | 0.07 |
| 2 | Vermiculite | 0.06 (25°C) bis 0.18 (500°C) | 85-90 | 1315 | 840-1080 | 0-3 | 1.30 |
| 3 | Sorbix | not available | 420 | not available | ca.700 | 0-4 | 1.55 |
| 4 | Absorbent | 0.34 | 600 | >1200 | 1150 | 0-8 | 1.16 |
| 5 | PyroBubbles | 0.075 (20°C) | 190-230 | 1100 | 700 | 1-5 | 0.05 |

- die Feuchte wurde durch Differenzgewichtbestimmung beim Trocknen ermittelt (2h, 200°C)

Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Alle Materialien verfügen über einen hinreichend hohen elektrischen Widerstand, sodass die Maßgabe der elektrischen Isolation gegen Kurzschlüsse gegeben ist. Die thermischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch signifikant, und sind zudem von der Art der praktischen Nutzung abhängig, sodass hinsichtlich ihrer feuerhemmenden Wirkung zunächst die thermischen Eigenschaften der Wärmeleitfähigkeit λ (W/m·K), sowie der Wärmekapazität C_p (J/kg·K) ermittelt wurden. Der technische Versuchsaufbau ist mit Abbildung 34 wiedergegeben.

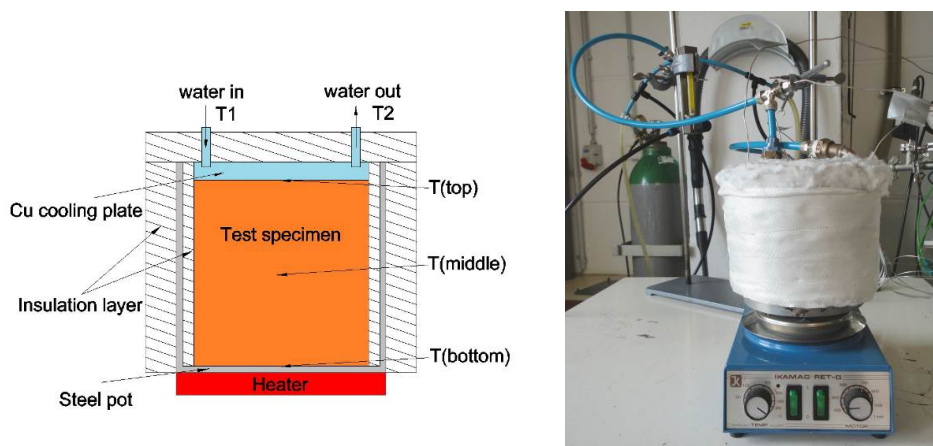


Abbildung 34: Einrichtung zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Die Wärmeleitung wurde vertikal nach Gl. 5 nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ermittelt, wobei der Einfluss von Feuchtigkeit in und an Materialien durch Vortrocknung (200°C, 2h) ausgeschlossen wurde.

$$\dot{q}_{specimen} = \dot{q}_{water} \quad (1)$$

$$\dot{q}_{specimen} = \lambda \cdot \frac{(T_{bottom} - T_{top})}{H} \cdot \frac{\pi}{4} D^2 \quad (2)$$

$$\dot{q}_{water} = \dot{m}_{water} \cdot C_{p_{water}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3)$$

$$\lambda \cdot \frac{(T_{bottom} - T_{top})}{H} \cdot \frac{\pi}{4} D^2 = \dot{m}_{water} \cdot C_{p_{water}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{4 \cdot \dot{m}_{water} \cdot C_{p_{water}} \cdot H \cdot (T_2 - T_1)}{\pi \cdot D^2 \cdot (T_{bottom} - T_{top})} \quad (5)$$

$\dot{q}_{specimen}$ — Wärmestromdichte Probe, W;

\dot{q}_{water} — Wärmestromdichte Kühlplatte, W;

λ — Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K);

T_{bottom} , T_{top} — Boden, Kopf Temperatur, °C;

H — Höhe Probe, m;

D — Durchmesser Probe, m;

\dot{m}_{water} — Massenstrom Wasser, kg/s;

$C_{p_{water}}$ — Wärmekapazität Wasser, 4177 J/(kg·K) (25°C);

T_1 — Temperatur Wasser Eingang;

T_2 — Temperatur Wasser Ausgang.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 12 eingepflegt.

Bestimmung der Temperaturleitzahl

In die Analyse des thermischen Verhaltens von Stoffen fließt die Wärmeleitfähigkeit ein, weil sie die Wärmeleitfähigkeit ins Verhältnis ihrer Dichte und Wärmekapazität setzt. Sie gibt also Auskunft über das dynamische Wärmeverhalten von Stoffen und wird durch die Formel beschrieben:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (6)$$

α – Temperaturleitzahl, m²/s;

ρ – Dichte, kg/m³;

C_p – Wärmekapazität, J/(kg·K)

Stoffe mit hoher Wärmeleitfähigkeit passen ihre Temperatur der umgebenden Temperatur schnell an, da die Wärmeleitfähigkeit hoch ist und wenig der geleiteten Wärme zur Aufheizung des Stoffes benötigt wird.

Da auch der Thermal Runaway ein dynamischer Prozess ist, muss die Wärmeleitfähigkeit für die Eignung eines Verpackungsmaterials herangezogen werden, denn die Auswirkung einer Hitzequelle auf benachbarte Li-Batterien ist entscheidend für den weiteren Verlauf einer möglichen Kettenreaktion. Solche Kettenreaktionen zwischen Li-Batterien innerhalb eines Gebindes zu vermeiden ist die Kernaufgabe der Verpackungsmaterialien. In Konsequenz sollten die Wärmeleitfähigkeiten klein sein, und sind entsprechend der Untersuchungen und Berechnungen in Tabelle 12 in Rangfolge aufgelistet. So verfügt Sand über die mit Abstand geringste Wärmeleitfähigkeit, kurz gefolgt von Absorbent. Demgegenüber zeichnen sich die leichten Stoffe „PyroBubbles, Sorbix, Vermiculite“ durch ähnlich hohe Leitfähigkeiten aus, die etwa eine Größenordnung über den Favoriten liegen.

Tabelle 12: Thermo-physische Eigenschaften von Verpackungsmaterialien (getrocknet, 25°C-280°C)

| No. | Verpackungs- material | λ (getrocknet, 25°C-280°C) | ρ | C_p | α |
|-----|--------------------------|------------------------------------|-------------------|----------|-----------------------|
| | | W/(m·K) | kg/m ³ | J/(kg·K) | m ² /s |
| 1 | Sand | 0.31 | 1530 | 830 | 2.44·10 ⁻⁴ |
| 2 | Absorbent | 0.24 | 820 | 1150 | 2.55·10 ⁻⁴ |
| 3 | PyroBubbles | 0.21 | 270 | 700 | 1.11·10 ⁻⁴ |
| 4 | Sorbix | 0.18 | 170 | ca.700 | 1.51·10 ⁻⁴ |
| 5 | Vermiculite | 0.15 | 90 | ca.960 | 1.74·10 ⁻⁴ |

Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass die Labor erstellten Daten für getrocknete Materialien ermittelt wurden. Aus praktischer Sicht ist dieser Trocknungsgrad üblicherweise nicht erreichbar, und es ist eher mit Feuchtegraden bis 12% zu rechnen. Dank einer hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasser [$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4181 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 25 °C], trägt die Feuchte damit zu insgesamt niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten bei. Die Auswirkung der Feuchte ist unter praktischen Bedingungen in den Testserien des Kapitel 2.2.1.2 berücksichtigt und ausgewertet.

TR Verhalten einzelner Li-Ion Zellen in ausgewählten Verpackungsmaterialien

Entsprechend dem Test-Aufbau, dargestellt mit Abbildung 35, wurde der Thermal Runaway einer Standard 19650 Li-Ion Zelle durch eine äußere Wärmequelle im Verpackungsmaterial simuliert. Die Heizleistung betrug jeweils 150W und der Batterieladungszustand SOC im Sinne einer Worst Case Betrachtung 100%. Der Versuch fand in einem ADR zugelassenen, handelsüblichen 60l Kunststoff-fass statt, wobei neben der Zellen-Oberflächentemperatur zusätzlich 6 Thermoelemente im Verpackungsmaterial oberhalb der Zelle im Abstand von je 15cm den Temperatur- verlauf zeitlich und räumlich darstellen können (+/-1 °C Darstellungsgenauigkeit).

Zu Beginn des Tests wurde die Heizpatrone auf 560°C erwärmt, was einer maximalen Peaktemperatur einer vollgeladenen, selbstentzündenden 18650 Li-Ion Zelle entspricht (siehe Kap. 2.2.1.2). Abbildung 36 zeigt jeweils für die 5 ausgewählten Verpackungsmaterialien den dynamische Temperaturverteilung im Verpackungsraum.

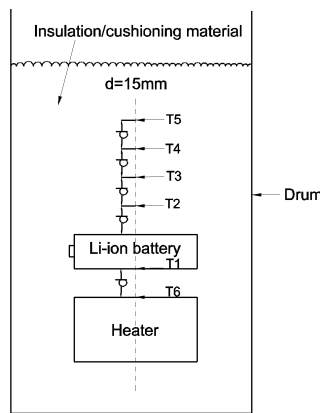
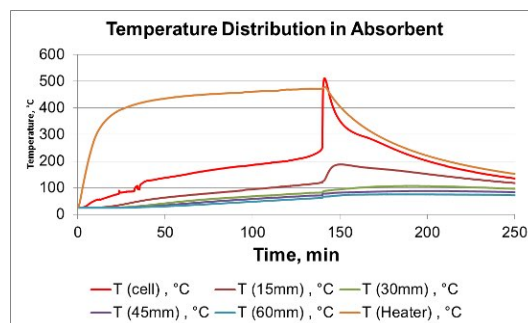
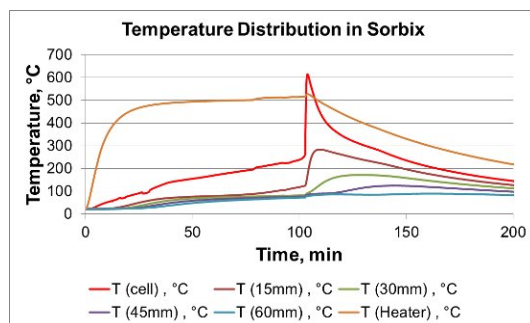
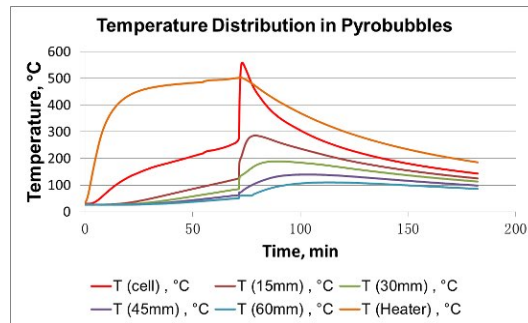
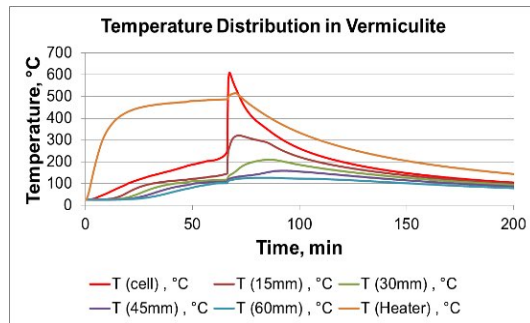


Abbildung 35: Testaufbau zum TR geladener Li-Ion Zellen in Verpackungsmaterialein



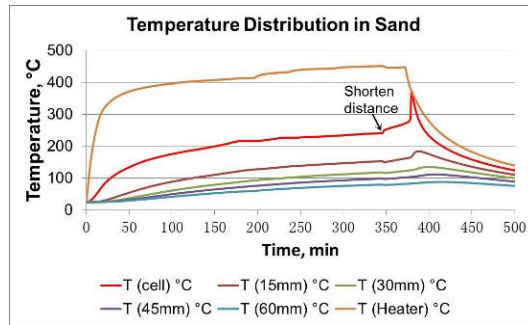


Abbildung 36: dynamische, räumliche Temperaturverteilung in Vermiculite/ Pyrobubbles/ Sorbix/ Absorbent/ Sand

Es lässt sich erkennen, dass unter gleichen Randbedingungen der TR der Zelle in Sand die signifikant längste Zeitverzögerung erfuhr (gegenüber Vermiculit: 66min, PyroBubbles: 71 min, Sorbix: 103 min, Absorbent: 140 min, Sand: 379 min.) Um diese in Sand innerhalb des Aufzeichnung Zeitraumes auszulösen, musste sogar der Heizer-Zellen Abstand auf 10mm verkürzt werden.

Nach der Auslösung des TR stieg die Temperatur im Referenzabstand 15mm (T2) in Vermiculit/PyroBubbles und Sorbix schnell um 160-175°C an, jedoch nur um 67°C bzw. 21°C für Absorbent bzw. Sand. Dies ist durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit erklärbar, die deutlich geringer ist für Sand und damit den geringsten Wärmeeinfluss auf die Umgebung zulässt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die maximal erreichte Zelloberflächentemperatur, die zeitdiskret mit Abbildung 37 wiedergegeben ist. Auch hier differiert der Verlauf in Sand deutlich von allen anderen Materialien, indem lediglich eine Spitzentemperatur von 372°C gegenüber max. 550°C in Vermiculit erreicht wird. Es wirkt sich hauptsächlich die hohe Wärmeleitfähigkeit aus, die die Wärme schnell weiterführt und im umgebenden Material zwischenspeichert.

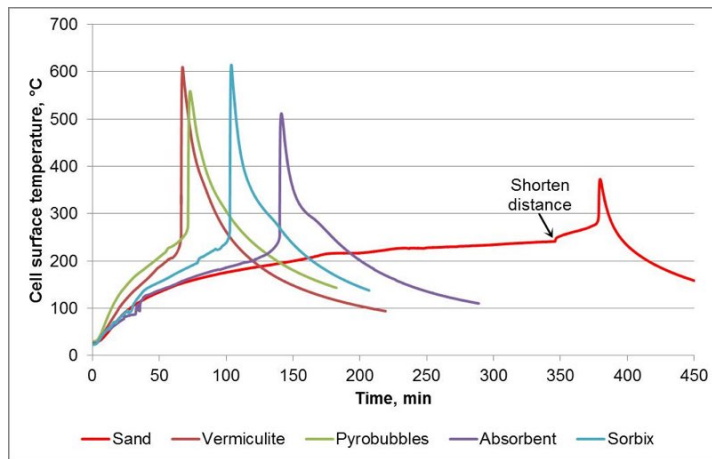


Abbildung 37: dynamische Zelloberflächentemperatur in 5 Verpackungsmaterialien

Die Performance der Materialien entsprach im Test nicht vollständig den Literaturangaben. So zeigte Sorbix im Testverlauf ein vorteilhafteres Verhalten gegenüber PyroBubbles, sodass eine Rangfolge der Wärmeleitfähigkeit und Nicht-Eignung wie folgt angenommen werden kann: Sand < Absorbent < Sorbix < Vermiculite / PyroBubbles.

Als Schlussfolgerung kann also mit der kleinsten Wärmeleitfähigkeit, der geringsten Auswirkung auf die Umgebung und der geringsten Zelloberflächentemperatur durch die Reaktion das Verpackungsmaterial Sand benannt werden.

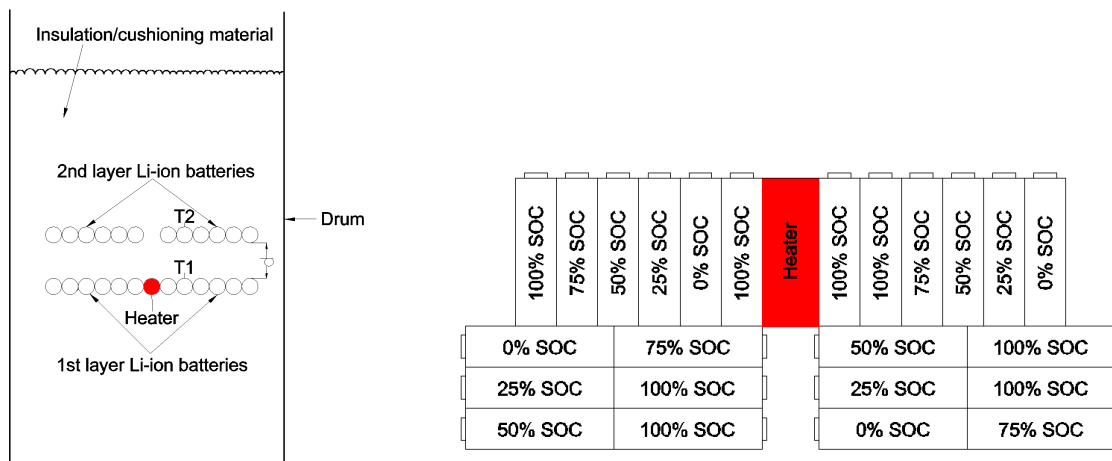
Li-Ion Kettenreaktionen in loser Schüttung ausgewählter Verpackungsmaterialien

Um sich den praktischen Alltagsbedingungen schrittweise zu nähern, wurde das thermische Reaktionsverhalten von Li-Ion Batterien in loser Schüttung in den o.a. ausgewählten Verpackungsmaterialien untersucht.

Dazu wurden Standard 18650-Li-ion Batterien mit einer Kapazität von 2200 mAh mit unterschiedlichen Ladungszuständen wie in Abbildung 38a in Verpackungsmaterialien eingebracht. Sie grenzten horizontal aneinander, was einem "praktischen Worst Case" entsprach, wiesen aber zwischen den vertikalen Lagen einen definierten Abstand auf.

Um einen Initialen TR und Auslöser einer möglichen darauffolgenden Kettenreaktion zu simulieren wurden 2 Zellen mit 100% SOC in die untere Lageebene durch die in 38 beschriebenen Heizpatrone entzündet. Sie wurde unmittelbar nach der Initiierung abgeschaltet. Um den Einfluss der unterschiedlichen Ladungszustände zu erfassen, wurden angrenzend an die Initiierungszellen Zellen unterschiedlicher SOC platziert, und zwar an beiden Seiten in gegensätzlicher Reihenfolge.

Im Anschluss an die Versuche wurde der Status der oberen, entfernteren Zellenlage festgestellt, um im Verlauf der Testserien einen sicheren Mindestabstand abzuleiten (MSD = Minimum Safe Distance). Der Abstand wurde dabei jeweils um 5mm erhöht, bis die Auswirkungen aus der Initiierungsebene keinen TR mehr auf Zellen der Zweitebene verursachten. Gewichtsverlust oder der Zusammenbruch der Spannung wurden bereits als kritische Auswirkung definiert.



(a) Versuchsaufbau

(b) Anordnung der ersten Schicht vor den Test

Abbildung 38: Thermal Runaway Test Aufbau für Li-Ion Batterien in loser Schüttung

Abbildung 39 gibt einen typischen Status der umgebenden Li-Ion Zellen nach Abschluss des Versuchs mit Vermiculit wieder. Die rechte Seite der Zellserie ist in diesem Fall vollständig durchreagiert (Kettenreaktion). Der Elektrolyt wurde dabei abgeblasen und mit der Pyrolyse u.a. von Kunststoffen erfolgte ein signifikanter Gewichtsverlust der Zellen. Demgegenüber wurde linksseitig die Kettenreaktion an der entladenen Zelle (0%SOC) gestoppt.

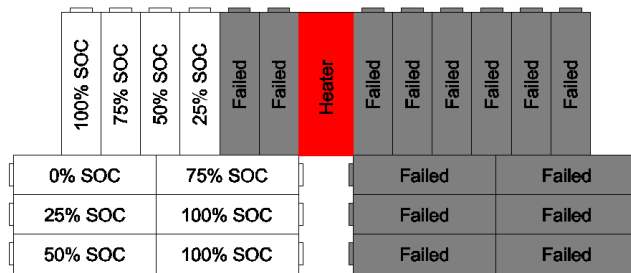


Abbildung 39: typische Auswirkung des SOC auf den Verlauf einer Kettenreaktion

Folglich ist der Ladungszustand neben der Wahl des Verpackungsmaterials ausschlaggebend für den Weiterverbreitungsverlauf von Thermal Runaway Reaktionen von Li-Ion Batterien, gerade in “loser Schüttung”. Je höher der Ladungszustand ist, desto wahrscheinlicher sind Kettenreaktionen, bzw. je mehr entladene Zellen sich in der losen Schüttung befinden, desto geringer die Gefahr einer risiko-steigernden Ausbreitung der Kettenreaktion.

Tabelle 13 fasst die Resultate der Untersuchung zu minimalen Sicherheits- abstände (MSD) für die ausgewählten Verpackungsmaterialien zusammen. Mit 10mm bietet Sand die vorteilhafteste Isolationswirkung hinsichtlich Wärmeausbreitung und Zelltemperaturbegrenzung. Absorbent bietet ebenfalls gute Wärmeleitfähigkeiten, führt aber zu deutlich erhöhten Oberflächentemperaturen der Zelle. Sorbix, Vermiculite und PyroBubbles erfordern deutlich größere Sicherheitsabstände von minimal 25-35 mm um die Auswirkung auf die Umgebung zu begrenzen und die mit T2 gekennzeichneten Temperaturen im benachbarten Layer einzuhalten. Die Ergebnisse sind damit konsistent mit den Erwartungen durch die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitzahl.

Tabelle 13: MSD / minimaler Sicherheitsabstand zwischen 2 Li-Ion Lagen in ausgewählten Verpackungsmaterialien

| No. | Verpackungsmaterial | MSD | T1* | T2* |
|-----|---------------------|-------------|---------|---------|
| 1 | Sand | 10mm (±2mm) | 526.8°C | 111.8°C |
| 2 | Absorbent | 15mm (±2mm) | 662.2°C | 115.1°C |
| 3 | Sorbix | 25mm (±2mm) | 763.9°C | 120.1°C |
| 4 | Vermiculite | 30mm (±2mm) | 771.6°C | 112.5°C |
| 5 | PyroBubbles | 35mm (±2mm) | 724.0°C | 87.7°C |

*T1: Höchsttemperatur in Initiierungsschicht nach TR

*T2: Höchsttemperatur im 2. Li-Ion Schicht nach TR bei Einhaltung des MSD

Die experimentellen Untersuchungen stellen nur qualitative Ergebnisse einer Sicherheitszwischenlage der Materialien dar, da sie nur in diskreten 5mm Schritten untersucht wurden. Darüber hinaus ist im praktischen Alltag die Verpackung von gebrauchten Li-Ion Batterien in der Exaktheit der Tests nicht gegeben, was sogenannte lose Schüttungen dichtere Kumulation von Zellen mit sich bringen können.

Zusammenfassung

- (1) Bei der TR Reaktion von Li-Ion Zellen werden Zelloberflächentemperaturen von 340-690°C explosionsartig erreicht.
- (2) Der Ladungszustand (SOC) der Zellen hat einen entscheidenden Einfluss auf Verlauf und Auswirkung des TR Verhaltens. Je höher der Ladungszustand, desto geringer ist die Auslösetemperatur und desto höher ist die max. Zelloberflächentemperatur. Zellen mit geringer oder keiner SOC blasen ggfs. Ihren Elektrolyten ab, jedoch durch geringe oder fehlende innere Reaktion führt dies zu keiner nennenswerten Erhöhung der Zelltemperatur. Zudem steigt mit dem Ladungszustand der Gewichtsverlust der Zelle durch den TR.
- (3) Dank hoher Wärmeleitfähigkeit, insbesondere der hohen Wärmekapazität kann das Verpackungsmaterial Sand die besten Ergebnisse zur Vermeidung von Kettenreaktionen bieten. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Sandes führt dazu noch zu deutlich geringeren Zelltemperaturen. Demgegenüber ist der Verpackungsaufwand mit den Materialien Sorbix, Vermiculite und PyroBubbles deutlich größer und praktisch schwer umzusetzen um ausreichende thermische Isolationsgegebenheiten bereitzustellen.

Quarzsand bietet damit angemessene elektrische und thermische Isolationseigenschaften für die Verpackung und den Transport von Li-Ion Batterien in loser Schüttung. Er ist zudem leicht verfügbar, kostengünstig, leicht bei der Demontage abzutrennen und häufig wiederverwendbar.

Bei fertig montierten Modulen oder ganzen Fahrzeugbatterien kann der MSD auf Grund der vorgegebenen Geometrie nicht beeinflusst werden. Wenn der Zustand der Batterie nicht zweifelsfrei als unbeschädigt definiert werden kann, sollte diese wenn möglich im Innenraum mit Sand isoliert werden. Zusätzlich sollte der Raum der Außenverpackung mit Sand verfüllt werden.

2.2 Verfahrenssimulation und Verfahrensauslegung

2.2.1 Auslegung Vakuumpyrolyse

2.2.1.1 Energetische Betrachtung

Für die Vakuumpyrolyse in diesem Forschungsprojekt wurde ein Vakuuminduktionsofen vom Typ IWQ verwendet, der mit entsprechenden Elektrolyt-Kondensatoren und notwendigen Sicherheits- und Überwachungseinrichtungen nachgerüstet werden musste. Dazu galt es zunächst die erforderlichen Energie- und Massenbilanzen zu untersuchen, die bei der Destillation von Li-Ion Batterien zu erwarten sind.

In dem Forschungsbericht LIB 2015 wurden aus Sicherheitsgründen ausschließlich vollständig entladene Batterien pyrolysiert, da Batterien mit einer Restkapazität von > 10 % ein spontanes, nicht kontrollierbares Aufheizverhalten aufwiesen.

Im EcoBatRec Forschungsprojekt sollte untersucht werden, in wie weit man dieses Aufheizverhalten teilgeladener Batterien technisch ausnutzen kann, um ein nahezu autothermes Aufheizen zu realisieren. Dazu galt es zunächst einmal zu klären, welche thermochemischen Prozesse im Inneren einer Batterie zu deren Aufheizung führen können. In der Tabelle 15 sind exemplarisch die exothermen chemischen Reaktionen innerhalb einer Li-Ion Batterie aufgeführt.

Tabelle 14: mögliche chemische Reaktionen in Li-Ion Batterien [37, 38]

| Reaktion | Temperaturbereich (°C) | Energie (J/g) |
|---|--|--|
| 1 <u>Reaktionen Elektrolyt / Elektrodenmaterial</u> $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$ $2\text{Li} + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ | 80-130 | 186-257 |
| 2 <u>Reaktionen Kohlenstoff / Elektrolyt</u> $2\text{Li} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \text{ (EC)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ $2\text{Li} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (PC)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ $2\text{Li} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (DMC)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ | 110-290 | 350-1714 |
| 3 <u>Reaktion Kohlenstoff / Binder</u> $-\text{CH}_2-\text{CF}_2- + \text{Li} \rightarrow \text{LiF} + -\text{CH}=\text{CF}- + 1/2\text{H}_2$ | 220-350 | 1025-1647 |
| 4 <u>Reaktionen Elektrolyt / Leitsalz Zersetzung</u> $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PF}_3\text{O} + 2\text{HF}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5 + \text{PF}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOPF}_4\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5 + \text{PF}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOPF}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOPF}_4 \rightarrow \text{HF} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \text{PF}_3\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOPF}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{F} + \text{CO}_2 + \text{PF}_3\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOPF}_4 + \text{HF} \rightarrow \text{PF}_4\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | 130-350 | 155-530 |
| 5 <u>Reaktionen Aktive Massen Zersetzung</u> $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \rightarrow 1/2\text{LiCoO}_2 + 1/6\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$ $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2 \rightarrow (1-2x)\text{LiNiO}_2 + x\text{LiNi}_2\text{O}_4 \text{ (} x \leq 0.5 \text{)}$ $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2 \rightarrow [\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{(2x-1)/3}][\text{Ni}_{(4-2x)/3}\text{O}_{(8-4x)/3}] + (2x-1)/3\text{O}_2 \text{ (} x > 0.5 \text{)}$ $\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ | LiCoO ₂ : 181 | LiCoO ₂ : 1100 |
| Reaktionen Sauerstofffreisetzung / Elektrolyt $5/2\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \text{ (EC)} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (PC)} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (DMC)} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | LiNiO ₂ : 182 | LiNiO ₂ : 1300 |
| | LiMn ₂ O ₄ : 209 | LiMn ₂ O ₄ : 860 |
| | LiFePO ₄ : 221 | LiFePO ₄ : 520 |
| | LNi _{3/8} Co _{1/4} Mn _{3/8} O ₂ : 221 | LNi _{3/8} Co _{1/4} Mn _{3/8} O ₂ : 520 |

| | | | |
|---|--|-----|-------|
| | | 270 | 290 |
| 6 | <u>Reaktion Lithium / Sauerstoff</u> | 180 | 73188 |
| | $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2$ | | |
| | $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiO}$ | | |

Die angeführten chemischen Reaktionen sind alle vollständig exotherm, setzen also in ihrem Verlauf Energie frei, die eine Erwärmung im Inneren der Batterien bewirken. Die Menge der freiwerdenden Energie ist zum einen abhängig von der absoluten Temperatur, weiterhin beeinflussen die frei werdenden Reaktionsprodukte wiederum die Konzentration der Edukte. So beeinflusst z.B. die Sauerstoff Freisetzung aus der Reaktion (1) wiederum die Reaktion (6) durch zur Verfügung Stellung von freiem gasförmigen Sauerstoff. Es ist naheliegend, dass die thermochemische Simulation eines derartig komplexen Systems mit verschiedensten Reaktionsgleichungen nur mit hohem Aufwand betrieben werden kann. Weiter ist zu bedenken, dass es sich bei den oben beschriebenen Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, bei denen also zunächst keinerlei Angaben über die Geschwindigkeit getroffen werden können mit denen die Reaktionen ablaufen werden.

