Mechanische Aufbereitung der Feinfraktion zerkleinerter Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

Der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Martha Gellner

geboren am 03.04.1985 in W.-P.-St. Guben

Freiberg, den 08.05.2018

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker

Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Ay

Tag der Verleihung: 08.03.2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 2012 und 2017 im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. In dieser Zeit arbeitete ich an dem durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Verbundprojekt „ABattReLife“ und innerhalb eines Unterauftrags an dem durch das Bayrische Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie geförderten Verbundprojekt „LiBat-Rückgewinnung“ sowie einem Industrieprojekt zur Erstellung und Realisierung eines Recyclingkonzepts für Lithium-Ionen-Batterien.

Ich danke an dieser Stelle Prof. Dr.-Ing. Peuker, der es mir ermöglichte meinem Promotionsvorhaben in diesem Themenbereich nachzugehen, mich mit Anregungen und Ratschlägen begleitete und es mir ermöglichte Ergebnisse auf verschiedenen nationalen Tagungen vorzustellen.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr.-Ing Peter Ay, der sich bereit erklärt hat als mein Zweitgutachter zu agieren.

Bei Dr.-Ing Thomas Mütze und Dr.-Ing. Thomas Leißner bedanke ich mich für die kontinuierliche fachliche Unterstützung und die in diesem Zusammenhang gegebenen Anregungen und Hinweise. Diese waren stets hilfreich und haben mich in meinem Vorhaben weitergebracht.

Dr. Bernd Kubier danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, Dr. Jäckel dafür, dass er stets für Rückfragen zur Verfügung stand und mir oft half einen umfassenderen Überblick zu bestimmten Themenstellungen zu erhalten. Ebenfalls danke ich Lutz Wuschke, der neben mir mit als Bearbeiter an den oben genannten Projekten beteiligt war und mit dem so stets ein reger Austausch zu Themen- und Problemstellungen möglich war.

Eine zusätzliche finanzielle Unterstützung zur Fertigstellung meiner Dissertation erhielt ich in Form des Stipendiums zur Förderung des Abschlusses von Promotionen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Bei den Kollegen des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik bedanke ich mich für das hervorragende Arbeitsklima, den freundlichen Umgang

miteinander und die vielen lustigen Momente, aber auch für das kritische oder interessierte Hinterfragen sowie Denkanstöße und Hilfestellungen. Innerhalb des technischen Personals möchte ich insbesondere Frau Volkmar, Frau Teichmann und Frau Kästner für ihre gründliche Arbeit und die kritische Herangehensweise bei der Analyse der Proben danken.

Den Studenten, die in Form von studentischen Arbeiten oder als Hilfskraft einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben danke ich ebenso. Hier möchte ich besonders Sophie Graner und Philipp Hillmann erwähnen.

Bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich für die nötige Abwechslung neben dem Schreiben der Dissertation sowie für die moralische Unterstützung bedanken. Besonderer Dank gilt dabei meiner Mutti, die im Laufe meines Lebens zum Zustandekommen dieser Arbeit in vielerlei Hinsicht beigetragen hat. Ebenso danke ich meinem Freund, der mir insbesondere die letzten Monate vor der Abgabe den Rücken freigehalten und vielmals die Betreuung unseres Sohnes übernommen hat.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker (Betreuung)
- Dr. rer. nat. Bernd Kubier (Korrekturleser)
- Dr.-Ing. H.-G. Jäckel, Dr.-Ing. Thomas Mütze, Dr.-Ing. Thomas Leißner, Lutz Wuschke
- Sophie Graner, Mareen Zöllner, Victoria Krause, Lieven Schützenmeister, Rhilipp Hillmann, Bianca Häder (Erzeugen von Messdaten im Rahmen studentischer Arbeiten)

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher

Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 08.05.2018 Martha Gellner

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis VI

Abkürzungsverzeichnis VIII

1 Hintergrund und Motivation 1

2 Lithium-Ionen-Batterien 5
2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien 6
2.2 Eingesetzte Materialien 9
2.2.1 Kathode 9
2.2.2 Anode 12
2.2.3 Separator 13
2.2.4 Elektrolyt 13
2.3 Entwicklungstendenzen von LIBs 16
2.4 Stand der Technik zum Recycling von LIBs 17
2.4.1 Verfahren und Technologien 18
2.4.2 Aufbereitung der Feinfraktion 24
Nicht-Verfahrensintegrierte Methoden und Technologien zur Aufbereitung 24
Verfahrensintegrierte Methoden und Technologien zur Aufbereitung 26
Weitere potentiell relevante Ansätze 30
Störstoffproblematik 31

3 Mechanische Aufbereitung einer Feinfraktion (zerkleinerter LIBs) 34
3.1 Zweckmäßigkeit der mechanischen Aufbereitung 34
3.2 Definition der Zielstellung 35
3.3 Aufschlussgrad und -zerkleinerung 39
3.3.1 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse 39
3.3.2 Aufschlusszerkleinerung 41
3.4 Methoden zur mechanischen Aufbereitung feinkörniger Systeme 44
3.4.1 Klassierung 46
3.4.2 Magnetscheidung 48
3.4.3 Dichtesortierung 52

4 Material und Methoden 56
4.1 Untersuchte Materialien 56
4.1.1 Lithium-Ionen-Batterietypen 56
4.1.2 Feinfraktionen 57
4.2 Analysenmethoden und Messgeräte 58
4.2.1 Bestimmung der Schüttdichte, Mischgüte und Feuchtigkeit 58
4.2.2 Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung (Elementanalyse) 59
4.2.3 Methoden der Partikelgrößenanalyse 60
4.2.4 Ermittlung der Größe des Trennmerkmals 62
4.2.5 Ermittlung des Gehaltes an Aktivmaterial in der Feinfraktion 64

4.2.6 Einschätzung der Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse sowie Ermittlung des Aufschlussgrads 67
4.3 Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten 71
4.3.1 Siebklassierung 74
4.3.2 Magnetscheidung 74
4.3.3 Dichtesortierung 76
4.3.4 Resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren 78
4.4 Untersuchungen zur Erhöhung des Aufschlussgrads 79
4.4.1 Versuche an der Fliehkraftkugelmühle (Planetenmühle) 79
4.4.2 Versuche mittels Ultraschallbeanspruchung 80

5 Ergebnisse und Diskussion 82
5.1 Charakterisierung der Materialien 82
5.1.1 Feinfraktionen 82
5.1.2 Ermittlung des Gehaltes an Aktivmaterialien in der Feinfraktion 88
5.1.3 Elektroden 90
5.2 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse sowie Aufschlussgrad 95
5.2.1 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse 95
5.2.2 Aufschlussgrad 97
5.3 Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten aus der Feinfraktion 98
5.3.1 Siebklassierung 98
5.3.2 Magnetscheidung 105
5.3.3 Dichtesortierung 119
5.4 Resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung 137
5.5 Untersuchungen zur Aufschlusszerkleinerung 149

6 Zusammenfassung und Ausblick 156

Literaturverzeichnis 161

Abbildungsverzeichnis 173

Tabellenverzeichnis 177

Anhang 184

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	(Querschnitts-)fläche bzw. Aufschlussgrad	m^2 bzw. %
A_{id}	ideale Trennerfolgsfläche	-
$A_{P.max}$	größten Querschnittsfläche	m^2
A_T	reale Trennerfolgsfläche	-
B	Sortierkennzahl	%
C	Gerätekonstante	-
c	Gehalt, Anteil	Ma.-%
d	Ablesegenauigkeit	mg
F	Kraft	N
F_G	Gewichtskraft	N
F_M	Magnetische Kraft	N
f	Formfaktor	-
G	Gleichfälligkeitsverhältnis	-
H	Magnetische Feldstärke	A/m
h	Füllhöhe	m
i	Anreicherungsfaktor	-
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	g
m'	Scheinbare Masse	kg
Δm	Massedifferenz	%
n	Anzahl	-
n_m	Massebezogene Anzahl	g^{-1}
R, R_0	Messsignal der Suszeptibilitätswaage	-
R_m	Masseausbringen	%
R_c	Wertstoffausbringen	%
s	Spaltweite	mm
s_{opt}	Optimale Spaltweite	mm
T_b	Siedepunkt	°C
T_f	Zündpunkt	°C
T_m	Schmelzpunkt	°C
u	Größte Partikelabmessung	m
V	Volumen	m^3
V_{tat}	Tatsächlicher massenmäßiger Verlust	%
$\dot{V}$	Volumenstrom	l/h
v_s	Stationären Sinkgeschwindigkeit	m/s
w	Wandstärke, Siebschnitt (Siebmaschenweite)	µm
x	Partikelgröße, Partikeldurchmesser	mm, µm
$x_{An,np}$	Mindestpartikelgröße nicht-plattenförmiger Anodenbeschichtung bei nicht-plattenförmigen anderen Komponenten	µm
$x_{An,p}$	Mindestpartikelgröße nicht-plattenförmiger Anodenbeschichtung bei plattenförmigen anderen Komponenten	µm
$x_m = \bar{x}$	Mittlere Partikelgröße	mm, µm
x_{mod}	Modalwert	mm, µm
x_o	Obere Partikelgröße bzw. Klassenobergrenze	mm, µm
x_{50}	Medianwert	mm, µm

x_V	Feststoffvolumenanteil	%
ε	Dielektrizitätskonstante	-
η	Viskosität	cP
χ	Massebezogene Suszeptibilität	m^3/g
χ_{mol}	Molare Suszeptibilität	m^3/mol
$\varkappa$	Volumenbezogene Suszeptibilität	-
μ_0	Magnetische Feldkonstante/Permeabilität	Vs/Am
ξ	Partikelmerkmal (Trenneigenschaft)	-
ξ_T	Trenngrenze	-
ρ	Dichte	g/cm^3, kg/m^3
$\bar{\rho}$	Mittlere Dichte	g/cm^3, kg/m^3

Indizes

0	Vakuum
1	Komponente 1, Zustand 1
2	Komponente 2, Zustand 2
3	Mengenart Masse
< 100 µm	Klasse < 100 µm
< 100 µm, Probentr REM	Klasse < 100 µm auf dem Probenträger
< 100 µm, Bild REM	Bildausschnitt der REM-Aufnahme mit Klasse < 100 µm
A	Aufgabegut
CA	Kohlenstoff der Anode
CK	Kohlenstoff
Exp	Expansionskammer
F	Fluid
G	Gewicht
H	Hohlraum
i	Komponente, Element, Kraft
id	ideal
frei	frei
ges	gesamt
L	Leichtgut
M	magnetisch
max	maximal
mol	molar
n	Stoffmenge des Kohlenstoffs
np	nicht-plattenförmig
o	oben
P	Produkt, Pore, Probe
PK	Probenkammer
p	plattenförmig
S	Schwergut
s	Sink, Feststoff (solid)
Schütt	Schüttung
T	Trennerfolg
tat	tatsächlich
u	unten
Verbund	Verbund
x	Anzahl der ausgetauschten Elektronen bzw. Stoffmenge des Lithiums

Abkürzungsverzeichnis

AM	Aktivmaterial
AM-K	Aktivmaterialkomponenten
ABattReLife	Automotive Battery Recycling und 2nd Life
CMC	Carboxymethylcellulose
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EA	Elementaranalyse, Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDLC	Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren
EMC	Ethylmethylcarbonat
EV	Elektrofahrzeug (engl.: electric vehicle)
FEC	Fluor-Ethylencarbonat
FF	Feinfraktion
FKM	Fliehkraftkugelmühle
HEV	Hybridelektrofahrzeug (engl.: hybrid electric vehicle)
KM	Kathodenmaterial
LCO	Lithium-Cobalt(III)-oxid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBOB	Lithium-bis(oxalat)borat
LiDFOB	Lithium-Difluor(oxalat)borat
LiFAP	Lithium-Fluoralkylphosphat
LFP	Lithiumeisenphosphat
LFMP	Lithiumeisenmanganphosphat
LMO	Lithiummanganoxid
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
MP	Magnetisches Produkt
MLA	Mineral Liberation Analysis
NCA	Lithium(Nickel-Cobalt-Aluminium)Oxid
NE	Nicht-Eisen
NMC	Lithium(Nickel-Mangan-Cobalt)Oxid
NMP	Nicht-magnetisches Produkt bzw. N-methyl-pyrrolidone
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyesterfasern bzw. Polyethylenterephthalat
PGV	Partikelgrößenverteilung
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SoC	State of Charge (dt. Ladungszustand)
TPFPB	Tris(pentafluorphenyl)borane
VEC	Vinyl-Ethylencarbonat
VGCF	Vapor Grown Carbon Fibres

1 Hintergrund und Motivation

Zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit sowie wirtschaftlicher, umweltpolitischer und gesellschaftlicher Chancen, aber auch zur Ausbildung eines nachhaltigen klima- und umweltverträglichen Charakters, soll Deutschland zum Leitmarkt für Elektromobilität werden [1]. Von der Bundesregierung wurde daher das Ziel definiert, bis 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen zuzulassen. Laut [2] lag die Anzahl an Elektrofahrzeugen Anfang 2017 zwar erst bei rund 34.000 Stück (plus ca. 165.400 Hybridfahrzeugen). Dennoch ist infolge des geplanten Zuwachses in den folgenden Jahren mit einer Zunahme gebrauchter rückläufiger Lithium-Ionen-Batterien (LIB) aus diesen Fahrzeugen zu rechnen. Die Masse an Batterien allein aus den Elektrofahrzeugen (Traktionsbatterien), welche ein Gewicht zwischen 10 kg und bis zu mehreren 100 kg aufweisen können, beläuft sich allein in Europa auf mehrere 100.000 t pro Jahr. LIBs aus anderen Anwendungsfeldern erhöhen diese Mengen zusätzlich [3]. Spätestens nach einer möglichen Zweitverwendung [4, 5] müssen die Batterien im Zuge der Ressourcenschonung, des Umweltschutzes, der CO_2-Bilanz (weitestgehend stoffliche Verwertung) aber auch zur Senkung der Mehrkosten für das Elektrofahrzeug recycelt werden. Wird bspw. das $LiCoO_2$ für LIBs aus modernen Recyclingverfahren bereitgestellt, können bis zu 70 % an CO_2 und 70 % an Energie gegenüber der Gewinnung von $LiCoO_2$ aus natürlichen Ressourcen gespart werden. Das geht aus der in [6] aufgestellten Ökobilanz hervor (LCA-Studien). Der Verkaufspreis von Elektrofahrzeugen wird zudem wesentlich durch die Herstellungskosten der Batteriemodule beeinflusst. Der Hersteller trägt laut Batterierichtlinie 2006/66/EG [7] auch die Verantwortung der Entsorgung (Kosten für Sammlung, Aufbereitung und Recycling), welche derzeit etwa 7 % der Herstellungskosten ausmachen [8]. Als Forderung für das Recycling gelten hier die definierten Quoten der Altfahrzeugverordnung (basierend auf Richtlinie 200/53/EG) [9] und der Batterierichtlinie mit Recyclingquoten von 85/95 % (85 % stoffliche und zusätzliche 10 % energetische Verwertung) für die Altfahrzeuge und 50 % für die gebrauchten LIBs. Bisherige Verfahren zum Recycling von LIBs sind kosten- bzw. energieintensiv oder beschränken sich auf die Rückgewinnung einzelner bis weniger enthaltener Komponenten [7, 10]. Durch „…das Zusammenwirken wasserfreier Elektrolyte, verschiedener Ableiterelektroden und unterschiedlicher Kathodenmaterialien durch stetig steigende Produktionsraten…“ [11] stellen LIBs trotz intensiver Forschung zudem „…eine enorme, noch immer nicht befriedigend gelöste Herausforderung an das Recycling…“ [11] dar. Aufgrund der hohen zu erwartenden Rücklaufmengen in 20 bis

30 Jahren werden, nach einer Zweitverwendung, somit Recyclingkapazitäten benötigt, welche bereits heute schon aufgebaut werden müssten [3, 12].

Als von der EU-Kommission im Jahr 2014 als kritisch eingestufte Rohstoffe gelten u. a. Graphit und Kobalt [13]. Innerhalb des Positionspapiers eines temporären ProcessNet-Arbeitskreises [11] werden im Hinblick auf die Sicherung der Rohstoffbasis in Deutschland und aufgrund ihrer industriellen Bedeutung zusätzlich Aluminium, Kupfer und Lithium aufgeführt. Graphit wird aufgrund seiner Eigenschaften (elektrische und thermische Leitfähigkeit, chemische Beständigkeit, Interkalierbarkeit, …) eine hohe wirtschaftliche Bedeutung zugesprochen und als Grundstoff für die Zukunftstechnologien betrachtet. Die weltweiten Vorräte an Graphit werden auf 130 Mio.t geschätzt, was eine stabile Versorgung für die nächsten 100 Jahre gewährleisten soll. Zwar wächst der Markt für Recyclinggraphit stetig, die weltweit ausreichende Verfügbarkeit wirkt sich jedoch auf die Entwicklungen zu dessen Recycling aus (geringe Recyclingquote). Derzeitiges Haupteinsatzgebiet für Recyclinggraphit sind Bremsbeläge und Dämmstoffe [11, 14]. Das strategisch wichtige Metall Kobalt gehört zu den Elementen mit den vielfältigsten Anwendungen. Es ist Technologie- und Innovationstreiber, dessen Weltverbrauch von 2007 bis 2013 um etwa 60 % gestiegen ist [11]. Kobalt ist zudem aufgrund seines seltenen und wertvollen Charakters im Vergleich zu anderen Batteriekomponenten ein teures Metall [15]. Die ausgeprägte Abhängigkeit des europäischen Marktes von Importen hat zur Entwicklung verschiedener Recyclingverfahren geführt [11]. Für das Leichtmetall Aluminium wird aufgrund seiner vielfältigen Einsatzmöglichkeiten (Bauindustrie, Kraftfahrzeug- und Flugzeugbau, Maschinenbau, Verpackungsindustrie) von einer weiter steigenden Nachfrage ausgegangen (Steigerungsrate seit 2011 stets zwischen 5 und 10 %). Es kann ohne Verluste seiner Eigenschaften recycelt werden. Eine Wiederaufbereitung von Alt-Aluminium benötigt zudem nur etwa 4 % der Energie, die zur Erzeugung von Aluminium aus Bauxit benötigt wird. Deutschland bezieht derzeit bereits 0,6 Mio. t Aluminium aus sekundären Quellen, was einen wichtigen Beitrag zur Energieeinsparung darstellt, aber auch ökonomisch und ökologisch von hoher Bedeutung ist [11]. Kupfer ist aufgrund seiner Eigenschaften (ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit) eines der wichtigsten Gebrauchsmetalle und insbesondere auch für den Fortschritt in der Elektromobilität. Da die Produktionskapazität für Kupfer in Deutschland bei 771.000 t/a liegt, spielen Importe eine entscheidende Rolle, um den gesamten Kupferbedarf (ca. 1,6 Mio. t/a) zu decken. Wie Aluminium ist es ohne

Qualitätsverlust beliebig oft recycelbar. Für die Kupferproduktion aus Schrotten wird auch hier weitaus weniger Energie als für die Gewinnung aus Erzen benötigt (geringere Anzahl der Prozessschritte), wodurch diese ressourcenschonender und weniger belastend für die Umwelt ist. In Deutschland werden etwa 45 % der Gesamtjahresproduktion mit Recyclingkupfer gedeckt [11]. Lithium ist in vielen industriellen Anwendungen von entscheidender Bedeutung [15]. Die aktuell wichtigste Anwendung von Lithium-verbindungen liegt in der Herstellung von LIBs (Marktsegment mit Wachstumsraten von 10-12 %), wofür mehr als ein Viertel der jährlichen Produktion aufgewendet werden. Obwohl der Energiebedarf bei der Gewinnung von Lithium aus Primärrohstoffen proportional steigt, ist diese technisch recht einfach (Aufbereitung von Mineralien, aus Salzlaugen aus Salzseen) [11].

Bislang werden die wichtigen Batteriematerialien Kobalt, Nickel und Lithium vorwiegend aus Primärrohstoffen gewonnen. Aufgrund der Markteinführung von Elektro- und Hybrid-Autos werden große Mengen dieser strategischen Metalle benötigt. Dadurch wird neben dem Recycling für Kobalt, Nickel und Kupfer auch das von Lithium und Mangan zukünftig im industriellen Maßstab notwendig bzw. muss ein weiterer Ausbau zur Sekundärgewinnung dieser Materialien erfolgen [11, 16, 17]. Diese Schritte stellen laut [11] sogar eine entscheidende Voraussetzung für eine mittel- und langfristig gesicherte Versorgung mit den genannten strategischen Metallen bei der Einführung der Elektromobilität in den Massenmarkt dar. Die Rückgewinnung von Kobalt und Lithium ist auch laut Xu et al. [15] eines der Hauptanliegen beim Recycling von LIBs. Bekräftigt werden die Aussagen durch ein erst kürzlich veröffentlichtes Synthesepapier des Öko-Instituts [18]. Zwar werden hier die Rohstoffe Lithium, Kobalt, Nickel und Graphit für ein schnelles Wachstum in der Elektromobilität weltweit als ausreichend vorhanden betrachtet, jedoch können temporäre Verknappungen und Preissteigerungen, insbesondere für Lithium und Kobalt, nicht ausgeschlossen werden. Es kann nicht sichergestellt werden, dass alle neu zu erschließenden Förderstätten rechtzeitig fertig gestellt werden können und der Export aus den Förderländern jederzeit in ausreichenden Mengen gewährleistet ist. Hinzu kommt, dass die Förderung der besagten Rohstoffe mit Umwelt- und Sozialproblemen (hoher Energiebedarf, Wasserkonflikte, unzumutbare Arbeitsbedingungen in den Minen, …) verbunden ist. Eine der vorgeschlagenen Handlungsempfehlungen besteht darin eine Dämpfung der Nachfrage für Primärrohstoffe, welche durch ein konsequentes Recycling erreicht werden soll, zu bewirken. Ein Recycling von Kobalt und Nickel aus LIBs findet in Europa bereits statt

[3]. Die Rückgewinnung des Lithiums aus LIBs ist (aufgrund der unkomplizierten Gewinnung aus Primärrohstoffen) derzeit nicht wirtschaftlich möglich, auch da die Menge an gebrauchten LIBs noch zu gering ist. Grundlegende technische Möglichkeiten stehen jedoch als Labor- und teilweise auch im Technikumsmaßstab zur Verfügung [11, 19]. Schon heute wird Lithium (über die Schlacke) nahezu zu 100% an die Industrie zurückgegeben [3].

Innerhalb des Verbundprojektes „ABattReLife“ (Automotive Battery Recycling und 2nd Life) wurde zwischen Mai 2012 und Juni 2015 an der Entwicklung eines mechanischen Recyclingverfahrens zur optimalen Materialrückgewinnung aus LIBs gearbeitet. Neben verkaufsfähigen Metallkonzentraten (Kupfer, Aluminium und Stahl) fallen als Produkte im entwickelten Verfahrensfließbild zwei Feinfraktionen (< 1 mm und < 0,5 mm) an. Diese machen (nach aktuellem Stand) zusammen bis zu 49 % einer gesamten Zelle aus [20]. Beide Feinfraktionen (FF) bestehen hauptsächlich aus den Beschichtungen der Elektroden und enthalten in unterschiedlichen Gehalten Wertstoffe wie Kobalt, Nickel oder Kupfer. Diese sollen mit Hilfe geeigneter mechanischer Aufbereitungsschritte so angereichert werden, dass sie anschließend über eine (pyro- und) hydrometallurgische Aufbereitung zurückgewonnen werden können. Eine generelle Betrachtung zur Sortierbarkeit der Komponenten kann dadurch in Ansätzen erfolgen.

2 Lithium-Ionen-Batterien

LIBs zählen zu den wiederaufladbaren Batterien, welche auch Sekundärbatterien oder Akkumulatoren genannt werden. Die verbrauchte chemische Energie lässt sich bei wiederaufladbaren Batterien durch einen Aufladevorgang, bei dem die Elektronen vom Pluspol zurück zum Minuspol geleitet werden, wiederherstellen (bis zu 1000-mal). Primärbatterien hingegen sind nur einmal entladbar [21, 22]. LIBs besitzen von allen technologisch etablierten wiederaufladbaren Systemen die höchste Energiedichte. Sie können, bezogen auf ein bestimmtes Volumen oder Gewicht, am meisten Energie abgeben. Eine Elektrode der LIB besteht aus nicht-metallischem Lithium, die andere aus variierenden Materialien. Bei der Entladung findet keine chemische Reaktion der aktiven Elektrodenmaterialien statt, wie es bei Primärbatterien der Fall ist. Die Lithium-Ionen werden stattdessen in positiver und negativer Elektrode ein- bzw. ausgelagert [21]. Aufgrund der geringen Größe der Lithium-Ionen gibt es eine Vielzahl möglicher Einlagerungsverbindungen. Dabei besteht eine LIB lediglich aus 2 % Lithium [23]. Die Energiedichte der LIBs hängt hauptsächlich vom Kathodenmaterial ab (bis zu 240 Wh/kg mit Lithium-Nickel-Kobalt). Weitere Vorteile der LIBs sind die lange Haltbarkeit (Zyklenstabilität) und Lagerfähigkeit, eine geringe Selbstentladung, ein hoher Wirkungsgrad sowie der nicht vorhandene Memory-Effekt [21]. Die Spannung einer LIB-Zelle ergibt sich aus der Differenz des Potentials der positiven und der negativen Elektrode [24]. Mit 3,6 V ist sie für eine LIB auf $LiCoO_2$-Basis dreimal höher als die einer konventionellen Nickelbatterie (bspw. Ni-Cd, Ni-MH). Ein Nachteil der LIBs ist die Empfindlichkeit des Systems gegenüber Tiefenentladungen und Überladungen [21]. In Abhängigkeit von der Anwendung können eine oder mehrere LIBs verwendet werden. Diese werden dann in Serie in einem Modul verschaltet. Für höhere Kapazitäten können mehrere LIBs zudem parallel verschaltet werden [25]. Generelle Anforderungen an eine LIB sind Energiedichte, Kosten, Sicherheitseigenschaften, Dimensionen, Gewicht, maximale Spannung, Schnellladefähigkeit und die Leistung bei Ladung bzw. Entladung [24]. Typische Anwendungsbeispiele sind der Einsatz in Mobiltelefonen, Laptops, MP3-Playern und kabellosem Werkzeug. Sie werden zudem als beste Lösung für den Antrieb elektrischer Fahrzeuge gewertet [21]. .

2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Traktionsbatterien bestehen aus mehreren, teilweise bis zu 50 Modulen, in denen insgesamt wiederum bis zu mehrere 100 LIB-Einzelzellen untergebracht sind. Diese Einzelzellen besitzen ein Gehäuse, in dem sich die Elektroden, der Separator, der Elektrolyt sowie die sicherheitstechnischen Komponenten (Abstandhalter, Deckel, Sicherheitsventil etc.) der Zelle befinden (Abbildung 1). Das Gehäuse besteht aus Metall (bspw. Aluminium, Stahl) [25].

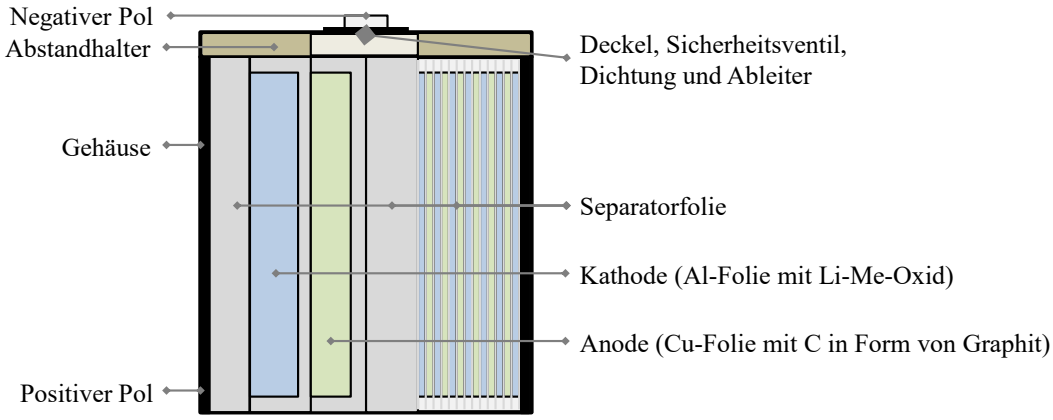


Abbildung 1: Aufbau einer LIB

Die Elektroden sind zum einen die Anode und zum anderen die Kathode. Sie bestehen jeweils aus einer Metallfolie sowie der beidseitig aufgebrachten Beschichtung (Aktivmaterial der Kathode und Elektrodenmaterial der Anode), wodurch sie einen Verbund bilden [26, 27]. Sie liegen schichtweise, möglichst dicht zueinander angeordnet in der LIB vor (Abbildung 2).

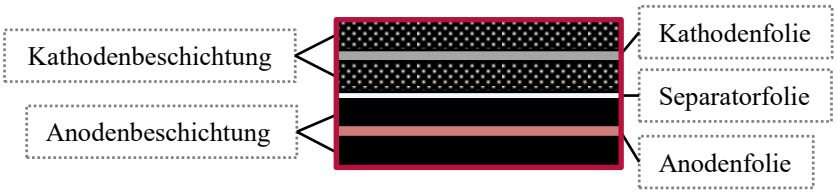


Abbildung 2: Schematische Darstellung geschichteter Elektrodenfolien

Die Beschichtung besteht hauptsächlich aus dem Aktivmaterial (AM) der Kathode bzw. dem Elektrodenmaterial der Anode sowie Leitadditiven und Elektrodenbinder. Die Gesamtdicke einer beschichteten Elektrode liegt für mobile Traktionsanwendungen üblicherweise zwischen 100 bis 150 µm [28]. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich eine mikroporöse Separatorfolie. Alle Komponenten in der LIB befinden sich im

flüssigen Elektrolyt, bestehend aus einem Leitsalz und dem Elektrolyt-Lösemittel. Die Funktion(en) der einzelnen Komponenten sowie deren Masse- bzw. Volumenanteile gehen aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1: Funktion und Anteil der einzelnen Komponenten in einer LIB [10, 24, 29]

Komponente	Funktion	Anteil
Aktivmaterial der Kathode	Liefert notwendiges Lithium und ermöglicht Inter- und Deinterkalation von Lithium-Ionen	20-35 Ma.-% [30-32]
Elektrodenmaterial der Anode (Anodenmaterial)	Ermöglicht Inter- und Deinterkalation von Lithium-Ionen	10-21 Ma.-% [30-32]
Leitadditive	Verbesserung der elektrischen Leitung in den Elektroden	1-5 Ma. % der Beschichtung* [27, 33]
Elektrodenbinder	Bindet Aktivmaterial bzw. Anodenmaterial an Leitadditive und Elektrode an Metallfolie	2-8 Ma.% der Beschichtung* [27, 33]
Separator	Trennung der Elektroden mittels poröser Membran zur Verhinderung von Kurzschlüssen	4,5-6 Ma.-% [30, 31]
Lithium-Leitsalz	Durch Dissoziation des Salzes wird Lithium-Ionen-Leitfähigkeit erreicht (Ladungstransport durch Lithium-Ionen)	10 Ma.-% des Elektrolyts** [34]
Elektrolyt-Lösemittel	Löst bzw. dissoziiert Lithium-Leitsalz	80 Vol-% des Elektrolyts** [35]
Anodenfolie	Leitet Elektroden von der Anode (negative Elektrode) ab.	7-25 Ma.-% [30, 31]
Kathodenfolie	Leitet Elektroden von der Kathode (positive Elektrode) ab.	3,5-7 Ma.-% [30-32]
Gehäuse bzw. Verpackungsmaterial	Verhindert Eintritt von Feuchtigkeit in Zelle und Austritt von Lösungsmittel aus Zelle	15-30 Ma.-% [30-32]

* Anodenbeschichtung: 16-20 Ma.-% der LIB, Kathodenbeschichtung: 30-35 Ma.-% der LIB [36]

**Elektrolyt: 10-15 Ma.-% der LIB [36]

Im Bereich der AMs der Kathode können Unterschiede der Anteile von 15 Ma.-% auftreten. Ursache dafür sind die Vielfalt an unterschiedlichen AMs sowie die unterschiedlichen Möglichkeiten, diese in variierenden Anteilen miteinander zu kombinieren. Die unterschiedlichen Dichten der AMs führen dann zu unterschiedlichen Masseanteilen in der LIB. Stärkere Schwankungen der Anodenfolie zwischen 7 und 25 Ma.-% resultieren aus der hohen Dichte von Kupfer. Geringe Veränderungen von wenigen µm in der Dicke der Folie wirken sich bereits stark auf den Masseanteil an der Gesamtzelle aus. Aufgrund der hohen Dichte von Stahl (ρ = 7,8 g/cm^3 [37]) insbesondere im Vergleich zu Aluminium (ρ = 2,7 g/cm^3 [37]) kann es zu starken Unterschieden im Masseanteil des Gehäuses an der Zelle kommen. Zudem sollte hier ggf. zwischen einer Geräte-LIB und einer LIB einer Traktionsbatterie unterschieden werden. Die in Traktionsbatterien verbauten Zellen bedürfen aufgrund der hohen Energiedichte einer stärkeren Sicherung,

welche je nach Hersteller durch das Zellgehäuse oder das Gehäuse der Traktionsbatterie erreicht werden kann. Die beispielhaften Zusammensetzungen einer Traktionsbatterie mit Aluminium und einer mit Stahlgehäuse sind in Tabelle 2 aufgeführt [30].

Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung einer Traktionsbatterie mit Aluminium- (links) oder Stahlgehäuse (rechts) [30]

	Traktionsbatterie 1	Traktionsbatterie 2
Material	Anteil in Ma.-%	
Aluminium	32,4	4,6
Elektrolyt	7,2	6,3
Fe-Metall	2,4	33,3
Graphit	15,8	9,4
Kunststoff	8,7	19,2
Kupfer	6,8	5,1
Lithiummischoxid	26,1	20,7
Sonstige/Verbunde	0,7	1,6

Beim Ladevorgang werden Lithium-Ionen aus dem Beschichtungsmaterial der Kathode ausgebaut (Deinterkalation) und gelangen durch den Separator zur Anode (Abbildung 3).

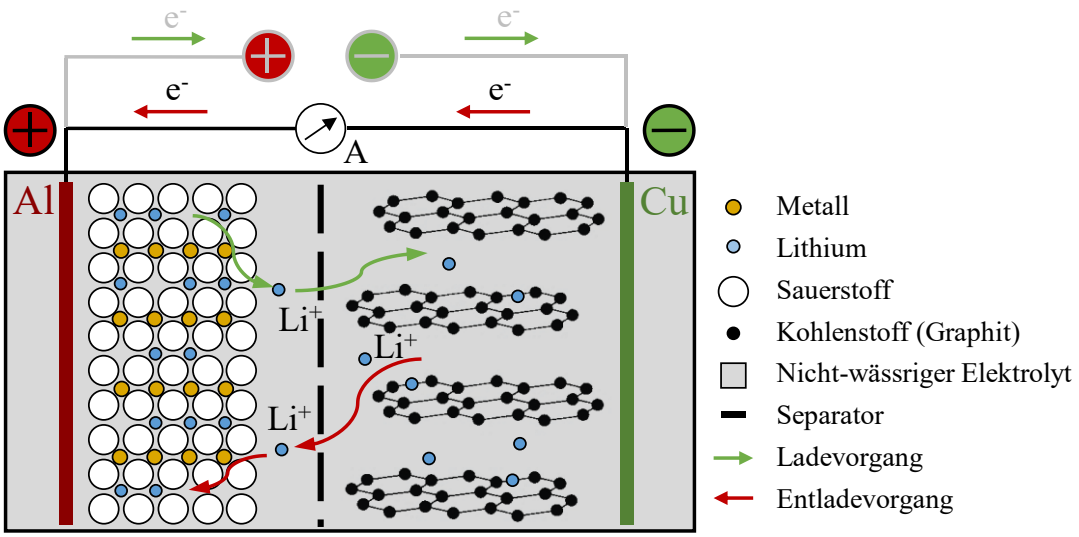


Abbildung 3: Interkalations-Konzept der LIB (Lade- und Entladevorgang) nach [27, 33, 35, 38]

Dort lagern sie sich im Beschichtungsmaterial der Anode ein (Interkalation). Die Elektronen werden dabei zum Ladungsausgleich über einen externen Stromkreis geführt. Sie wandern von der negativen zur positiven Elektrode. Dieser Vorgang ist reversibel. Aufgrund der unterschiedlichen Standardpotentiale von Anoden- und Kathodenfolie führt

er bei Anschluss an einen Verbraucher zum Entladen der LIB. Insgesamt können jedoch nur 50 % des Lithiums der Kathodenbeschichtung für den Vorgang genutzt werden. Die Struktur des Lithiummischoxidkristalls wird andernfalls instabil und es kann Sauerstoff freigesetzt werden, was ggf. einen Thermal Runaway (Thermisches Durchgehen) zur Folge haben kann [27]. Beim Laden und Entladen der LIB finden an den Elektroden die folgenden chemischen Reaktionen statt [33, 35, 38]:

- Pol:

$$C_n + x\,Li^+ + x\,e^- \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} Li^+{}_xC_n{}^{x-} \qquad (1)$$

+ Pol:

$$LiMeO_2 \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MeO_2 + x\,e^- + x\,Li^+ \qquad (2)$$

Als Gesamtgleichung resultiert

$$LiMeO_2 + C_n \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Laden}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MeO_2 + Li^+{}_xC_n{}^{x-} \qquad (3)$$

Das Me in $LiMeO_2$ steht dabei für Metall. Die gefertigten Zellen können eine zylindrische, prismatische oder laminierte Form aufweisen [25].

2.2 Eingesetzte Materialien

Die typischen für die einzelnen Bestandteile der LIB gegenwärtig eingesetzten Materialien werden in solche für die Kathode, die Anode, den Separator sowie den Elektrolyten unterteilt. In jedem dieser Bestandteile können sich weitere Materialien befinden. Diese sind zumeist herstellerabhängig und Informationen bzw. Angaben zu diesen kaum verfügbar.

2.2.1 Kathode

Die Kathode setzt sich aus einer Aluminiumfolie und einer Beschichtung, welche hauptsächlich aus den AMs besteht, zusammen. Die Dicke der Aluminiumfolie liegt zwischen 20 und 25 µm [27]. Das AM ist eine Lithium-Übergangsmetall-Verbindung. Solche Verbindungen bilden Mischkristalle aus und können Lithium-Ionen beim Ladevorgang deinterkalieren. Häufig eingesetzte AMs sind die in Tabelle 3 aufgeführten.

Die Stöchiometrie der in NMC, NCA und LFMP eingesetzten Metalle kann variieren. Als allgemeine Summenformel wird daher oft $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$, $Li(Ni_aCo_bAl_c)O_2$ bzw. ($LiFe_mMn_nPO_4$) geschrieben. Durch den Einsatz von Mangan (LFMP) kann die Energie- (in Wh/kg) und Leistungsdichte (in W/kg) von LFP um 20 % gesteigert werden [39]. Die Partikel der AMs liegen hauptsächlich als Sekundärpartikel, welche sich aus agglomerierten Primärpartikeln zusammensetzen, in der Beschichtung vor [34].

Tabelle 3: Eigenschaften typischerweise eingesetzter Aktivmaterialien [39]

Aktivmaterial	Spezifische Kapazität	Arbeits-spannung	Energie-dichte	Gitter-struktur	Partikelgröße
Abkürzung (Summenformel)	Ah/kg	V	Wh/kg	-	µm
NCA ($LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$)	200	3,7	740	Schicht	x_{50} = 7,4 µm [40]
LCO ($LiCoO_2$)	160	3,9	624	Schicht	8,0 [34]
NMC ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)	160	3,7	592	Schicht	5 bis 20 µm [41] bzw. $x_{50} \approx$ 10 µm [42]
LMO ($LiMn_2O_4$)	100	4,1	410	Spinell	0,5 bis 0,8 [34]
LFP ($LiFePO_4$)	160	3,4	544	Olivin	0,2
LFMP ($LiFe_{0,15}Mn_{0,85}PO_4$)	150	4,0	590	Olivin	k. A.

Die Primärpartikelgröße der AMs liegt in Abhängigkeit vom jeweiligen AM im nm- oder µm-Bereich. NMC kann bspw. mit Primärpartikelgrößen von 5 µm [41] bzw. mit einem mittleren Medianwert x_{50} von 10 µm [42] vorliegen. Als Sekundärpartikelgröße werden 20 µm genannt [41]. Für LMO wird in [34] eine optimale Partikelgröße von 0,5-0,8 µm angegeben. Die Größe der agglomerierten Sekundärpartikel des AM LFP liegt üblicherweise bei 5 bis 10 µm, die Primärpartikelgröße bei ca. 200 nm [39]. Die Partikelgröße von LCO wird in [34] mit 8 µm angegeben. Für NCA werden als Kennwerte der Partikelgrößenverteilung (PGV) in [40] die Folgenden genannt: x_{10} = 4,5 µm, x_{50} = 7,4 µm und x_{90} = 12,1 µm. Neumann [33] nennt eine mittlere Partikelgröße der AMs zwischen 1 und 20 µm. Vor- bzw. Nachteile einiger AMs insbesondere gegenüber dem lange Zeit fast ausschließlich eingesetztem LCO sind in Tabelle 4 kurz dargestellt [27].

Tabelle 4: Vor- und Nachteile einiger AMs, insbesondere gegenüber LCO [27]

Aktivmaterial	Vorteile	Nachteile
LMO	Sicherer, preisgünstig	Begrenzte Lebensdauer
NMC	Sicherer, preisgünstiger	Abfallende Entladespannung
NCA	Preisgünstig, massenmäßig leichter (von höherer spezifischer Kapazität mAh/g)	Kaum sicherer
LFP	Sehr sicher, etwas preisgünstiger	Gibt gegenüber LCO eine um 0,5 V geringere Spannung ab

Der Einsatz eines oder mehrerer bestimmter AMs ist abhängig von der Anwendung und den damit verbundenen Anforderungen der LIB. Neben den elektrochemischen Eigenschaften spielen bei der Auswahl u. a. auch Kosten, Lebensdauer und Sicherheit eine entscheidende Rolle. Ein direkter Vergleich des am besten bewerteten AM hinsichtlich verschiedener Kriterien sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Für den großtechnischen Maßstab werden NMC und LFP derzeit am ehesten empfohlen [39].

Tabelle 5: Direkter Vergleich gängiger AMs [39]

Kriterium	Beste Bewertung	Ursache
Energiedichte	Schichtartige Oxide	Hohe Arbeitsspannungen aufgrund stattfindender Redoxreaktionen der Ni-, Co- und Mn-Ionen
Herstellungskosten (1 kg Kathodenmaterial)	LFP	Ni und Co in Lithosphäre sehr selten und auf Weltmarkt teuer
Preis pro kWh	LFP, NMC, NCA	Geringere Energiedichte des LFP
Sicherheit	LFP	Entwicklung von Sauerstoff bei den Oxiden kann zu Bränden und Explosionen führen, keinerlei thermische Effekte für LFP bis 300 °C
Gesundheitsrisiko und Umweltbedenklichkeit	LFP, LFMP, LMO	Ungiftig und ökologisch unbedenklich, oxidische Verbindungen hingegen sind schwermetallhaltig
Lade- und Entladeverhalten	LFP	Schnellentlade- und schnellladefähig

Innerhalb der Beschichtung der Kathode befindet sich zudem ein polymerer Binder und Ruß. Der Binder ermöglicht eine ausreichend hohe Kohäsion zwischen den Partikeln der Beschichtung sowie eine Adhäsion der Partikel an der Elektrodenfolie. Als Binder wird häufig Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt. Dieses ist wasserunlöslich, bildet haarähnliche Strukturen aus und ist mit 2 bis 8 Ma.-% in der Beschichtung der Kathode enthalten. Es gibt ebenfalls Hersteller, die positive Eisenphosphat-Elektroden unter Verwendung von Acryl-Bindemittel und Wasser beschichten. Ruß wird genutzt, um die

Leitfähigkeit des Lithium-Metall-Oxids innerhalb der Beschichtung zu erhöhen. Es ist mit 1-5 Ma.-% und Agglomerat- bzw. Partikelgrößen zwischen 0,1 und 1 µm in der Beschichtung enthalten [27, 33, 39].

2.2.2 Anode

Die Anode besteht aus einer Kupferfolie, die mit Graphit beschichtet ist. Die Kupferfolie hat eine Dicke zwischen 8 und 18 µm [27]. Als Graphit werden oft Naturgraphit, synthetischer Graphit oder amorphe Kohlenstoffverbindungen wie ‚Hard' oder ‚Soft Carbons' verwendet [43]. Graphit besteht im Allgemeinen aus hexagonal-planaren Schichtgittern, die durch schwach ausgebildete Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Unter Energieaufwand können sich die Lithium-Ionen dort optimal und stufenweise einlagern. Dadurch werden immer dichter besetzte Graphit-Interkalationsverbindungen erreicht (stöchiometrisch maximal erreichbar ist Li_1C_6) [35]. Die Stabilität des Graphits wird im Gegensatz zu der der AMs auch bei Abwesenheit der Lithium-Ionen bewahrt [27, 35]. Alternativ zum Graphit können aber auch metallisches Lithium und intermetallische Verbindungen wie Lithiumtitanat $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), C/Si- und C/Sn-Komposite verwendet werden. Typische bzw. optimale Größen für die Graphitpartikel liegen laut Graf [39] bei 20 µm, laut Chen [44] zwischen 13 und 80 µm für synthetischen Graphit. Für natürlichen Flockengraphit, der in einem Partikelgrößenbereich von 2 bis 40 µm untersucht wurde, werden von Zaghib [45] 12 µm als optimale Größe angegeben. Für die bestmögliche Anwendung von Graphit als Elektrodenmaterial sind aus elektrochemischer Sicht häufig Veredelungsschritte notwendig. Die Zielkorngröße und -form des Graphits wird bspw. nach dem Mahlen so modifiziert, dass eine möglichst geringe spezifische Oberfläche entsteht und die Oberflächenmorphologie möglichst glatt ist. Es ist ebenfalls möglich das Graphitpulver oberflächlich mit einer amorphen oder graphitischen Kohlenstoffschicht zu versehen [43].

Typische Bindersysteme der Anode werden häufig auf Basis der wasserlöslichen Carboxymethylcellulose (CMC) [27, 46] und des Styrol-Butadien-Kautschuks (SBR) [28, 33] hergestellt. Auch Mischungen dieser beiden Materialien sind möglich [27, 28, 33]. Der SBR-Binder bildet dazu Kontaktstellen zwischen den Graphitpartikeln aus. Trotz der guten elektrischen Leitfähigkeit des Graphits wird oftmals auch hier zusätzlich Ruß zur Erhöhung der Leitfähigkeit eingesetzt. Neben dem Ruß können aber auch andere Graphite oder Vapor Grown Carbon Fibres (VGCF) verwendet werden [47].

2.2.3 Separator

Der Separator ist eine Membran, in die durch einen physikalischen Prozess submikrometergroße Öffnungen eingebracht werden. Er wird eingesetzt, um einen physikalischen Kontakt und damit elektrische Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu verhindern. Er muss jedoch auch einen möglichst freien Transport der Lithium-Ionen ermöglichen. Dieser wird durch Aufnahme des Elektrolyts in die Porenstruktur des Separators realisiert, was eine gute Benetzbarkeit voraussetzt. Der Separator muss zudem chemisch und elektrochemisch stabil in der Batterie und gegenüber dem Elektrolyt sein [48]. Übliche Dicken für den Separator liegen zwischen 15 und 50 µm [33] bzw. bis zu 40 µm (höhere mechanische Festigkeit und Durchstoßfestigkeit) für großformatige LIBs [48]. Die Dicke des Separators und die Porengröße haben dabei einen Einfluss auf den Widerstand der Zelle und deren Sicherheit. Durch den Einsatz sehr dünner oder großporiger Separatoren kann der Zellwiderstand minimiert werden. Dickere Separatoren und solche mit kleineren Poren erhöhen die Sicherheit [27]. Man geht bei Separatoren mit einer Dicke < 25 µm von einer durchschnittlichen Porengröße im Submikronbereich aus. Die Porengrößenverteilung sollte dabei möglichst eng sein. Typische Porositäten für die Separatoren liegen bei ca. 40 % [48]. Als Kunststoffe für die Separatoren werden Polyolefine wie z. B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) eingesetzt. Diese sind chemisch stabil und kostengünstig. Sie weisen jedoch geringe Schmelztemperaturen zwischen 130 und 135 °C für PE und von 165 °C für PP auf. Beim Einsatz von LIBs kann es jedoch innerhalb weniger Sekunden zu lokalen Temperaturspitzen zwischen 200 und 300 °C kommen [48]. In kleinen Zellen bieten hier dreilagige Separatoren Abhilfe Die mittlere Lage schmilzt bei diesen zuerst und unterbricht dadurch den Stromfluss [27]. Bei größeren Zellen besteht die Möglichkeit des Einsatzes von Kompositseparatoren. Temperaturstabile Polyesterfasern (PET) werden mit einer keramischen nicht-schmelzenden Schicht, bspw. aus Aluminiumoxid, versehen. Diese Separatoren weisen dadurch eine höhere thermische und mechanische Stabilität auf und sind zudem besser benetzbar. Die hohen Qualitätsansprüche an den Separator hinsichtlich der Porenstruktur (Defekte führen zu Kurzschlüssen) machen diesen jedoch teuer. Dreilagige Strukturen wie auch keramische Beschichtungen verursachen zudem zusätzliche Kosten [27].

2.2.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt in LIBs ist ein im hohen Maße frei von Verunreinigungen vorliegendes Multikomponentensystem [49]. Er besteht aus z. T. leichtflüchtigen organischen,

aprotischen Lösungsmitteln, einem Leitsalz sowie Additiven. Der Elektrolyt ermöglicht den Ionentransport innerhalb und zwischen den Elektroden, wozu er den gesamten Zellkörper ausfüllen muss [33, 50, 51].