Daher ist es wesentlich Erfolg versprechender, die Energie- und Massenbilanzen an Hand von praktischen experimentellen Ergebnissen auszuwerten und diese anschließend mit den theoretischen Daten abzugleichen.

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von experimentellen Arbeiten, die sich mit dem sogenannten Thermal Runaway von Lithium Batterien beschäftigen. Das experimentelle Vorgehen ist prinzipiell stets das Gleiche. Li-Ion Batterien werden in einem Kalorimeter langsam bis auf die Temperatur erwärmt, bei der sie beginnen sich ohne weitere externe Zufuhr von Wärme selbst weiter zu erhitzen. Die frei werdende Energie wird mit dem Kalorimeter gemessen und der Temperaturverlauf bis zur maximalen Temperatur dokumentiert. Diese Untersuchungen wurden für unterschiedliche Systeme (LCO, NCM etc.) sowohl an ganzen Batterien, als auch an separaten Kathoden und Anoden mit und ohne Elektrolyt durchgeführt.

Tabelle 15: Energiefreisetzung Elektroden und Batterien [39, 40]

| Elektroden | $\Sigma J/g$ NCM | $\Sigma J/g$ LCO |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Kathode | 920 | 697 |
| Anode + Elektrolyt | 470 | 407 |

In der Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Energiefreisetzung für zwei unterschiedliche vollgeladene Batterietypen aufgelistet. Danach ist die freiwerdende chemische und elektrische Energie an der Kathode der NCM Batterien etwa 30 % und an der Anode etwa 15 % größer als bei LCO Batterien. Der Beginn des Thermal Runaway wurde bei beiden Typen im Bereich von 160 – 200 °C bestimmt.

Mit den experimentell ermittelten Energien kann man nun für die spezifischen Batteriezusammensetzungen die mögliche maximale Erwärmung bestimmen, wenn man mit den spezifischen Wärmen und Verdampfungswärmen der Inhaltstoffe den Energieinhalt in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Da in der Praxis unterschiedliche Subtypen zur Behandlung anfallen wurden die weiteren Betrachtungen für einen Mix von 50 % NCM und 50 % LCO Batterien als Modell-Batterie zusammengefasst.

In der nachfolgenden Tabelle 16 sind die gewählten Zusammensetzungen der Modell-Batterie mit den angenommenen thermodynamischen Daten zusammen gefasst.

Tabelle 16: Zusammensetzung Modell-Batterie

| | NCM Batterie | LCO Batterie | ϕ | m | Cp | Δhv |
|------------------|--------------|--------------|--------|----------|--------|-------------|
| | % | % | % | kg | kJ/kgK | kJ/kg |
| Gehäuse / St | 22,19% | 21,41% | 21,80% | 0,218 kg | 0,452 | |
| Separator | 4,49% | 4,04% | 4,27% | 0,043 kg | 1,4 | 250 |
| Al-Ableiter | 8,02% | 7,38% | 7,70% | 0,077 kg | 0,896 | |
| Cu-Ableiter | 18,88% | 17,55% | 18,22% | 0,182 kg | 0,382 | 0 |
| Elektrolyt | 8,07% | 6,81% | 7,44% | 0,074 kg | 1,56 | 400 |
| Anodenmaterial | 14,14% | 14,88% | 14,51% | 0,145 kg | 0,709 | 0 |
| Kathodenmaterial | 20,81% | 26,64% | 23,73% | 0,237 kg | 0,421 | |
| Übriges | 3,40% | 1,29% | 2,35% | 0,023 kg | | |
| | 100 % | 100 % | 100 % | 1,000 kg | | |

Mit dieser Zusammensetzung wurde der Energieinhalt einer Batterie in Abhängigkeit der Temperatur berechnet, die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 40 dargestellt.

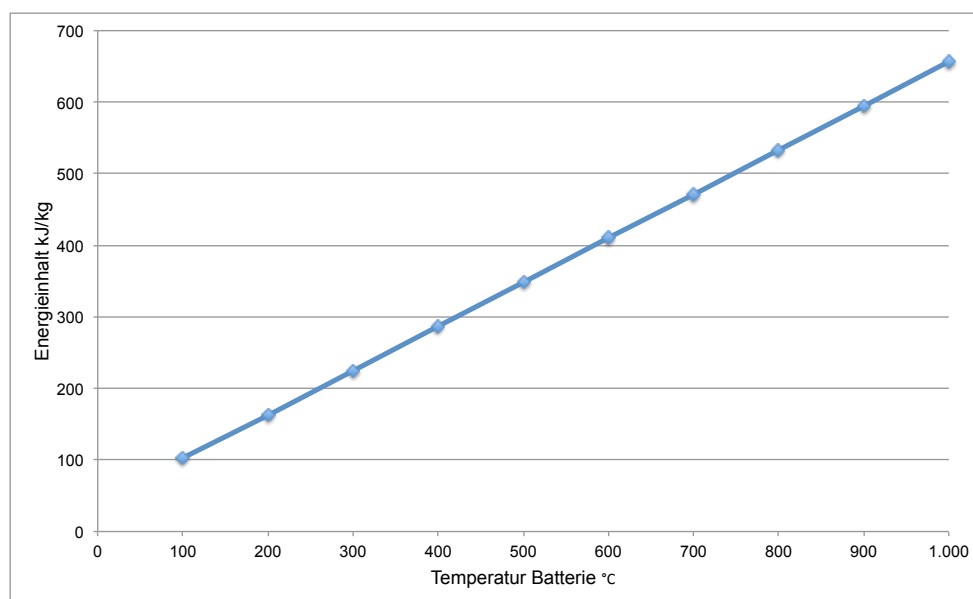


Abbildung 40: Energieinhalt einer Batterie in Abhängigkeit der Temperatur

Aus den gemessenen freigesetzten Energien der Tabelle 16, der enthaltenen Energie nach Abbildung 40 und dem Beginn des Thermal Runaway ab ca. 170 °C ergeben sich die berechneten maximalen Temperaturen, wie in Abbildung 41 dargestellt. Dabei erfolgt die Erwärmung der Batterie bis zum Thermal Runaway durch Energiezufuhr über den Vakuumofen und danach quasi autotherm.

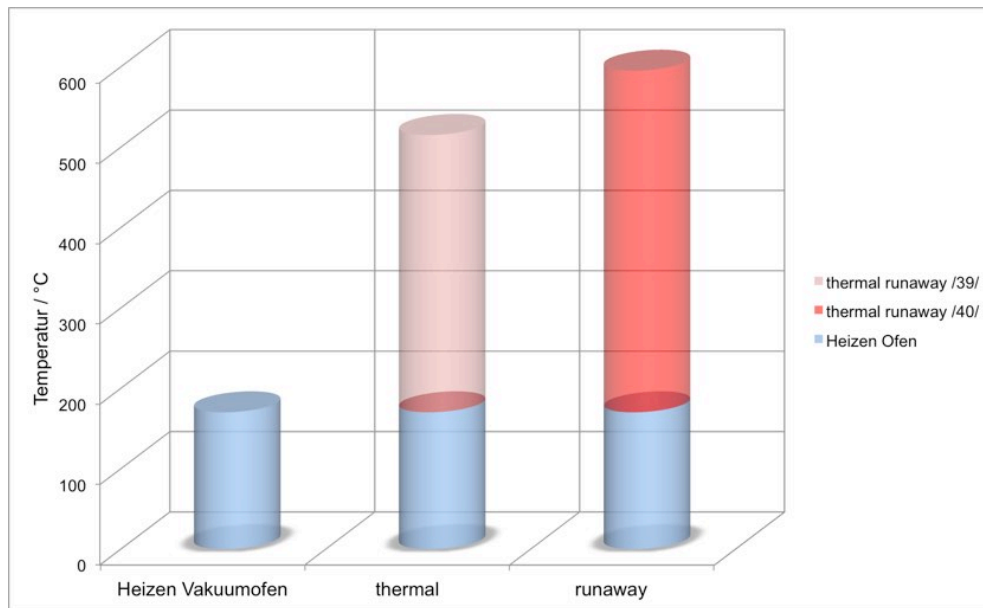


Abbildung 41: Aufheizung Vakuumofen und thermal runaway

Als Ergebnis dieser Betrachtungen ist beim Aufheizen der Li-Ion Batterien mit Restladung eine maximale Endtemperatur von 500 – 600 °C zu erwarten.

2.2.1.2 Thermisches Verhalten im Laborversuch

Zur Bestätigung der getroffenen Annahmen wurden Li-Ion Batterien unterschiedlicher Subsysteme und unterschiedlicher Ladungszustände (SOC: state of charge) in einem Vakuum-Laborofen behandelt.

Hierzu wurden jeweils eine oder mehrere Batterien auf einem Tisch platziert und an deren äußeren Mantel ein Ni-CrNi Thermoelement fixiert. Eine Isolationsmatte aus Aluminiumoxid stellt sicher, dass die Batterien keine Wärme durch Leitung an den darunterliegenden Probenträger abgeben können.

Die Erwärmung der Batterien in der Vakuumkammer erfolgte über eine mäanderförmige Widerstands-Strahlungsheizung wie sie in der Abbildung 42 zu sehen ist. Die Temperatur der Heizung wurde in den Versuchen stetig mit ca. 10 °C/Minute angehoben, die maximal erreichbare Temperatur der Versuchsanlage liegt bei Temperaturen von 650 °C.

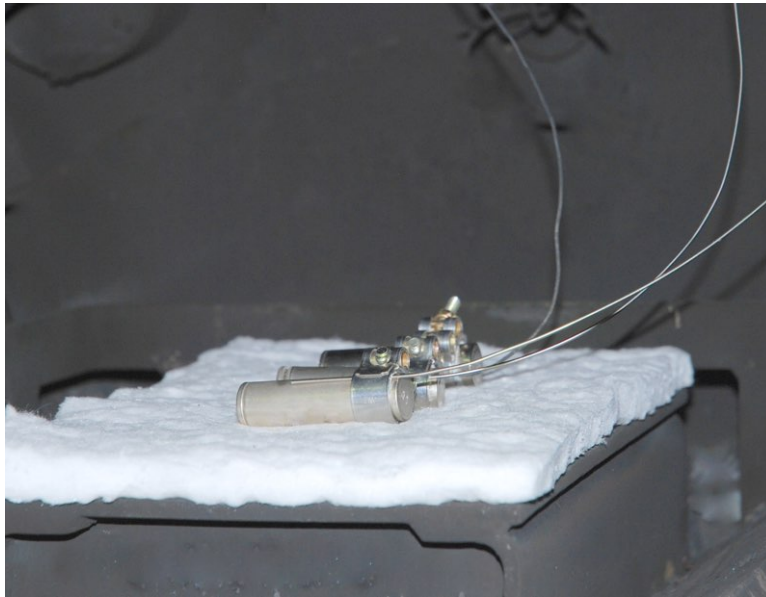


Abbildung 42: Vakuum-Laborofen



Abbildung 43: Li-Ion Zelle links vor und rechts nach Behandlung

In der Abbildung 43 ist eine voll aufgeladene (100 % SOC) Standard Rundzelle Bautyp 18650 vor und nach einer vakuumthermischen Behandlung zu sehen.

Die Zelle wurde im auf 250 °C vorgewärmten Ofen (grüne Linie Abbildung 44) behandelt. Wie zu erwarten tritt der Elektrolyt bei ca. 160 °C durch das Sicherheitsventil aus (Druck blaue Linie). Durch die aufgewendete Verdampfungsenergie fällt die Temperatur der Zelle zunächst leicht ab. Danach steigt die Temperatur zunächst langsam an (Temperatur Batterie rote Linie), bis es zum Thermal Runaway kommt. Die Zelle erwärmt sich nun innerhalb einer Minute auf über 680 °C und kühlt anschließend wieder ab.

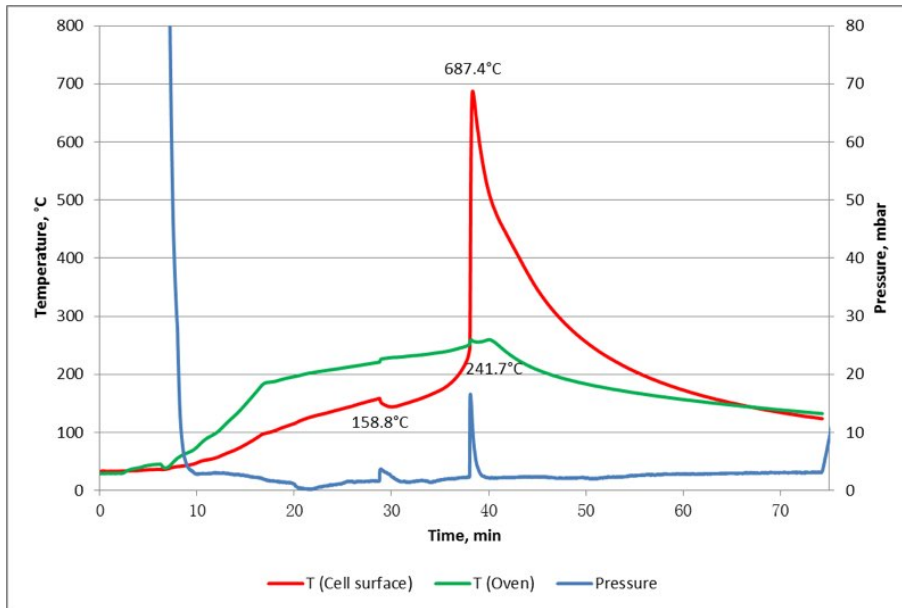


Abbildung 44: Aufheizverhalten bei 100 % SOC

Das Zellgewicht wird durch die Abgabe des Elektrolyten und die verdampften Kunststoffe aus dem Separator um ca. 22 % reduziert. Auf dem rechten Bild in Abbildung 43 ist deutlich zu erkennen, dass der Aluminium Ableiter geschmolzen ist und Aluminium Perlen aus der Zelle ausgetreten sind.

In den weiteren Tests wurden nun, wie in der nachfolgenden Abbildung 45 Zellen unterschiedlicher SOC behandelt, indem der Vakuumofen schnell auf 400 °C erwärmt wurde und die Erwärmung der Zellen elektronisch aufgezeichnet wurde.

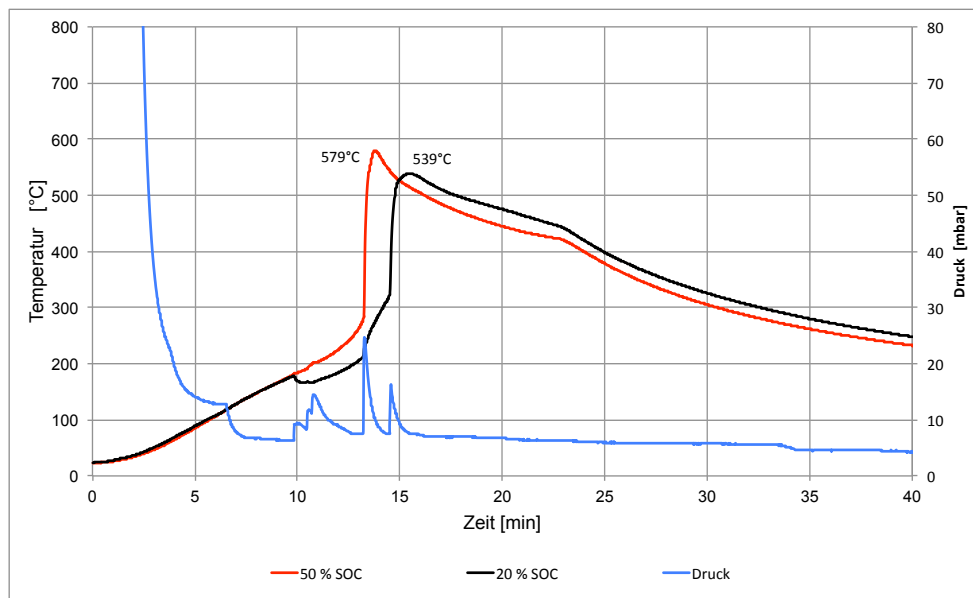


Abbildung 45: Aufheizverhalten bei 50 % und 20 % SOC

Unabhängig von ihrer Geometrie (Rundzelle, prismatische Zelle, Pouchzelle) und dem Subtyp (LCO, NCM, LFP...) öffnen sich alle Zellen im Temperaturbereich zwischen 160 – 250 °C und der Elektrolyt wird freigesetzt. Hierdurch gibt es kurzzeitige Druckerhöhungen von 5 – 10 mbar, wie an der blauen Druckkurve (Abbildung 45) zu sehen ist. Nach einer kurzen Beharrungsphase von 2 – 5 Minuten beginnt der Thermal Runaway; die Zellen (rote Kurve 50 % SOC, schwarze Kurve 20 % SOC) heizen sich durch inneren Kurzschluss auf Temperaturen über der Ofentemperatur auf. In diesem Experi-

ment erreicht die Zelle mit 50 % SOC eine max. Temperatur von 579 °C und die Zelle mit 20 % SOC von 539 °C. Bis zu diesen Temperaturen bleibt der Aluminium Ableiter erhalten, er schmilzt erst bei > 660 °C.

Bei der weiteren Betrachtung ist davon auszugehen, dass nahezu alle zum Recycling anfallenden Batterien einen SOC im Bereich zwischen 10 – 50 % haben werden. Noch voll ladungsfähige Zellen fallen i.d.R. nicht an, die elektronische Überwachung an der Batterie oder in den Batteriemodulen verhindern eine Restentladung auf < 10 % SOC.

Die oben erläuterten Abschätzungen aus der Literatur zum Aufheizverhalten von Li-Ion Batterien weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus den experimentellen Untersuchungen auf. In der weiteren Auslegung kann daher von einer maximalen Temperatur der Batterien bei der thermischen Behandlung von 600 °C ausgegangen.

2.2.1.3 Dimensionierung Kondensationssysteme

Nach diesen Betrachtungen erfolgte die eigentliche thermodynamische Simulation und Auslegung des Kondensationssystems. Gewählt wurde ein Einspritzkondensator, der wie in der nachfolgenden Abbildung 46 dargestellt ist.

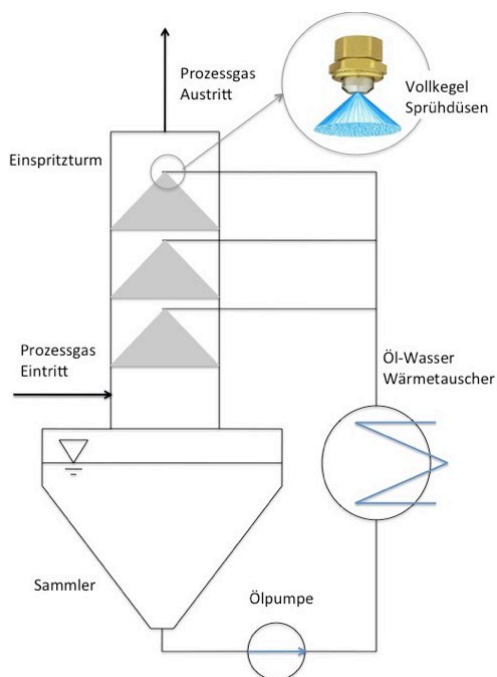


Abbildung 46: Einspritzkondensator

Das Prozessgas tritt vom Ofen über eine DN150 Rohrleitung unten in den Einspritzturm ein und strömt vertikal nach oben. Im Einspritzturm sind übereinander drei Vollkegel Einspritzdüsen verteilt die im Gegenstrom feinste Öltropfen von ca. 850 µm in das Prozessgas einspritzen und es durch die Abkühlung zur Kondensation bringen. Der Wärmeübergang erfolgt hierbei sowohl durch Gasstrahlung als auch durch Konvektion. Die Kondensation aus der Gasphase erfolgt sowohl über Wärme- als auch über Stoffübergang. So kondensiert die Gasphase direkt auf der Oberfläche der Öltropfen. Die Öltropfen haben einen so hohen Impuls, dass sie mit dem angelagerten Kondensat in ihrer Flugbahn an die Wand des Turms gelangen und dort als Film nach unten ablaufen.

Von dort gelangen sie in den Sammler, der den Vorrat an Einspritzöl beinhaltet. An der untersten Stelle ist die Ölabsaugung für die Ölpumpe, die das Öl über einen Öl-/Wasser Wärmetauscher kühlt und mit ca. 6-8 bar erneut einspritzt. Insgesamt sind drei dieser Einspritzdüsen übereinander angeordnet, das Prozessgas wird dabei auf $< 20^{\circ} \text{C}$ abgekühlt und nahezu vollständig kondensiert.

Die rechnerische Auslegung der geeignetsten Bedingungen für Druck und Temperatur gestaltet sich sehr aufwändig. Dies liegt daran, dass die einzelnen Partialdrücke der Gaskomponenten sowohl untereinander in der Gasphase, als auch mit den Partialdrücken der Flüssigkeiten im Gleichgewicht stehen. Hierfür gibt es keine explizite numerische Berechnung, die Gleichgewichtsphasen der Gase und Flüssigkeiten können nur iterativ bestimmt werden. Die eigentliche Kondensation wird hierbei nach dem VDI Wärmeatlas Kapitel JD für Misch- und Einspritzkondensatoren über die Berechnung der Tropfenkondensation mit Inertgas durchgeführt.

In den folgenden Tabellen wird auf die Herleitung verzichtet und es werden nur die wesentlichen endgültigen Ergebnisse dargestellt.

In Tabelle 17 sind zunächst die getroffenen Annahmen über die repräsentativen Zusammensetzungen einer Charge von EV/HEV Modulen aufgelistet.

Die wesentlichen Annahmen hierin sind, dass ca. 300 kg pro Charge mit vordemontierten Li-Ion Modulen gegebener Zusammensetzung im Vakuumofen innerhalb einer Stunde bei 60 mbar behandelt werden. Um auf der sicheren Seite zu liegen wird mit einem Design Faktor von 2 und zusätzlich noch einmal mit einem Peak Faktor von 2; also insgesamt mit der 4-fachen Sicherheit gerechnet. Hieraus ergibt sich eine theoretische Gasmenge von 292 kg/h die zu kondensieren ist.

Diese Gasmenge entspräche einer totalen Energiefreisetzung der Charge innerhalb von nur 15 Minuten.

Die anfallende Gasmenge besteht aus den verdampften Elektrolyten Dimethylkarbonat und Ethylencarbonat im Mischungsverhältnis 1:1, den Kohlenwasserstoffen mit Crackprodukten aus Kunststoffen und Separatoren und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen (berechnet als Teer) die ebenfalls aus den Kunststoffen entstehen.

Tabelle 17: Randbedingungen für thermodynamische Auslegung

| Input Material | HEV Li-Ion Modules from VW/AUDI | | | |
|---------------------|---------------------------------|--------|----------|--------|
| Weight of one Modul | | 5,955 | [kg] | |
| No. Per Load | | 50 | [] | |
| Weight of one Load | | 297,75 | [kg] | |
| | Per Modul | | Per Load | |
| | [%] | [kg] | [%] | [kg] |
| Steel/VA | 21,22% | 1,263 | 21,22% | 63,18 |
| Copper | 17,17% | 1,022 | 17,17% | 51,13 |
| Aluminium | 14,43% | 0,859 | 14,43% | 42,96 |
| Plastics | 14,06% | 0,837 | 14,06% | 41,86 |
| Active Mass | 18,44% | 1,098 | 18,44% | 54,91 |
| Others | 2,81% | 0,167 | 2,81% | 8,35 |
| Electrolyte | 11,88% | 0,707 | 11,88% | 35,37 |
| | 100,00% | 5,954 | 100,00% | 297,75 |

| | | |
|-------------|--|------------------|
| Electrolyte | 1 : 1 | mixing ratio |
| DMC | C ₃ H ₆ O ₃ | Dimethylcarbonat |
| EC | C ₃ H ₄ O ₃ | Ethylencarbonat |

| Process Products | | | | |
|-------------------|---------|------|---------|-------|
| Dimethylcarbonat | 24,21% | 0,35 | 24,21% | 17,69 |
| Ethylencarbonat | 24,21% | 0,35 | 24,21% | 17,69 |
| CxHy from plastic | 28,65% | 0,42 | 28,65% | 20,93 |
| Tar from plastic | 22,92% | 0,33 | 22,92% | 16,74 |
| | 100,00% | 1,46 | 100,00% | 73,04 |

| Unit | Material | Input | Design Factor | Max. Gas Flow |
|--------------|----------|-------|---------------|---------------|
| | [] | [kg] | [] | [kg/h] |
| oil scrubber | Gas | 73,04 | 2 | 146,07 |

| Off Gas Distribution | Total Amount | % from total | Peak Factor | Treatment Time | Max. Gas Flow Oil Scrubber |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|----------------|----------------------------|
| | [kg] | [%] | [] | [h] | [kg/h] |
| Dimethylcarbonat | 35,37 | 24,21% | 2,00 | 1,00 | 70,74 |
| Ethylencarbonat | 35,37 | 24,21% | 2,00 | 1,00 | 70,74 |
| CxHy from plastic | 41,85 | 28,65% | 2,00 | 1,00 | 83,70 |
| Tar from plastic | 33,48 | 22,92% | 2,00 | 1,00 | 66,96 |
| Total | 146,07 | 100,00% | 2,00 | 1,00 | 292,14 |

| | | |
|-------------|------|------|
| Pressure | 60 | mbar |
| | 0,06 | bar |
| Temperature | 400 | °C |

Mit diesen Daten werden die Eintrittsmassen- und Molströme, Volumen-, Massen- und Molanteile bestimmt, wobei für die Partialdrücke die Antoine-Konstanten der spezifischen Gase einfließen (Tabelle 18).