Die Lösungsmittel werden mit Konzentrationen von mindestens 80 Vol.-% im Elektrolyt eingesetzt. Sie werden benötigt, um die Lösung des Leitsalzes sowie der Additive zu gewährleisten. Der Einsatz einer wässrigen Lösung ist aufgrund heftiger Reaktionen von Wasser mit metallischem Lithium nicht möglich. Bei Ladespannungen von über 4 V kann sich hier durch Elektrolyse metallisches Lithium bilden [35]. Die Lösungsmittel sollten in einem weiten Temperaturbereich stabil sein und eine geringe Viskosität aufweisen. Weiterhin sollten sie einen geringen Dampfdruck aufweisen, inert gegenüber anderen eingesetzten Komponenten sowie nicht toxisch sein [49, 50]. Etablierte Lösungsmittelkomponenten sind lineare oder zyklische Ester und Ether. Keine dieser erfüllt bisher jedoch alle erforderlichen Kriterien. Daher wird in der Regel eine Kombination verschiedener Lösungsmittel (meist ternäre und quaternäre Systeme) genutzt, um die geforderten Qualitätsparameter zu gewährleisten [50]. Generell werden dadurch eine gute Leitfähigkeit, elektrochemische Stabilität sowie Filmbildungseigenschaft erreicht. Die häufigsten Lösungsmittel sind Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Ethylacetat (EA). EC wird dabei häufig mit 20 bis 50 % im System eingesetzt [49]. Einige charakteristische Werte dieser Lösungsmittel sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Übersicht unterschiedlicher im Elektrolyt eingesetzter Lösungsmittel (T_m – Schmelzpunkt, T_b – Siedepunkt, T_f – Zündpunkt, η – Viskosität, ε – Dielektrizitätskonstante) [50]

Lösungs-mittel	Ethylen-carbonat (EC)	Propylen-carbonat (PC)	Dimethyl-carbonat (DMC)	Diethyl-carbonat (DEC)	Ethylmethyl-carbonat (EMC)
T_m in °C	36,4	-48,8	4,6	-74,3	-53,0
T_b in °C	248	242	91	126	110
T_f in °C	160	132	18	31	k. A.
η in cP	1,90 (40 °C)	2,53	0,59 (20 °C)	0,75	0,65
ε	89,78	64,92	3,11	2,81	2,96

Das Leitsalz im Elektrolyt muss löslich, inert und nicht sicherheitsgefährdend sein. Generell liegen die Gehalte bei ca. 10 Ma.-%. Aufgrund des allgemeinen überdurchschnittlichen Verhaltens wird derzeit fast ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) mit einer Konzentration von 1 mol/l verwendet [34]. Es hat bei 25 °C eine Leit-

fähigkeit von 8 bis 12 mS/cm, eine elektrochemische Stabilität bis knapp 5 V gegen Li/Li^+ und eine gute Verträglichkeit gegenüber den anderen Zellkomponenten [49]. $LiPF_6$ zeigt jedoch keine gute Stabilität in höheren Temperaturbereichen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, ist zudem ein sehr hoher Reinheitsgrad des Salzes erforderlich. Andernfalls kann es durch Hydrolyse zur Bildung von Flusssäure (HF) und infolgedessen zur Korrosion in der Zelle kommen. Alternative Leitsalze, die derzeit untersucht werden, sind Lithiumperchlorat ($LiClO_4$), Lithium-bis(oxalat)borat (LiBOB), Lithium-Fluoralkyl-phosphat (LiFAP) oder auch Lithium-Difluor(oxalat)borat (LiDFOB) [35, 49, 50, 52].

Additive im Elektrolyt werden eingesetzt, um dessen Eigenschaften zu modifizieren. Haupteinsatzgebiet ist dabei die Optimierung der sogenannten „Solid Electrolyte Interface“ (SEI)-Schicht [50]. Beim ersten Ladevorgang der LIB kommt es an der Anode zur Ausbildung einer für Lithium-Ionen durchlässigen Schutzschicht, der SEI-Schicht, um die Partikeloberflächen. Diese besteht aus organischen bzw. anorganischen Zersetzungsprodukten und ist zwischen 10 und 30 nm dick [53]. Sie entsteht durch die elektrochemische Reaktion zwischen den Lithium-Ionen der Kathode, den Elektrolyt-komponenten und der Anodenoberfläche [33, 43]. Die Ursache dafür ist das Ein-lagerungspotential des Lithiums, welches außerhalb des Stabilitätsfensters gängiger Elektrolyte liegt. Die elektrisch isolierende Schicht führt zu einer Erhöhung des Zell-innenwiderstandes (Kapazitätsverlust) und wirkt sich dadurch negativ auf den Zell-alterungsprozess aus [33]. Sie beeinflusst jedoch auch signifikant Zyklenstabilität, Lebensdauer, Leistungsfähigkeit und Sicherheit der LIBs. Die SEI verhindert den direkten Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt und unterbindet so weitere Zersetzungsreaktionen der Elektrode bzw. des Elektrolyts [35, 49]. Zudem wirkt sie als Filter für die durch den Elektrolyten gebildeten Solvathüllen der Lithium-Ionen, welche sich während des Transportes bilden. Durch Einlagerung von Ionen mit umgebender Solvathülle käme es andernfalls zu einer immer stärkeren Aufweitung der Graphit-beschichtung. Dies würde schließlich zur Zerstörung der Beschichtung (Exfoliation). Das bei der Bildung der SEI-Schicht verbrauchte Lithium steht nicht mehr für die Zyklisierung zur Verfügung [24, 33, 49].

Allgemeine Gehalte der Additive im Elektrolyt liegen im Bereich von 0,5 ... 1,0 Vol. % bzw. bei ≤ 1 Ma.-% [33, 50]. Bespiele für typische Additive sind Vinylencarbonat, Vinyl-acetat, Carbonate des Brenzcatechin, Verbindungen aus der Succinimid-Familie oder Kronenether. Diese Substanzen erhöhen die Haltbarkeit des Elektrolyts und somit auch die der LIB. Durch den Einsatz von Vinylencarbonat kann beispielsweise die Ausbildung

der SEI-Schicht optimiert und dadurch die Zyklenstabilität verbessert werden. Alternativen dazu bieten verschiedene funktionalisierte organische Carbonate wie Fluor-Ethylencarbonat (FEC), Vinyl-Ethylencarbonat (VEC), aber auch SEI-bildende Leitsalze wie LiBOB [49]. Weitere Substanzen, welche hinzugefügt werden um die Leistungsfähigkeit der Zelle zu verbessern sind ebenfalls Kronenether aber auch Ether auf Aza- und Borbasis sowie Tris(pentafluorphenyl)borane (TPFPB). Um eine Explosion oder einen Brand (Thermal Runaway) beim Laden der LIB zu verhindern (Überladeschutz) wird 1,2-dimethoxybenzol, Biphenyl oder Cyclohexylbenzen eingesetzt. Die Stabilität des Elektrolyts in hohen Temperaturbereichen wird durch den Zusatz von Propansulton verbessert, die Stabilität in tiefen Bereichen durch Ethylacetat [33, 35, 49].

2.3 Entwicklungstendenzen von LIBs

Wichtige Aspekte bei der Entwicklung von LIBs für Hybridelektrofahrzeuge (kurz: HEV – hybrid electric vehicle) und Elektrofahrzeuge (kurz: EV – electric vehicle) sind Sicherheit und Zuverlässigkeit, Lebensdauer, Kosten, Gewichtsreduzierung sowie die technische Leistungsfähigkeit. Im Bereich der Elektrodenfolien wird es voraussichtlich beim Einsatz von Kupfer- und Aluminiumfolien bleiben [27, 43, 54]. Die Mehrzahl der restlichen Materialien dürften aufgrund der oben genannten Gründe jedoch substituiert werden. Förster [11] berichtet dabei über neue Kathodenmaterialien, umweltfreundlichen Leitsalzen und Additiven wie Lithiumbis(oxalato)borat, welche zum Antrieb künftiger Elektroautos beitragen sollen. Als AM bei stationären Anwendungen und im (Plug-in)-HEV-Bereich wird LFP eingesetzt, da es sicher und ausdauernd ist [39]. Durch die Substitution von Eisen durch Mangan, Kobalt oder Nickel können zudem höhere Arbeitsspannungen und somit höhere Energiedichten erreicht werden, was die phosphatbasierten Kathodenmaterialien zu aussichtsreichen Kathodenmaterialien für zukünftige Anwendungen im Hochvoltbereich macht. Dennoch ist die Technologie noch sehr jung und steht erst am Anfang der Entwicklungen. An den Oxiden wird bereits seit den 1980er Jahren geforscht und entwickelt. Es wurden eine Vielzahl von Modifikationen vorgenommen und großtechnisch herstellbare, am Markt erfolgreiche Materialien bereitgestellt [39]. Insbesondere im direkten Vergleich mit Kobaltoxid ist Graphit preisgünstig und leicht. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es eine Stellung als Standardmaterial für Anoden noch mehrere Jahre beibehalten wird. Dennoch ist es als negative Elektrode nicht sicher. Für metallisches Lithium liegt das Abscheidepotential nur um 80 mV höher als das Lithium-Einlagerungspotential. Geringfügige Design- oder

Ladefehler können so zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche der Elektroden führen. Bereits durch die geringen Mengen an metallischem Lithium kommt es zu einer Steigerung der Reaktivität der Graphitoberfläche. Da sich das Potential von lithiiertem Graphit weit außerhalb des Stabilitätsfensters gängiger Elektrolyte befindet, können Nebenreaktionen stattfinden, die schließlich zum Aufzehren des Elektrolyts führen. Zudem kann abgeschiedenes Lithiummetall lange metallische Nadeln (Dendrite) ausbilden. Diese durchdringen den nur einige Mikrometer dicken Kunststoffseparator und schließen die Elektroden kurz. In der Folge kann es zur Überhitzung und Entzündung des Elektrolyts kommen [27]. Hohe Qualitätsanforderungen der Automobilindustrie erfordern auch eine Neubetrachtung des Anforderungsprofils der eingesetzten Separatoren. Derzeit arbeitet die Batterieindustrie an Verbesserungen der bestehenden Membranen bzw. an komplett neuen Ansätzen. Konstruktionsmerkmale neuartiger Separatortechnologien sind bspw. beschichtete Membranen bzw. Elektroden, integrierte anorganische Partikel in Membranen, Nanofaser-Vliesstoff-Separatoren oder auch Vliesstoff-Kompositseparatoren [48]. Scrosati und Garche [55] führen zusätzlich den Austausch der kohlenstoffhaltigen flüssigen Elektrolytlösung mit einem sichereren und verlässlicheren Elektrolytsystem als Ziel an.

2.4 Stand der Technik zum Recycling von LIBs

Bereits 2013 wurde bis zum Jahr 2020 mit einem Anstieg der Abfallmenge an LIBs auf weltweit etwa 14.000 t/a gerechnet [56, 57]. Bereits seit mehreren Jahren beschäftigen sich viele Unternehmen und Forschungseinrichtungen mit der Entwicklung von Methoden und Verfahren zum Recycling der Batterien. Bisherige Lösungsansätze basieren vorrangig auf einer Kombination mechanischer, pyro- bzw. hydrometallurgischer Prozesse (Tabelle 7) [32, 56].

Tabelle 7: Alternative Prozesse bei der Aufbereitung von LIBs [58, 59]

Mechanische Aufbereitung	Hydrometallurgie	Pyrometallurgie
Zerkleinern, Klassieren, Sortieren	Gewinnung reiner NE-Metalle (Aktivmaterialien, Schlacke)	Einschmelzen der gesamten Zelle, Elektroden oder Aktivmaterialien
Zusätzlich teilweises Entfernen des Elektrolyts (Destillation, Extraktion)	Einsatz chemischer und thermischer Verfahren (Laugen, Extraktion, Kristallisation, Fällung)	Rückgewinnung wertvoller Metalle aus Schmelze, weitere Wertstoffe in Schlacke

Die hydro- und pyrometallurgischen Prozesse weisen dabei die in Tabelle 8 aufgeführten Vor-und Nachteile auf.

Tabelle 8: Vor- und Nachteile der angewandten hydro- und pyrometallurgischen Prozesse [31, 60]

	Hydrometallurgie	Pyrometallurgie
Vorteile	• Wiedergewinnung auch unedler Metalle und Kunststoffe möglich • Geringe Emissionen durch geringere Prozesstemperatur • Sehr selektiv • Hohe Produktreinheit	• Einfacher Prozess • Hohe Produktivität • Geeignet für komplexe Aufgabezusammensetzungen • Wenig empfindlich gegenüber Änderungen in der Zusammensetzung des Aufgabegutes
Nachteile	• Langsamer Prozess • Einsatz vieler Chemikalien, Abwasserreinigung notwendig • Geringere Produktivität im Vergleich zur Pyrometallurgie • Empfindlich gegenüber Änderungen in der Zusammensetzung des Aufgabegutes	• Hoher Energiebedarf (Brennstoff, elektrische Energie) • Hohe Emissionswerte, Rauchgasreinigung notwendig • Kaum selektiv

Es ist umso einfacher ein Recycling-verfahren zu entwickeln, je mehr man über den Aufbau der LIBs und die ggf. verbauten Zellen weiß. Entsprechend diesen Informationen kann über chemische Verfahrensschritte und die zu extrahierenden Batteriematerialien entschieden werden [61]. Recyclinganlagen für Kleingeräte bestehen bereits seit einigen Jahren. Dabei werden jedoch nicht von allen Unternehmen Aufbereitungsschritte unternommen, um die Wertstoffe in aufbereiteter Form für die Industrieanwendungen zurückzugewinnen (Refining) [3].

2.4.1 Verfahren und Technologien

Die meisten der entwickelten Recyclingtechnologien sind kosten- oder energieintensiv und/oder befinden sich noch im Pilot- oder Labormaßstab [15]. In [8] wird in Bezug auf zwei verschiedene Recyclinganlagen von einer Recyclingeffizienz von gerade nur 30 % gesprochen, wodurch weder Kosten gedeckt und Recyclingquoten erfüllt werden, noch Profit generiert wird. Sie sind zudem oft ursprünglich nicht für das Recycling von LIBs entwickelt worden oder nur für Geräte-, und nicht etwa Traktionsbatterien, ausgelegt. Teilweise werden die Batterien auch anderen Stoffströmen aus Erzen und Abfällen beigemischt [62]. Ein weiterer Nachteil ist, dass sie sich oftmals auf die Rückgewinnung einzelner oder weniger in der Zelle enthaltener Komponenten beschränken [7, 10]. Eine

Erfüllung der 50 % Recyclingquote gemäß der EU/66/2006 ist demnach unwahrscheinlich. Das Recyclingverfahren der Umicore S.A. bspw. zielt nicht auf die Rückgewinnung des enthaltenen Lithiums ab. Die unedlen Metalle werden zudem verschlackt. Die organischen Materialien sowie der Kohlenstoff werden verbrannt und damit als Reduktionsmittel eingesetzt [32]. Ähnliches gilt für das Verfahren der Xstrata Nickel Ltd. und das Inmetco-Verfahren. Hier werden alle Batteriematerialien, außer die hydrometallurgisch zurückgewonnenen Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer, ebenfalls verschlackt, als Energiequelle oder als Reduktionsmittel (organische Materialien und Kohlenstoff) genutzt [32]. Ausnahmen stellen das Recyclingverfahren der ACCUREC GmbH [32, 62, 63] und die Verbundprojekte LithoRec I + II (Rückgewinnung aller NE-Metalle) [19] dar. Hier liegt der Fokus auf der Rückgewinnung aller enthaltenen Batteriekomponenten [32, 62, 63]. Als eine Besonderheit anzusehen ist der Teilprozess des Recupyl S.A.S.-Verfahrens zur Rückgewinnung der enthaltenen Leitsalz-komponenten. Die in wässriger Lösung vorliegenden Lithium-Ionen werden darin als Lithiumchlorid (LiCl) stabilisiert und die Leitsalzanionen PF_6 in einer Fällungsreaktion als Ammoniumsalz zurückgewonnen. Diese Schritte sind bei einer getrennten oder sogar gemischten Behandlung aller Lithium-Systeme möglich [64].

Eine Übersicht gegenwärtiger Verfahren und entwickelter Technologien gibt Tabelle 9. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Eingangsströme, der Deaktivierungs-maßnahmen, der Anwendung und Kombination mechanischer, hydro- und pyrometallurgischer Prozesse, der erreichbaren Durchsätze sowie den erzeugten Produktfraktionen. Wie aus der Übersicht hervorgeht, wird nur in einigen Fällen eine Feinfraktion (FF) erzeugt. Diese beinhaltet übergreifend die Elemente Li und Co. Eine Weiterbehandlung der Fraktion zur Rückgewinnung enthaltener Wertkomponenten bzw. -stoffe ist teilweise vorgesehen.

Laut dem Recycling Magazin [65] recycelt, in Kooperation mit der Sortieranlage von Uni-Cyc, auch der Batterieverwerter Redux neben Haushaltsbatterien zunehmend Fahrrad- und Industriebatterien auf Nickel- und Lithiumbasis. Weitere, nicht in Tabelle 9 aufgeführte Ansätze zur Aufbereitung von LIBs sind bspw. die “AEA Technology Batteries” [66] oder der Ansatz von Shin et al. [67] sowie auch von Paulino et al. [68]. Aufgrund geringer Kosteneffizienz wurden diese jedoch nicht weiterverfolgt bzw. umgesetzt.