Tabelle 18: Eintrittsdaten Einspritzkondensator

| | | | | | | | | |
|--|------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------------|----------|
| Pressure | 60 | [mbar] | | | | | | |
| Temperature | 400,00 | [°C] | | | | | | |
| Antoine Constants | A | [] | 17 | 4 | 7 | 12 | 4514 | |
| | B | [] | 3254 | 1168 | 2156 | 6106 | 12,67 | |
| | C | [] | -44 | -42 | 114 | 266 | | |
| Only Gas | 1,E+28 | | | | | | | |
| Component | | | DMC | EC | CxHy | tar | scrubber oil | Total |
| Mass Flow | mi | [kg/h] | 70,74 | 70,74 | 83,70 | 66,96 | 16200,00 | 16492,14 |
| Molecular Weight | Mi | [kg/kmol] | 16,04 | 44,01 | 28,01 | 28,01 | 360,88 | |
| Mole Flow | ni | [kmol/h] | 4,41 | 1,61 | 2,99 | 2,39 | 44,89 | 56,29 |
| Vapour Pressure | psi | [mbar] | 2,E+05 | 9,E+03 | 2,E+04 | 2,E+04 | 9,E+03 | |
| K = psi/p | | [] | 2560 | 155,8 | 268,67 | 355,03 | 153,4838 | |
| Z i = | | | 0,078 | 0,029 | 0,0531 | 0,0425 | 0,797533 | 1,00 |
| Calculation of the inert gas inlet properties | | | | | | | | |
| vapour mass flow | mvi | [kg/h] | 70,74 | 70,74 | 83,70 | 66,96 | 16200,00 | 16492,14 |
| vapour mole flow | nvi | [kmol/h] | 4,41 | 1,61 | 2,99 | 2,39 | 44,89 | 56,29 |
| mass fraction gas | xi,v | [] | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,98 | 1,00 |
| molecular weight,v | M,v | [kmol/kg] | 16,04 | 44,01 | 28,01 | 28,01 | 360,88 | 293,00 |
| mole fraction gas | $\xi_{i,\varpi}$ | [] | 0,08 | 0,03 | 0,05 | 0,04 | 0,80 | 1,00 |
| inert gas mass input | x-inert | [] | | | | | | |
| partial pressures | | [mbar] | 4,7012 | 1,7134 | 3,1854 | 2,5480 | 47,8520 | 60,00 |
| Values for Vacuum Condenser input | | | | | | | | |
| Density | ρ | [kg/m3] | 0,017 | 0,047 | 0,030 | 0,030 | 0,387 | 0,314 |

In dem nachfolgenden Berechnungsmodul Tropfenkondensation der Tabelle 19 können in den rot hinterlegten Eingabefeldern der Ölmassenstrom, Druck, Temperatur, Kühlung im Wärmetauscher sowie die Geometrie des Einspritzturmes und der Düsen in der Simulation variiert werden. Als Ergebnis erhält man aus dem nachfolgenden Modul in Tabelle 20 die Ergebnisse der numerischen Simulation und Iteration der Kondensationsbedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Tabelle 19: Einspritzkondensator Tropfenkondensation

| Oil Scrubber Calculation | | | | | |
|--|--------------|---------|---------------|-------------------|-------------------|
| Oil Amount input | | | 15,96 | [m3/h] | |
| m washing oil | | | 18000 | [kg/h] | |
| Oil Calculated from Energy Balance | | | | | |
| m washing oil | | | 18000 | kg[h] | |
| Oil Calculated from Heat Transfer Balance | | | | | |
| m washing oil | | | 3244 | kg[h] | |
| Input Mass Flows | | | | | |
| Operating Pressure | = | | 60 | [mbar] | |
| Input Gas Temperature | = | | 400 | [°C] | |
| electrolyte content in scrubber oil | = | | 10,00% | [%] | |
| m electrolyte | total | = | 1800,00 | [kg/h] | Q in [kW] |
| m DMC | DMC | 50,00% | 900,0000 | [kg/h] | 13,12620 |
| m EC | EC | 50,00% | 900,0000 | [kg/h] | 14,54100 |
| | | 100,00% | 1800,0000 | [kg/h] | 27,667 |
| mÖL | scrubber oil | 90,00% | 16200,00 | [kg/h] | |
| mÖL | Total | = | 18000,00 | [kg/h] | |
| m DMC | DMC | = | 70,74 | [kg/h] | 13,126 |
| m EC | EC | = | 70,74 | [kg/h] | 14,541 |
| m CxHy | CxHy | = | 83,70 | [kg/h] | 12,055 |
| m tar | tar | = | 66,96 | [kg/h] | 22,067 |
| Total mass flow through pump | | | 18292,14 | [kg/h] | |
| | | | | Σ | 61,79 |
| Output Mass Flows saturated Equilibrium | | | | | |
| Oil output Temperature heat exchanger | | | 8,00 | [°C] | |
| Oil output Temperature 1'st nozzle | | | 16,37 | [°C] | |
| GASES | | | | | Q out [kW] |
| mÖL | scrubber oil | = | 0,000000 | [kg/h] | 0,000 |
| m DMC | DMC | = | 0,099996 | [kg/h] | 0,001 |
| m EC | EC | = | 0,000143 | [kg/h] | 0,000 |
| m CxHy | CxHy | = | 0,238036 | [kg/h] | 0,074 |
| m tar | tar | = | 0,000278 | [kg/h] | 0,000 |
| | | | Σ: | 0,338453 | 0,08 |
| Energy to be transfered | | | = | 61,71 | [kW] |
| No. of Nozzles for Equilibrium | | | = | 1 | □ |
| No. of Nozzles for design | | | = | 3 | □ |
| Spray Angle | | | = | 60 | [°] |
| Scrubber Diameter | | | = | 300 | [mm] |
| Height for one Nozzle | | | = | 500 | [mm] |
| Cp washing oil | | | = | 1,47 | [kJ/kgK] |
| ρ ωασηινγ οιλ. | | | = | 1128 | [kg/m3] |
| heat transmission washing oil | | | = | 1,28E-01 | [W/mK] |
| Heat transfer number washing oil | | | = | 7,90E-08 | [m2/s] |
| T washing oil in | | | = | 8,00 | [°C] |
| mass flow washing oil from energy | | | = | 18000 | [kg/h] |
| washing oil choosen | | | = | 18000 | [kg/h] |
| boiling temperature at scrubber pressure | | | = | 234,66 | [°C] |
| average boiling temperature | | | = | 234,66 | [°C] |
| nozzle diameter | | | = | 8 | [mm] |
| shell diamter | | | = | 850 | [μm] |
| relaxing time shell | | | = | 0,0102 | [s] |
| calculation of Fourier No. Fo = | | | = | 0,00434988 | □ |
| Calculation heat up No. e = | | | = | 0,205 | □ |
| Calculated maximum outlet temperature TA | | | = | 54,46 | [°C] |
| heat flow o.k. ? | | | | o.k. | |
| mwashing oil from TA | | | = | 3244 | [kg/h] |
| per nozzle | | | = | 1,67 | [kg/s] |
| Volume Flow | | | = | 0,0015 | [m3/s] |
| Nozzle surface | | | = | 0,000050 | [m2] |
| Velocity | | | = | 29,39 | [m/s] |
| Time to meet wall | | | = | 0,0106 | [s] |
| Time to meet next nozzle | | | = | 0,0170 | [s] |

Tabelle 20: Gleichgewichtsberechnung

| Pressure | | 60 [mbar] | Calculation of Gas Equilibrium | | | | |
|---|------|------------------|---------------------------------------|------------|-------------|------------|--------------|
| Temperature | | 40,62 [°C] | | | | | |
| Antoine Constants | | A | [] | 16,83 | 4,12 | 6,98 | 12,23 |
| | | B | [] | 3253,55 | 1167,89 | 2156,09 | 6106,28 |
| | | C | [] | -44,25 | -41,56 | 113,57 | 265,76 |
| Only Gas | | 1,00E+28 | | | | | |
| Component | | | DMC | EC | CxHy | tar | Total |
| Mass Flow | mi | [kg/h] | 70,740 | 70,74 | 83,70 | 66,96 | 292,14 |
| Molecular Weight | Mi | [kg/kmol] | 16,04 | 44,0098 | 28,01 | 28,013 | |
| Mole Flow | ni | [kmol/h] | 4,41 | 1,61 | 2,99 | 2,39 | 11,40 |
| Vapour Pressure | psi | [mbar] | 154,2339 | 0,2197 | 0,9073 | 0,4529 | |
| K = psi/p | | [] | 2,57056525 | 0,00366152 | 0,0151217 | 0,00754818 | |
| Zi = | | | 0,38699313 | 0,14104517 | 0,26221342 | 0,20974827 | 1,00 |
| Calculation of the inert gas inlet properties | | | | | | | |
| vapour mass flow | mvi | [kg/h] | 70,74 | 70,74 | 83,70 | 66,96 | 292,14 |
| vapour mole flow | nvi | [kmol/h] | 4,41 | 1,61 | 2,99 | 2,39 | 11,40 |
| mass fraction gas | xi,v | [] | 0,24 | 0,24 | 0,29 | 0,23 | 1,00 |
| molecular weight,v | Mi,v | [kmol/kg] | 16,04 | 44,01 | 28,01 | 28,01 | 25,64 |
| mole fraction gas | xi,σ | [] | 0,39 | 0,14 | 0,26 | 0,21 | 1,00 |
| Iteration Process | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| RESULTS | | Component | DMC | EC | CxHy | tar | Total |
| | m vi | kg/h | 0,1000 | 0,0001 | 0,0007 | 0,0003 | 0,101 |
| | m li | kg/h | 70,640 | 70,740 | 83,699 | 66,960 | 292,039 |
| Calculation of the equilibrium pressures at condenser outlet | | | | | | | 292,140 |
| vapour mass flow | mvi | [kg/h] | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,101 |
| liquid mass flow | mli | [kg/h] | 70,64 | 70,74 | 83,70 | 66,96 | 292,039 |
| | | | | | | | 292,14 |
| vapour mole flow | nvi | [kmol/h] | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,006 |
| liquid mole flow | nvl | [kmol/h] | 4,40 | 1,61 | 2,99 | 2,39 | 11,390 |
| | | | | | | | 11,40 |
| mass fraction gas | xi,v | [] | 0,99 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 1,000 |
| mass fraction liquid | xi,l | [] | 0,24 | 0,24 | 0,29 | 0,23 | 1,000 |
| molecular weight,v | Mi,v | [kmol/kg] | 16,04 | 44,01 | 28,01 | 28,01 | 16,12 |
| mole fraction gas | xi,σ | [] | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,000 |
| molecular weight,l | Mi,l | [kmol/kg] | 16,04 | 44,01 | 28,01 | 28,01 | 25,64 |
| mole fraction liquid | xi,λ | [] | 0,39 | 0,14 | 0,26 | 0,21 | 1,000 |
| partial pressure gas | pi | [mbar] | 59,64 | 0,03 | 0,24 | 0,10 | 60,000 |
| partial pressure liquid | pi | [mbar] | 59,64 | 0,03 | 0,24 | 0,10 | 60,000 |
| Calculation of the off gas | | | | | | | |
| vapour mass flow | mvi | [kg/h] | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,101 |
| density vapor | ρ,σλ | [kg/m3] | 0,0369 | 0,1013 | 0,0645 | 0,0645 | 0,0371 |
| Volume flow | Vi | [m3/h] | 2,709 | 0,001 | 0,011 | 0,004 | 2,726 |
| | Vi | [Nm3/h] | 0,1397 | 0,0001 | 0,0006 | 0,0002 | 0,141 |
| Component | | | DMC | EC | CxHy | tar | Total |
| Mass freight | mn,i | [kg/m3] | 0,03668587 | 5,2329E-05 | 0,00025571 | 0,00010211 | 0,03709602 |
| Mass freight | mn,i | [mg/m3] | 36685871,8 | 52329,3849 | 255706,567 | 102111,633 | 37096019,4 |
| Mass freight | mn,i | [mg/Nm3] | 711537486 | 1014949,82 | 4959533,44 | 1980496,88 | 719492467 |

Als Ergebnis des Iterationsprozesses folgt der Anteil der kondensierbaren Flüssigkeiten aus den Elektrolyten und Kunststoffen, sowie die gasförmigen Anteile die im Vakuum-Einspritzkondensator noch nicht kondensiert werden können.

Bei den nicht kondensierbaren Anteilen handelt es sich um Anteile von Dimethylkarbonat, welches bei Raumtemperatur bereits einen Dampfdruck von 57 mbar besitzt, wie in Abbildung 47 dargestellt ist.

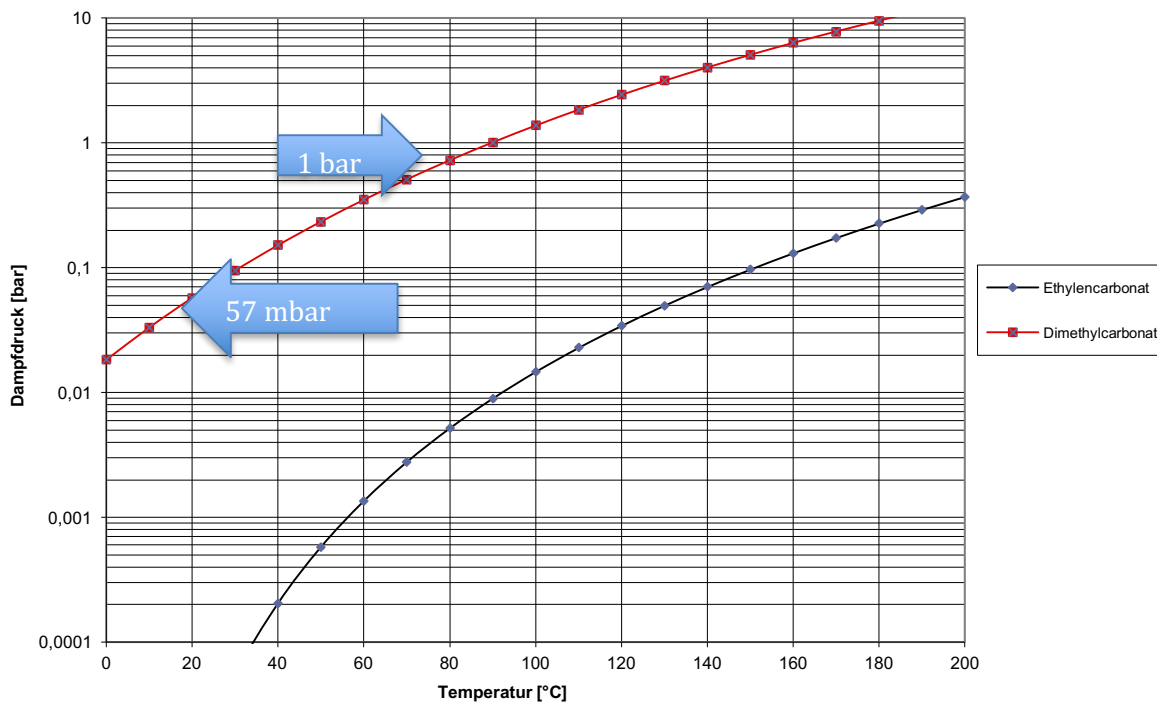


Abbildung 47: Dampfdruck von EC und DMC

Die nicht kondensierbaren gasförmigen Anteile werden durch die Vakuumpumpe abgesaugt und in einem nachgeschalteten atmosphärischen Rohrbündel-Kondensator abgeschieden, der mit Wasser gekühlt wird.

Zur Absicherung eines möglichen Überdruckes wird ein umfangreiches Sicherheitsprogramm im Programmgeber installiert, welches bei > 65 mbar die Heizung sperrt und bei 80 mbar die Kühlung des Ofens einleitet. Gegen einen möglichen Ausfall der Vakuumpumpe wurde ein Notvakuum-System ausgelegt und installiert, welches bei Überschreitung eines Totaldruckes von > 80 mbar die Funktion der Hauptpumpe übernimmt. Die Notpumpe wird im Falle eines Stromausfalles automatisch über ein Notstromaggregat betrieben.

2.2.2 Verfahrenssimulation und – auslegung

2.2.2.1 Geplanter Verfahrensablauf

An die thermische Vorbehandlung schließt sich die mechanische Aufbereitung mit den in Abbildung 48 gezeigten Teilbehandlungsschritten an.

Die Batterien der Fahrzeuge werden soweit vordemontiert, dass nur Module oder auch Zellen die thermische Vorbehandlung durchlaufen. In der folgenden mechanischen Aufbereitung werden die Module in einem ersten Zerkleinerungsschritt durch Grobaufschluss in einem Rotorreißer auf < 50 mm vorzerkleinert.

Größere Blech- und Gehäuseteile sollen unmittelbar daran anschließend mittels einer Induktionstrennung abgetrennt werden.

Danach erfolgt der Feinaufschluss mit einer Hammermühle auf eine Größe von < 20 mm.

Aus diesem Mengenstrom wird die aktive Masse des fein zerkleinerten und vollständig aufgeschlossenen Materials mit Siebung abgetrennt.

Im nächsten Behandlungsschritt wird in einem Windsichter das Schwer- vom Feingut getrennt. Aus dem Schwergut wird dann mittels Magnetabscheider die magnetische Metallfraktion abgetrennt. In der verbleibenden Schwerfraktion sollen anschließend die Aluminiummetalle induktiv abgetrennt werden, um so die verbleibende Edelstahlfraktion zu separieren.

Das Leichtgut soll dann weiter auf < 3 mm zerkleinert und auf einem Exzenter Siebtisch in Aluminium und Kupfer getrennt werden.

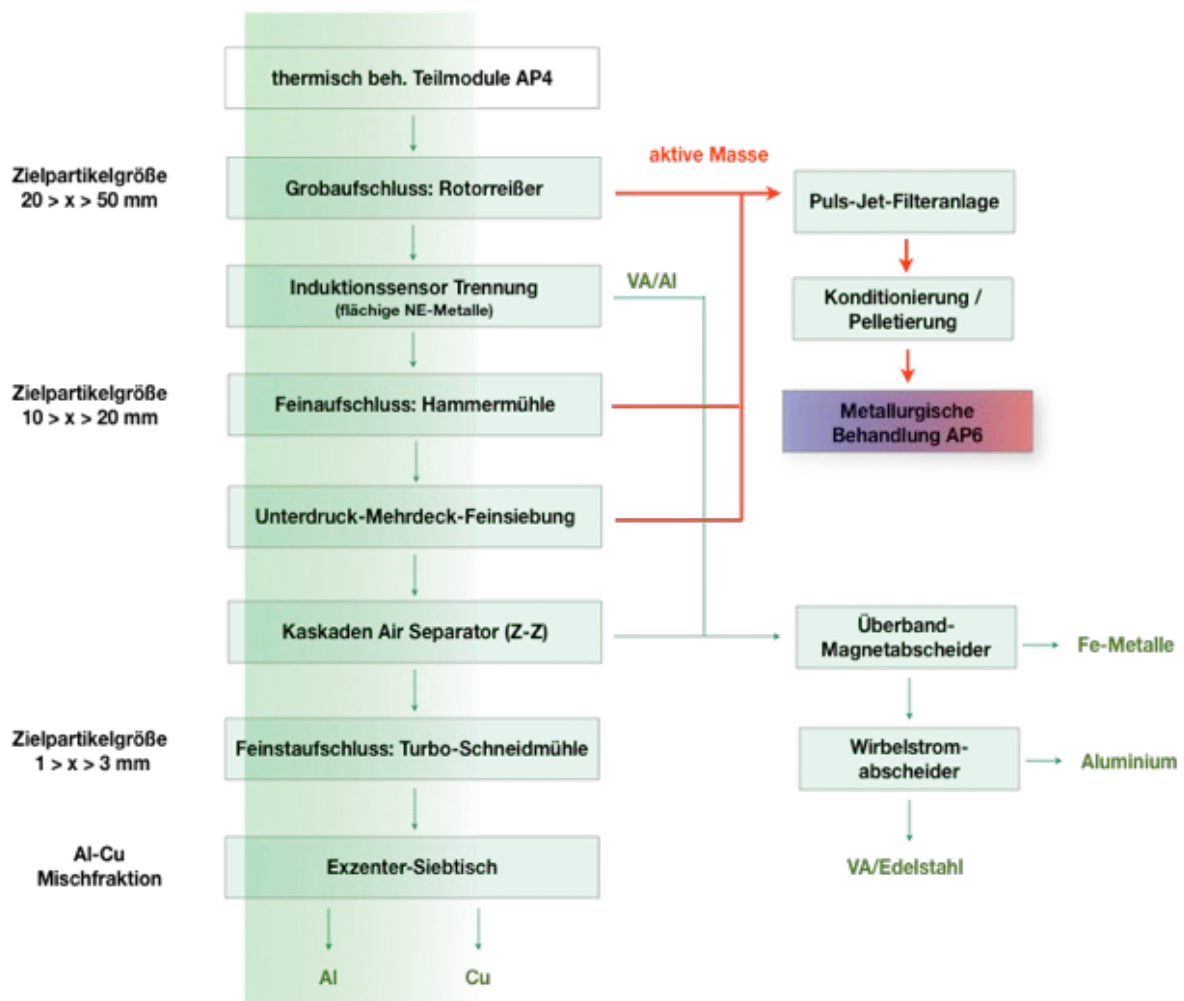


Abbildung 48: ECOBATREC Soll-Verfahrensablauf

Die Auswahl der Firmen zum Test der einzelnen Verfahrensschritte im halbertechnischen Maßstab gestaltete sich schwierig, da einige Firmen zwar über die geeignete Versuchsanlage verfügten, aber keine erforderlichen Emissions-Schutzmaßnahmen wie Entstaubung und Abluftreinigung zur Verfügung stellen konnten. Andere Lieferanten, die bei der Projektierung bereits vorausgewählt waren sind als Projektpartner im Forschungsprojekt Lithorec II involviert, so dass aus Gründen des know-how Schutzes dort keine Versuche durchgeführt werden konnten.

Zur Verifikation der Teilbehandlungsschritte und zur praktischen Maschinenauswahl wurden Kampagnen aus EV/HEV Batterien demontiert und im Vakuumofen thermisch vorbehandelt. Die pyroly-

sierten Module und Zellen wurden zur Versuchsbehandlung in der Reihenfolge der mechanischen Aufbereitung an die ausgewählten Unterlieferanten verschickt und die in Frage kommenden Anlagen so Schritt für Schritt getestet. Hierbei konnte jeweils ein Hersteller auch nur einen Prozessschritt durchführen, so dass ein Versuchslauf von der Grobzerkleinerung bis zum letzten abschließenden Prozessschritt teilweise 2-3 Monate in Anspruch nahm.

Im Folgenden wird beschrieben wie die Versuchsergebnisse beim Test der Einzelmaschinen ausfielen, welche Prozessschritte sich als zielführend erwiesen und welche Prozesskette am Ende die Zielvorgaben erfüllte.

2.2.2.2 Autotherme Vakuumpyrolyse

Die Prozessentwicklung zur vakuumthermischen Behandlung teilgeladener Li-Ion Batterien baute auf den Erfahrungen auf, die bereits im Forschungsprojekt LIB 2015 bei der Behandlung vollständig entladener Batterien gewonnen wurden.

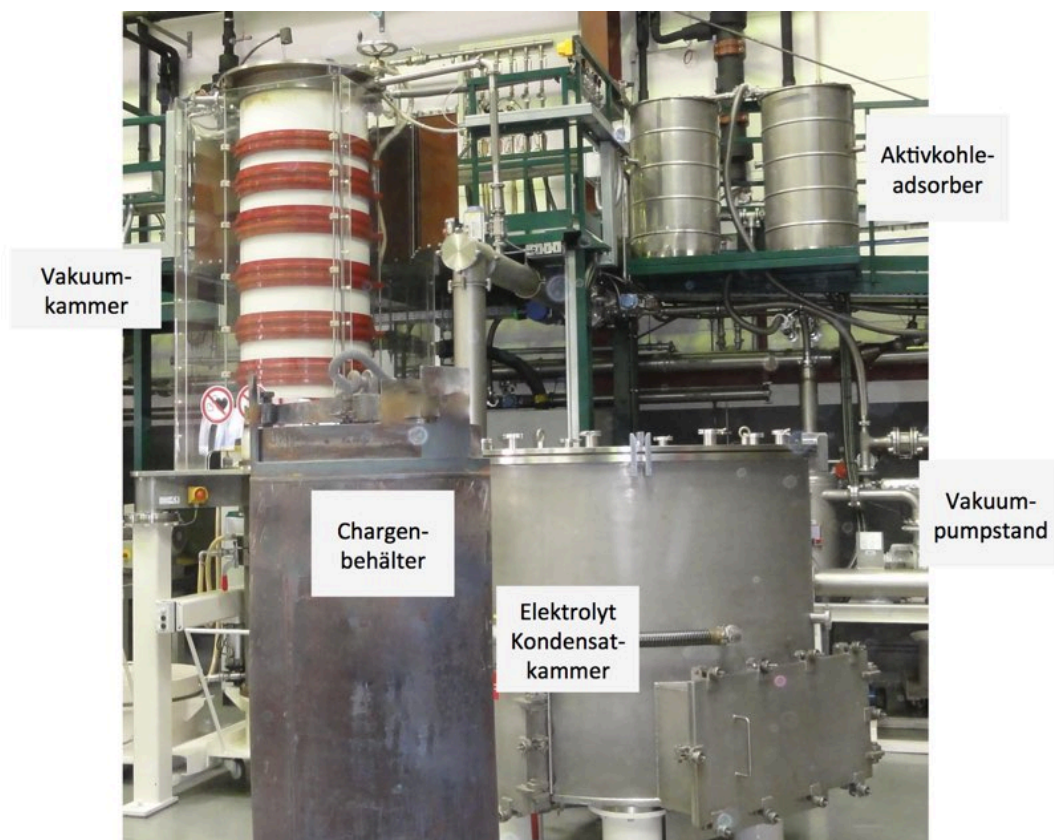


Abbildung 49: Ansicht Vakuumofen

In Abbildung 49 ist der für die Versuche im Pilotmaßstab verwendete Vakuumofen zu sehen. Im Vordergrund der Chargenbehälter in den die Module und Zellen beladen und mit einem gasdichten Deckel verschlossen werden. Der Behälter wurde aus hochwarmfestem und zunderbeständigem Edelstahl gefertigt und für maximale Temperaturen von 900 °C dimensioniert. Nach dem Beladen wird der Chargenbehälter mit dem Hallenkran von oben in den Vakuumofen eingesetzt und der Ofen verschlossen. Im Hintergrund links der Vakuuminduktionsofen; erkennbar an der roten Farbe die Mittelfrequenz (MF) Induktionsspule die im Frequenzbereich von 3 MHz arbeitet. Vertikal in die Spule eingeschlossen ist das zylindrische Quarzrohr. Es ist vakuumdicht, gegen Chemikalien beständig und für das elektromagnetische Feld, das durch die Spule erzeugt wird durchlässig. Nach dem Evakuieren des Ofens wird die Stromversorgung der MF eingeschaltet, das Wechselfeld koppelt dann durch das Quarzrohr hindurch in den Chargenbehälter ein und erwärmt diesen. Ein Teil des Feldes (ca. 1/3) durchdringt den Behälter und koppelt auch direkt in die Gehäuse der Module und in die Zellen ein.

Der standardisierte Ablauf der vakuumthermischen Behandlung ist in Abbildung 50 schematisch dargestellt. Nach Bereitstellung und Prüfung der Batterien erfolgt deren Vordemontage auf Modul- oder Zellebene. Die stirnseitigen Pole der Module/Zellen werden nach der Demontage mit Elektroisolierband abgeklebt, damit die Module in loser Schüttung keine Kurzschlüsse untereinander erzeugen können. Zur Zwischenlagerung demontierter Module werden Kunststofffässer verwendet. Zur thermischen Behandlung werden die Module in die zylindrischen Behandlungsbehälter aus hochwarmfesten Edelstahl gefüllt. Der Behälter wird mit einem Kran vertikal von oben in den Ofen eingefahren und der Ofen mit der Vakuumtür verschlossen.



Bereitstellung



Demontage



demontierte Module



Thermische Behandlung



behandelte Module

Abbildung 50: Demontage bis thermische Behandlung

Nach einem Sicherheitscheck aller Aggregate wird der Induktionsofen evakuiert und bei einem Absolutdruck von 5 mbar wird ein Lecktest durchgeführt. In diesem Test wird der Ofen durch Schließen des Hauptventils von der Vakuumpumpe getrennt und der Druck des Ofens für die Dauer von 10 Minuten gemessen. Der Test gilt als bestanden, wenn der Druck in diesem Zeitraum um weniger als 1 mbar ansteigt. Hierdurch wird sichergestellt, dass es keinerlei Undichtigkeiten gibt und während des Prozesses kein Sauerstoff in den Ofen gelangt, der mit den Kohlenwasserstoffen ein explosionsfähiges Gemisch bilden könnte.

Danach wird die Mittelfrequenz Stromversorgung eingeschaltet und der Behandlungsbehälter erwärmt.

Abbildung 51 zeigt ein typisches Batteriemodul mit einem Gewicht von 3,5 kg und den Abmessungen 32 x 22 x 4 cm. Der 0.5 mm dicke Edelstahlmantel ist verbördelt und schließt 4 Pouch-Zellen mit je ca. 725 g ein.

Während der thermischen Behandlung kommt es zu teilweisen Deformationen der Edelstahlgehäuse durch den sich in den Pouch-Zellen aufbauenden Überdruck des verdampfenden Elektrolyten. Abb. 83 zeigt als Beispiel den Vergleich eines behandelten und eines unbehandelten Moduls. Die Tiefe des Moduls hat sich hier von 40 auf 90 mm erweitert.