Innerhalb aktueller Forschungsarbeiten liegt der Fokus auf einem verbesserten energetischen Wirkungsgrad und der Erhöhung der Recyclingquote. Im Verbundprojekt

„Hybride Lithiumgewinnung“ wurde am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg ein Verfahrensfließbild zur mechanischen und somit energieeffizienten Aufbereitung von Geräte-LIBs (Mobiltelefone, Laptop-Akkus) entwickelt. Ausgehend davon wurde im nachfolgenden Verbundprojekt „Automotive Battery Recycling und 2nd Life“ („ABattReLife“) das Fließbild auf das Recycling von LIBs aus Elektrofahrzeugen (Traktionsbatterien) angepasst (Abbildung 4).

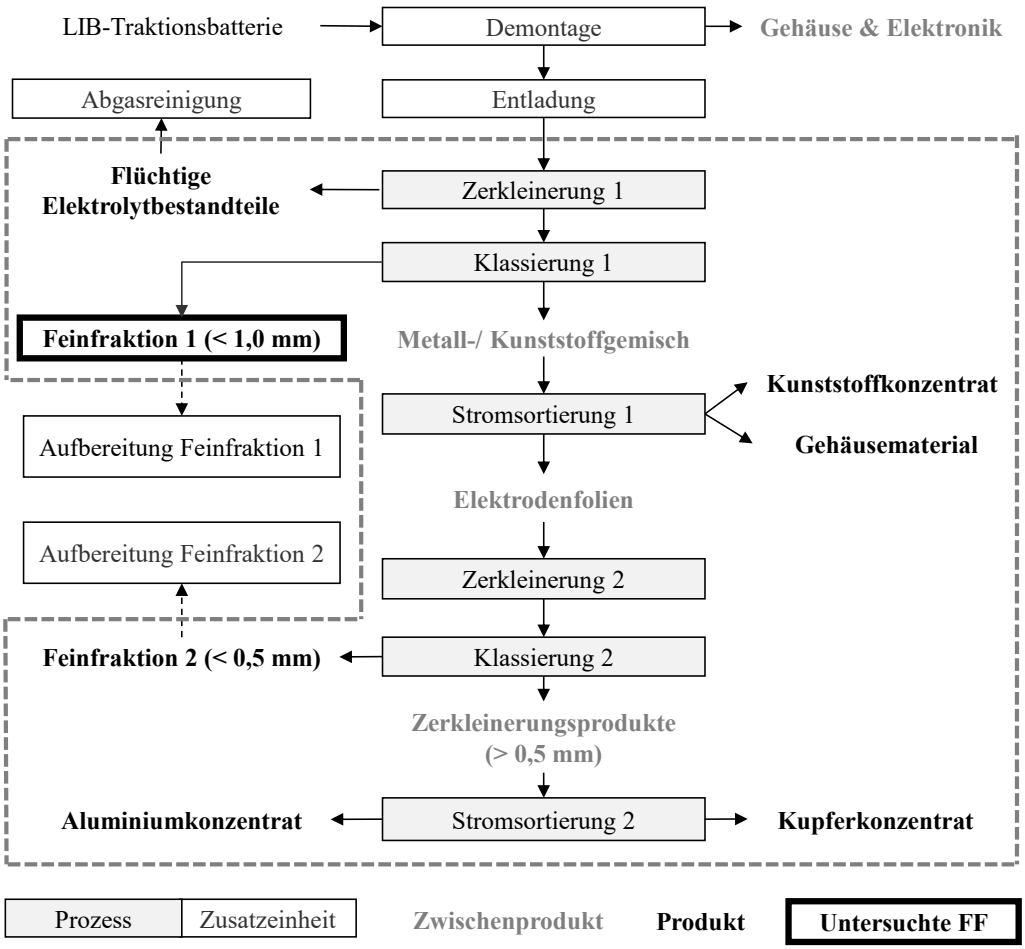


Abbildung 4: Verfahrensfließbild zur Aufbereitung von LIBs aus Elektrofahrzeugen (Traktionsbatterien)

Nach dem Entladen der aus den Modulen der Traktionsbatterie demontierten LIBs, werden sie innerhalb des entwickelten Verfahrens einer ersten Zerkleinerungsstufe mit anschließender Klassierung zugeführt. Als Produkte entstehen so zunächst die leichtflüchtigen Elektrolytbestandteile, welche einer Abgasreinigung zugeführt werden sowie eine FF1 < 1,0 mm. Diese besteht vornehmlich aus den Beschichtungskomponenten der Elektroden und ist Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit.

Tabelle 9: Übersicht gegenwärtiger Verfahren und entwickelter Technologien zum Recycling von LIBs (M-mechanisch, H-hydrometallurgisch, P-pyrometallurgisch)

Unternehmen und Initiativen / Quellen	Batterien / Art des Verfahrens (M, H, P)	Besonderheit (Deaktivierung)	Produkte (ohne FF und/oder ggf. Produkte der FF)	Feinfraktion	Kommentar
ACCUREC GmbH (EcoBatRec-Initiative) / [32, 62, 63, 69]	LIBs (Gerätebatterien, Produktionsabfälle) / M, H, P	Zwei alternativ einsetzbare thermische Behandlungen: 1) Vakuumthermische Behandlung der Batterien bei 650-700 mbar u. ca. 450 °C (eigene Anlagen in Mühlheim a.d.R.) 2) Vorbehandlung im Drehrohrofen (CURRENTA in Bürrig, Krefeld)	Kunststoff- u. Cu-haltige Elektronikfraktion, kondensierter Elektrolyt, Cu/Al-Elektroden-fraktion, Fe-Ni- und Al-Fraktion	FF mit Li und Co: Weiterverarbeitung nach Abtrennung von Grob-fraktion (> 200 µm) zu Co-Legierung u. Li_2CO_3 (siehe Kapitel 2.4.2)	2014: 500 t/a Kapazität, Entwicklung Demonstrationsanlage für Aufbereitung von LIBs (Ende offizieller Projekt-laufzeit 11/2015)
AkkuSer Ltd./ [62, 70]	Pb-, NiCd-, Hg-, NiMH-Batterien, LIBs (Gerätebatterien) / M, P, (H)	Kaum Angaben vorhanden, Temperatur im ersten Zerkleinerungsaggregat 40-50 °C u. Entfernung von freigesetztem $H_{2(g)}$ und $O_{2(g)}$ (Minderung Brandrisiko)	Nach zweiter Zerkleinerungs-stufe: FF (als Puder bezeichnet) u. Fe-Plättchen (Abtrennung über Magnetscheidung)	Vorgeschlagener Aufbereitungsweg der FF: Raffinierung zur Rück-gewinnung von Co u. Cu	Kapazität < 300 t/a
Batrec Industries AG / [32, 71, 72]	LIBs / M, P	Mechanische Zerkleinerung unter Schutzgas (CO_2) und Verdünnung der Schutzgas-atmosphäre mit feuchter Luft	Metallfraktionen: Ni-Stahl und NE-Metalle, Kunststofffraktion	FF mit Li und Co: keine Aufbereitung vorgesehen	Patentiertes Verfahren, Durchsatz ca. 300 t/a
Inmetco / [32, 73, 74]	NiCd, NiFe, NiMH, Zn-Mn-Batterien und LIBs / M, P	Behandlung pelletisierter Zerkleinerungsprodukte in Drehherdofen	Co, Ni u. Fe für Erzeugung Fe-basierter Legierung, Schlacke	Aufbereitung (Partikelgrößenreduzierung) der Schlacke zur Weiter-verwendung im Straßenbau	Ursprünglich für Rück-gewinnung von Fe, Zn und Pb aus Staub aus Licht-bogenöfen konzipiert, Fokus auf Recycling von NiCd-Batterien, Cd-Abtrennung

Unternehmen und Initiativen / Quellen	Batterien / Art des Verfahrens (M, H, P)	Besonderheit (Deaktivierung)	Produkte (ohne FF und/oder ggf. Produkte der FF)	Feinfraktion	Kommentar
Forschungsprojekt LIBRES / [31, 75]	LIBs aus Hybrid- und Elektro-fahrzeugen / M, P	Entladung + thermische Vorbehandlung < 660°C	Cu-, Al- und Fe-Konzentrate	FF < 5,0 mm bestehend aus Beschichtungskomponenten der Elektroden	Umsetzung des entwickelten Verfahrens durch „Saubermacher Dienstleistungs AG“ (Österreich), Recycling-quote für Traktionsbatterie > 70 %, Aufgabe bis 40 kg (Modullevel)
Verbundprojekte LithoRec I + II / [6, 19, 76]	LIBs (auch Traktionsbatterien) / M, H	Labormaßstab: Öffnen der Batterien unter Inertgas-bedingungen u./od. tief-gekühlter Atmosphäre	Cu- und Al-Folien, Separatoren (Deponie)	FF (x < 200 µm) aus Anoden- u. Kathodenbe-schichtung; Kathoden-FF durch mech. u. therm. Trennung der Kathoden-beschichtung von der Al-Elektrodenfolie: hydro-metallurgische Rück-gewinnung der Metalle: Co, Mn, Ni in Sulfatlösung / Li als LiOH (zur Herstellung von neuem AM genutzt) (siehe Kapitel 2.4.2)	Erreichte Recyclingquote: 75 %, Aufbau Pilotanlage für hydrometallurgische Schritte innerhalb LithoRec I, Aufbau u. Betrieb Demonstrationsanlage bis März 2016
Recupyl S.A.S. / [62, 64]	Batterien mit Li-basierter Anode, LIBs/ M, H	Zerkleinerung der Batterien in Schutzgasatmosphäre (Ar/CO_2-Mischung)	Magnetische Fraktion (Stahl der Batteriegehäuse), Fraktion der NE-Metalle, Papier/ Kunststoff-Fraktion	Kohlenstoff- u. Metall-oxidreiche FF < 3 mm: Aufbereitung zu $LiCO_3$ oder Li_3PO_4, $Co(OH)_2$ und PF_6-Ammoniumsalz (siehe 2.4.2)	Kapazität < 300 t/a
SONY-SUMITOMO Methode / [64]	LIBs / M, P	Kalzinierung bei T = 1000 °C	Zerkleinerung u. Siebung der Kalzinierungsprodukte, k. A. über weitere Produkte neben der FF	FF bestehend aus Kobalt-oxiden und anderen Oxiden, k. A. zur Aufbereitung bzw. zum Recycling des Li	-

Unternehmen und Initiativen / Quellen	Batterien / Art des Verfahrens (M, H, P)	Besonderheit (Deaktivierung)	Produkte (ohne FF und/oder ggf. Produkte der FF)	Feinfraktion	Kommentar
ToxCo Inc. / [32, 62, 66, 77, 78]	LIBs unabhängig von Bauart, Größe und chem. System / M, H	Abkühlung der Batterien auf -196 °C in Stickstoffbad als Vorbehandlung und Laugung der Zerkleinerungsprodukte mit NaOH	Li_2CO_3, Co-Salz, Laugenrückstände (Metallschrott, Gehäusekunststoff)	Keine FF vorhanden	Kapazität < 300 t/a
Umicore S.A. (VAL'EAS™-Verfahren -„closed-loop-Verfahren"- aus LiBri Verbundprojekt) / [32, 79, 80]	LIBs u. NiMH (Geräte- und Traktionsbatterien) / H, P	Einschmelzen der Batterien mit Plasmaschmelz-technologie in Schachtofen zu Co, Ni, Cu – haltiger Metall-legierung (+ Fe, Mn als Verunreinigung) u. auf-schwimmende Li, Al-haltige Schlacke, Nebenprodukt: Flugstaub	Gehäusekomponenten, LCO und $Ni(OH)_2$: Wiederverwendung in Batterieproduktion, Fe- und Cu-Verunreinigungen: Deponierung, Cu-Zement: hochreines Elektrolysekupfer, Schlacke: Betonzusatz in Bauindustrie, Cu, Fe und Mn in wässriger Lösung zurückgewonnen, organische Materialien u. C: thermische Verwertung od. als Reduktions-mittel, Al u. Li: zunächst verlustig in Schlacke - hydrometallurgische Rückgewinnung des Li als Li_2CO_3 in Entwicklung	Keine FF vorhanden	Durchsatz der Anlage 7000 t/Jahr
Xstrata Nickel Ltd./ [32, 62]	Co- und Ni-haltige Batterien, LIBs / H, P	Kalzinierung der Batterien in Drehrohrofen und Ein-schmelzen in Elektroofen	Hydrometallurgische Rückgewinnung von Co, Ni u. Cu	Erzeugung FF durch Mahlung abgegossener Granalien aus Elektroofen	Kapazität < 4000 t/a, Verfahren ursprünglich nicht für LIBs entwickelt, Batterien nur Sekundär-ausgangsmaterial in extraktivem Verfahren zur Gewinnung von Co, Ni u. Cu,

Als Zwischenprodukte resultieren die Gehäuse- und Elektronikfraktion (Gehäuse der Traktionsbatterie und der darin befindlichen Module) und ein Metall-/Kunststoffgemisch. Das Gemisch wird in einer Aerostromsortierung in eine Kunststoff- und eine Gehäusefraktion (Gehäuse der LIB) sortiert. Zurück bleiben die Elektrodenfolien, welche einer zweiten Zerkleinerung zugeführt und anschließend wieder klassiert werden. Nach der zusätzlichen Beanspruchung der Folien kann hier eine FF2 < 0,5 mm abgetrennt werden. Sie besteht hauptsächlich aus dem Anteil der Elektrodenbeschichtungen, welche nach der ersten Zerkleinerung noch auf den Elektrodenfolien verblieben sind. Die zwei erzeugten FF werden aufbereitet um die enthaltenen Wertstoffe einer optimalen metallurgischen Weiterverarbeitung zugänglich zu machen. Neben der Entfernung der Restbeschichtungen auf den Folien dient die zweite Zerkleinerung auch der Formänderung der Folien, um deren Sortierbarkeit zu erhöhen. Sie werden als Zerkleinerungsprodukte > 0,5 mm in einer Stromsortierung in ein Aluminiumkonzentrat und ein Kupferkonzentrat zerlegt.

2.4.2 Aufbereitung der Feinfraktion

Je nach Anteil der FF als Produkt eines Recyclingverfahrens sowie der enthaltenen Wertkomponenten ist eine Aufbereitung zur Rückgewinnung enthaltener Wertstoffe sinnvoll bzw. zur Erfüllung der Recyclingquote notwendig. Die Aufbereitung kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Eine ausführliche Übersicht zu einzelnen Verfahren und Prozessen, welche sich insbesondere auf die Rückgewinnung von Kobalt aus vorbehandelten Elektroden und bereits entfernten Elektrodenbeschichtungen konzentrieren, findet sich in [15]. Die Elektroden und Elektrodenbeschichtungen können entweder in einer Mischung oder als reines Beschichtungsmaterial der Kathode vorliegen.

Nicht-Verfahrensintegrierte Methoden und Technologien zur Aufbereitung

Castillo et al. [81] schlagen zunächst eine thermische Behandlung des Rückstandes aus vorangegangenen Prozessschritten der Aufbereitung von LIBs vor. Diese soll in einem Muffelofen bei mindestens 500 °C stattfinden und dient der Eliminierung des Kohlenstoffs und der organischen Verbindungen. In [82] und [83] wird das teure, leichtflüchtige und giftige Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), welches auch häufig bei der Herstellung der Elektroden eingesetzt wird [84], genutzt, um die AM-Beschichtung wieder von der Elektrode zu trennen. Bei Contestabile et al. [82] erfolgt nach einer Sortierung in Batterietypen eine selektive Trennung des AM mit NMP bei 100 °C (1 h),

eine Lösung des Li_2CO_3 in HCl und eine anschließende Fällung des Kobalts als $Co(OH)_2$. Zu beachten ist hier jedoch, dass der entstehende NMP-Dampf bei 100 °C schädlich sowie augen- und atemwegreizend ist. Li et al. [83] hingegen wenden auf die Elektroden eine Ultraschallbehandlung mit NMP an. Anschließend findet eine Säurelaugung (H_2SO_4 und H_2O_2) des Elektrodenpulvers statt sowie eine Fällung des Kobalts und Lithiums. Die zu 99,5 % in Lösung gegangenen Kobalt-Ionen werden so als CoC_2O_4-Puder mit Partikelgrößen von etwa 10 µm zurückgewonnen. Die Lithium-Ionen (94,5 %) werden als Li_2CoO_3 ausgefällt. Aus beiden Fällungsprodukten wird dann wieder $LiCoO_2$ hergestellt. Eine mechanisch-chemische Behandlung einer $LiCoO_2$-haltigen FF (mittlere Partikelgröße um 11 µm) wird in [85] vorgestellt. Die FF wird in einer Planetenmühle mit Polyvinylchlorid (kurz: PVC, mittlere Partikelgröße ca. 133 µm) an Luft gemahlen. Dies führt zur Bildung von wasserlöslichem Kobalt- und Lithiumchloriden. Das Mahlgut wird anschließend mit Wasser versetzt, um Kobalt und Lithium zu extrahieren. Nach einer Mahldauer von 36 h konnte so eine 90%-ige Rückgewinnung des Kobalts erfolgen und nach 30 h Mahldauer eine 100 %-ige des Lithiums. In einem weiteren Versuch der Autorengruppe um Lee [86] wurde als Aufgabegut Batterieschrott in einer trockenen Mahlung in einer Planetenmühle beansprucht. Dieses enthält neben dem LCO auch Graphit und PVDF. Das Mahlen erfolgte zum einen mit und zum anderen ohne Hilfe von Quarzpuder als Mahlhilfsmittel. Nach einer anschließenden Laugung mit Salzsäure (HCl) bei Raumtemperatur wurden bei einem Additivverhältnis von 50 % und einer Mahldauer von 4 h 90 Ma.-% des Kobalts und des Lithiums zurückgewonnen. In [87] wird die Etoile-Rebatt-Technologie als Möglichkeit zur Aufbereitung und Herstellung von LCO aus entferntem Kathodenbeschichtungsmaterial genannt. Die gebrauchten und aus der Batterie entfernten LCO-Kathoden werden dabei zunächst selektiv gelöst, das LCO in wässriger Lösung mit Hilfe elektrischen Stroms an einer Platinelektrode gefällt und anschließend getrocknet. Die Aluminium- und Kupferfolien werden zudem zurückgewonnen. Über den Verbleib der Graphitpaste der Anode werden jedoch keine Aussagen gemacht. In [17] wird eine rein hydrometallurgische Aufbereitung von Rückständen aus Elektrofahrzeug-LIBs vorgeschlagen, durch die Aluminium, Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan und auch Lithium zurückgewonnen werden können. Die Rückstände stellen hier eine Mischung aus Metalloxidkomponenten und Metall-Partikeln dar, die aus dem Elektrodenpulver verschiedener Kathodenbeschichtungen stammen. Sie wurde durch eine entsprechende Vorbehandlung der LIBs (Deaktivierung, Zerkleinerung, Klassierung, …) erhalten und weist die in Tabelle 10 angegebene Zusammensetzung auf.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der aufbereiteten Elektrodenpulver [17]

Element	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	C	Fe
Gehalt in Ma.-%	3,95	17,9	4,15	15,2	0,95	1,14	36,6	<0,1

Durch die Kombination verschiedener Laugungs- und Reinigungsschritte werden zunächst das enthaltene Aluminium und Kupfer gemeinsam als Hydroxide ausgefällt. Eine separate Fällung der beiden wird für die Zukunft angestrebt. Kobalt, Nickel und Mangan werden anschließend durch Veränderung des *p*H-Wertes und Zugabe von Natronlauge oder Ammoniumsulfid als Hydroxide bzw. Sulfide in einem Gemisch zurückgewonnen. Dieses kann für die Herstellung von neuem Elektrodenpulver genutzt oder weiter hydrometallurgisch aufbereitet werden. In einem letzten Schritt wird das Lithium als Li_2CO_3 ausgefällt.

Generell umfassen die derzeitigen Möglichkeiten zur Aufbereitung einer AM enthaltenen FF laut Xu et al. [15] chemische Prozesse, das Bioleaching, die Lösungsmittelextraktion, die chemische Fällung und elektrochemische Prozesse. Unter chemischen Prozessen sind dabei Laugungsschritte in Säuren oder Basen sowie Reinigungsprozesse zu verstehen. Sie haben das Ziel Metalllösungen zu erhalten, welche durch die chemische Industrie genutzt werden können. Als Säuren werden hier u.a. Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO_3) aber auch Königswasser [88] genutzt. Weitere Beispiele kombinierter Prozessschritte sind in [15] beschrieben.

Verfahrensintegrierte Methoden und Technologien zur Aufbereitung

Die konkrete Aufbereitung der FF aus den Recyclingverfahren der ACCUREC GmbH, der Recupyl S.A.S. und des Verbundprojektes LithoRec I stellt ebenfalls eine Kombination verschiedener Prozessschritte dar. Informationen zur Aufbereitung der im LIBRES-Projekt anfallenden FF liegen nicht vor.

Aufbereitung der Feinfraktion entsprechend der ACCUREC GmbH (bzw. des EcoBatRec-Recyclingverfahrens)

Die Aufbereitung der FF der ACCUREC GmbH umfasst einen Agglomerations-, pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Schritt. Die LIBs werden durch Pyrolyse bei 250 °C deaktiviert und in einer Hammermühle zerkleinert. Durch die Siebung des Zerkleinerungsproduktes wird die FF erzeugt. Sie entspricht den Partikeln < 200 µm und enthält die Wertstoffe Kobalt und Lithium. Anschließend wird die FF mit Hilfe von

Melasse zu Pellets verpresst. Diese werden zur Reduzierung des Graphitgehalts in einen Drehrohroffen aufgegeben und erhitzt. Im nachfolgenden Lichtbogenofen wird die Kobaltlegierung erzeugt. Ein zu hoher Gehalt an Graphit würde dort zu Problemen führen. Aus dem Flugstaub und der Schlacke des Lichtbogenofens wird dann das Lithium hydrometallurgisch wiedergewonnen. Mit Na_2CO_3 in H_2SO_4 wird Li_2CO_3 ausgefällt. Dieses kann erneut für die Batterieproduktion genutzt werden [32, 63].

Zwei weitere alternative pyrometallurgische Recyclingschritte zur Wiedergewinnung des Lithiums aus einem konzentrierten Elektrodenpulver werden in [8] vorgestellt. Das Pulver wurde entsprechend des EcoBatRec-Recyclingverfahrens (siehe ACCUREC GmbH) aus gebrauchten Lithium-Ionen-Traktionsbatterien gewonnen. Es enthält Graphit sowie die lithiumhaltigen Komponenten der Kathode und hat die in Tabelle 11 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung eines Elektrodenpulvers aus LIBs, welche entsprechend des EcoBatRec-Recyclingverfahrens aufbereitet wurden

Element	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	C
Gehalt in Ma.-%	4,0	4,0	16,4	4,9	2,4	7,4	24,4

Die erste der zwei entwickelten Aufbereitungstechnologien ist eine direkte Vakuumverdampfung des enthaltenen Lithiums und Rückgewinnung des metallischen Lithiums über Destillation. Der dadurch erreichte Lithiumgehalt im Kondensat liegt zwischen 14,4 und 16,0 Ma.-%. Aufgrund verschiedener Nebeneffekte kam es laut Träger et al. [8] jedoch zu starken Schwankungen in den Ergebnissen der chemischen Analyse des Kondensats, wodurch die Ergebnisse nicht als repräsentativ bewertet wurden. Als prinzipiell machbar wurde die selektive Vakuumverdampfung von Lithium dennoch eingestuft. Die zweite Aufbereitungstechnologie beschreibt eine selektive Schleppgasverdampfung von Lithium und die Rückgewinnung von Lithium als Lithiumoxid. Diese Technologie wird ebenfalls als grundsätzlich mögliche Methode zur selektiven Verdampfung des Lithiums unter einer N_2-Atmosphäre angesehen. Beide Technologien führen so zu einer Reduzierung des Lithiumgehalts im Ausgangsmaterial und zur Erhöhung des Gehalts an Lithium im Kondensat. Bei dem Versuch der Verdampfung unter Stickstoffatmosphäre bei 1650 °C kam es bspw. zu einer Reduzierung des Lithiums im Ausgangsmaterial auf bis zu < 1 Ma.-% (≙ Reduzierung um fast 77 %) und einer Erhöhung im Kondensat auf 18,2 Ma.-%.

Feinfraktion aus dem Recyclingverfahren des Forschungsprojektes LIBRES

Im Recyclingverfahren, welches innerhalb des Forschungsprojektes LIBRES entwickelt wurde, wird ebenfalls eine FF (x < 5,0 mm) erzeugt. Sie besteht vornehmlich aus den Beschichtungskomponenten der Elektroden. Aufgrund der thermischen Vorbehandlung bei < 660 °C zur Deaktivierung der Zelle weist sie jedoch nur geringe Anteile an Aluminium und Kupfer auf. Durch das leichtere Ablösen der Beschichtung infolge der thermischen Beanspruchung ist eine weniger starke Zerkleinerung der Zellen notwendig. Die Elektrodenfolien werden dadurch ebenfalls weniger zerkleinert und liegen so zu einem geringeren Anteil in Partikelgrößen vor, welche sich in der durch eine Klassierung gewonnen FF wiederfinden [75]. Informationen zur weiteren Aufbereitung dieser FF liegen nicht vor.

Aufbereitung der Feinfraktion entsprechend des LithoRec I- und II-Verbundprojektes

Innerhalb des Verbundprojektes LithoRec I wurde ein hydrometallurgischer Aufbereitungsweg zur Wertstoffrückgewinnung der NE-Metalle aus den Kathodenmaterialien und Leitsalzen der LIBs untersucht. Dieser wurde zunächst in Laborversuchen erarbeitet und optimiert. Anschließend sollte er in Pilotversuchen getestet, verifiziert und validiert werden. Die Untersuchungen zielten auf eine Wertstoffrückgewinnung über eine Kombination von rein chemischen Trenn- und Reinigungsverfahren sowie eines elektrochemischen Membranverfahrens (Elektrodialyse). Als Trennverfahren wurden Aufschluss-, Lösungs- und Extraktionsverfahren (primär mit starken Säuren) für diverse Elektrodenmaterialien (LCO, NCA, LMO, LFP) in Frischqualitäten, für Materialien aus dem LithoRec-Projekt (formiertes LFP-Kathodenmaterialien und NMC als Ausschussware und zyklisiertes Material) sowie auch für Mischungen der Reinstoffe und Elektrolytreste untersucht. Anschließend wurde eine Abtrennung/Isolierung von Reinstoffen über die Fällung schwerlöslicher Metallsalze, Filtration und Trocknung durchgeführt. Die entstandenen Lithium-Laugen wurden dann vorgereinigt bzw. reine Lithiumverbindungen isoliert. Für die Elektrodialyse war eine weitere Aufreinigung der Laugen notwendig. Mittels Ionentauscher gelang hier die Herstellung hochreiner Lithiumsalz-Lösungen. Diese konnten anschließend über die Elektrodialyse in hochreines, für Batterien direkt wiederverwendungsfähiges Lithiumhydroxid umgewandelt und aufgereinigt werden. Im Anschluss an die Laboruntersuchungen wurden Pilotanlagen (Fa. Chemetall) für eine säurebasierte Extraktion und fluorfreie Leitsalzherstellung sowie für eine Aufreinigung mittels Ionentauscher und

Salzspaltung mittels Elektrodialyse aufgebaut [19]. Gemäß [89] sind je nach AM 85 bis über 95 % des Lithiums aus dem separiertem Kathodenmaterial zurückzugewinnen. Die Übergangsmetalle Kobalt, Nickel und Mangan wurden in aufkonzentrierten Lösungen von der Fa. H.C. Starck genutzt, um durch Fällungs-, Mahl- und Kalzinierprozesse daraus versuchsweise wieder Batterieaktivmaterialien herzustellen.

In LithoRec II wurde zudem die mechanische Aufbereitung der im Projekt entstandenen FF < 200 µm mittels Sichtung untersucht. Eine vollständige Abtrennung der Kathodenbeschichtung vom Graphit durch Sichtung wurde jedoch aufgrund der vorliegenden PGV und der Verteilungen des Trennmerkmals der Materialien ausgeschlossen. Zum Einsatz kamen hier verschiedene reine Kathoden- und Anodenbeschichtungsmaterialien. Die Sichtung erfolgte in einem nach dem Fliehkraft-Gegenstromprinzip arbeitenden Feinstsichter im Labormaßstab sowie einem Sichter des Typs 50 ATP (Fa. Hosokawa Alpine). Sichtversuche zu Ermittlung der Trenngradkurven der Materialien Graphit und LMO führten zu dem Ergebnis, dass die Abreicherung eines bestimmten Graphit-Typs im Feingut um mindestens 50 % möglich wäre (LMO-Ausbringen ca. 93 %). Untersuchungen an Mischungen desselben Graphit-Typs und LFP (Mischungsverhältnis = 38:62 %) ergaben, dass eine Abreicherung des Graphits unter Verlusten der Kathodenmaterialien um ebenfalls mindestens 50 % möglich scheint, insofern sich die Recyclingpulver ähnlich wie die Primärmaterialien verhalten. Unterschiedliche Agglomeratgrößen infolge des eingesetzten Binders, dessen Anteils sowie der Beanspruchung des Materials bei der Zerkleinerung müssen jedoch berücksichtigt werden [6].

Aufbereitung der Feinfraktion entsprechend der Recupyl S.A.S.

Die Aufbereitung der aus dem Recyclingverfahren der Recupyl S.A.S resultierenden FF < 3 mm wird in [64] beschrieben. Die Fraktion wird zunächst noch einmal gesiebt, wodurch eine Klasse < 500 µm, die reich an Kobalt und arm an Kupfer (< 0,3 %) ist, erzeugt wird. Zum Gehalt an Aluminium in dieser Klasse werden in dem vorliegenden Patent keine Angaben gemacht. Für die weitere Aufbereitung dieser Klasse wird vorgeschlagen, auf ein beliebiges Recyclingverfahren, welches für die Aufbereitung von Metalloxiden geeignet ist, zurückzugreifen. Insbesondere gilt dies, wenn die zu recycelnden Metalloxide kobalt-, nickel- oder manganbasiert sind oder eine Mischung aus ihnen darstellen. Eine hier im Einzelnen vorgestellte Möglichkeit ist es, die FF zunächst unter starkem Rühren in Wasser einzumischen. Dadurch kommt es zur Freisetzung der Metall- und Lithiumoxide. Die Erzeugung starker Turbulenzen über der

Suspension sowie eine kontrollierte Zugaberate des Aufgabeguts führen zu einer Sauerstoffverarmung. Diese soll dem Risiko der Entzündung und Explosion des bei der Hydrolysereaktion freigesetzten Wasserstoffs entgegenwirken. Nach einer Filtration erhält man eine alkalische Lösung, welche die Lithiumsalze enthält. Das Lithium kann anschließend durch eine Fällung als Lithiumcarbonat abgetrennt werden. Da auf diese Weise jedoch noch immer eine hohe Restlithium-Ionen-Konzentration (ca. 1,8 g/l) in der Lösung vorherrscht, ist eine weitere Aufbereitung notwendig. Alternativ kann das Lithium auch als Lithiumphosphat gefällt werden. In diesem Fall beträgt die Restlithium-Ionen-Konzentration in der Lösung nur etwa 89 mg/l. Die Rückgewinnung der Kathodenmetalle kann zudem aus der verbleibenden Suspension, welche die Metalloxide und den Kohlenstoff enthält, realisiert werden. In diesem Fall wird das Kobalt als $Co(OH)_2$ abgetrennt und die noch Lithium-Ionen-haltige Restlösung ebenfalls einer Behandlung zur Rückgewinnung des Lithiums als Lithiumphosphat zugeführt.

Weitere potentiell relevante Ansätze

Ein direkter Wiedereinsatz des AM der Kathoden aus aufbereiteten LIBs ohne vorangegangene pyro- und/oder hydrometallurgische Prozesse wird in der Literatur bisher nicht beschrieben. Lediglich der direkte Wiedereinsatz aus zurückgewonnenem Material aus Kathoden-Produktionsabfällen wird bspw. in [90] aufgezeigt. Die Separierung der Kathodenbeschichtung von der Aluminiumfolie wird hier zum einen wieder über eine trocken-mechanische und zum anderen über eine nass-chemische Behandlung mit dem Lösungsmittel NMP realisiert. Für die trocken-mechanische Methode werden die beschichteten Kathodenfolien zunächst getrocknet bzw. kalziniert und anschließend in einer Schneidmühle (Rostlochweite von 2 mm) beansprucht. Die Zerkleinerungsprodukte werden dann bei einer Maschenweite von 200 µm gesiebt und die Klasse < 200 µm in einer Prallmühle desagglomeriert. Bei der nass-chemischen Behandlung mit NMP werden die Elektrodenfolien zunächst vorzerkleinert (manuell oder in Schneidmühle), um ein Rühren der Lösungsmittel-Elektrodenfolien-Suspension zu gewährleisten. Die Suspension wird dann bei 90 °C in NMP für 10 bis 20 min gerührt (Solvatation) und die Folienfraktion im Anschluss bei einer Maschenweite von 50 µm abgesiebt. Die entstehende FF < 50 µm wird dann zentrifugiert, bei 150 °C getrocknet und ebenfalls in der Prallmühle pulverisiert. Recycelte Elektroden aus beiden Prozessen wurden anschließend erfolgreich in Pouchzellen getestet. Höhere Verunreinigungen an Aluminium beim trocken-mechanischen Prozess scheinen hier aber nicht die elektro-

chemische Leistung zu beeinflussen. Dennoch wies die Elektrode, welche mit Pulver aus dem nass-chemischen Recyclingprozess hergestellt wurde, die bessere elektrochemische Zyklenstabilität auf. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass einzig im Fall eines direkten Wiedereinsatzes des Lösungsmittels NMP für den Herstellungsprozess der Elektroden dieser Prozess vorzuziehen ist. Als vorbereitender Schritt auf eine hydrometallurgische Behandlung im Nachgang wird der trocken-mechanische Prozess empfohlen. Zu beachten sind dabei jedoch die möglichen negativen Effekte der Aluminium-verunreinigungen auf den Prozessablauf [89]. Vorteile der Aufbereitung von Kathoden-Produktionsabfällen im Vergleich zur Aufbereitung bereits im Einsatz gewesener LIBs sind zum einen die nicht vorhandenen Lösungsmittelanhaftungen an den Materialien. Zum anderen müssen die Elektrodenfolien nicht mühsam aus dem Batterieverbund separiert werden. Dadurch entfällt auch die u. U. resultierende Verunreinigung bzw. die Verdünnung der AMs mit dem Graphit der Anode.