Bei Pouch-Zellen sind die Gehäuse nicht starr wie bei runden oder prismatischen Hardcase-Zellen aufgebaut, sondern bestehen aus einer meist auf Aluminium basierenden Folie, durch die ein leichtes und flexibles Design realisiert werden kann. In diese Folie eingeschweißt befindet sich die eigentliche Zelle, die im Wesentlichen aus einem Stapel mehrerer Einzelzellen besteht. Hierdurch kann der verdampfende Elektrolyt hohe Kräfte ($\text{Kraft} = \text{Druck} \times \text{Fläche}$) gegen die volle Fläche der einzelnen Elektrodenstapel ausüben und die Pouch-Zelle elastisch verformen bevor sie sich durch den Überdruck öffnet. Durch die mechanischen Verwerfungen kam es auch zu Kurzschlüssen zwischen Kontakten der Module und der Behälterinnenwand. Dadurch wurde die Behälterwand lokal überhitzt, es kam zu plastischen Verformungen und der Behälter verzog sich wodurch er sich nicht mehr sicher in das Quarzrohr chargieren ließ.



Abbildung 51: unbehandeltes und thermisch behandeltes Modul

Eine Anfangs angedachte geometrisch angeordnete Chargierung der Module im Behandlungsbehälter, bei der die Module dicht aneinander stehen war auf Grund der deformierten Module nicht durchführbar, die Module konnten nach der Behandlung nur mit hohem Aufwand (Bergmännisch) aus dem Behälter entnommen werden.

Daher wurden die Module in loser Schüttung in den Chargenbehälter gegeben und dieser auch nur zu 2/3 mit Modulen gefüllt. In einer Charge diesen Typs konnten so jeweils 40 Module mit einem Nettogewicht von 140 kg behandelt werden.



Abbildung 52: Pouch-Zellen vor und nach thermischer Behandlung

Bei Modulen, die bis auf Zellebene demontiert werden mussten, wurden die Pouch-Zellen ebenfalls in loser Schüttung behandelt. In Abbildung 52 ist rechts die Volumenvergrößerung einer Pouch-Zelle nach der thermischen Behandlung zu sehen.



Abbildung 53: prismaticen Hardcase-Zellen nach thermischer Behandlung

Obwohl die Gehäuse der Module in Abbildung 53 aus Aluminium mit 2 mm Wanddicke gefertigt wurden ist bei diesen nach der thermischen Behandlung nahezu keine Deformation zu erkennen. Wie man sieht, sind die 4 einzelnen Zellen des Moduls aus gewickelten Zellen aufgebaut. Konstruktionsbedingt können sich durch die enge Wicklung keine hohen Druckkräfte senkrecht zu den Elektroden aufbauen, der Druck wirkt im Wesentlichen auf die Seitenwände des Moduls.

Bei der Prozess Erprobung wurden anfangs nur einzelne Module gemischt mit bereits vorbehandelten Modulen thermisch behandelt. Testmodule wurden mit einem Thermoelement versehen und mit Heizleistungen von 30 kW in zwei Stufen erwärmt. In einem ersten Heizschritt wurde der Chargenbehälter auf 450 °C erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Druckpeaks durch austretenden und verdampften Elektrolyten mehr zu erwarten waren. Die Module in der Mitte des Chargenbehälters nahmen in diesem ersten Schritt (I) Temperaturen von 250 – 300 °C an. In einem zweiten Schritt (II) wurde der Behälter dann auf 550 °C erwärmt, dies reichte aus, um die Module auf ca. 400 °C zu erwärmen.

Nachdem klar war, dass die Kondensatoren den verdampften Elektrolyten vollständig kondensierten, wurde die Menge an teilgeladenen Modulen schrittweise erhöht und dementsprechend die Menge der eingesetzten bereits vorbehandelten Module verringert. Dieses Vorgehen wurde fortgesetzt und die Zeiten der Behandlungsschritte I und II entsprechend verlängert, gleichzeitig wurde die Heizleistung am Ende auf 60 kW erhöht.

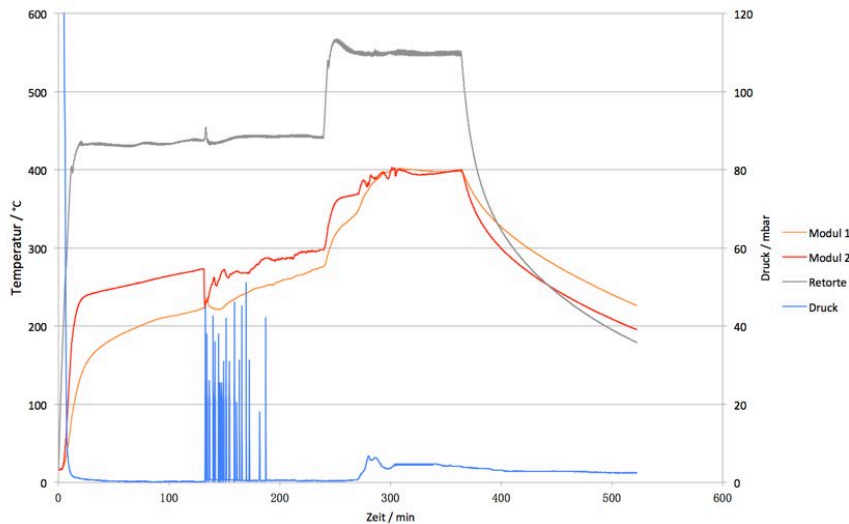


Abbildung 54: Aufheizverhalten Module im Vakuumofen

In der Abbildung 54 sind die Temperaturen des Chargenbehälters und zweier Module (rote Kurve Chargenbehälter außen, gelber Kurve Chargenbehälter innen) für einen typischen Prozessverlauf über der Zeit aufgetragen. Der bei Einzelzellen registrierte Thermal Runaway wird durch die Masse der Gehäuse gedämpft und wird erst bei Gehäusetemperaturen über 300 °C nach außen erkennbar. Die blaue Kurve gibt den Anlagendruck wieder, der i.d.R. 40 mbar nicht übersteigt. Dieser Wert wird außerhalb des zum Ofenraum gasdichten Chargenbehälters gemessen, die Prozessgase treten aus einem Stutzen unten aus dem Chargenbehälter in Richtung Kondensator aus. Im Inneren des Behälters kann der Druck durchaus einige 100 mbar erreichen, durch die adiabate isentrope Expansion der Gase aus dem Behälter werden diese abgekühlt und der Druck in den eigentlichen Vakuumofen wird gedrosselt.

Der Temperaturabfall von Modul 2 nach 120 Minuten tritt gleichzeitig mit der ersten Druckspitze auf, durch die entzogene Verdampfungsenergie des Elektrolyten aus der Zelle kühlt auch das Gehäuse kurz ab bevor es sich weiter erwärmt.

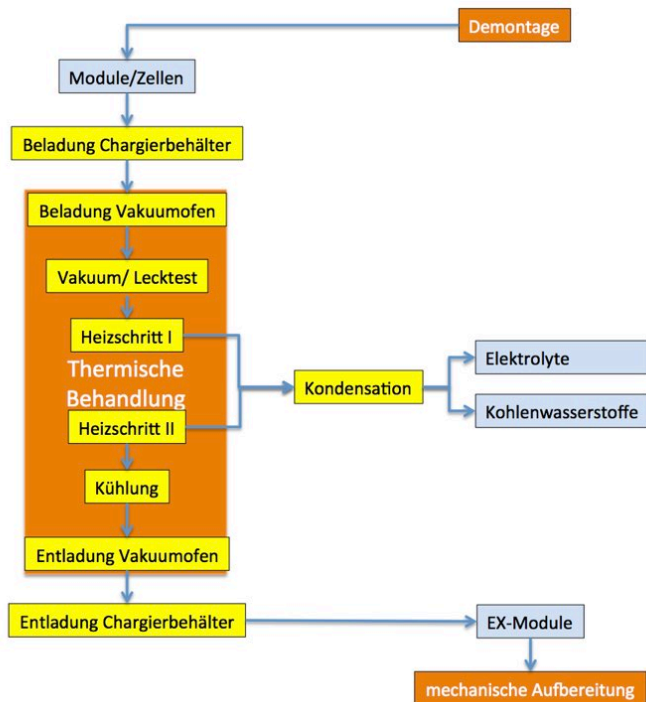


Abbildung 55: Thermische Behandlung

In der Abbildung 55 ist der Ablauf der thermischen Behandlung schematisch dargestellt. Nach Beladung des Ofens und absolviertem Lecktest erfolgt die Aufheizung in zwei Stufen:

Teilschritt I: Erwärmung Module/Zellen auf 200 - 300 °C

- Erwärmung der Zellen und der enthaltenen Elektrolyte auf deren Siedetemperatur
- Erweichung der eingebauten Kunststoff Sicherheitsdichtung
- Kontrollierte Verdampfung und Kondensation der Elektrolyte

Teilschritt II: Erwärmung Module/Zellen auf 400 °C

- weitere Erwärmung der Zellen bis zur vollständigen Pyrolyse der organischen Zell-Komponenten (Separatoren, Binder und Dichtungen)
- Kondensation der Pyrolyseprodukte
- Abkühlung der Zellen

Nach einer Halte- und Durchwärmzeit von ca. 1 Stunde wird die Heizung abgeschaltet und der Ofen unter Schutzgas abgekühlt. Nach der Abkühlung des Chargenbehälters auf < 200 °C kann der Vakuumofen inertisiert und geöffnet werden und der Chargenbehälter wird entnommen.

Der Elektrolyt der Module/Zellen ist nach der thermischen Behandlung vollständig entfernt, ebenso sind sämtliche Binder und Kleber thermisch aufgelöst und auf ein Kohlenstoffgerüst reduziert. Ebenso gibt es keinerlei reaktive Substanzen mehr in den Modulen/Zellen. Damit sind auch die aktiven Massen nicht mehr mit den Elektroden verbunden und das Material kann der weiteren mechanischen Aufbereitung zugeführt werden.

2.2.2.3 Grobzerkleinerung

Die in Vorversuchen erzielten positiven Ergebnisse der Vorzerkleinerung im Labormaßstab sollten mit einem Rotorreißer im Technikums Maßstab untersucht werden. Zum Einsatz kamen HEV-Module (20 kg Stückgewicht mit 3 mm VA Gehäuse) wie in der folgenden Abbildung 56 links dargestellt sowie

größere Einzelzellen (1,5 kg Stückgewicht 60 x 200 mm mit 2 mm VA-Gehäuse) aus demontierten HEV-Modulen in Abbildung 56 rechts.



Abbildung 56: HEV-Module, Einzelzellen

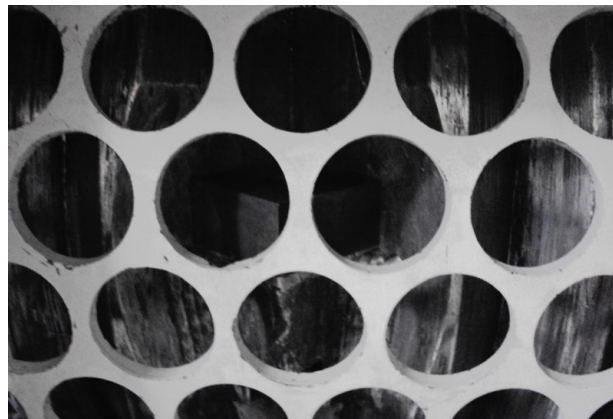


Abbildung 57: Rotorreißer Versuch I

Die Abbildung 57 links zeigt eine Maschine im Versuchs Technikum des Herstellers, sowie den verwendeten Siebeinsatz 30 mm mit dem dahinter liegenden Rotor (Abbildung 57 rechts). Der Rotor hat auf dem Umfang versetzte Schneidwerkzeuge 60 x 60 mm, die in die V-förmigen Vertiefungen der Rotorwelle eingeschraubt sind.

Tabelle 21: Technische Daten Wertstoff-Zerkleinerer Versuch I

| Parameter | | |
|----------------------------|---------|-------|
| Durchsatz | 3 – 5 | t/h |
| Einlaufbreite | 1305 | mm |
| Einlauflänge | 1470 | mm |
| Rotordurchmesser | 495 | mm |
| Rotordrehzahl | 0 – 200 | UpM |
| Anzahl Wendeschneidplatten | 38 | Stück |
| Schneidkronenabmessungen | 60 x 60 | mm |
| Sieblochdurchmesser | 30 | mm |
| Antriebsleistung | 110 | kW |

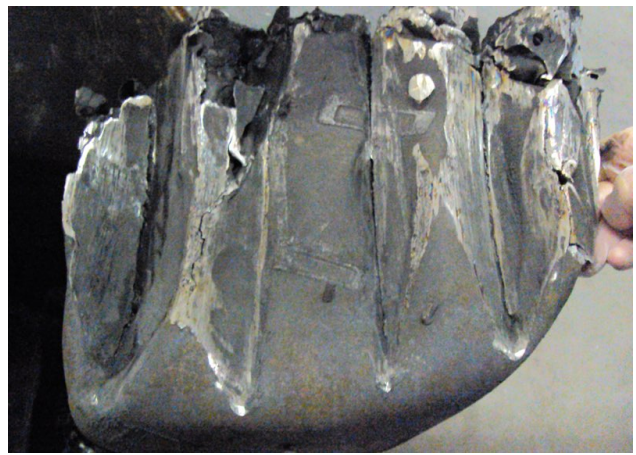


Abbildung 58: verklemmtes HEV-Modul

Die Versuche mit den Einzelzellen lieferten ein akzeptables Ergebnis. Die Versuche mit den Modulen mussten abgebrochen werden, nachdem sich der Rotor in die Gehäuseteile der Module mit den 3 mm Edelstahlgehäusen eingefressen hatte (Abbildung 58). Auch versuchsweise Modifikationen mit größeren Einzelsieben und größeren Werkzeugen konnten keine Verbesserung bewirken.

Die Versuche wurden an einer ähnlichen Maschine bei einem anderen Lieferanten wiederholt (Abbildung 59). Bei dieser Maschine handelt es sich ebenfalls um einen Rotorreiser mit einem 40 mm Siebblech, allerdings hat die Rotorwelle eine glatte Geometrie und die Werkzeuge (ebenfalls 60 x 60 mm) sind parallel in zwei Reihen montiert. Weiter handelt es sich bei der Maschine um einen Langsam-Läufer, der ohne Drehmomentüberwachung stets mit dem höchsten verfügbaren Drehmoment arbeitet.



Abbildung 59: Abfall-Zerkleinerer

Tabelle 22: Technische Daten

| Parameter | | |
|----------------------------|--------------|-------|
| Durchsatz | 5 – 6 | t/h |
| Einlaufbreite | 1200 | mm |
| Einlauflänge | 1600 | mm |
| Rotordurchmesser | 600 | mm |
| Rotordrehzahl | 60 - 70 | UpM |
| Anzahl Wendeschneidplatten | 28 | Stück |
| Schneidkronenabmessungen | 60 x 60 x 30 | mm |
| Sieblochdurchmesser | 40 | mm |
| Antriebsleistung | 55 | kW |



Abbildung 60: links Versuchsmodule, rechts zerkleinerte Module

In der Abbildung 60 sind die baugleichen eingesetzten Module wie im voran gegangenen Versuch auf der linken Seite und die auf < 40 mm zerkleinerten Produkte auf der rechten Seite zu sehen. Prinzipiell sind die beiden getesteten Rotorreiser vom Aufbau und ihrer Funktion nahezu identisch, dennoch zeigen sich sehr abweichende Versuchsergebnisse, die in der Konstruktion der Rotorwelle begründet sind. Während sich die Werkzeuge mit dem V-förmigen Rotor auch V-förmig in die Gehäusewand einarbeiten (siehe Abbildung 58) und schließlich ohne weiteren Materialabtrag einschleifen, findet beim Glattroter mit jeder Umdrehung ein kontinuierlicher stückiger Materialabtrag statt (Reißeffekt).

2.2.2.4 Induktionssensor Trennung

Mit dem Lieferanten, der die Induktionstrennanlage angeboten hatte wurde ein erstes Vorgespräch zur Durchführung der Versuche mit vorzerkleinerten Modulen geführt. Hierbei stellte sich heraus, dass der ehemalige Vertriebsingenieur nicht mehr im Unternehmen tätig ist und eine Trennung flächiger Al- und VA-Teile aus dem Gesamt-Massenstrom mit Folien und der aktiven Masse technologisch nicht möglich ist.

Der Teilschritt der Induktionssensor gestützten Trennung flächiger NE-Metalle musste daher verworfen werden.

2.2.2.5 Feinaufschluss

Zur Aufschlusszerkleinerung des vorliegenden Versuchsgutes aus der Vorzerkleinerung wurden zwei verschiedene Zerkleinerungsmaschinen getestet:

a) Labor-Hammermühle und

b) Labor-Granulator

Tabelle 23: Technische Daten Laborhammermühle

| Parameter | | |
|------------------|-------------------------------|---|
| Rotorabmessungen | Rotordurchmesser: | 300 mm |
| | Schlagkreisdurchmesser | 400 mm |
| | Schlagelemente Anzahl | 18 |
| Gehäusegeometrie | Gehäuseunterteile | verschiedene Spaltweiten |
| | | Querrippen |
| | Gehäuseoberteile | taschenförmige Erweiterungen mit Prallelementen |
| | | Spaltweite 14 mm Kondirator Ausführung |
| Antrieb | installierte Antriebsleistung | 14 kW |
| | max. Drehmoment | 500 Nm |
| | Rotordrehzahl | 1.200 - 3.000 min ⁻¹ |
| | Rotorumfangsgeschwindigkeit | 20 - 60 m/s |
| Messtechnik | Drehmomenten-Messwelle | |
| | Wirkleistungsmessung | |

Der Vorteil ersterer Variante a) besteht in der Möglichkeit den spezifischen mechanischen Leistungsbedarf zur Erzeugung einer Produktqualität auszuweisen, aus dem sich Aussagen zum Leistungsbedarf einer Pilot- bzw. großtechnischen Anlage ableiten lassen. Technologisch nachteilig wäre, dass die in Hammermühlen wirkende komplexe Beanspruchung aus Zug-/Biege-/Torsionsbeanspruchung zunächst eine Verkuglung der Metallteile bewirkt, wobei mit sekundären Materialeinschlüssen gerechnet werden muss. Erst bei längeren Beanspruchungsdauern werden diese Sekundärverbunde durch weitere Deformationsvorgänge aufgelöst, woraus entsprechende Konsequenzen für einen kontinuierlichen Betrieb ableitbar sind.

Bei der Hammermühle (Abbildung 61) handelt es sich um eine diskontinuierlich arbeitende Versuchsvorrichtung. Wesentliche technische Parameter der Mühle sind in Tabelle 23 aufgeführt. Während des Betriebs wirkt auf die Hämmer eine Zentrifugalkraft, welche das senkrechte Auslenken der Hämmer bewirkt. Damit eine Beschädigung der Hämmer durch Massivteile vermieden wird, sind diese um 360° drehbar und können bei überhöhter Beanspruchung in den Rotor drehen (Prinzip Shredder Rotor).

a) Gesamtansicht



b) Beanspruchungsraum mit Scheibenrotor und Hämmern



Abbildung 61: Modifizierte Hammermühle

Allgemein erfolgt die Beanspruchung bzw. Zerkleinerung des Aufgabeguts in einer Hammermühle durch die kinetische Schlagwirkung der Hämmer, die am Rotor befestigt mit bis zu 60 m/s Umfangsgeschwindigkeit drehen. Das Mahlgut trifft beim Eintritt in den Schlagkreis auf die rotierenden Hämmer. Die Zerkleinerung erfolgt durch eine kontinuierliche Energiezufuhr, wobei das Aufgabegut deformiert wird. Infolgedessen bilden sich Anrisse, welche die Werkstofffestigkeit reduzieren und bei weiterer Beanspruchung erweitert werden, bis es zum Bruch kommt. Im kontinuierlichen Betrieb der Hammermühle wird die Zerkleinerung von einer Klassierung überlagert, die Beanspruchungsdauer des Aufgabegutes über ein Austragsrost am äußeren Umfang des Beanspruchungsraums gesteuert. Um die Zerkleinerungswirkung des Rotors und Klassier Wirkung des Austragsrostes getrennt beurteilen zu können, ist eine druckluftgesteuerte, geschlossenen Austragsklappe installiert, die nach einer definierten Beanspruchungsdauer geöffnet werden kann.

Das Zerkleinerungsergebnis (z.B. Stückgrößenverteilung; Aufschlussgrad) lässt sich somit direkt mit dem über eine Drehmomenten-Messwelle sowie eine Drehzahlmessung bestimmten mechanischen Leistungsbedarf ($P_{\text{mech}} = M \cdot \omega$ in kWh) bzw. über die Beanspruchungsdauer t_B (in s) mit dem spezifischen Energiebedarf w_B (in kWh/t) korrelieren.

Der Labor-Granulator (s. Abbildung 62+ technische Parameter s. Tabelle 24) wird auch als Einwellen-Rotor-Schlagschere oder Radialspalt-Rotorschere bezeichnet.

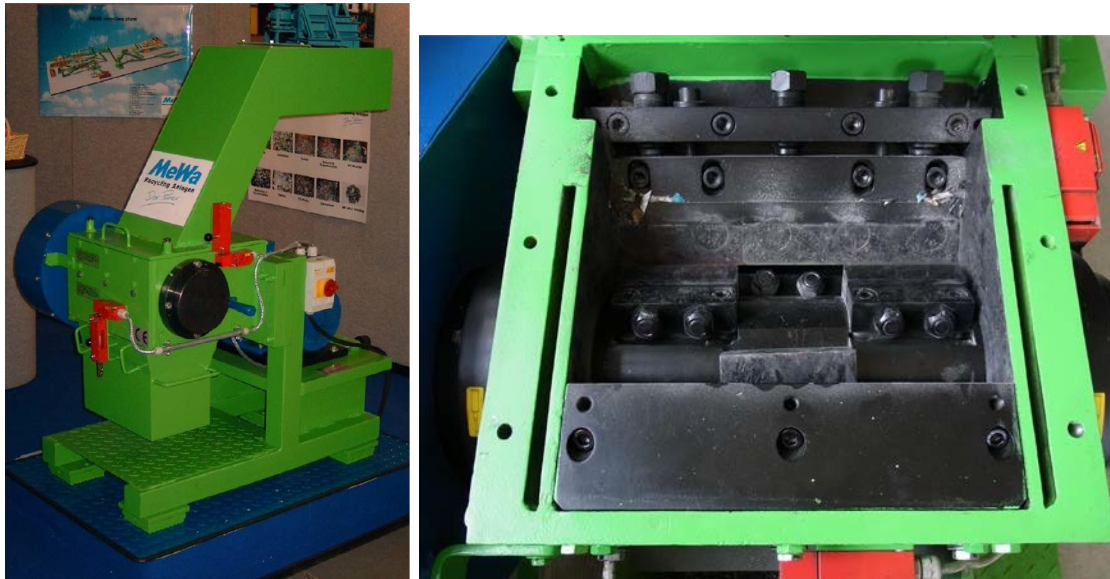


Abbildung 62: Labor-Granulator TYP II MS (Bauart Fa. /Gechingen)

Die Zerkleinerung des Aufgabegutes erfolgt überwiegend über eine scherende Beanspruchung zwischen den blockförmigen Rotor- und Stator Werkzeugen. Ausreichend zerkleinerte Komponenten des Aufgabegutes können den Beanspruchungsraum durch einen Austragsrost definierter Lochweite verlassen, während das Grobgut weiter beansprucht wird. Mit abnehmender Lochweite bzw. Rostspaltweite nimmt die Beanspruchungsdauer zu, d.h. die Beanspruchung wird intensiviert. Dabei nimmt insbesondere der Aufschlussgrad von Werkstoffverbunden zu, allerdings verringert sich auch der Durchsatz.

Tabelle 24: Technische Daten TYP II M

| Parameter | | |
|------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | Gesamtabmessungen | 1,8 x 1 x 1,2 m |
| Rotorabmessungen | aktive Wellenlänge | 200 mm |
| | Rotordurchmesser | 180 mm |
| | Rotor-Messerblöcke | 9 |
| | Stator-Blöcke | 2 |
| Gehäusegeometrie | Öffnungsweite | < 0,2 mm |
| | Austragsrosre | 8/12/16/20/30 mm |
| Antrieb | installierte Antriebsleistung | 7,5 kW |
| | Anschlussspannung | 400 V |
| | Rotordrehzahl | 120 min ⁻¹ |
| | Rotorumfangsgeschwindigkeit | 1,2 m/s |
| | max. Drehmoment | 500 Nm |
| Messtechnik | mechanische Leistungsmessung | |
| | Drehzahlregelung/-messung | |



Abbildung 63: Analysensiebmaschine Haver & Boecker EML-400T (links: Gesamtansicht der Analysensiebmaschine im MVT-Technikum; rechts: 3D-Siebbewegung auf dem Siebboden [nach H&B- Prospekt])

Zur Charakterisierung der Zerkleinerungsprodukte wurde eine Prüfsiebmaschine des Typs EML-400T der Fa. Haver & Boecker/Krefeld (Abbildung 63 links) eingesetzt. Ein elektromagnetischer Schwingungserreger versetzt ein Feder-Masse-System, welches an den Siebturm ankoppelt, mit der Netzfrequenz von 50 Hz in Schwingung. Die Siebböden mit Durchmesser 400 mm und unterschiedlicher Lochung können als Turm aufgebaut werden.

Die Analysensiebmaschine erzeugt eine 3D-Bewegung der Partikel auf dem Siebboden (Abbildung 63 rechts). Die Schwingung erzeugt eine vertikale Wurfbewegung in Verbindung mit einer leichten Drehbewegung. Dadurch verteilt sich das Siebgut über den gesamten Boden. Treffen die Partikel wieder auf den Boden auf, gehen sie entweder als Durchgang durch die Maschen oder werden erneut abgeworfen. Die Drehbewegung hat besonders bei unregelmäßig geformten und Hohlräume enthaltenden Abfallpartikeln den Vorteil, dass sich die Teilchen in der Luft drehen und durch die neue Orientierung doch noch in die nächstkleinere Partikelgrößenklasse gelangen. Darüber hinaus ergibt sich für das ggf. in den Hohlräumen größerer Partikel enthaltene Feingut die Möglichkeit zu entweichen.

Versuchsdurchführung und Methodik der Versuchsauswertung

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, ein Zerkleinerungsprodukt mit einem möglichst hohen Aufschlussgrad zu erzeugen, wobei darauf zu achten war, dass die NE- Metall-Verluste (Al/Cu) in der Feinfraktion (Aktive Masse) minimal sind. Die Versuche wurden durchgeführt, indem Teilproben der pyrolysierten Li-Akkus unterschiedlichen Beanspruchungsdauern in der TYP I ausgesetzt wurden, um die Zerkleinerungskinetik zu variieren. Parallel dazu charakterisierte man den zum Erreichen der jeweiligen Produktqualität erforderlichen Leistungs- bzw. Energiebedarf, welcher auf die Aufgabemasse bezogen in einen spezifischen Energiebedarf in kWh/t umgewandelt werden kann. Auf einen Zieldurchsatz bezogen und mittels eines Leistungsfaktors für Unwägbarkeiten korrigiert, lässt sich so die überschläglich zu installierende Motorleistung abschätzen. Das jeweils entstandene Zerkleinerungsprodukt wurde mittels Prüfsiebung in Partikelgrößenklassen zerlegt und abschließend einer visuellen Begutachtung in Bezug auf die kritischen Restverbunde unterzogen. Eine Analyse bezüglich des NE-Metall-Ausbringens in den einzelnen Partikelgrößenklassen erfolgte nicht.

Charakterisierung des Zerkleinerungserfolges (Prüfsiebung)

Die Parameter der zur Charakterisierung des Zerkleinerungserfolges eingesetzten Prüfsiebung sowie die gewählten Siebmaschen- bzw. Sieblochweiten sind Tabelle 25 zu entnehmen.