In einem Patent aus dem Jahr 2005 [91] zur Aufbereitung elektrochemischer Doppel-schichtkondensatoren (EDLC) wird nach einer, ähnlich der für die LIBs angestrebten Vorbehandlung, eine FF < 5 mm erzeugt. Für die FF wird eine möglichst gleiche Partikel-größe und -form sowie eine einheitliche Materialzusammensetzung gefordert. Zur Auf-trennung der FF in die einzelnen Materialfraktionen Aluminium, Kohlenstoff, Kunststoff und Papier werden als mechanische Prozesse die Flotation, Aeroklassierung bzw. Wind-sichten, Hydroklassierung, die elektrostatische Trennung, die Schwimm-Sink-Sortierung und die ballistische Separation oder eine Kombination der Prozesse genannt. Zur Trennung der Metalle vom enthaltenen Kohlenstoff haben sich hier die nasse Schwimm-Sink-Sortierung, die Aero- bzw. Hydroklassierung, das Schmelzen und die ballistische Separation als geeignet erwiesen. Aussagen zu Produktqualitäten und konkreten Prozess-parametern werden nicht gemacht.

Störstoffproblematik

Bei einer hydrometallurgischen Gewinnung der Wertstoffe Kobalt und Nickel aus einem Feststoffkonzentrat (bzw. aus der FF bei der Aufbereitung der LIBs) stellen u. a. Aluminium, Mangan und Eisen Störstoffe bzw. Verunreinigungen dar. Wie auch Kobalt und Nickel weist Eisen eine Affinität zu Sauerstoff auf und beeinflusst dadurch Qualität und auch Quantität des zu gewinnenden Kobaltkonzentrats (sinkende Wirtschaftlichkeit des Verfahrens). Eisen kann jedoch durch einen nassen Aufschluss des Materials vor der Extraktion des Kobalts (bspw. durch eine Fällung als Kobaltcarbonat) ausgefällt werden.

Theoretisch ist es möglich, anschließend ebenfalls das Aluminium und das Mangan separat aus dem durch einen nassen Aufschluss in flüssiges Konzentrat überführten Material auszufällen. In beiden Fällen würde aber jeweils Kobalt mit abgetrennt werden und verlustig gehen [92]. Innerhalb der in [19] beschriebenen Untersuchungen konnte zudem keine quantitative Abreicherung des Aluminiums durch eine Hydroxid-Fällung erreicht werden. Insgesamt mindert das jedoch wieder die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Es ist anzunehmen, dass es für die daraus resultierende Aluminium-verbindung zudem keine Abnehmer gäbe. Die Abtrennung des im flüssigen Konzentrat enthaltenen Nickels und Kupfers ist weniger störanfällig. Sie kann jeweils durch eine Elektrolyse erfolgen. Einen weiteren Störstoff kann enthaltenes Graphit darstellen. Da Graphit hydrophob ist, kann sich bei einer direkten hydrometallurgischen Aufbereitung ein zu hoher Gehalt u. U. negativ auf das Dispergieren des Feststoffkonzentrates bei Aufschluss- und Löseprozessen auswirken. Halogene wie beispielsweise das im Leitsalz $LiPF_6$ enthaltene Fluor stellen bei einem hydrometallurgischen Schritt ebenfalls Probleme dar. Durch die Bildung von HF können die im Prozess eingesetzten Glasapparaturen angegriffen werden. Ist der Lösungsmittelanteil im Feststoffkonzentrat zudem zu hoch, wird eine aufwendige Abwasserreinigung notwendig [62, 92]. Auf Dauer führt dies zu einem erheblichen Verschleiß und somit zu Kosten für Neuanschaffungen. Ein zu hoher Gehalt an Phosphor (in LIBs ggf. im Leitsalz und/oder in dem AM LFP enthalten) wird aus nicht genannten Gründen ebenfalls als ungünstig angesehen [62]. Eine konkrete Angabe von Grenzwerten für bestimmte Störstoffgehalte ist zunächst nicht möglich. Diese sind allgemein abhängig von verschiedenen Faktoren (Wirtschaftlichkeit, Recyclingquote, qualitative und quantitative Zusammensetzung des Aufgabeguts u. a.). Der maximale Gehalt von Aluminium im Aufgabegut ist u. a. von den Gehalten der enthaltenen Wertstoffe abhängig [89, 92]. In [6] wird für Kupfer und Aluminium in diesem Zusammenhang jedoch von Gehalten in der dort vorliegenden FF gesprochen, welche weit unterhalb der Grenzwerte liegen, welche bei dem hier vorgesehenen anschließenden hydrometallurgischen Aufbereitungsschritt einzuhalten sind. Die Gehalte in der FF betragen hier für Kupfer c = 0,6 Ma.-% und für Aluminium c = 0,3 Ma.-%. Zudem wird für Kupfergehalte von c = 1,8 Ma.-% und Aluminiumgehalte von c = 0,6 Ma.-% von noch immer keiner erschwerten hydrometallurgischen Aufbereitung berichtet. Dies gilt nicht mehr für einen Kupfergehalt von c = 5,0 Ma.-%. Als Konsequenz daraus muss der Grenzwert des Kupfergehaltes in der FF hier zwischen

c = 1,8 und 5,0 Ma.-% liegen. Es ist ebenfalls bekannt, dass ein zu hoher Gehalt an Aluminium im Aufgabegut zu höheren Verschlackungszusätzen führt [92].

Durch eine pyrometallurgische Vorbehandlung des Feststoffkonzentrates können die Störstoffe Aluminium und Mangan verschlackt und vom kobalt- und nickelhaltigen Konzentrat separiert werden. Dabei gelangt jedoch auch im Feststoffkonzentrat enthaltenes Lithium (in LIBs bspw. als Teil der AMs und auch des anhaftenden Leitsalzes) mit in die Schlacke und geht somit verlustig. Ein zu hoher Graphitgehalt im Feststoffkonzentrat kann, wie bei der Behandlung der FF im Lichtbogenofen des EcoBatRec-Recyclingverfahrens, für den pyrometallurgischen Aufbereitungsschritt auch störend wirken (siehe Kapitel 2.4). In anderen Fällen ist dieser jedoch auch nützlich und das Graphit kann verbrannt und als benötigtes Reduktionsmittel dienen. Das Fluor aus dem Leitsalz $LiPF_6$ stellt bei einer pyrometallurgischen Aufbereitung keine Probleme dar, da es als Calciumfluorid (CaF) bei einer Rauchgaswäsche abgetrennt werden kann. Probleme, welche durch eine Verunreinigung des Feststoffkonzentrates mit anhaftenden Lösungsmitteln hervorgerufen werden, können allerdings auch durch die pyrometallurgische Behandlung nicht verhindert werden [92].

Wie bereits oben angesprochen, führten bei der Synthese neuer AMs innerhalb des Verbundprojektes LithoRec I Aluminium-Kontaminationen in Aufbereitungsprodukten zudem zu Problemen [89]. Bei der Herstellung von Lithiumnickelkobaltoxid aus mit nur 1,0 Ma.-% an Aluminium verunreinigter Lösung kam es bereits zu Prozessschwierigkeiten. Mitgefälltes Aluminiumhydroxid führte zum Verkleben der sphärischen Übergangsmetallhydroxid-Partikel. Diese lagen nach der dort im Aufbereitungsprozess vorgesehenen Kalzination stark aggregiert vor. Eine anschließende Mahlung führte dann zur Zerstörung der vorher gezielt eingestellten Morphologie. Darüber hinaus wurde bereits nach der erneuten Ausfällung aus verunreinigten Übergangsmetallsalzlösungen eine verunreinigungsbedingte Veränderung der Partikelmorphologie registriert.

3 Mechanische Aufbereitung einer Feinfraktion

3.1 Zweckmäßigkeit der mechanischen Aufbereitung

Nach Möglichkeit sollte aufgrund der in Tabelle 12 aufgezeigten Punkte angestrebt werden, neben einem pyrometallurgischen Schritt ggf. auch auf einen hydrometallurgischen Schritt bei der Aufbereitung der FF zu verzichten. Die Aufbereitung kann stattdessen aus rein mechanischen Prozessschritten bestehen bzw. die FF zumindest mechanisch so aufbereitet werden, dass die Wertkomponenten anschließend direkt einer hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden können. Eine mechanische Aufbereitung der FF im Vorfeld einer pyro- und hydrometallurgischen Aufbereitung kann ebenfalls eine sinnvolle Option darstellen.

Tabelle 12: Vorteile und Nachteile bei Verzicht auf den pyro- oder hydrometallurgischen Prozessschritt infolge einer mechanischen Aufbereitung der FF

Verzicht auf …	Vorteil	Nachteil
Pyrometallurgie	Ggf. Kostenreduzierung Energieersparnis Durchsatzsteigerung Ggf. positive Auswirkung auf Recyclingquote (keine Verluste an Al, Mn und Li in der Schlacke[1]) Geringere Emissionswerte, keine Rauchgasreinigung notwendig Höhere Selektivität	Ggf. Anpassung an Änderungen der Aufgabezusammensetzung notwendig Zu komplexe Aufgabe-zusammensetzungen können sich nachteilig auf Produktreinheit auswirken Zusätzliche Reduzierung bzw. Entfernung potentieller Störstoffe (für anschließende hydrometallurgische Aufbereitung) notwendig Negative Auswirkung auf den zu erwirtschaftenden Erlös des Wertstoffes Kobalt
Hydrometallurgie	Ggf. Kostenreduzierung Durchsatzsteigerung Kein zusätzlicher Einsatz von Chemikalien (außer bei Schwimm-Sink-Sortierung, Flotation) Ggf. positive Auswirkung auf Recyclingquote (Al, Mn, Fe, …) Keine Abwasserreinigung bei trockenen mechanischen Prozessen notwendig	Geringere Produktreinheit Ggf. weniger selektiv

[1] Der Verlust dieser Komponenten in der Schlacke ist zum jetzigen Zeitpunkt unproblematisch, da die Schlacke als Straßenbauzusatz in der Baustoffindustrie eingesetzt werden kann. Dadurch wird den aktuellen gesetzlichen Anforderungen zur Verwertung entsprochen. Zukünftig ist jedoch denkbar, dass diese Art der Verwertung nicht mehr als solche akzeptiert wird [93, 94].

Durch hydrometallurgische Verfahren ist zum einen die Synthese neuer AMs aus Aufbereitungsprodukten der FF von Batterieschrott sowie auch Produktionsabfällen möglich. Zum anderen können auf diese Weise enthaltene erlösbringende Wertstoffe wie Kobalt, Nickel und Kupfer wieder zurückgewonnen werden [16, 90]. Die hydrometallurgischen Verfahren weisen wie in Kapitel 2.4 beschrieben teilweise jedoch eine geringe Störstofftoleranz auf. Durch eine pyrometallurgische Vorbehandlung des Feststoffkonzentrates kann mit dieser Thematik verbundenen Problemen (Reduzierung Kohlenstoffgehalt und Abtrennung der Störstoffe Aluminium und Mangan) jedoch teilweise entgegengewirkt werden. Bei einer mechanischen Aufbereitung im Vorfeld des hydrometallurgischen Prozessschrittes muss dieser Punkt Beachtung finden. Dasselbe gilt für die Synthese neuer AMs aus Aufbereitungsprodukten bzw. beim Wiedereinsatz von AM, welches durch eine Aufbereitung zurückgewonnen wurden. Aufkommenden Problemen infolge der in der FF enthaltenen organischen Komponenten wird durch den pyrometallurgischen Schritt nicht entgegengewirkt. Es kommt zudem zu einem Verlust des in der FF enthaltenen Lithiums in der Schlacke.

Insgesamt sollen durch eine mechanische Aufbereitung der FF die Wirtschaftlichkeit und die Recyclingquote erhöht werden sowie die CO_2-Bilanz positiv beeinflusst werden.

3.2 Definition der Zielstellung

Bei der Einordnung der Bestandteile der LIBs in Wertkomponenten und Nicht-Wertkomponenten spielt die Zielstellung eine entscheidende Rolle. Diese kann vorrangig die Wirtschaftlichkeit des Prozesses oder Verfahrens sein oder aber auch die Einhaltung bzw. das Erreichen einer bestimmten, von der Regierung vorgegebenen Recyclingquote. Die Kombination beider Zielstellungen ist ebenfalls möglich. Zusätzlich wird die Einordnung vom Stand der Technik mitbestimmt. Ist ein hydrometallurgischer Prozessschritt oder die Synthese neuer AMs aus Aufbereitungsprodukten vorgesehen, müssen Störstoffe reduziert werden. Dabei ist zwischen Störstoffen für die hydrometallurgische Aufbereitung und Störstoffen bei der Synthese neuer AMs zu unterscheiden. Bei Komponenten, welche einem direkten Wiedereinsatz zugeführt werden sollen, ist der Anteil an Verunreinigungen auf ein tolerierbares Maß zu reduzieren. Die mechanische Aufbereitung soll daher zur Anreicherung der jeweiligen Wertkomponenten und ggf. zur Reduzierung der enthaltenen Störstoffe oder Verunreinigungen dienen. Es sind drei Optionen denkbar, nach denen eine mechanische Aufbereitung und Anreicherung von Komponenten stattfinden kann:

Option 1) Mechanische Aufbereitung der FF, um Wertstoffe aus enthaltenen (erlösbringenden Wert-) Komponenten durch hydrometallurgische Prozesse wiederzugewinnen.

Option 2) Mechanische Aufbereitung der FF zur Rückgewinnung und direktem Wiedereinsatz von Komponenten (direkte Wertkomponenten)

Option 3) Mechanische Aufbereitung der FF bzw. Anreicherung von Komponenten (indirekte Wertkomponenten), um sie einem indirektem Wiedereinsatz[2] zuzuführen [19].

Als Wertstoffe können u.a. in Abhängigkeit vom eingesetzten AM, zunächst Kupfer, Kobalt und Nickel in der FF enthalten sein. Kobalt und Nickel liegen jeweils chemisch gebunden in den AMs vor. Als tatsächliche Wert- und somit erlösbringende Komponenten nach Option 1) können demnach das AM und die Elektrodenfolie der Anode, das Kupfer, gesehen werden. Zur Rückgewinnung der Wertstoffe Kobalt und Nickel aus dem AM ist eine hydrometallurgische Aufbereitung notwendig. Kupfer liegt in der FF ungebunden oder im Verbund als Reinstoff vor. Eine mechanische Abtrennung ist in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad der FF im Vorfeld ggf. möglich. Aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe können durch eine elektrolytische Raffination im Anschluss zudem edle und unedle Verunreinigungen abgetrennt werden. Störstoffe für diesen Aufbereitungsweg stellen aus im Kapitel 2.4.2 unter „Störstoffproblematik“ gennannten Gründen das Graphit, Aluminium, Mangan, Phosphor sowie auch das anhaftende Leitsalz und die organischen Lösungsmittel dar. Liegen Mangan und Phosphor in der FF nicht innerhalb des AM (LMO und LFP) vor, sind diese als Störstoffe zu betrachten und müssen nach Möglichkeit mechanisch abgetrennt werden. Stellt Mangan oder Phosphor jedoch neben dem bspw. Kobalt und Nickel einen Bestandteil des AM dar, muss es mit als Wertstoff betrachtet werden, da eine rein mechanische Abtrennung von den tatsächlichen Wertstoffen nicht möglich ist. Die primäre Zielstellung dieser Option ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Das in der FF ebenfalls enthaltene Graphit und der Ruß, die Binder, das Aluminium der Elektrodenfolie, das anhaftende Leitsalz und die organischen Lösungsmittel, der Separator sowie eventuelle sonstige Bestandteile stellen nach derzeitigem Stand der Technik zunächst keine erlösbringenden Wertkomponenten dar. Für keine der Komponenten sind wirtschaftliche Verwertungswege bekannt. Eine Verwertung, weitere

[2] Neusynthese der LIB-Komponenten oder anderer Stoffe aus Aufbereitungsprodukten

Aufbereitung (weitere Sortierung, ggf. Minderung des Schadstoffpotentials) oder, wenn nicht anders möglich, Deponierung der Produkte, bestehend aus diesen Komponenten oder Teilen dieser Komponenten, ist dennoch notwendig. Dabei darf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht verloren gehen. Für Kunststoffe, wie den Binder und Separator, stellt die Pyrolyse eine Verwertungsmöglichkeit dar. Graphit und Ruß können verbrannt und als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Für Graphit ist zudem die Rückgewinnung als Sekundärgraphit vorstellbar. Aluminium steht in der elektrochemischen Spannungsreihe im Vergleich zu Kupfer weiter unten. Es können so nur unedlere Verunreinigungen abgetrennt werden. Eine mechanische Sortierung in Legierungen ist daher typisch. Verwertungsoptionen für das Leitsalz sowie auch die organischen Lösungsmittel liegen nicht vor.