Tabelle 25: Parameter der Prüfsiebung und gewählte Partikelgrößenklassen

Datum: 12.04.2013
Bearbeiter: Jä
Firma: AccuRec/Mühlheim
Aufgabegut: pyrolysierte Li-Akkus (Edelstahlgehäuse)
Zerkleinerung: Hammermühle HM 340
Prüfsiebmaschine: H&B UWL 400 T
Amplitude: 8 (Stufe)
Siebdauer: 6 min

| Nr. | PG-Klassen | |
|-----|-------------|-------------|
| | x_u mm | x_o mm |
| 1 | 0 | 0,2 |
| 2 | 0,2 | 0,5 |
| 3 | 0,5 | 1,0 |
| 4 | 1,0 | 2,0 |
| 5 | 2 | 5 |
| 6 | 5 | 8 |
| 7 | 8 | 10 |
| 8 | 10 | 16 |
| 9 | 16 | 32 |

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in der weiteren Diskussion die Partikelgrößenklasse < 1 mm als Masse deklariert wird. Die PG-Klassen 1-10 mm sind im Wesentlichen die Elektrodenwerkstoffe (Al/Cu). Die Komponenten >10 mm werden von den dickwandigeren Hüllwerkstoffen der Einzelzellen (Edelstahl, Stahl, Al) gebildet.

Die Qualität der Zerkleinerungsprodukte wurde dabei weitestgehend visuell nach dem Gesamteindruck abgeschätzt. Um weitergehende Aussagen auch in Hinblick auf die nachfolgende Abtrennung der metallischen Komponenten zu verkaufsfähigen Produkten treffen zu können, ist diese Herangehensweise noch nicht geeignet

b) Aufschlusszerkleinerung (Zerkleinerungskinetik)

Das Versuchsprogramm der Untersuchungen mittels der Laborhammermühle TYP I ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Die Versuchsgutmenge wurde dazu in Aufgabechargen von ca. 0,6 kg Masse heruntergeteilt. Die gewählten, am Zerkleinerungsaggregat einzustellenden Beanspruchungsdauern bewegten sich analog denen in technischen Hammermühlen im Bereich von 5 bis 30 s.

Tabelle 26: Versuchsprogramm TYP I

| Vers. Nr. | Zerkleinerungs- aggregat | Aufgabemasse | Beanspr. - dauer |
|-----------|-----------------------------|--------------|---------------------|
| V | - | mA | t0 |
| | | kg | s |
| 1 | Typ I | 0,615 | 5 |
| 2 | Typ I | 0,62 | 10 |
| 3 | Typ I | 0,606 | 15 |
| 4 | Typ I | 0,62 | 30 |
| 5 | Typ II | 0,85 | - |

Charakterisierung des Energiebedarfes

Der zum jeweils nachweisbaren Aufschluss der Komponenten erforderliche Energie- Input wird anhand einer Leistungsmessung realisiert. Dazu erfolgt die Ermittlung des Drehmomentes mittels Drehmomenten-Messwelle sowie der Rotordrehzahl mittels eines induktiven Aufnehmers. Die Messwerte werden nach Gl. 7 zum mechanischen Leistungseintrag P_{mech} [kW] vereinigt und über der Beanspruchungsdauer t_B [s] dargestellt. ($P_{\text{mech}} = M \cdot \omega$ (1))

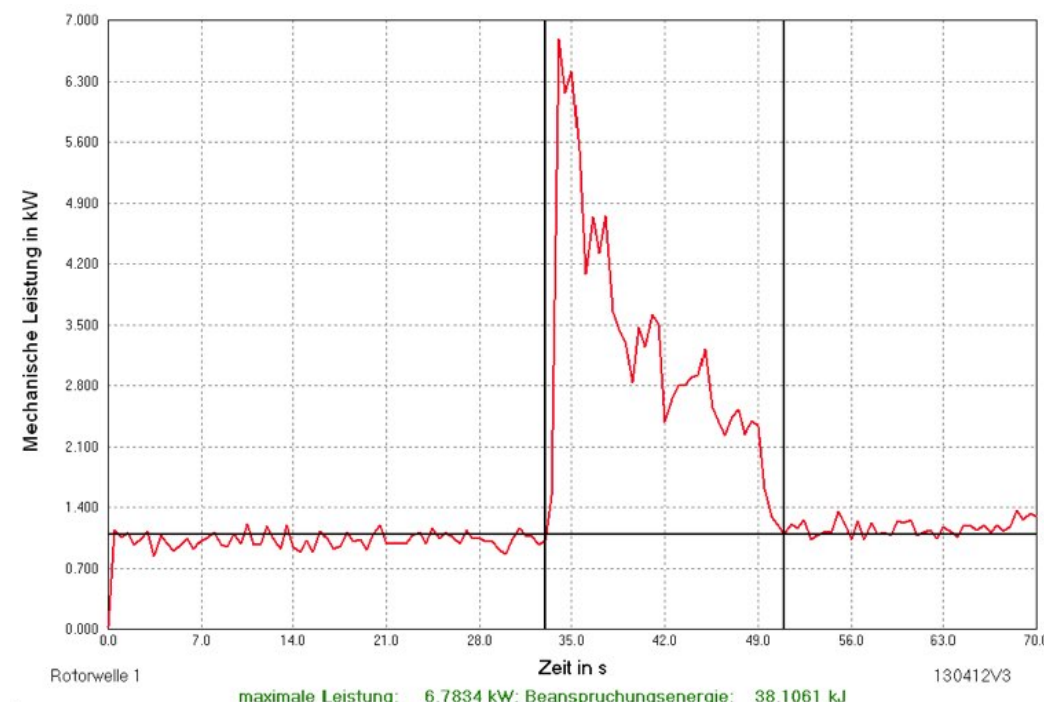


Abbildung 64: Messdiagramm eines Zerkleinerungsversuches

Ein derartiges Messdiagramm zeigt Abbildung 64. Mittels Integration der Leistungskurve wird der Energiebedarf für die Zerkleinerung als Fläche unter der Kurve bestimmt. Von diesem Gesamt-Energiebedarf wird gleichzeitig der aus der maschinenspezifischen Leerlaufleistung resultierende Energieanteil abgezogen, wodurch nunmehr der reine, für das Resultat der Aufschlusszerkleinerung verantwortliche mechanische Energieeintrag WB [kJ bzw. kWh] ausgewiesen werden kann. Auf die Aufgabemasse m_A bezogen, erhält man nach Gl. 1 schließlich den spezifischen Energie- oder Arbeitsbedarf w_B [kWh/t], der als materialspezifischer Kennwert den energetischen Aufwand zum Erreichen einer bestimmten Produktqualität beschreibt.

$$w_B = WB/m_A \quad (7)$$

Mit Hilfe des spezifischen Energiebedarfes w_B ist nachfolgend die überschlägliche Abschätzung des Leistungsbedarfes für ein großtechnisches Zerkleinerungsaggregat möglich (Scale Up). Dieser muss allerdings um die Leerlaufleistung des größeren Zerkleinerers korrigiert werden, was üblicherweise durch einen pauschalen Zuschlag in der Größenordnung von ca. 30 % berücksichtigt wird.

Versuchsergebnisse

1) Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen (PGV) in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Erstellung einer Zerkleinerungskinetik mittels der modifizierten Laborhammermühle Typ I bzw. Universalgranulator Typ II sind in Tabellenform in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Partikelgrößenverteilungen der Zerkleinerungsprodukte aus Laborhammermühle bzw. Granulator Typ II mit Kennzeichnung der Produktqualitäten (SM aktive Masse, RV Restverbunde)

| Nr. | SG-Klassen | | V1 (HM 6s) | | | V2 (HM 12s) | | | V3 (HM 18s) | | | V4 (HM 35s) | | | V5 (UG Rost 12mm) | | | Produkt |
|-----|-------------|------------------|--------------|-------|---------------|--------------|-------|---------------|--------------|-------|---------------|--------------|-------|---------------|-------------------|-------|---------------|---------|
| | x_u mm | x_o mm | Masse m g | % | $Q_3(x)$ % | Masse m g | % | $Q_3(x)$ % | Masse m g | % | $Q_3(x)$ % | Masse m g | % | $Q_3(x)$ % | Masse m g | % | $Q_3(x)$ % | |
| 1 | 0 | 0,2 | 211,8 | 34,4 | 50,5 | 333,0 | 53,7 | 54,9 | 300,7 | 49,6 | 56,2 | 384,8 | 62,1 | 59,4 | 304,4 | 35,8 | 36,9 | SM |
| 2 | 0,2 | 0,5 | 33,9 | 5,5 | 56,0 | 40,5 | 6,5 | 61,4 | 20,2 | 3,3 | 59,5 | 42,8 | 6,9 | 66,3 | 108,7 | 12,8 | 49,7 | SM |
| 3 | 0,5 | 1,0 | 8,2 | 1,3 | 57,4 | 16,9 | 2,7 | 64,1 | 12,9 | 2,1 | 61,7 | 28,5 | 4,6 | 70,9 | 69,1 | 8,1 | 57,8 | SM |
| 4 | 1,0 | 2,0 | 10,2 | 1,7 | 59,0 | 23,2 | 3,7 | 67,9 | 22,3 | 3,7 | 65,3 | 34,2 | 5,5 | 76,4 | 54,5 | 6,4 | 64,2 | Al/Cu |
| 5 | 2 | 5 | 25,2 | 4,1 | 63,1 | 41,7 | 6,7 | 74,6 | 46,9 | 7,7 | 73,1 | 54,1 | 8,7 | 85,2 | 168,6 | 19,8 | 84,1 | Al/Cu |
| 6 | 5 | 8 | 17,8 | 2,9 | 66,0 | 18,3 | 3,0 | 77,5 | 24,9 | 4,1 | 77,2 | 54,3 | 8,8 | 93,9 | 132,3 | 15,6 | 99,6 | Al/Cu |
| 7 | 8 | 10 | 8,9 | 1,4 | 67,5 | 7,0 | 1,1 | 78,7 | 11,9 | 2,0 | 79,2 | 23,1 | 3,7 | 97,6 | 3,0 | 0,4 | 100,0 | Al/Cu |
| 8 | 10 | 16 | 23,5 | 3,8 | 71,3 | 59,5 | 9,6 | 88,3 | 85,3 | 14,1 | 93,2 | 14,6 | 2,4 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | RV |
| 9 | 16 | 32 | 176,6 | 28,7 | 100,0 | 72,7 | 11,7 | 100,0 | 41,0 | 6,8 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | RV |
| | | Σ | 516,1 | 83,9 | - | 612,8 | 98,8 | - | 566,1 | 93,4 | - | 636,4 | 102,6 | - | 840,6 | 98,9 | - | |
| | | Masseverlust [g] | 98,9 | 16,1 | | 7,2 | 1,2 | | 39,9 | 6,6 | | -16,4 | -2,6 | | 9,4 | 1,1 | | SM |
| | | Aufgabemasse [g] | 615 | 100,0 | | 620 | 100,0 | | 606 | 100,0 | | 620 | 100,0 | | 850 | 100,0 | | |

⇒ die Massenverluste durch die Entstaubung wurden jeweils dem Feingut < 200 µm zugeschlagen

Korrigiert man die Masseverluste durch die Entstaubung (Deklaration als Feingut < 200 µm) wird deutlich, dass der als aktive Masse ausgewiesene Feingutanteil in den Zerkleinerungsprodukten mit der Beanspruchungsdauer (V1-4) um ca. 10 % ansteigt. Die Zunahme ist begründet durch eine zunehmende Verkugelung der Elektrodenfolienpartikel, wodurch diese bei der Siebklassierung ins Feingut fehlausgetragen werden.

Die Zerkleinerungsergebnisse in Diagrammform zeigt Abbildung 65 wobei die zunehmende Partikelgrößenreduzierung mit der Beanspruchungsdauer deutlich wird.

Versuch V5 zeigt, dass der Granulator Typ II wenig selektiv ein vergleichsweise deutlich engeres Kornband produziert. Insbesondere das Elektrodenmaterial aber auch die Hüllwerkstoffe liegen in annähernd gleich großen, plattigen Stücken/Partikeln vor. Dies könnte hinsichtlich der Sortierbarkeit ein entscheidender Vorteil sein. Der geringere Feingutanteil beweist, dass allerdings auch ein größerer Anteil Aktivmaterial als Restbeschichtung auf den Elektrodenfolien verbleibt.

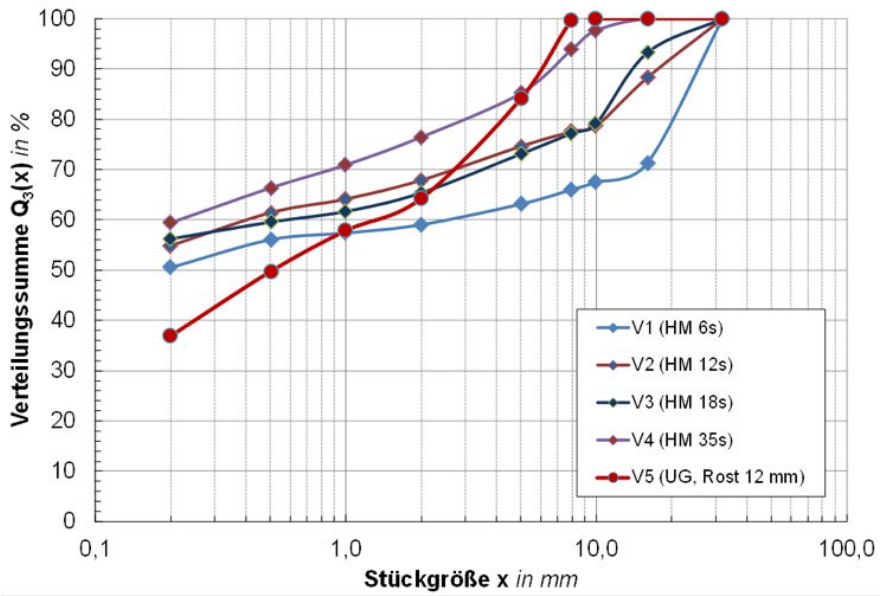


Abbildung 65: Partikelgrößenverteilungen der Zerkleinerungsprodukte aus Laborhammermühle Typ I bzw. Granulator Typ II mit Kennzeichnung der Produktqualitäten



Abbildung 66: Typische Restverbunde > 16 mm der mittels TYP I erzeugten Zerkleinerungsprodukte aus (V1)



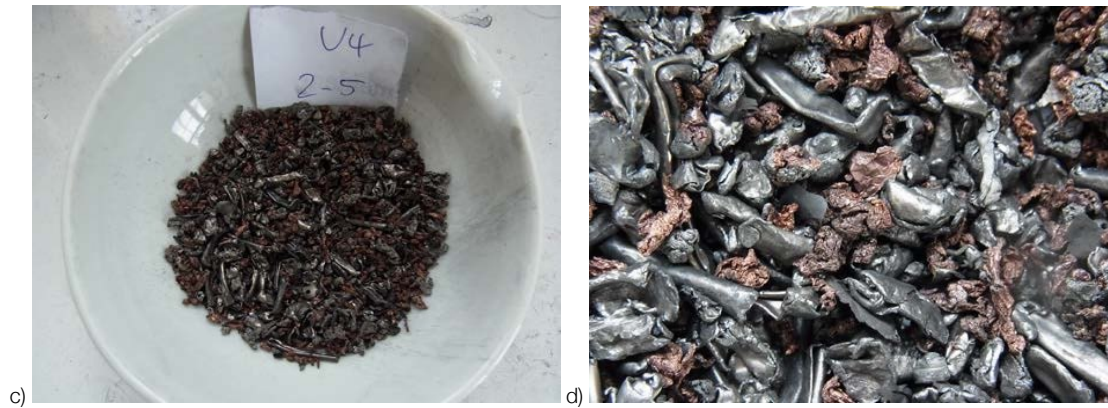


Abbildung 67: a+b) Typisches Al/Cu-Elektrodenprodukt 2/5 mm bei geringer HM-Beanspruchungsdauer (V1) c+d) Typisches Al/Cu-Elektrodenprodukt 2/5 mm bei größerer HM-Beanspruchungsdauer (V4)

Die Abbildung 67 a+b sowie c+d zeigen die Al-/Cu-Elektrodengemische mit den für längere Beanspruchungsdauern typischen stärker verkugelten Elektrodenfolien bzw. Zellwerkstoffen (leg. Stahl). Die mit größerem t_B verbundenen höheren Energieeinträge bewirken insgesamt feinere Elektrodenwerkstoffgemische und führen letzten Endes zu einer Verschiebung in die als Feingut < 1 mm abtrennbare aktive Masse. In der Abbildung 68 sind zwei beispielhafte Ergebnisse hierfür dargestellt. In Bild a) sind verkugelte Gehäuse und Folien nach einer Beanspruchungsdauer von 15 s zu sehen. Um diese weiter aufzuschließen, wurde das Material weitere 15 s behandelt, was eine vollständige Pulverisierung der Folien wie in b) dargestellt bewirkte.

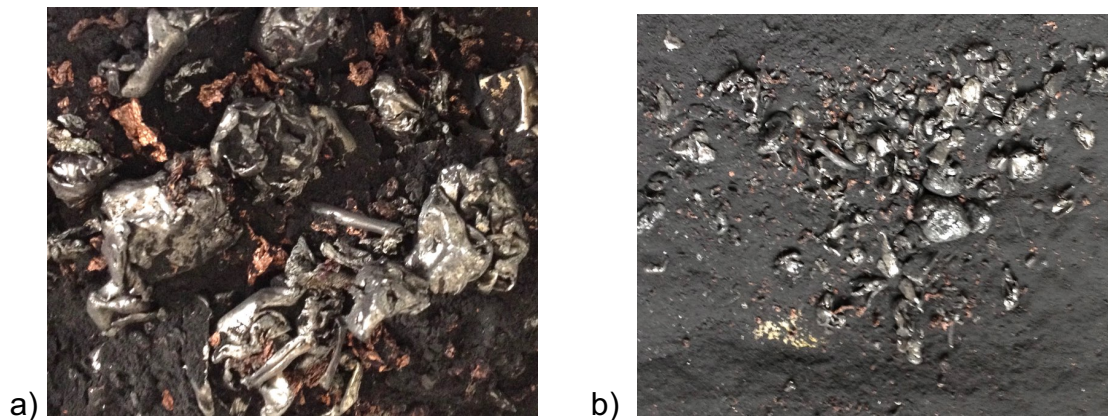


Abbildung 68: Produkt aus Hammermühle



Abbildung 69: Typisches Aktive Masseprodukt < 200 µm der mittels TYP I erzeugten Zerkleinerungsprodukte (aus V4)

Eine übermäßig lange Beanspruchungsdauer der pyrolysierten Li-Akkus in technischen Hammermühlen ist also nicht empfehlenswert. Zu kurze tB ergeben allerdings einen Rückstau an schwieriger zerkleinerbaren Restverbunden, so dass durchaus die Gefahr einer Verstopfung des Mahlraums besteht.



Abbildung 70: Typisches Al/Cu-Elektrodenprodukt 2/5 bzw. 5/10 mm der mittels Granulator TYP II und 12 mm-Rost zerkleinerten pyrolysierten Li-Akkus (V5)

Charakterisierung des Energiebedarfes (Leistungsmessungen)

Die Ergebnisse der Leistungsmessungen an der Laborhammermühle (Zerkleinerungskinetik) können zur Abschätzung des für den Verbundaufschluss erforderlichen spezifische Energiebedarfes einer großtechnischen Hammermühle mit einem Durchsatz von ca. 1 t/h herangezogen werden.

Unter Berücksichtigung eines Zuschlags für die Leerlaufleistung von ca. 30 % muss für die anstehende Zerkleinerungsaufgabe bei realistischen Gutverweilzeiten zwischen 10 und 20 s mit einer zu installierenden Motorleistung zwischen 50 und 70 kW gerechnet werden.

Korreliert man den spezifischen Energiebedarf der Aufschlusszerkleinerung mit den Produkt-

Masseanteilen an Restverbunden, Elektrodenfolien und Aktive Masse so ergibt sich abschließend Abbildung 71.

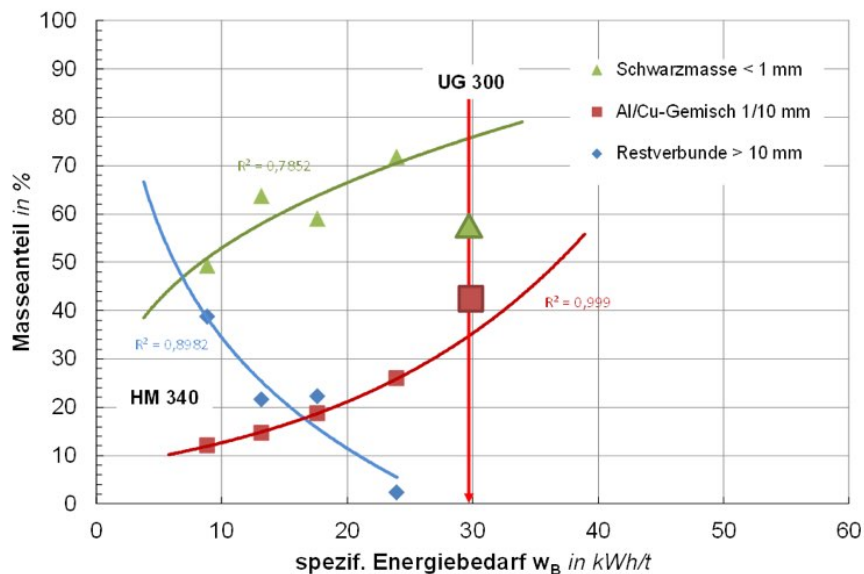


Abbildung 71: Abhängigkeit der Produkt-Masseanteile an Aktive Masse, Elektrodenfolienmischung und Restverbunden in Abhängigkeit vom spezifischen Energiebedarf w_B für die Aufschlusszerkleinerung

Aus dem finalen Diagramm lassen sich sehr gut die in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer bzw. dem Energiebedarf zu erwartenden Tendenzen bezüglich der Produktqualitäten aus der Hammermühle ableiten. Diesen sind abschließend die Vergleichswerte für den Granulator gegenübergestellt.

Zusammenfassung/Schlussfolgerungen

Bezüglich der zu erwartenden Qualitäten für die Produkte einer Aufschlusszerkleinerung der pyrolysierten Li-Ion Akkus und der daraus resultierenden Leistungswerte für eine großtechnische Zerkleinerungsvorrichtung können auf der Basis der vorliegenden Untersuchungen folgende Aussagen getroffen werden:

❖ **A.**

Die Reduzierung des Masseanteils an Restverbunden im Zerkleinerungsprodukt einer Hammermühle erfordert einen spezifischen Energieeintrag w_B von > 20 kWh/t bei Beanspruchungsdauern t_B in der Größenordnung 15 bis 20 s. Diese Gutverweilzeiten sind in technischen Hammermühlen nur mit Rostspaltweiten < 5 bis 10 mm erreichbar, wodurch sich die schwer zerkleinerbaren Komponenten (leg. Stahl usw.) in der Mühle anreichern. Es besteht also Verstopfungsgefahr. Bei der Verwendung von größeren Rostspaltweiten besteht die Gefahr der Verkuglung; die Elektrodenfolien werden in den Gehäuseteilen eingeschlossen.

❖ **B.**

Die visuelle Charakterisierung der Produktklassen Elektrodenfolien-Gemisch und Aktive Masse ergab, dass mit zunehmender Beanspruchungsdauer in der Hammermühle zunächst eine Verkuglung und dann eine Feinzerkleinerung der Folienwerkstoffe Al und Cu stattfindet. Die entstehenden Feinanteile wandern bei der anschließenden Siebklassierung < 1 mm in die Aktive Masse und werden als NE- Metallverluste wirksam.

Zur Absicherung der gewonnenen Erkenntnisse wurden Versuche mit vorzerkleinerten pyrolysierten Batterien im Produktionsmaßstab in einer Hammermühle und einem Granulator durchgeführt.

2.2.2.5.1 Versuch Technikums Maßstab Hammermühle

Die Versuche wurden in einer Hammermühle mit folgenden technischen Daten durchgeführt:

Tabelle 28: : Technische Daten Hammermüh

| Typ: | <i>Hammermühle Nr. 1 s</i> |
|-------------------------|---|
| Hersteller | VEBM |
| Mahlraumdurchmesser: | 600 mm |
| Mahlraumbreite: | 370 mm |
| Rotorkreisdurchmesser: | 570 mm |
| Rotorbreite: | 320 mm |
| Leistung: | 9,2 kW |
| Schlagelemente: | 4 Reihen mit jeweils 6 Hammerkopfschläger |
| Siebeinsätze: | 2 Siebroste individuell Spaltweiten einstellbar |
| Siebfläche: | a. 2440 cm ² |
| Umfangsgeschwindigkeit: | maximal 64,5 m/s (einstellbar über Frequenzumrichter) |

Eingesetzt wurden jeweils 60 kg pyrolisierte Batterien, die unter Variation der Siebeinsätze (10/12/20 mm) und der Umfangsgeschwindigkeit (45/50/55/60/65 m/s) in der Hammermühle mechanisch aufgeschlossen wurden.

Die aktive Masse wurde anschließend mit einer Siebmaschine (1 mm) gesiebt und die Fraktion > 1 mm im Windsichter in Schwer- und Leichtgut getrennt.

Das Schwergut wurde abschließend von Hand in die Fraktionen Stahl/VA, Kupfer, Aluminium und nicht aufgeschlossene Gehäuseteile sortiert. Unter nicht vollständig aufgeschlossenen Gehäuseteilen sind solche mit Einschlüssen sowie verkugelte Batterien zu verstehen.

Tabelle 29: Ergebnisse der Handsortierung

| Fraktion | Masse | Anteil |
|----------------------|----------|---------|
| Fe/VA Schrott | 23,50 kg | 85,52% |
| nicht aufgeschlossen | 2,15 kg | 7,82% |
| Kupfer | 0,87 kg | 3,17% |
| Aluminium | 0,96 kg | 3,50% |
| | 27,48 kg | 100,00% |

Aus der Tabelle 29 ist ersichtlich, dass ca. 8 % der Batterien nicht oder unvollständig aufgeschlossen wurden und jeweils ca. 3 % Al- und Cu-Folien verkugelt im Schwergut enthalten waren.

Diese Ergebnisse sowie die Versuche in der Labor-Hammermühle lassen diesen Zerkleinerungstyp für die vorgesehene Anwendung ausscheiden.

2.2.2.5.2 Versuch Technikums Maßstab Granulator

Der Universal Granulator (Abbildung 72) arbeitet wie oben bereits für die Labormaschine beschrieben nach dem Schlagscherenprinzip. Über drehende Messerblöcke werden die Materialien an festste-

henden Messern abgeschert. Das unterseitig montierte Granulatsieb bestimmt durch variable Lochgrößen die Output-Körnungen sowie die jeweiligen Durchsatzleistungen.

Für den Versuch mit 500 kg pyrolysierten Batterien wurde zunächst ein Sieb mit der Lochweite 20 mm verwendet. Da die Anlage über keine Entstaubungseinrichtung mit entsprechenden Filtern verfügte, wurden die Batterien vor der Zerkleinerung mit Wasser befeuchtet; der Feuchtegehalt betrug ca. 10 %.

Tabelle 30: Technische Daten UG 1600

| Parameter | | |
|----------------------------|---------|-------|
| Durchsatz | 3 – 5 | t/h |
| Einlaufbreite | 1305 | mm |
| Einlauflänge | 1470 | mm |
| Rotordurchmesser | 495 | mm |
| Rotordrehzahl | 0 – 200 | UpM |
| Anzahl Wendeschneidplatten | 38 | Stück |
| Schneidkronenabmessungen | 60 x 60 | mm |
| Sieblochdurchmesser | 30 | mm |
| Antriebsleistung | 110 | kW |



Abbildung 72: a) Granulator Typ IIX, b) Zuführband, c) Fülltrichter, d) Rotorraum

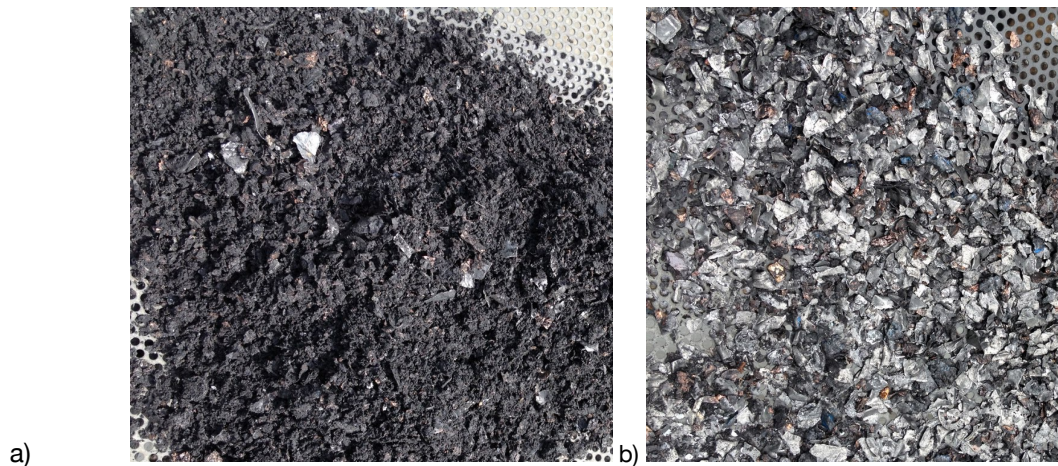


Abbildung 73: zerkleinerte Produkte a) Vorlauf b) Nachlauf

Bei den Versuchen zeigte sich, dass zunächst nur eine angereicherte sehr fein zerkleinerte Fraktion (Abbildung 73 Bild a) aus aktiver Masse mit Elektrodenfolien < 2 - 4 mm anfiel. Die aktive Masse war durch die mechanische Schlagbeanspruchung fest an die Folien auf geschmiert.

Die Stahl- Edelstahlfraktion reichte sich im Behandlungsraum an und wurde erst ausgetragen, nachdem die Materialzufuhr gestoppt wurde (Abbildung 73Bild b).

Daraufhin wurde das Sieb 20 mm gegen ein Sieb mit Lochweite 30 mm ausgetauscht.



Abbildung 74: Produkt bei Sieb 30 mm

Das Ergebnis bei der größeren Siebweite war im Prinzip identisch. Die Stahl- Edelstahlteile hatten eine flächige Form, ohne Einschlüsse von Elektrodenfolien oder Aktivmasse.

Die Elektrodenfolien waren jedoch auf sehr kleine Korngrößen zerkleinert, so dass bei der anschließenden Siebung ein hoher Anteil mit in die aktive Masse gelangte. Auf über 80 % der Folien war noch anhaftende aktive Masse vorhanden. Nach der Trocknung der Folien betrug dieser Anteil, der nicht abgetrennt werden konnte immer noch ca. 30 Masse-%.

Die eigentlich guten Ergebnisse im Laborgranulator waren abschließend im größeren Maßstab (Maschine und Durchsatz) nicht reproduzierbar einzustellen.

2.2.2.5.3 Versuch Technikums Maßstab Schneidmühle

Die Zerkleinerungsmaschine vom TYP III ist, wie der Granulator ebenfalls eine langsam laufende Schneidmühle, hat aber eine grundsätzlich andere Werkzeuggeometrie. Das Schneidwerkzeug besteht aus rotierenden rechteckigen Schneidbalken, die auf der Rotorwelle aufgeschraubt sind. Das Gegenmesser hat ebenfalls eine rechteckige Form. Die Schneidmühle (Abbildung 75) zerkleinert das Material durch Scherwirkung zwischen den beiden Schneidwerkzeugen. Die Li-Ionen Batterien werden durch eine Förderschnecke in den Aufgabebunker befördert. Vom Aufgabebunker fallen diese in den Schneidraum in welchem sie von den auf dem Rotor angebrachten Schneidleisten erfasst werden und dann im Schnittspalt zwischen Schneidleiste und Gegenmessern zerkleinert. Durch das Austragsieb werden zu große Teile im Schneidraum zurückgehalten bis diese nach einer weiteren Beanspruchung ausreichend zerkleinert werden (Abbildung 76).

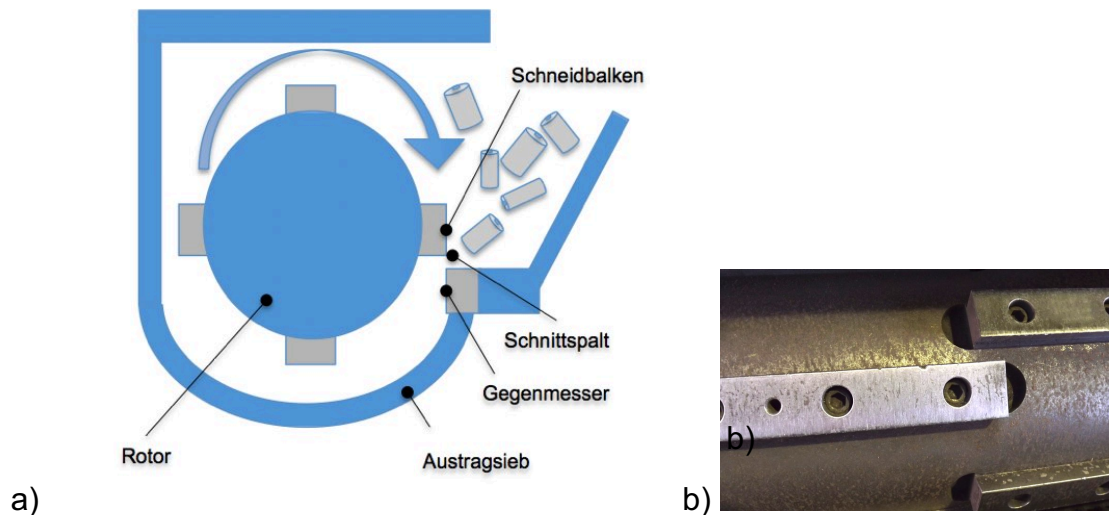


Abbildung 75: a) Schema, b) Schneidbalken

Das Zerkleinerungsergebnis der Schneidmühle ist sehr zufriedenstellend. Die Li-Ionen Batterien werden sehr gut aufgeschlossen und es kommt zu keiner Verschleppung der Fraktionen mehr untereinander.

Verkugelungen der Kupferfolien oder Quetschungen der Gehäuseteile konnten auch nach der Behandlung von 1000 kg pyrolysierten Batterien nicht festgestellt werden. Die Kupferfolien und die Gehäuseteile haben nach der Zerkleinerung eine flächige Geometrie < 20 mm, so dass die Trennung der Aktiven Masse durch Siebung gut umzusetzen ist. Ungeachtet der weiteren Prozesskette ist es möglich die Batterien im trockenen Zustand ebenso zu zerkleinern wie im feuchten Zustand.



Abbildung 76: Batterien nach Feinaufschluss

2.2.2.6 Mehrdeck-Feinsiebung

Für den Technikums Versuch wurden wiederum Batterien pyrolysiert und anschließend erst grob und danach fein aufgeschlossen. Abzüglich des verdampften Elektrolyten und der Kunststoffe standen für diese Kampagne 1.760 kg an pyrolysierten Batterien zur Verfügung. Ziel des Versuchs war, auf einer geeigneten Siebmaschine durch Klassierung bei einer Maschenweite von 1,0 mm die aktive Masse zu gewinnen. Die Fraktionen > 1 mm (Folien und Gehäuseteile)

Von dem Versuchsmaterial wurden Proben aus jedem Big Bag entnommen, gemischt, geteilt und granulometrisch mit folgendem Ergebnis untersucht:

Tabelle 31: Eingangsanalyse

| Maschenweite | Korngrößenklasse | Masseanteile | |
|--------------|------------------|--------------|-------|
| mm | mm | kg | % |
| 20 | > 20 | 0,016 | 0,2 |
| 10 | 10 - 20 | 2,218 | 26,0 |
| 1 | 1 - 10 | 2,232 | 26,2 |
| | <1 | 4,050 | 47,6 |
| Summe: | | 8,516 | 100,0 |

Versuchsdurchführung:

Für die Durchführung der Klassierung der pyrolysierten Lithium-Akkumulatoren kam eine Mehrdecksiebmaschine MDS 500x1400/3/BX150-6 der Bauart Rhewum mit Quadratmaschensiebbelag von 1,0 mm für die Herstellung des Fertigproduktes zum Einsatz.

Bauart: Gekapselte Siebmaschine (Rhewum)
Siebfläche: 1 Stück Siebböden (mit Klopfkörpern) pro Deck, je 440 x 640 mm
Aufgabe: Banddosierer, Bandgeschwindigkeit stufenlos einstellbar
Durchsatz: 75 kg/h

Die nachfolgende Abbildung 77 zeigt links den Banddosierer und rechts die Mehrdecksiebmaschine mit einer improvisierten Absaugung.



Abbildung 77: Mehrdecksiebmaschine

Der spezifische Durchsatz betrug bei 75 kg/h und einer offenen Siebfläche von 0,656 m² exakt 133 kg/h/m². Zur Verringerung der Feinkornverluste und Austritt des Materials in die Umgebung wurde die Klassierung bis zur Produktabnahme im geschlossenen System ausgeführt.

Die Verteilung der Fertigprodukte ergab sich wie folgt:

Tabelle 32: Siebanalyse

| Fraktion | Masse | Anteil |
|----------|-------|--------|
| [mm] | [kg] | [%] |
| < 1 mm | 814 | 49% |
| > 1 mm | 858 | 51% |
| Summe | 1672 | 100% |

Danach beträgt der Anteil der Aktiven Masse in den pyrolysierten Batterien ca. 50 %.

Die Fraktion > 1 mm weist maximale Abmessungen von bis zu 16 mm auf. Für eine anschließende Sichtung ist es daher erforderlich die Fraktion von 1 – 16 mm noch weiter zu unterteilen, da sonst eine scharfe Trennung von Schwergut (Fe, St) und Leichtgut (Cu- und Al-Folien) nicht möglich ist. Ohne Trennung würden die Stahlteile mit < 3 mm als Leichtgut mit der Fraktion > 10 mm (Cu-Schnipsel) mit ausgetragen.

Die Siebmaschine wurde daher mit drei Sieben übereinander wie folgt umgerüstet und die Fraktion > 1 mm erneut ohne aktive Masse gesiebt.

- Sieb mit 10 mm
- Sieb mit 3,15 mm
- Sieb mit 2 mm

Die erhaltenen Fraktionen teilen sich wie folgt auf, wie in Tabelle 33 aufgeführt:

Tabelle 33: Siebanalyse > 1 mm

| Siebweite | Ausbringung | Anteil |
|--------------|-------------|---------|
| < 2 mm | 120 kg | 14,00% |
| < 3,15 mm | 92 kg | 10,69% |
| 3,15 - 10 mm | 381 kg | 44,44% |
| > 10 mm | 265 kg | 30,86% |
| | 858 kg | 100,00% |

Das Material mit > 10 mm besteht überwiegend aus Stahl/Edelstahl, der Anteil an Cu/Al Folienschnipseln ist sehr gering (Abbildung 67).



Abbildung 78: Fraktion > 10 mm

Das Material mit 3 - 10 mm besteht aus einer homogenen Mischung von Stahl/Edelstahl und Cu/Al Folienschnipseln (Abbildung 79).



Abbildung 79: Fraktion 3 - 10 mm

Die Fraktionen 2 – 3,15 mm und 1 – 2 mm bestehen überwiegend aus Cu/Al-Folienschnipseln mit geringem Stahl/Edelstahl Anteil (Abbildung 80).

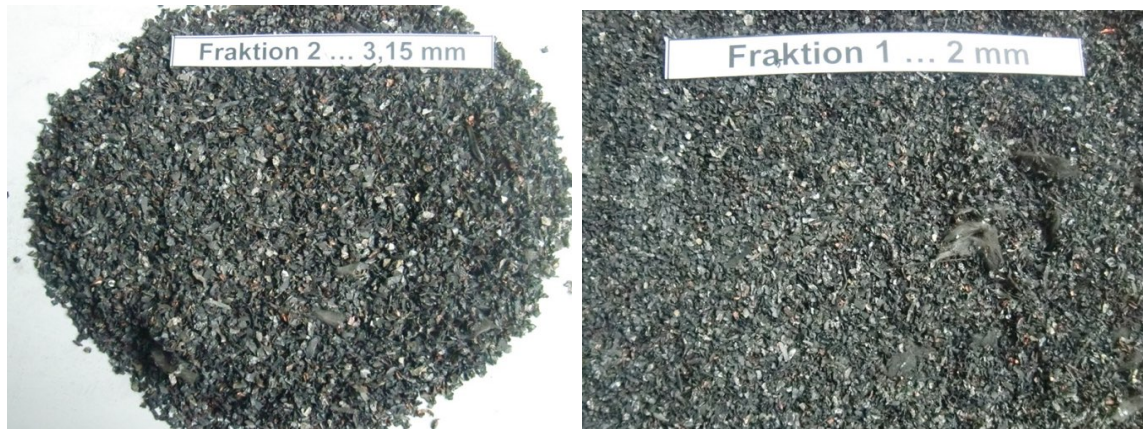


Abbildung 80: Fraktion 2 – 3 mm und 1 – 2 mm

Nach der Auswertung der durchgeführten Siebversuche empfiehlt sich für die Klassierung zerkleinerter, pyrolysierten Lithium Akkumulatoren eine Mehrdeck-Spannwellensiebmaschine mit geeigneter Abstufung der Maschenweiten einzusetzen, die auf den nachfolgenden Sichter abgestimmt ist. Hierdurch sind höhere spezifische Durchsätze zu erzielen und die Gefahr der Verstopfung des gröberen Belages wird deutlich minimiert.

2.2.2.7 Kaskaden Air-Separator

Die aus der Siebung erhaltenen Fraktionen wurden komplett für die Sichtung vorbereitet, die Korngrößen < 2 mm und 2 – 3,15 mm wurden in einer Fraktion zusammengemischt.

Tabelle 34: Input Material für die Sichtversuche

| Probe-Nr. | Bezeichnung | Masse [kg] |
|-----------|--------------|------------|
| 1 | 1 - 3,15 mm | 212 |
| 2 | 3,15 - 10 mm | 381 |
| 3 | > 10 mm | 265 |

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Zick-Zack-Sichter 80x200 der Bauart FTA Freiberg gewählt.

Die Materialien wurden entsprechend ihrer Korngrößen getrennt voneinander bei konstantem Durchsatz mit veränderlichen Luftgeschwindigkeiten jeweils in ein Sichterleicht- und ein Sichterschwertgut getrennt.

Abbildung 81 zeigt den Versuchsstand des Zick-Zack-Sichters. Die Aufgabe des Materials in die Versuchsanlage erfolgte mittels Vibrationsrinne und Zelleradschleuse (1) vom Stockwerk über der Anlage. Das Material gelangt über die Zufuhrrinne in den Sichterraum (2) und wird dort vom aufwärts strömenden Luftstrom erfasst. Die leichteren Teile vor allem die Aluminium- und Kupferfolien werden vom Luftstrom nach oben mitgerissen und im Zyklon (4) vor dem Lüfter (3) abgeschieden. Der Austrag des Leichtguts erfolgt über die Zelleradschleuse (5) nach unten. Das schwerere Material überwiegend bestehend aus den Stahl- und Edelstahlteilen fällt im Luftstrom des Sichters (2) nach unten und wird über die Zelleradschleuse (6) ausgetragen.

Die Materialien wurden entsprechend ihrer Herkunft getrennt voneinander bei konstantem Durchsatz mit veränderlichen Luftgeschwindigkeiten in jeweils in ein Sichterleicht- und ein Sichterschwertgut getrennt.

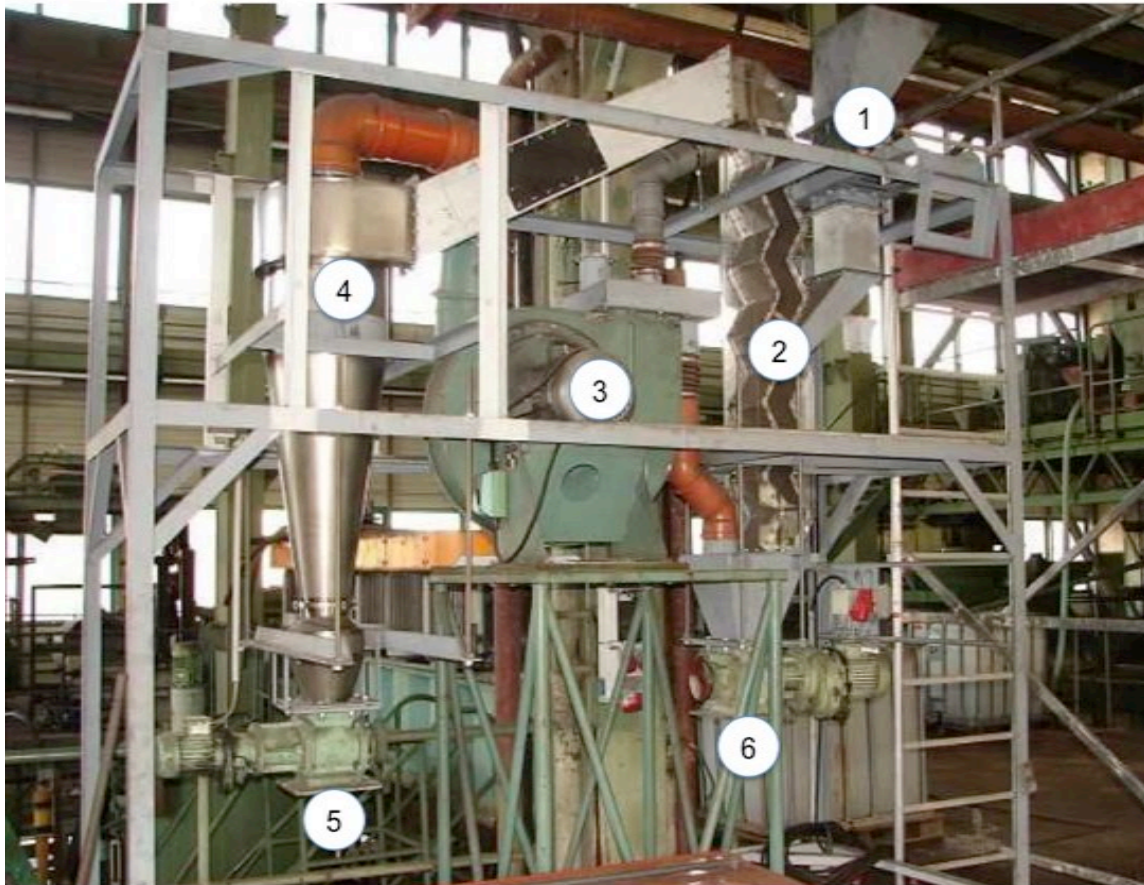


Abbildung 81: Versuchsstand Zick-Zack-Sichter

Die folgende Versuchstabelle enthält die Angaben zur Einstellung des Lüfter Antriebs und der Luftgeschwindigkeit sowie den Produktmengen.

Tabelle 35: Ergebnisse der Sichtung

| Input | Versuch 1 | | Versuch 2 | | Versuch 3 | |
|---------------------|-------------|-------|-----------|-------|------------|-------|
| Materialgröße | 1 - 3,15 mm | | 3 - 10 mm | | 10 - 16 mm | |
| Aufgabemenge | 212 kg | | 381 kg | | 265 kg | |
| Betriebsfrequenz | 20 Hz | | 23 Hz | | 25 Hz | |
| Luftgeschwindigkeit | 4,8 m/s | | 5,6 m/s | | 6 m/s | |
| Output | kg | % | kg | % | kg | % |
| Schwerfraktion | 80 | 37,7% | 233 | 61,0% | 250 | 94,3% |
| Leichtfraktion | 132 | 62,3% | 149 | 39,0% | 15 | 5,7% |

In der Abbildung 82 sind beispielhaft Leicht- und Schwergut aus Versuch 2 mit der Größe 3 – 10 mm dargestellt. Im Bild oben das Leichtgut mit dem Aluminium und Kupferfolien a) und b), im Bild unten das Schwergut aus Stahl- und Edelstahlhüllen sowie Stiften und Deckeln. Während im Leichtgut noch kleine Anteile St/VA enthalten sind, ist das Schwergut frei von Al- und Cu Folien.



Abbildung 82: a, b) Leicht- und (c, d) Schwergut

2.2.2.8 Magnetabscheidung

Für die Versuche zur Magnetabscheidung wurde zunächst nur vorzerkleinertes und gesiebtet jedoch ungesichtetes Material verwendet. Mit diesem Versuch sollte geprüft werden, ob nicht eine reine Magnettrennung zielführend ist und auf die Sichtung verzichtet werden kann. In dieser Kampagne wurden 670 kg Material eingesetzt, Abbildung 83 zeigt den Versuchsaufbau.

Das Material wurde über eine Vibrationsrinne und ein Förderband in einen ersten aushebenden Magnetabscheider aufgegeben. Stark magnetische Teile werden von dem lokalen magnetischen Feld angezogen und fliegen aus ihrer Abwurfbahn auf die rotierende Trommel, welche die Teile in der Abwärtsdrehung wieder freigibt.

Von dort gelangen sie zu einem zweiten Magnetabscheider der mit Neodym Permanentmagneten ausgerüstet ist. Hier werden die schwächer magnetischen Edelstahlteile aber auch kleine Stahlteile getrennt.

Im letzten Schritt wird das Material einem Hochfrequenz Wirbelstromabscheider zugeführt. Ziel dieses Behandlungsschrittes war die Trennung von induzierbaren Edelstahlteilen und nicht induzierbarem Kupfer.

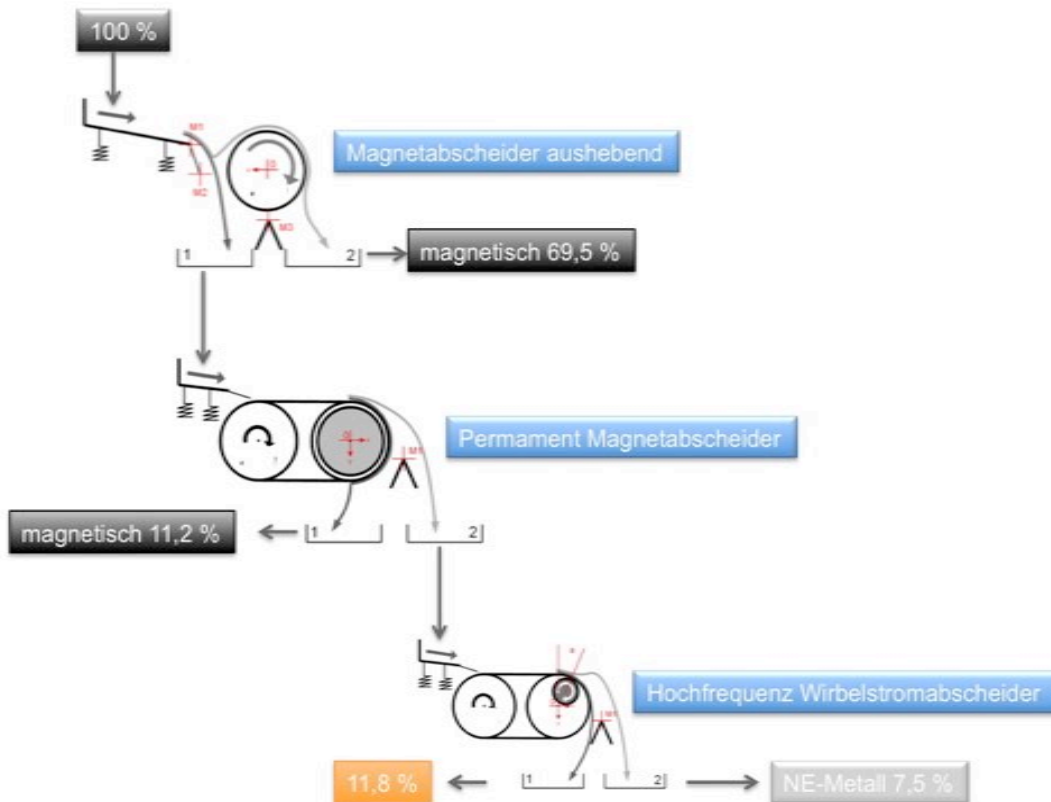


Abbildung 83: Versuchsaufbau Magnet- und induktive Abscheidung

In der Abbildung 83 ist die Auswertung der Mengenströme durch die angegebenen Prozentzahlen integriert. Danach fallen in den beiden Magnettrennungen 80 % Stahl und magnetischer Edelstahl an. In der Abbildung 84 sind die ersten beiden Produkte St/VA abgebildet. In der ausgehobenen Fraktion (a) sind unverhältnismäßig viele Kupfer- und Aluminiumschnipsel enthalten. Dies ist dadurch zu erklären so, dass bei dem eingestellten Materialdurchsatz ausgehobene magnetische Stahlteile auch Cu- und Al-Schnipsel mitreisen und unter sich auf dem Rotor des Magneten festklemmen.

Auch auf der Trommel des Permanent-Magneten gab es ebenfalls keine klare Trennung der magnetischen von der unmagnetischen Fraktion. Das Material wurde zwar durch die hohe Bandgeschwindigkeit weitestgehend vereinzelt, dennoch verklemmten sich Cu- und Al- Folien unter Fe-Teilen und wurden zusammen mit der magnetischen Fraktion (b) abgetrennt.

Die Trennung mittels Wirbelstromabscheider lieferte ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse. Zwischen der NE-Metall Fraktion (c) die induzierbar war und der nicht induzierbaren Fraktion (d) gab es rein optisch keinen Unterschied. In beiden Fraktionen befanden sich überwiegend Cu und Al mit kleinen VA Anteilen.

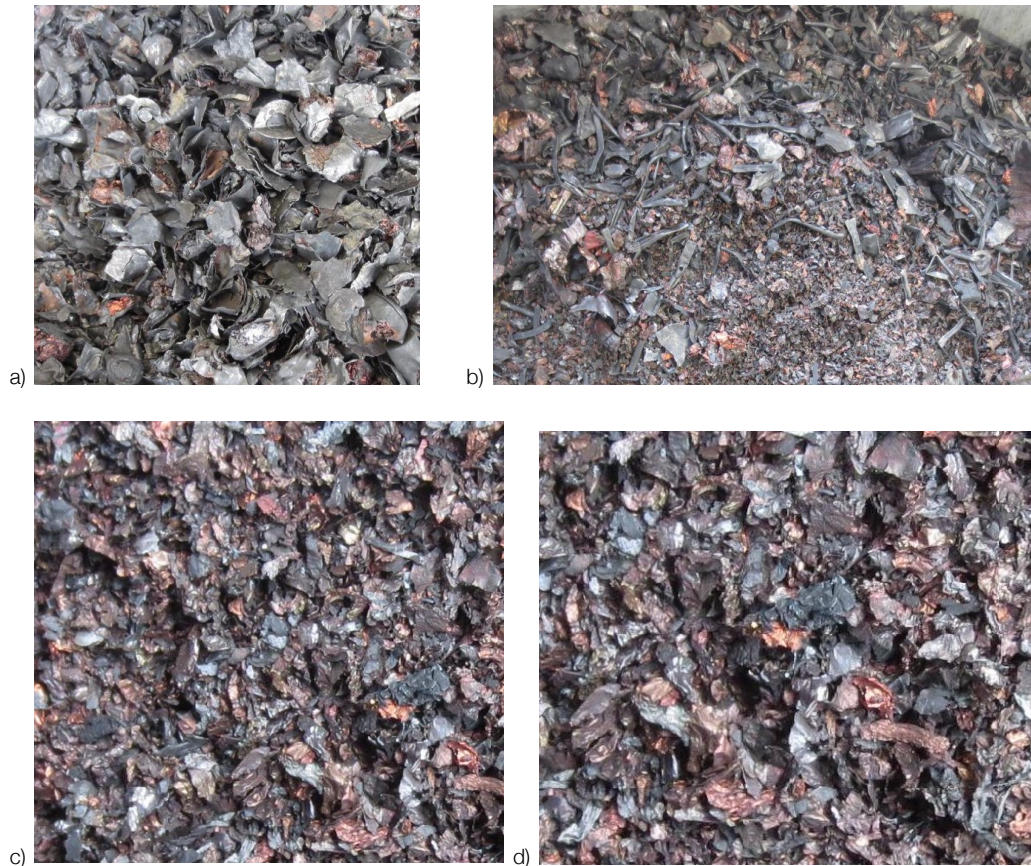


Abbildung 84: Ergebnisse der Magnet- und induktiven Trennung a) b) c) d)

Aus den Ergebnissen folgt, dass die Windsichtung vor der Magnettrennung erforderlich ist, sofern Versuche bei anderen Herstellern nicht bessere Ergebnisse produzieren.

2.2.2.9 Feinstaufschluss und Al-Cu Trennung

Das unmagnetische Leichtgut aus dem Zick-Zack Sichter besteht aus den Kupfer und Aluminium Elektrodenfolien mit leichten Anhaftungen von Kohlenstoff und aktiver Masse, wobei die Anhaftungen mit < 3 Gew.-% bestimmt wurden. Die Abmessungen der flächigen Folien liegen im Bereich zwischen 1 – 16 mm und verteilen sich auf die Bereiche 1 – 3 mm mit 45 %, 3-10 mm mit 50 % und > 10 mm mit 5 %.

Zur Trennung der Kupfer- von den Aluminiumfolien mit Hilfe eines Trenntisches sollte das Aufgabematerial eine annähernd homogene Größenverteilung haben, um die Dichteunterschiede der zu trennenden Fraktion nicht zu verfälschen.

Für die Zerkleinerung und der Folien wurde eine Feinprallmühle ausgewählt, da diese eine scharfer Oberkornbegrenzung sicher stellt und ein feinkornarmes, gut rieselfähigen Endproduktes verspricht. Die für die Versuche verwendete Labormühle war mit Schlagscheibe Schlagscheibe und Schlagnocken aus verschleißfestem Stahlguss und gehäuseseitig rotierendem Mahlring zur Zerkleinerung auf < 3 mm ausgerüstet.

Als optimale Drehzahl wurde in den Versuchen eine Frequenz von 22 Hz ermittelt, was einer Drehzahl von ca. 12.000 UpM entspricht. Bei der max. Drehzahl (28.000 UpM) der Turbo-Schneidmühle wurden die Folien zu sehr zerkleinert.

Die auf < 3 mm zerkleinerten Folien wurden im nächsten und letzten Schritt der mechanischen Aufbereitung auf einen sogenannten Trenntisch aufgegeben.

Die Arbeitsweise ist in Abbildung 85 ersichtlich. Das Trenngut gelangt über den Einlauf auf die Verteilvorrichtung und auf das Arbeitssieb, welches über einen Exzenter angetrieben wird. Die Neigung des Siebes ist variabel einstellbar. Über einen unter dem Siebkasten angebrachten Drucklüfter wird Luft durch das Trenngut getrieben.

In Abhängigkeit von Siebbewegung und -neigung sowie Luftdurchsatz werden die schwereren Teile – in diesem Fall die Kupferfolien - siebaufwärts zum Schwergutauslauf und die leichteren Aluminiumfolien nach unten zum Leichtgutauslauf befördert. Die Leistung des Drucklüfters wird über einen Frequenzumrichter eingestellt.

Die Abluft wird über eine nachgeschaltete Filteranlage gereinigt und der Maschine im Umluft Betrieb wieder zugeführt.

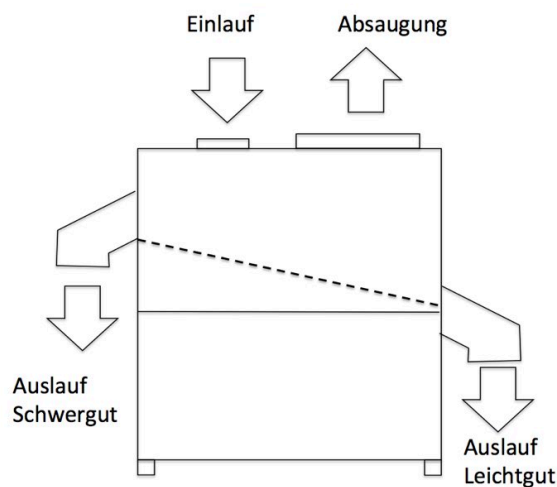


Abbildung 85: Trenntisch

Der Trenngrat kann bei Beobachtung des Materials durch einen Schaukasten mit Glasabdeckung direkt durch Einstellung der Neigung des Siebes und der Luftmenge eingestellt und optimiert werden.

Beim Einsatz von 50 kg Leichtgut wurden die in Tabelle 36 angegebenen Ergebnisse erzielt.

Tabelle 36: Materialzusammensetzung nach Trenntisch

| | | Leichtgut | Schwergut |
|--------------------|-------------------|-----------|-----------|
| ausgebrachte Menge | kg | 17,7 | 32,3 |
| Schüttdichte | kg/m ³ | 785 | 1510 |

| Zusammensetzung | | |
|-----------------|--------|--------|
| Cu | 4,3% | 96,0% |
| Al | 94,4% | 1,7% |
| C | 1,2% | 2,1% |
| Fe | 0,1% | 0,1% |
| Rest | 0,1% | 0,1% |
| | 100,0% | 100,0% |

Die im Meilenstein 2 angestrebte Trennung der Fraktionen mit einer Reinheit von > 90 % bzw. einer Querkontamination von < 10 % wird mit dieser Kombination aus Zerkleinerung und Sichtung technisch realisiert.

2.2.2.10 Vibrationstrocknung

Parallel zur Vakuumpyrolyse im Labormaßstab wurden vorgezogenen Versuche im Pilotmaßstab zur autothermen atmosphärischen Pyrolyse durchgeführt (siehe Kap. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Da die Ausschleusung der Batterien nach der atmosphärischen Pyrolyse aus dem Drehrohr durch eine Wasserbadschleuse erfolgte, nahmen die Batterien an dieser Stelle ca. 10 – 15% Wasser auf. Mit diesen Wassergehalten ist eine Trennung der aktiven Masse von den Elektrodenfolien nicht möglich, so dass bei Anwendung der atmosphärischen Pyrolyse eine Trocknung in den Verfahrensablauf integriert werden muss.

Zur Auswahl eines geeigneten Trockners, wurden die bekannten thermischen Trocknungsverfahren untersucht, die zwischen Kontakt-, Konvektions- und Strahlungstrocknen sowie Mischformen aus diesen Verfahren unterschieden werden.

Am geeignetsten erwies sich ein Vibrations-Fließbettrockner, der mit Luft als Wärmeträgermedium arbeitet. Der Vibrations-Fließbettrockner eignet sich für die direkte Trocknung von Schüttgütern, da ein optimaler Stoff-Wärmeaustausch zwischen Fördergut und gasförmigem Medium vorhanden ist. Das Fördergut wird schonend getrocknet, da die Eigenerwärmung des Produktes sehr gering ist und die kontinuierliche Förderung durch den Einsatz von Vibrationstechnik erfolgt.

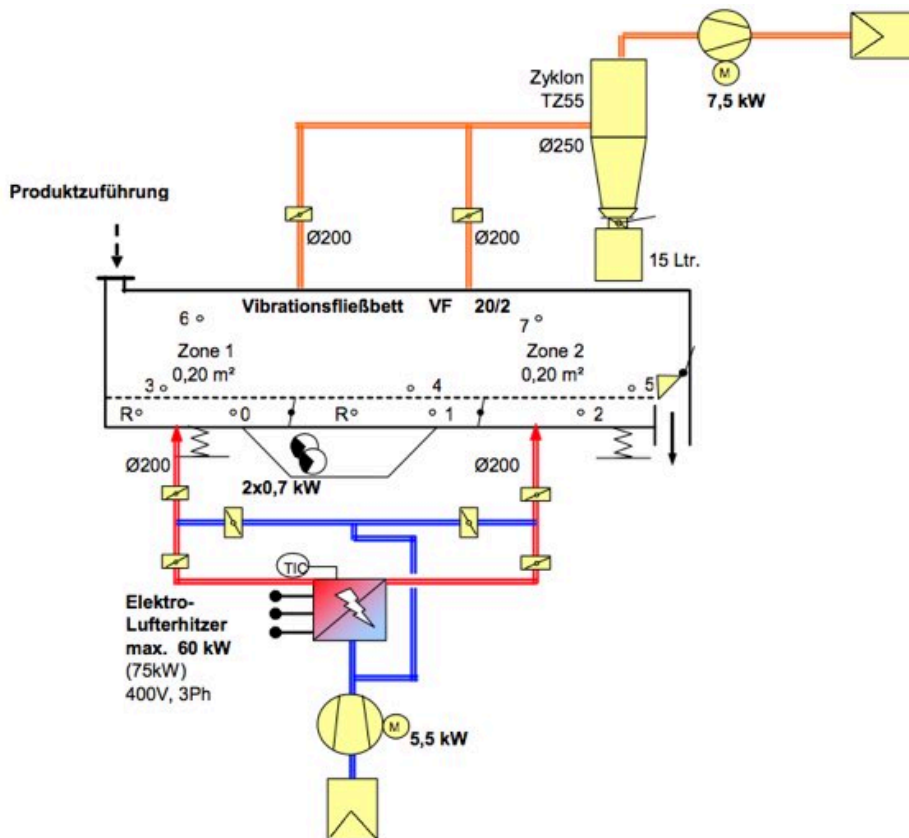


Abbildung 86: Schema Vibrations-Fließbettrockner

Der gesamte Trockner ist federnd gelagert und wird durch 2 Vibrationsmotoren in Schwingungen versetzt. Das feuchte Material wird dem Vibrationsbett im Schema links über eine Zellradschleuse zugeführt, die Förderung zum Produktaustrag rechts erfolgt durch die Schwingung der Förderrinne. Der Trockner ist mit einem perforierten Anströmboden ausgestattet durch den auf ca. 150 °C vorgewärmte Luft auf das Schüttgut aufgegeben wird. Durch den intensiven Wärme- und Stoffaustausch wird das Material in kurzer auf 100 °C erwärmt und das Wasser als Wasserdampf ausgetragen und von der Luft aufgenommen. Hierbei wird die Luftmenge groß gewählt, dass der Taupunkt der Abluft bei > 50 °C liegt und so eine Kondensation von Wasser in der weiteren Abluftstrecke vermieden wird. Staub, der aus dem Fließbettrockner ausgetragen wird, wird in einem nachgeschalteten Zyklon zu > 99 % abgeschieden, der verbleibende Reststaub in einem Hepa-Filter.

Zur Trocknung feuchten, pyrolysierten Batterien bieten sich innerhalb der geplanten Verfahrenskette grundsätzlich drei mögliche Varianten an:

- Variante I: die Trocknung erfolgt direkt nach der Pyrolyse und noch vor der Zerkleinerung. Diese Variante hat den Vorteil, dass nahezu kein Staub während der Trocknung anfällt. Nachteilig ist die relativ längere Trocknungsdauer im Vergleich mit bereits zerkleinertem Material, da die Durchwärmung der Zellen bis in ihren Kern auf Grund der Geometrie mehr Zeit benötigt.
- Variante II: die Trocknung erfolgt erst nach der Feinzerkleinerung. Diese Variante hat wegen der kleinen Eindringtiefen den Vorteil sehr kurzer Aufheizzeiten. Die zerkleinerten Zellen können ein Fließbett ausbilden und der Wärmeübergang ist optimal. Diese Variante wurde untersucht mit dem Ziel die aktive Masse zu 100 % mit dem Luftstrom auszutragen und im Zyklon abzuscheiden; hierdurch entfiel die Siebung der aktiven Masse.
- Variante III: die Trocknung erfolgt ebenfalls nach der Feinzerkleinerung. Die Luftgeschwindigkeit wird jedoch soweit reduziert, dass überhaupt keine aktive Masse ausgetragen wird; die Trocknungsdauer wird sich bei der dieser Variante etwas verlängern.

Für alle drei Varianten wurden entsprechende Versuche im Labormaßstab in einem Vibrations-Fließbettrockner durchgeführt. Nach dem Füllen der Versuchskammer mit jeweils 4 – 6 kg Versuchsmaterial wird die Kammer durch die beiden Vibrationsmotoren in Schwingungen versetzt und so das Fließbett quasistationär simuliert. Anschließend wird Luft über ein elektrisches Heizregister auf die gewählte Temperatur erwärmt und von unten nach oben durch den Anströmboden auf das Probematerial geleitet. Nach dem Durchströmen wird die Luft über Zyklon und Filter gereinigt.

Über eine Messdatenerfassung werden folgende Daten registriert:

- Temperatur der Heizung
- Lufttemperatur
- Chargentemperatur
- Ablufttemperatur
- Feuchtegehalt der Austrittsluft
- Luftgeschwindigkeit

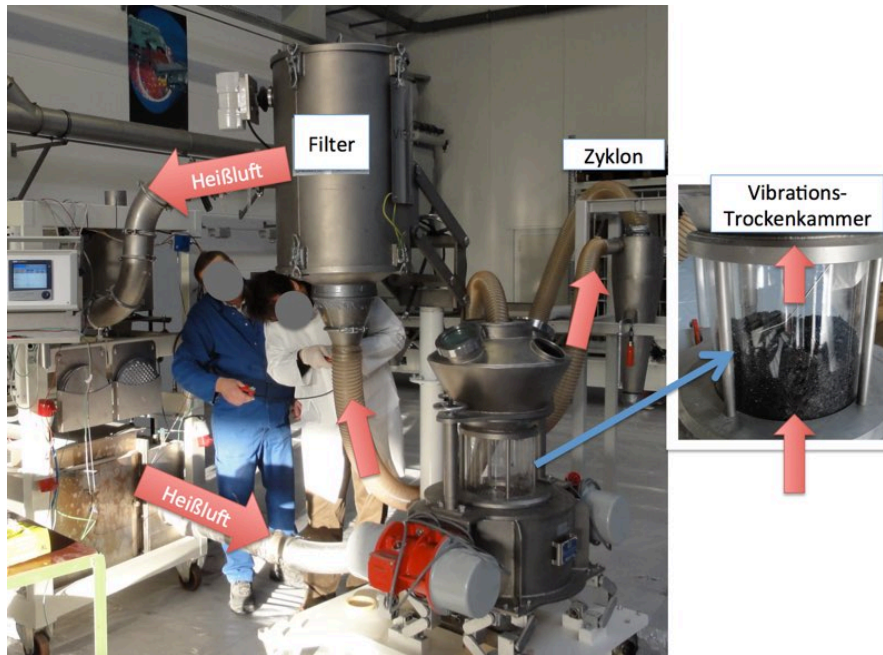


Abbildung 87: Versuchsanlage Vibrations-Fließbettrockner

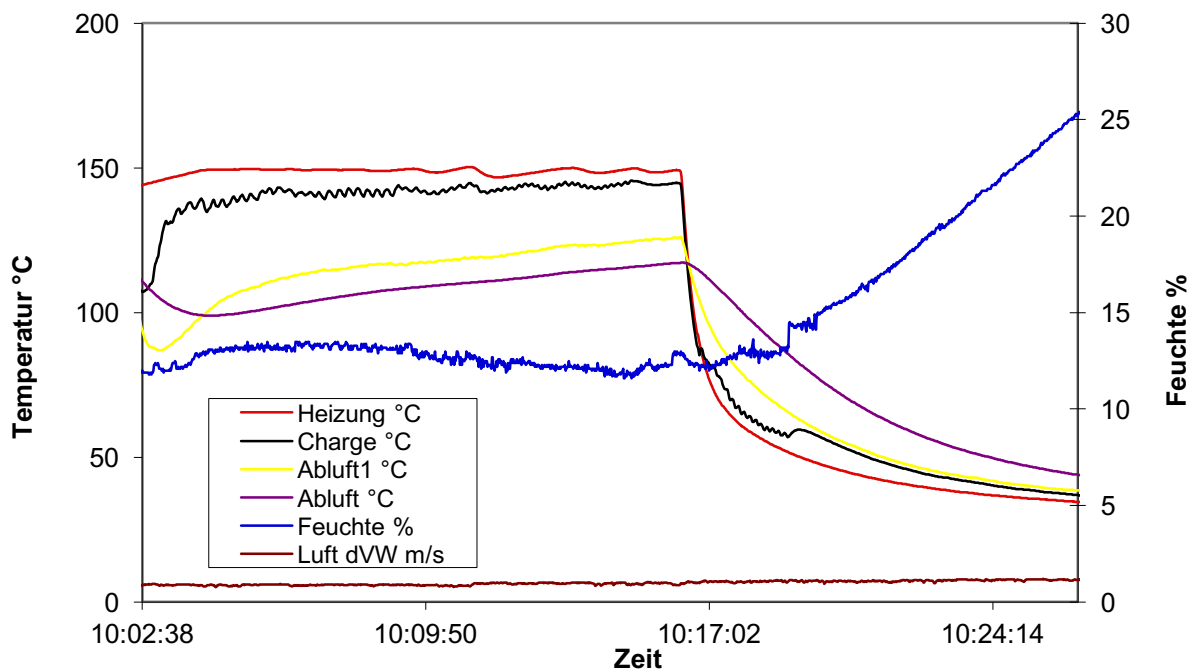


Abbildung 88: Versuch Variante I: Trocknung nicht zerleinerte Zellen

In der Abbildung 88 sind die Messwerte der Trocknung ganzer pyrolysierte Zellen abgebildet. Maßgebend für die Bewertung wann die Trocknung beendet ist, ist die relative Feuchte der Trockenluft am Austritt der Trockenkammer. Sie startet mit der Umgebungsfeuchte der Luft – in diesem Fall ca. 12 % bei einer Lufttemperatur von 145 °C – und steigt durch die Aufnahme von Wasser auf aus den Batterien auf 13,5 % an um dann wieder abzufallen. Fällt sie wieder bis auf den Eingangswert der Umgebungsluft ab, ist das Ende der Trocknung erreicht. Durch die anschließende Abkühlung der Luft steigt die relative Feuchte stetig an, sie ist daher nur als qualitatives Kriterium des Trocknungsverlaufes zu nehmen.

Im Falle der Trocknung ganzer Zellen beträgt die reine Trocknungsdauer 10 Minuten. Verglichen mit satzweisen Konvektions- oder Strahlungstrocknern deren Trocknungsdauer im Bereich von Stunden liegt ist das sehr kurz.

Tabelle 37: Ergebnisse der Trocknung

| Material | Variante I | | Variante II | | Variante III | |
|---------------------|--------------|-----------|------------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| | ganze Zellen | | zerkleinerte Zellen | | zerkleinerte Zellen | |
| Ziel | | Trocknung | Trocknung mit Austrag aktive Masse | | Trocknung ohne Austrag aktive Masse | |
| Input | g | 6440 | 5840 | | 5840 | |
| Output | g | 5755 | 2672 | | 5136 | |
| Feuchte | % | 11 | 12 | | 12 | |
| Luftgeschwindigkeit | m/s | 0,75 | 0,9 | | 0,7 | |
| Verweildauer | min | 10 | 8 | | 12 | |
| Leichtgut Zyklon | g | 0 | 2466 | | 2 | |

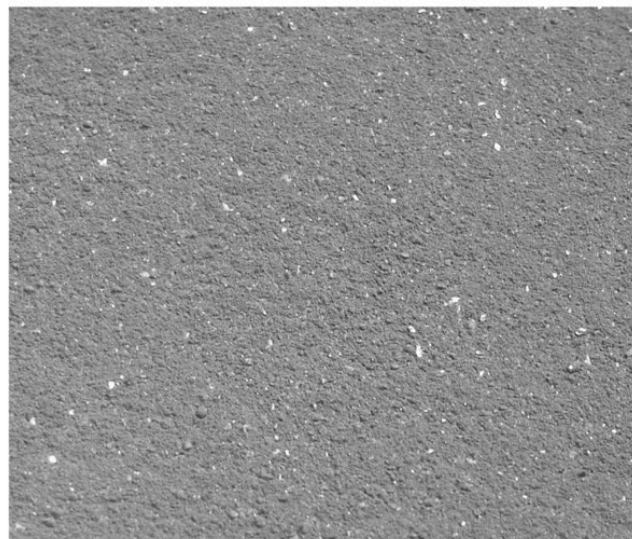


Abbildung 89: links Schwergut/Rückstand Trockner - rechts aktive Masse aus Zyklon

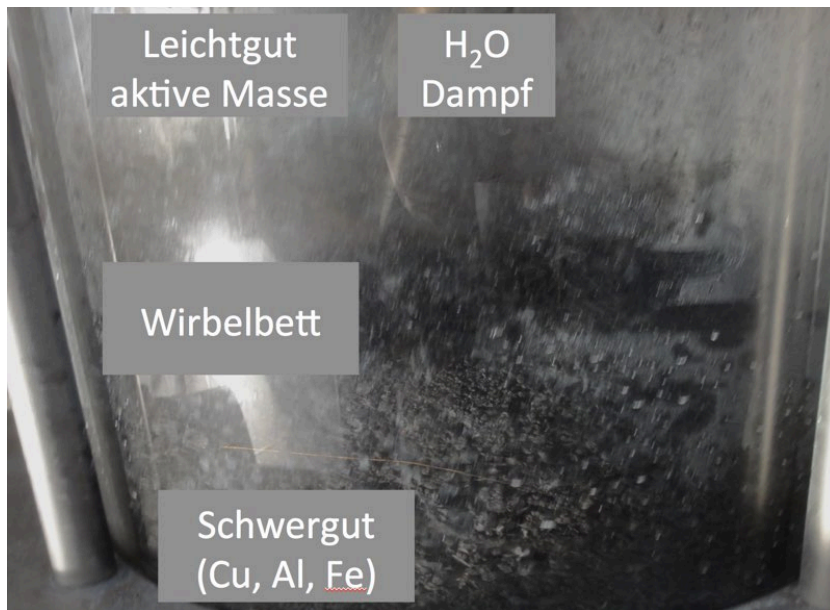


Abbildung 90: Versuchsbild Variante III

Auch die Varianten II und III konnten in diesem Trocknertyp verifiziert werden. Durch Erhöhung der Luftgeschwindigkeit konnte während der Trocknung die gesamte aktive Masse ausgetragen werden (Abbildung 89), ohne dass zerkleinerte Al- und Cu-Folien mitgerissen wurden. Die Trocknungsdauer ist bei dieser Variante mit 8 Minuten die kleinste. Durch leichte Reduzierung der Anströmgeschwindigkeit konnte eine vollständige Trocknung nahezu ohne Austrag der aktiven Masse (Abbildung 90) auf Kosten einer leicht verlängerten Prozessdauer erzielt werden.

Um den Staubanfall in der Kette der mechanischen Aufbereitung zu minimieren, wird angestrebt, das Material nach der atmosphärischen Pyrolyse feucht in den Prozessschritten Grob- und den Feinaufschluss zu behandeln und einen Trockner vor der Siebung zu integrieren. Es wird angestrebt, den Trockner mit der Variante III zu betreiben, also die aktive Masse bis zur Siebung im Schwergut zu belassen.

3 Verwendung der Mittel und erzielte Ergebnisse

Die zur Verfügung gestellten Mittel einschließlich des Eigenmittelanteiles wurden ausschließlich für die Entwicklung, Aufbau und Test (einschließlich externen Tests) einer Versuchsanlage für automobiler Elektrofahrzeugbatterien aufgewandt. Einnahmen aus dem Betrieb der Versuchsanlage wurden nicht erzielt. Tabelle 38 weist die geplanten gegenüber tatsächlichen Kosten aus, sowie ihre prozentualen Abweichungen.

Insgesamt entsprechen die tatsächlichen Ausgaben den geplanten Gesamtkosten. Lediglich ergab sich eine geringe Mittelverschiebung zwischen Kapitel 0847 Abschreibung zu 0850 unmittelbaren Vorhabenskosten. Durch zeitlich verzögerte Anschaffung fiel die Abschreibung in Summe geringer aus, wohingegen für Großversuche ein höherer Bedarf an pyrolysierten Li-Ion Module durch externe Projektdienstleister ergab.

Tabelle 38: Gegenüberstellung der Vorhabenskosten versus Antragsplanung

| Titel | Planung | Verwendung | Abweichung / % |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0813 Material | 25.611,00 € | 30.601,68 € | 19,4% |
| 0823 Fremdleistungen | 158.750,00 € | 146.356,45 € | -7,8% |
| 0837 Personal | 862.015,00 € | 899.536,53 € | -4,2% |
| 0838 Reisekosten | 13.000,00 € | 12.979,69 € | 0,0% |
| 0847 v. Afa | 505.403,00 € | 440.490,47 € | -12,8% |
| 0850 unm. Vorhabenskosten | 552.778,00 € | 585.993,23 € | 6,0% |
| gesamte Vorhabenskosten | 2.117.557,00 € | 2.115.958,05 € | -0,1% |

Entsprechend der eingehenden Darstellung vorhergehender Kapitel konnte eine Versuchsanlage zum kosteneffizienten Recycling von Elektromobilitätsbatterien erfolgreich geplant, aufgebaut und getestet werden.

4 Zusammenfassung des zahlenmäßigen Nachweises

Insgesamt ist durch ein etwas vereinfachtes Design der Mittelbedarf im Verlauf des Projekts um 10% gesunken und wurde durch den Kürzungsbescheid vom 10.09.2014 aufgenommen.

Der Titel 0813 Material ist mit 1%, namentlich 25.611€, erwartungsgemäß der geringste Ausgabenposten. Er enthält alle sonstige Materialien und Kleinteile, die ausschließlich unmittelbare Vorhabenskosten entsprechen. Mit 899.536 € bzw. % nehmen die Personalkosten (0837) den größten Budgetanteil an. Sie verteilen sich überwiegend auf die akademischen Entwicklungsingenieure und promovierten Projektleiter. Die Stundensätze für promovierte Geschäftsführer-Ingenieure wurden entsprechend der Empfehlung der Finanzprüfer Bezirksregierung Düsseldorf auf ca. 41 €/h gekappt. Die Aufwendungen für Fremdleistungen (0823) umfassen 146.356 € und enthalten im wesentlichen technische Analysekosten und Dienstleistungen im der Vorversuche und begleitenden Versuche. Der Titel wurde um ca. 8% unterschritten, wohingegen Reisekosten in Titel 0838 der Vorkalkulation entsprechen haben. Wie bereits geschildert, fiel der Titel 0847 vorhabensbezogene Abschreibungen mit 440.490 € einerseits durch technische Änderungen sowie verspätete Anschaffung um 13% geringer aus. Dennoch entspricht das ab 9/2014 geplante Gesamtbudget den nun nachgewiesenen Ausgaben.

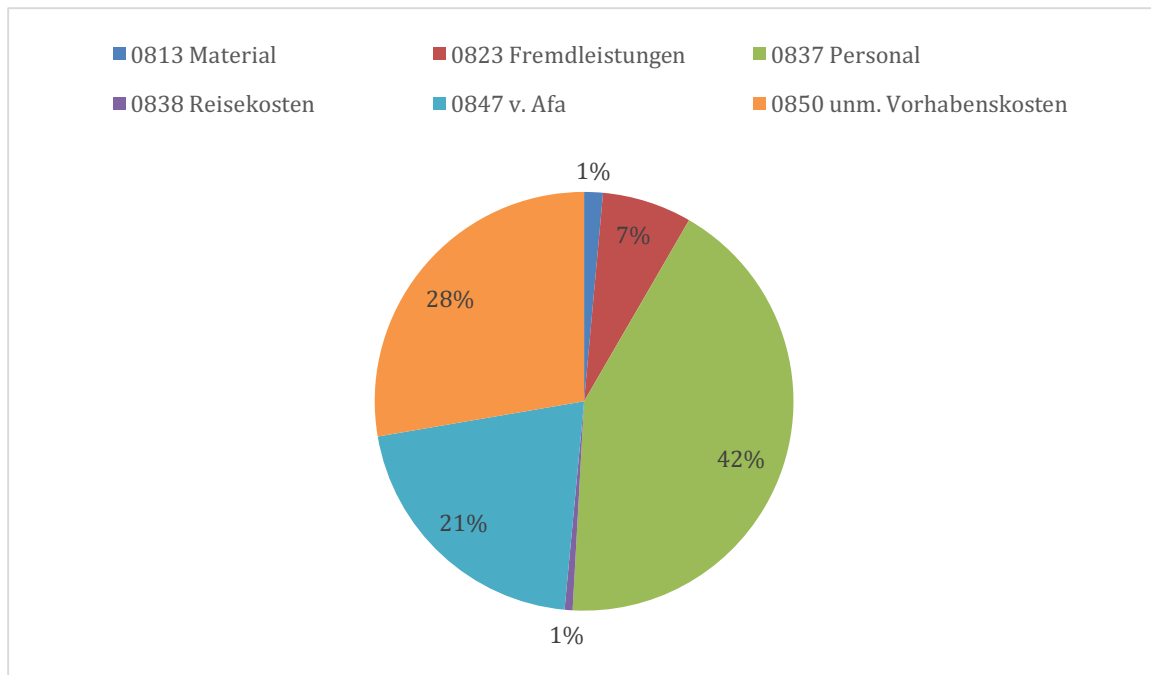


Abbildung 91: relative Verteilung der Vorhabenskosten

5 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Ohne die erteilte Bundesmittelförderung wäre es Hochschul-Instituten sowie dem beteiligten, mittelständischen Projektunternehmen nicht gelungen, in dem genutzten Zeitrahmen (01.05.2012 – 30.09.2015) entsprechende Finanzmittel eigenständig zu generieren und für die Forschungsarbeiten zu investieren. Durch die Neukonzipierung und Entwicklung der vorgestellten Demonstrationsanlage mussten erhebliche Finanzmittel für die Vorversuche, Anlagentechnik, Personal- und Laborkosten sowie Verbrauchsmittel im Projekt aufgebracht werden. Die hohe Komplexität des Vorhabens bedingt daher eine signifikante Bindung von finanziellen und wissenschaftlichen Ressourcen, die für die Projektpartner eine Weiterführung des Tagesgeschäfts erheblich erschwert hätten. Trotz wachsender, vielversprechender positiver Marktpotenziale, verbleibt ein nicht unerhebliches Risiko für diese vorwettbewerbliche Forschung und Weiterentwicklung. Eine Finanzierung des Vorhabens aus Eigenmitteln hätte für den Antragsteller daher aufgrund seiner Größe ein nicht tragbares Risiko dargestellt. Unter diesen Voraussetzungen war die Durchführung des Projektes trotz Innovationshöhe für die beteiligten Projektpartner ohne Förderung nicht realisierbar.

Insgesamt sind die Mittel zielgerichtet und sparsam eingesetzt worden. Die unerwartet und ungeplant lange Vorbereitungs- und Auslegungszeit, insbesondere bei Accurec, hat zu einer mehrfachen Überarbeitung des mechanischen Aufbereitungskonzeptes in der Anfangsphase des Projektes geführt. Die anschließend bestellte, aufgebaute und getestet Anlagentechnik konnte gegenüber der Planung der Projektskizze vereinfacht werden, und führte zu einer freiwilligen Reduktion der notwendigen Projektkosten in Höhe von 100Teuro. Diese Mittel wurden im Wesentlichen in Titel 0847 Abschreibungen eingespart. Die erzielten technischen Ergebnisse waren von der Einsparung nicht negativ betroffen. Lediglich die budgetierten Materialmittel (0813) und unmittelbaren Vorhabenskosten (0850) mussten leicht überschritten werden (19,4 bzw. 6%). Jedoch hat die aufwändige, ungeplant lange Auslegungs- und Vortestphase eine zeitliche Entwicklungsverzögerung verursacht, die nur über eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um ein halbes Jahr aufgefangen werden konnte.

6 Verwertbarkeit der Ergebnisse durch voraussichtliche Nutzung

Die ausführliche Marktbetrachtung und Analyse die parallel zu diesem Projekt erfolgt ist, bestimmt das Potenzial für das Recycling von Li-Ion Batterien von heute ca. 1.000 t/a (Projektbeginn) auf 8.000 t/a in 2020 in der EU. Diese Analyse wurde bereits hinreichend in Kapitel 2.1.2 vorgestellt, unterstreicht jedoch noch einmal das Potenzial der Ergebnisverwertung. Die vorgenommene Untersuchung, und konservative Prognose konnte im Verlauf der Projektjahre durch veröffentlichte Zahlen bestätigt werden. Insofern hat die Notwendigkeit des Projektzieles bestand. Die vollständige Implementierung der Projektidee wird somit auf fruchtbaren, volkswirtschaftlichen Boden fallen. Da es sich beim vorgestellten Projekt um die Entwicklung einer Demonstrationsanlage handelt, ist der Risikoprung in das Upscaling einer Großanlage deutlich reduziert, und kann vom Projektpartner Accurec finanziell im Wesentlichen getragen werden. Dem Projekt schließt sich eine Dauerbetriebsphase an, die durch Sammlung weiterer Erfahrung, und ggfs. notwendiger Umbauten die erforderlichen Optimierungen bewirken wird, um eine entsprechend dem Markthochlauf weitere Kapazitäten durch Erweiterung zur Verfügung zu stehen. Dies wird vom Projektpartner Accurec strategisch avisiert.

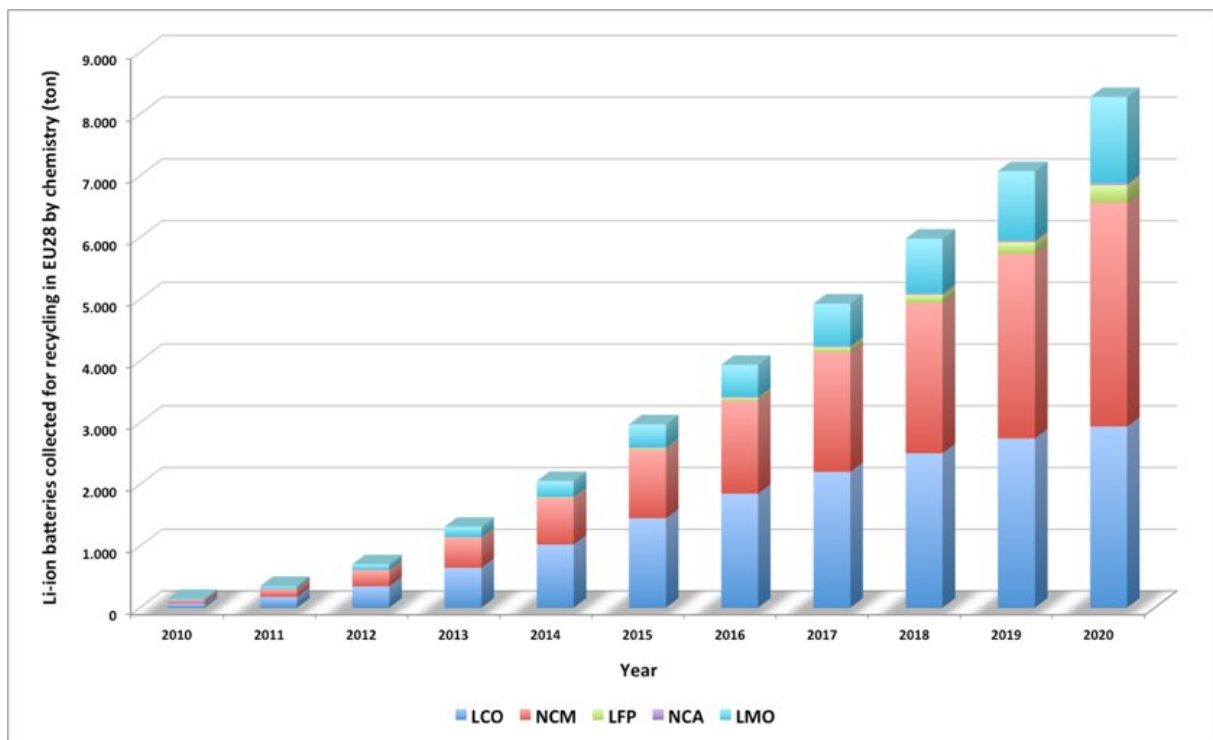


Abbildung 92: Marktpotenzial von EOL Li-Ion Batterien in EU 28

Lediglich das Teilprojekt „Thermische Vorbehandlung“ wird weitere Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen erfordern. Da die genutzte, atmosphärische thermische Vorbehandlung nicht als Stand-Alone Lösung für Li-Ion Batterien geeignet ist, sondern nur als vorübergehende Dienstleistung für eine begrenzte Menge zur Verfügung steht, müssen kurz- und mittelfristig Alternativen gesucht werden. Trotz positiver technischer Teilergebnisse der genutzten, angepassten Vakuumtechnik, ist diese in der getesteten technischen Form mit Kostennachteilen verbunden. Hier sollte eine Neuentwicklung einer Vakuum-Durchlaufanlage konzipiert werden, um zukünftig modular erweiterbare Kapazitäten zu bezahlbaren Preisen zur Verfügung stellen zu können. Projektbegleitende wissenschaftliche Diskussionen konnten hier in verschiedenen Vakuum-Ofenkonzepten ein erhebliches Kostensparpotenzial und relevante Chancen für eine technische Umsetzung ausmachen.

Weitere Einflussgröße für eine langfristige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung stellt eine konkretisierte Emissionsmessung dar, die bis Abschluss des Projektes noch nicht erfolgt ist. Lediglich konnte an

Hand der Materialspezifikation und den Kenngrößen eine Emissionsprognose erstellt werden. Jedoch werden nach den Erfahrungen der umfangreichen Testläufe keine signifikanten Anpassungen erwartet.

Während der Projektlaufzeit sind keine Erkenntnisse aus dem Netzwerk der Projektteilnehmer erkennbar geworden, die die Aussagekraft der Untersuchungen und ihrer Nutzbarkeit in der anschließenden Verwertungsphase oder industriellen Umsetzung grundsätzlich in einem anderen Licht darstellen würden.

Schutzrechte wurden innerhalb des Projektes nicht erteilt oder beantragt. Auch ist dies im Anschluss an das Projekt bezogen auf die unmittelbaren Teilprojektergebnisse nicht geplant, da insbesondere Teile der Anlagentechnik als Stand der Technik bewertet werden. Der fortgeschriebene Verwertungsplan sieht für den Projektteilnehmer Accurec gerade im Hinblick auf die positiven Teilergebnisse eine Weiterverfolgung des Entwicklungsthemas „Recycling von Li-Ion Batterien“ vor. Gerade im Hinblick auf die abfallwirtschaftliche Entwicklung wurde im Verlauf des Projektes ein neuer, BImSch-rechtlich genehmigter, neuer Standort der Accurec bezogen, um auf zukünftige Entwicklungen vorbereitet zu sein.

Der Zeitplan des Accurec-Teilprojektes entsprach weitestgehend dem Geplanten und mit den Partnern zeitlich abgestimmten Plan, wobei durch technische Verzögerungen eine kostenneutraler Verlängerung um ein halbes Jahr erforderlich wurde.

7 Allgemeiner Fortschritt des Li-Ion Batterie Recyclings

Während der 3,5-jährigen Laufzeit des Projektes sind wenig Projekt- oder umsetzungsrelevante Erkenntnisse oder Veröffentlichungen zum Thema Li-Ion Batterie Recycling erfolgt.

In Europa sind innerhalb dieser Zeit keine weiteren Behandlungsanlagen gegenüber dem Ausgangszustand des Antrages hinzugekommen. Der Vergleichsmaßstab erfolgt an Hand der nachfolgenden Anlagen:

- 1) Umicore / Belgien
- 2) Recupyl / Frankreich
- 3) Eurodieuze / Frankreich
- 4) Weitere Anlagenkonzepte aufgrund von diversen Forschungs- und Entwicklungsprojekten

Insgesamt werden hier nur Anlagen berücksichtigt die auch wirtschaftlich relevant am Markt teilgenommen haben.

Mit der Inbetriebnahme des *Umicore* Schmelzofens in Hoboken konnten zeitdiskret, also kampagnenweise mehrere tausend Tonnen Li-Ion Batterien recycelt werden. Man kann davon ausgehen das die Abgasreinigung dem Stand der Technik entspricht, jedoch sind dazu keine Veröffentlichungen bekannt. Ein hoher Rückgewinnungsgrad für hochschmelzenden Metalle ist ebenfalls anzunehmen. Demgegenüber werden wegen der hohen Zugabe von Sauerstoff, und der Höhe des Temperaturniveaus die Metalle Lithium, Mangan und Aluminium verschlackt. Diese können in Summe bis zu 30% betragen, sodass das Erreichen des Minimalzieles Recyclingeffizienz von 50% entsprechend EU/493/2012 fraglich ist.

Weiterentwickelt wurde die mechanische Aufbereitungsanlage der *Recupyl* S.A. dahingehend, dass nach einer ohmschen Entladung, inerten mechanischen Aufschluss, eine Abtrennung des Separators

erfolgen soll. Ebenso ist eine Zentrifugalmühle angeschlossen um durch hohe mechanische Belastung die Aktivmasse von den Folien abtrennen zu können. Eine eigene Inaugenscheinnahme der Anlage konnte ein homogenes Aktivmassenprodukt feststellen, sowie Mischfolien, die einen nicht näher bestimmbare Restanhaftung von Aktivmasse besitzen. Ursprünglich war die Rückgewinnung der Separatoren geplant, die durch Querkontamination geringe Qualität der ausgetragenen Kunststoffe lässt annehmen, dass diese lediglich entsorgt werden können. Problematisch bleiben drei zentrale Sicherheitsaspekte: a) notwendige Entladung: sie ist nur für Großbatterien wie E-Bike oder Elektrofahrzeugbatterien realisierbar, und trägt wegen des hohen, qualifizierten Personaleinsatzes zu erhebliche Kosten bei; b) inerte Aufschluss: ein sicherer Betrieb, ohne Brand- und Explosionsgefahr ist trotz der Stickstoffspülung in einer Risikobetrachtung nicht sicher zu vermeiden; c) die bis zu 15% leichtflüchtigen Elektrolyte werden nicht, oder nicht vollständig auf Aktivkohle abgeschieden, sodass es zu hohen Emissionen kommt. Rechnerisch würde die vollständige Abscheidung der Elektrolyte auf Aktivkohle die Kosten des Verfahrens sprengen.

Ein durch *Eurodieuze S.A.* eingeschlagener Weg wird eher als Rückschritt denn als Fortschritt des Li-Ion Batterierecyclings angesehen. Hierbei konzentriert sich das Unternehmen auf den mechanischen Aufschluss der Batterie, der lediglich durch das Einsprühen von Wasser begleitet wird. Ansonsten findet der Prozessschritt an freier Atmosphäre statt, ohne Anschluss einer Abgaskontrolle bzw. Reinigung. Er dient lediglich der Deaktivierung und Zerkleinerung auf Korngrößen von 10-20 mm. Der Elektrolyt verdampft im Verlauf der offenen Lagerung in Big Bags. Es ist nicht bekannt wo die zerkleinerten Batteriematerialien verbleiben. Ein Erreichen der notwendigen Recyclingeffizienz ist abgesehen von Sicherheits- und Emissionsaspekten fragwürdig.

Jedoch ist der direkte mechanische Aufschluss auch ein Verfahrensweg, den diverse Entwürfe in Forschungs- und Entwicklungsprojekten entwerfen. So verfolgte z.B. die TU Braunschweig im parallel betriebenen Projekt LithoRec II diesen Ansatz. Mitarbeiter der TU initiierten ebenso den Vertrieb von Li-Ion Recyclinganlagentechnik unter dem Firmennamen Lion Engineering. Die Technik ist schematisch in Abbildung 126 dargestellt, es ist aber nicht bekannt ob der kommerzielle Betrieb dieser Anlagen europaweit aufgenommen wurde. Es muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass beim atmosphärischen, mechanischen Aufschluss das beinhaltete Leitsalz LiPF₆ mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit 4 - 6 kg Fluorwasserstoffsäure (HF) generiert, die im Dauerbetrieb in den angrenzenden Maschinenteilen zu erheblichen, schwer kontrollieren Schäden führen. Arbeitsplatzbelastungen sind im Zusammenhang mit dieser Fragestellung ebenfalls zu berücksichtigen.

Mechanische Prozesse

LithoRec II

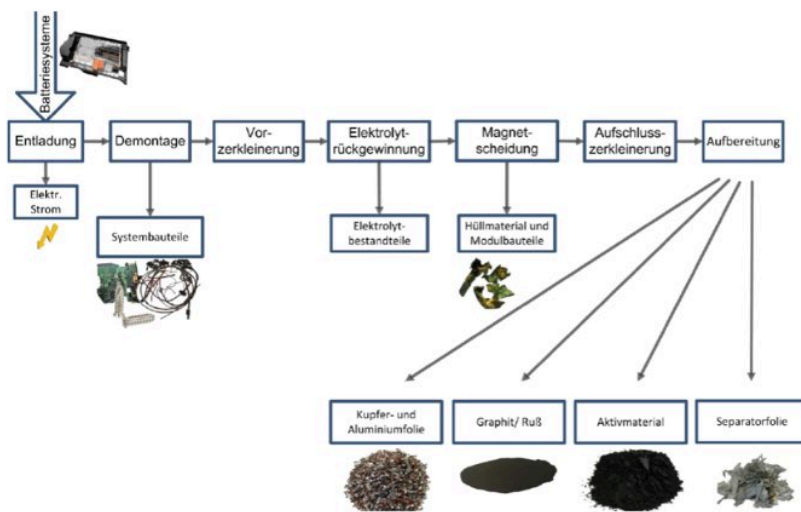


Abbildung 93: Lithorec II mechanische Prozesskette

Aus heutiger Sicht ist die Anzahl risikoarmer, emissionskonformer Recyclinganlagen mit kommerzieller Relevanz immer noch gering und beeinträchtigt demnach nicht die Ausgangslage des Projektteilnehmers Accurec. Jedoch ist in signifikantem Maße mit einem Entsorgungswettbewerb zu rechnen, der durch o.g. rein mechanische Anlagen angeführt wird, und kostenseitig technologisch hochwertige Prozesse unterbieten kann.

8 Erfolge und geplante Veröffentlichungen

Das Projekt hat allgemein starkes Interesse geweckt. Momentan ist das Thema „Li-Ion Batterie-Recycling“ wissenschaftlich-technisch noch unterrepräsentiert, wird im Abfallsektor Altbatterien jedoch zukünftig ein vitales Betätigungsfeld darstellen. So ist sowohl die eigene Webseite mit kontinuierlichen Wissensstand-Mitteilungen gut frequentiert und ebenso häufig eine Pressemitteilung oder inhaltlich Erläuterung nachgefragt worden. Insbesondere Vorträge auf Branchenveranstaltungen des Entsorgungssektors wurden häufig angefragt. Interesse bestand auch auf Seiten der mittleren und oberen Umweltbehörden. Dies ist insbesondere mit der Novellierung des ElektroG in Verbindung zu sehen, sowie den Änderungen des Gefahrgutrechtes, wonach Li-Ion Batterien beim Transport von Elektroschrott nur noch dann enthalten sein dürfen, wenn der gesamte Transport als Gefahrguttransport der UN Klasse UN3480/3481 klassifiziert ist. Aus Sicht aller beteiligten Interessenskreise rückt diese neue Abfallgruppe damit etwas stärker in den Fokus - insbesondere auch deshalb, weil ein schnelles Wachstum der EOL-Batterien mit der Umsetzung des 2020 Elektromobilitätszieles verbunden ist, und hinreichende Recyclingmöglichkeiten erforderlich werden. Daraus leitete sich dann auch das spezifische technische Interesse der Anfragenden ab. Die Nachfragenden rekrutierten sich etwa zu 15% aus wissenschaftlichen Personal, 45% der Batterieindustrie; ca. 25% industriell orientierten Branchenkonferenzen sowie 15% Bundes- und Landesbehörden, wobei das Interesse ganz überwiegend inländisch geprägt war.

Veröffentlichen fanden im Zuge der von Veranstaltungen oder Abstracts statt:

Abstracts

Thomas Träger · Bernd Friedrich · Reiner Weyhe, "Recovery Concept of Value Metals from Automotive Lithium-Ion Batteries", Chemie Ingenieur Technik, 13 October 2015, DOI: 10.1002/cite.201500066
Poster

Reiner Weyhe · Albrecht Melber „EcoBatRec Project. Processing and Output Product Quality“ IBRC Conference, Dubrovnik, September 2013

Albrecht Melber · Quioyan Pan „EcoBatRec Project. State of the Art Li-Ion Processing At Demonstration Level“ IBRC Conference, Hamburg, September 2014

Reiner Weyhe · Albrecht Melber „Recycling Efficiency On Li-Ion Battery Recycling At EcoBat Project“ IBRC Conference, Dubrovnik, September 2015

Thomas Träger · Bernd Friedrich · Reiner Weyhe, "EcoBatRec: Recycling of (H)EV Li-ion Batteries Optimizing the efficiency of recycling of lithium batteries through flexible process design" EMC 8th intern. Metallurgy Conference, Düsseldorf, Juni 2015

Konferenzbeitrag

Thomas Träger · Bernd Friedrich · Reiner Weyhe, " Recyclingtechnologien am Beispiel Batterien" 25. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft am 29. November 2012

Albrecht Melber, „Effizientes Recycling von EOL Lithium-Ion Batterien“, Programm Rohstoffe effizient nutzen – erfolgreich am Markt des Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie Berlin 28.1.2013

Albrecht Melber, „Transportsicherheit und Recycling von Li-Ion Batterien“, Batterietag NRW, Münster 24.3.2014

Quioyan Pan, Reiner Weyhe, „Risk Analyses and Prevention on Li-Battery Recycling and Transportation“, IBRC Conference, Hamburg, September 2014

Reiner Weyhe, „Li-Ion Batterie Recycling und Transportsicherheit“, Fachtagung Elektromobilität NRW, Meet Institut, Universität Münster, 14.11.2014

9 Quellenverweise

1. Buchmann, I. Cadex : „How to prolong lithium based batteries“ online unter: http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries; zuletzt eingesehen 21.11.2012
2. Renault : „ Informationen zum Leasing von Batterien für Elektromobile“; online unter: <http://www.renault-ze.com/de-de/elektrofahrzeug-im-alltag/z.e.-box-65564.html#ZEBATTERY>; zuletzt eingesehen 21.11.2012
3. Gauch, M. ; Widmer R.; EMPA : „Life Cycle Assessment LCA of Li-Ion batteries for electric vehicles“ online unter: <http://www.cars21.com/assets/link/LCApresenation.pdf>; zuletzt eingesehen 21.11.2012
4. TÜV Sued Automotive GmbH : „Reichweitenermittlung von Elektrofahrzeugen“; online unter: www.tuev-sued.de; zuletzt eingesehen am 21.11.2012
5. DAT: „DAT Report 2011“; online unter: www.DAT.de zuletzt eingesehen 21.11.2012
6. EPA/ICF (2011): „Electronics Waste Management in the United States Through 2009“ ; online unter: <http://www.epa.gov/osw/conserva/materials/ecycling/docs/fullbaselinereport2011.pdf> ; zuletzt eingesehen: 21.11.2012
7. Bloom, I; Colr, B.W. (2001) : „An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells“; J.Power Sources V. 101; 2 p. 238-247
8. Hoberger D.; Umicore : „Driving down the \$/kWh-Why cathode materials hold the key to unlock cost breakthroughs“ Vortrag EV Battery Tech Conference 28.02.2012
Pillot C.; Avicenne Energy: „The rechargeable battery market and main trends 2011-2020“ Vortrag 29th international battery seminar 12.03.2012
9. Bernhart, W.; Kruger, F.; Roland Berger : „Technology and Market Drivers for Stationary and Automotive Battery Systems“; Vortrag Batteries 2012; Nizza; 24 - 26.10.2012
10. EBWR: „Global Volume Projections“ 2011
11. Statistisches Bundesamt : Index der Erzeugerpreise gewerblicher Produkte (Inlandsabsatz) nach dem Güterverzeichnis für Produktionsstatistiken, 2005-2011
12. Aktivitäten der Firma Umicore im Bereich Batterierecycling: <http://www.batteryrecycling.umicore.com>, zuletzt eingesehen am 10.10.2012
13. Aktivitäten der Firma Avicenne im Bereich Batterierecycling: <http://www.avicenne.com>, zuletzt eingesehen am 10.10.2012
14. BIO-Intelligence Service: Factsheet-Electric Bicycles-2011
15. Roetynck, A. ETRA: „ PRESTO Cycling Policy guide“, 2012
16. Zweirad Industrie Verband EV (ZIV): „ Zahlen, Daten, Fakten zum Fahrradmarkt in Deutschland und Europa“ Vortrag im Rahmen des EUROBIKE Branchengesprächs Friedrichshafen, 28.08.2012
17. Pikes Research: „Electric Bicycles- Global market Opportunities, Barriers, Technology Issues and Demand Forecasts for E-Bicycles, Pedal Assist Bicycles and E-Bicycle Batteries“, 2012, Online verfügbar unter <http://www.pikeresearch.com>, zuletzt eingesehen 06.12.2012
18. Pillot, C. : „The Portable Rechargeable Battery (PRB) market in Europe (2008-2015)“, Report für Recharge, Dez. 2010

19. Gartner-Veröffentlichungen und Prognosen zum Tabletmarkt auf www.gartner.com, zuletzt eingesehen 12.10.2012
20. Gartner: "Forecast: Media Tablets by Operating System, Worldwide, 2010-2016", 2012
21. Cannacord Genuity :Research Reports-Communications 2012
22. Forbes: „Apple, Samsung Forecast To Grab 50% of Smartphone Sales“, auf www.forbes.com : zuletzt eingesehen 12.10.2012
23. Schulte, S.: „iPhone 3G: Glückliche Neukunden und enttäuschte Fans“ Zeitschriftenartikel in der Wirtschaftswoche auf www.wiwo.de, zuletzt eingesehen 12.10.2012
24. Sienel, S. : „Startschuss ASUS EeePC 4G: ab 24. Januar ist die neue PC Klasse in Deutschland und Österreich verfügbar“ Asus Pressemitteilung auf www.Flutlicht.biz, zuletzt eingesehen 12.10.2012
25. Molz, S.: „28. Mai 2010: iPad-Verkaufsstart in Deutschland und der Schweiz“ Pressemitteilung auf www.Maclife.de, zuletzt eingesehen 12.10.2012
26. „MacBook Air: Verkaufsstart in Europa“ Pressemitteilung auf www.Macgadget.de, zuletzt eingesehen 15.10.2012
27. Nitsch J.; Pregger T. u.A.; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES), Ingenieurbüro für neue Energien (IfnE): „Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global“, Schlussbericht, 29. März 2012, Online unter: www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/leitstudie2011_bf.pdf ; zuletzt eingesehen 03.12.2012
28. REN 21: „ Global Status Report 2011 (GSR)“; Online verfügbar unter: www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/GSR2011_Master18.pdf ; zuletzt eingesehen 03.12.2012
29. Electric Drive Transportation Association (EDTA): „Electric Drive Vehicle Sales figures (U.S. market) 2010- Nov. 2012“, online unter: www.electricdrive.org ; zuletzt eingesehen 07.12.2012
30. International Energy Agency (IEA): „EV City Casebook 2012-A look at the global electric vehicle movement“; 2012 ; online unter: www.iea.org ; zuletzt eingesehen 07.12.2012
31. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) : „Leuchtturmprojekte der Speicherinitiative von BMWi, BMBF und BMU“ Pressemitteilung auf www.bmu.de; 11.07.2012 ; zuletzt eingesehen 07.12.2012
32. Daniel, C. (Hg.): Handbook of battery materials. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH; 2011
33. Nagasubramanian, Ganesan: „Current trend in materials development for Li-ion batteries.“; Workshop on Batteries; Indiana University; 13.11.2009. Online verfügbar unter <http://www.slideserve.com/paul2/current-trends-in-materials-development-for-li-ion-batteries>, zuletzt eingesehen 07.12.2012
34. Bethäuser, W. ; GRS : „Erfolgskontrolle 2011“; Online verfügbar unter www.grs.de, zuletzt eingesehen 13.12.2012
35. EU-Directive 2006/66/EC : „on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators repaealing directive“; verabschiedet am 06.09.2006
36. Vassart A.; EBRA Press Release: „2010: A year of contrasts: further growth in the primary sector but temporary decrease in the Li-Ion recycling market“; on-

line verfügbar unter <http://www.ebra-recycling.org>; zuletzt eingesehen 13.12.2012

37. Y. Chen, Z. Tang, X. Lu, C. Tan, Research of Explosion Mechanism of Lithium-Ion Battery, *J. Progress in Chemistry*, 18 (6) (2006) 823-831
38. R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, Lithium-Ion cells, *J. Power Sources* 133 (2003) 81-100
39. Thermal stability of LiPF₆/EC + DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries; Qingsong Wang, Jinhua Suna, Xiaolin Yaob, Chunhua Chen *Thermochimica Acta*, Volume 437, Issues 1–2, 15 October 2005, Pages 12–16
40. Hossein Maleki, Guoping Deng, Anaba Anani and Jason Howard, Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components, *Journal of the Electric Society ECS 1999 Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components*
41. H. Enderlein S. Krause B. Spanner-Ulmer, *Elektromobilität – Abschätzung arbeitswissenschaftlich relevanter Veränderungen*, Dortmund/Berlin/Dresden 2012