Eine nähere Betrachtung der Option 2) und 3) erfolgt in Anhang A.

Zielstellung dieser Arbeit ist aufgrund der aktuellen Lage (Einhaltung Recyclingquote, Wunsch der Automobilhersteller nach Reduzierung der Entsorgungskosten der LIBs) zunächst Option 1). Im Hinblick auf die Entwicklungstendenzen in Bezug auf die eingesetzten AMs der Kathode (AMs enthalten ggf. zukünftig keine erlösbringenden Komponenten mehr) wird in Ansätzen jedoch auch die Sortierbarkeit der vorhandenen Komponenten betrachtet. Aufgrund der Vielfalt an LIB-Typen ist ggf. die Entwicklung individueller LIB-typenabhängiger Aufbereitungsverfahren notwendig. In industriellem Maßstab würde das einen zeitlichen Mehraufwand sowie höhere Kosten (Anschaffung und Betrieb) bedeuten. Primäres Ziel sollte daher zunächst die Entwicklung eines Verfahrens sein, welches für die Aufbereitung verschiedener LIB-Typen im Batch-Betrieb sowie aber auch im kontinuierlichen Betrieb bei einem gemischten Aufgabestrom geeignet ist. Eine rein mechanische Abtrennung anhaftender Elektrolytbestandteile an den anderen Komponenten wird als unwahrscheinlich angenommen. Eine Abtrennung des Leitsalzes sowie der organischen Lösungsmittel sind daher nicht Bestandteil dieser Betrachtungen. Beim Verzicht auf einen pyrometallurgischen Aufbereitungsschritt ist es jedoch empfehlenswert, zumindest das Leitsalz auf einem alternativen Weg abzutrennen bzw. dessen schädliche Wirkung (Glasätzen infolge von HF-Bildung) bei der hydrometallurgischen Aufbereitung außer Kraft zu setzen bzw. stark zu vermindern. Ziel ist es, die FF über mechanische Prozesse so aufzubereiten, dass die enthaltenen erlösbringenden Wertkomponenten anschließend einer hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden können. Dabei soll ein hochkonzentriertes

Ausgangsmaterial erzeugt werden sowie Verluste weiterer erlösbringender Komponenten minimiert werden. Ein pyrometallurgischer Schritt im Vorfeld an die hydrometallurgische Aufbereitung soll entfallen. Dadurch kann auch ein auftretender Verlust an enthaltenem Lithium in der Schlacke verhindert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die innerhalb der verschiedenen Verfahren erzeugten FF zahlreiche Verunreinigungen bzw. Störstoffe enthalten. Inwieweit ein Teil dieser durch eine mechanische Aufbereitung auf ein tolerierbares Maß reduziert werden kann, ist zu klären.

Untersuchungen zur mechanischen Aufbereitung einer FF wurden für die im Verfahrensfließbild (siehe Abbildung 4), welches innerhalb des Verbundprojektes „ABattReLife“ entwickelt wurde, vorgesehene Zusatzeinheit „Aufbereitung der Feinfraktion 1“ durchgeführt.

Der Fokus lag dabei auf der (Ab-)Trennung

- des Graphits zur Reduzierung des Störstoffgehaltes (und ggf. Anreicherung und Rückgewinnung),
- des Aluminiums der Elektrodenfolie zur Reduzierung des Störstoffgehaltes (und ggf. Anreicherung und Rückgewinnung),
- des Wertstoffs Kupfer (Elektrodenfolie) zu dessen Anreicherung und Rückgewinnung,
- der AMs LMO und LFP aus der Kathodenbeschichtung zur Reduzierung der Störstoffgehalte von Mangan und Phosphor (und ggf. Anreicherung und Rückgewinnung der reinen AMs),
- der kobalt- und nickelhaltigen AMs (vornehmlich NMC und NCA) aus der Kathodenbeschichtung zur Wertstoffanreicherung und -rückgewinnung.

Eine Anreicherung der Komponenten entsprechend Optionen 2) und 3) ist derzeit nur sinnvoll, wenn die geforderte Recyclingquote von 50 % für gebrauchte LIBs durch das entwickelte Verfahren nicht erreicht werden kann. Der aktuelle Stand der Technik deutet nicht auf Möglichkeiten hin, um die Wirtschaftlichkeit der dazu notwendigen Prozessschritte zu erhöhen. Daher ist eine Minderung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in diesem Fall zu erwarten. Das Potential zur Steigerung der Recyclingquote (Rückgewinnung der anhaftenden organischen Lösungsmittel und des Leitsalzes, des Graphits, der Binder,…) ist jedoch gegeben (siehe [91]). Es sollte mit Bezug auf die Einstufungen

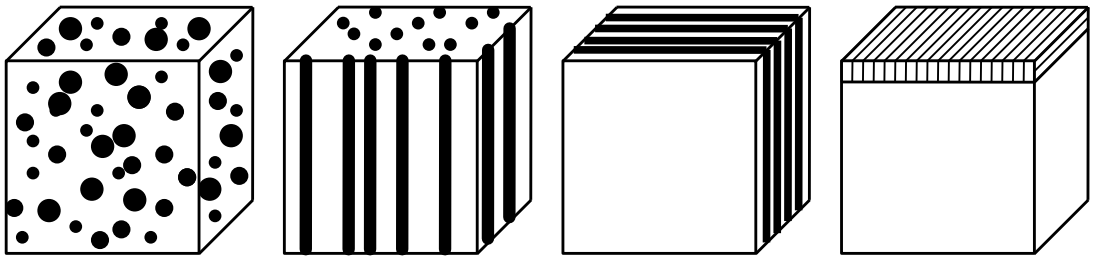
kritischer Rohstoffe der EU-Kommission (siehe [11]) weiter ausgeschöpft werden. Gesetzlich festgeschriebene Forderungen zur Erhöhung der Recyclingquote sind anzunehmen.

3.3 Aufschlussgrad und -zerkleinerung

Für den Sortiererfolg bei Trennprozessen spielt neben einem ausreichend hohen Unterschied im Trennmerkmal, der Aufschlussgrad eine entscheidende Rolle.

3.3.1 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse

Bei Sekundärrohstoffen wird im Zusammenhang mit verwachsenen und freiliegenden Wertkomponenten allgemein von Verbindungsverhältnissen gesprochen. Diese ergeben sich aus Art und Anzahl der gezielt hergestellten Verbindungen im aufzubereitenden Gut bzw. Zerkleinerungsprodukt. Sie bestimmen somit die durch die Zerkleinerung erreichbaren Aufschlussverhältnisse (Freilegung der Komponenten, Sortiererfolg) entscheidend. In der Praxis kommt eine Vielzahl verschiedener Verbindungen vor, die in ihrer Gesamtheit als Verbunde bezeichnet werden. Zu diesen gehören die Verbundwerkstoffe und die Verbindungen von Bauelementen. Letztere lassen sich wiederum in feste und bewegliche Verbindungen unterteilen. Als feste Verbindungen zählen die stoff-, form- und kraftschlüssigen Verbindungen. Die Einteilung der Verbundwerkstoffe kann entsprechend Abbildung 5 erfolgen [26].



a. b. c. d.

Abbildung 5: Einteilung der Verbundwerkstoffe – a. Werkstoff mit isotropem Gefüge, b. Faserverbund-Werkstoff, c. Schichtverbund, d. Oberflächenbeschichtung (nach [26])

Die Aufschlussverhältnisse charakterisieren den Umfang der frei vorliegenden Komponenten der Abfälle [26]. Als freie Partikel werden solche bezeichnet, die nur aus einer Komponente bestehen. Als verbunden im Gegenzug werden Partikel bezeichnet, die sich aus mehreren Feststoffkomponenten zusammensetzen. Eine Kennzeichnung der

Aufschlussverhältnisse bezüglich einer Komponente i kann über den Aufschlussgrad A_i mit Hilfe der Gleichung (4) erfolgen.

$$A_\mathrm{i} = \frac{m_\mathrm{frei,i}}{m_\mathrm{ges,i}} \qquad (4)$$

Dabei stellt $m_\mathrm{frei,i}$ die Masse der frei vorliegenden, aufgeschlossenen Wertkomponente dar und $m_\mathrm{ges,i}$ die Gesamtmasse der Wertkomponente i (Summe der freien und der verbundenen Wertkomponente) in der Probe. Bei einem genügend großen Unterschied im Trennmerkmal sowie einem genügend hohem Aufschlussgrad kann eine Sortierung, und somit An- bzw. Abreicherung bezüglich der jeweiligen Komponente stattfinden. Zum Erzielen eines hohen Ausbringens und eines hohen Gehalts der Zielkomponenten im Trennprodukt wird ein weitgehender Aufschluss gefordert [95]. Die Ermittlung des Aufschlussgrads kann alternativ zur Ermittlung über die Masse der Wertkomponente auch über die Methode von Gaudin erfolgen [96]. Prinzipiell muss die Bestimmung des Aufschlussgrads, bis auf Sonderfälle (Anwendung der Dichteanalyse), mittels Bildanalyse erfolgen. Die Bestimmung des Inhalts der Komponenten in den Verbindungen ist dabei besonders aufwendig. Sie erfordert im Allgemeinen eine Demontage der Verbindungen [26]. Dem Aufschlussgrad gegenüber steht, zur Kennzeichnung der Verwachsungsverhältnisse der Verwachsungsgrad V ($V + A$ = 1 bzw. 100 %). Zur Untersuchung des Aufschlusszustandes stehen eine Reihe analytischer, meist recht aufwendiger Methoden zur Verfügung. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, Ergebnisse von Anreicherungsversuchen mit unterschiedlich zerkleinerten Proben zur qualitativen Beurteilung heranzuziehen. Das Ergebnis ist dann jedoch durch Einflüsse, die die Trennschärfe des Prozesses bestimmen überlagert [97].

Bildanalyse

Eine Möglichkeit der Aufschlussanalyse ist die Bildanalyse. Feinverwachsene mineralische oder ähnliche Feststoffsysteme werden in Epoxidharz eingebettet und ein Anschliff erzeugt. Eine enge Vorklassierung der Probe sowie eine repräsentative Probenmenge sind notwendig. Zur Auswertung der Anschliffe stehen die optische Mikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie eine Kombination von REM mit energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDS bzw. EDX = energy dispersive x-ray spectroscopy) zur Verfügung. Messtechnisch können so Flächen oder (vorwiegend) entsprechende Sehnenlängen erfasst werden. Es ist zweckmäßig, Mehrkomponentensysteme für die Auswertung auf binäre Systeme zurückzuführen. Bei der Interpretation

der Ergebnisse muss darauf geachtet werden, dass diese nur statistisch interpretierbar sind und am zweidimensionalen Zustand (Querschnittsflächen) gewonnen werden. Durch eine nicht immer einfache stereologische Transformation kann letzterem entgegengewirkt werden. Zu beachten ist zudem, dass ein freies Partikel in jeder beliebigen Schnittebene immer als unerwachsen erscheinen wird. Ein verwachsenes Partikel hingegen kann in Abhängigkeit von der Schnittebene als verbunden oder auch frei erscheinen [97].

Trennanalysen

Eine weitere Möglichkeit der Beurteilung des Aufschlusszustandes ist die Analyse von Partikelmerkmalsklassen. Dazu werden physikalische Eigenschaften, die auch zur Sortierung genutzt werden, herangezogen. Bei ausreichend hohen Dichteunterschieden kann bspw. eine Zerlegung in Dichteklassen durch die Schwimm-Sink-Sortierung erfolgen. Eine Zerlegung in Suszeptibilitätsklassen ist mit Hilfe des Frantz-Isodynamik-Scheiders möglich. Im Allgemeinen gelingt die Auswertung dieser Untersuchungen nur, wenn es sich um ein binäres System handelt. In Mehrkomponentensystemen sollte die Zielkomponente den höchsten oder niedrigsten Merkmalswert aufweisen. Für die Analyse des Aufschlusszustandes wird der Trennmerkmalwert so eingestellt, dass er leicht unter bzw. über der physikalischen Eigenschaft der reinen Zielkomponente liegt. Auf diese Weise können freie Teile der Zielkomponenten abgetrennt und quantifiziert werden. Als Schwerflüssigkeit bei der Schwimm-Sink-Sortierung wird hier häufig Natriumpolywolframat ($3Na_2WO_4 \cdot 9WO_3H_2O$) (siehe auch 3.4.3) genutzt. Um Veränderungen des Aufschlusszustandes in Abhängigkeit von der Partikelgröße feststellen zu können, empfiehlt sich hier eine Untersuchung mit mehreren Partikelgrößenklassen. Die Analyse kann im Schwerkraft- oder Zentrifugalkraftfeld erfolgen.

3.3.2 Aufschlusszerkleinerung

Nach Schubert [97] kann davon ausgegangen werden, dass der Aufschlusszustand eines Feststoff-Partikelsystems durch jeden Zerkleinerungsprozess (Verschiebung der PGV hin zur geringeren Partikelgrößen) verbessert wird. Der Umfang ist dabei zusätzlich abhängig von den Volumenanteilen der beteiligten Komponenten, der Struktur und Textur des Feststoffs sowie der Wahrscheinlichkeit, dass Bruchflächen mit Komponentengrenzflächen übereinstimmen. Ebenso spielen technologische und ökonomische Betrachtungen eine Rolle. Mit abnehmender Partikelgröße steigen die Kosten für die Zerkleinerung (durch Festigkeitszunahme der Partikel) und für nachfolgende Prozessschritte (bspw. Entwässerung bei einer Nasszerkleinerung). Bei geringen Partikelgrößen treten zudem

Probleme beim Handling und den Sortierprozessen (unselektive Flockung, leichte Suspendierbarkeit) auf. Dadurch führen verbesserte Aufschlussverhältnisse nicht zwangsläufig zu einer Steigerung des Wertstoffausbringens und der Qualität des Konzentrats. Je nach vorliegendem Partikelgrößenbereich kann dann der jeweilige Sortierprozess zur Anreicherung bestimmter Komponenten eingesetzt werden [96]. Für mineralische Rohstoffe entwickelte Modellvorstellungen dienen der allgemeinen Beurteilung einer Änderung des Aufschlussgrads durch eine Zerkleinerung. Solange ein bevorzugter Bruchverlauf längs der Komponentengrenzen auszuschließen ist (bspw. bei einer Zerkleinerung durch Schneidbeanspruchung), also die Verbindungsflächen keine Schwächestellen darstellen, sind diese Modellvorstellungen auch für feste Abfälle anwendbar. Andernfalls ist durch Wahl geeigneter Beanspruchungsmechanismen der Bruchverlauf längs der Verbindungsflächen zu fördern oder bei unterschiedlichen Festigkeitseigenschaften der Wertstoffe eine selektive Zerkleinerung anzustreben [97]. Eine Einteilung dazu eingesetzter Zerkleinerungsmaschinen kann hinsichtlich der Beanspruchungsart, nach konstruktivem Merkmalen sowie in Trocken- und Nass-zerkleinerung erfolgen. Je nach den Festigkeitseigenschaften und der Partikelgröße (Dispersitätsbereich) des Zerkleinerungsproduktes ist ebenfalls eine Einteilung in Hart, Mittel- oder Weichzerkleinerung bzw. in Grob-, Mittel-, Fein- und Feinstzerkleinerung möglich [96, 98]. Bei der Beanspruchungsart lassen sich nach Rumpf die vier folgenden Mechanismen unterscheiden:

1) Beanspruchung zwischen zwei Festkörperflächen (Druck, Schlag, Scherung, Schneiden, Biegen, Reißen)
2) Beanspruchung an einer Festkörperfläche (Prallbeanspruchung)
3) Beanspruchung ohne Festkörperfläche (mechanische Energieeinleitung durch umgebendes Medium bspw. Umströmung, Schallbeanspruchung oder Flüssigkeitsschlag) und
4) Beanspruchung durch nicht-mechanische Energieeinleitung (thermische und elektrothermische Beanspruchung)

Die geeignete Beanspruchungsart für die Zerkleinerung eines Materials ist laut Schönert [95] von dessen Verformungs- und Bruchverhalten sowie der Partikelgröße und -form abhängig. Nickel [26] verweist für die Feinzerkleinerung von Sekundärrohstoffe und Abfällen mit Sprödbruchverhalten auf die für diese Partikelgröße geeigneten Zerkleinerungsmaschinen mineralischer Rohstoffe. Für die Feinzerkleinerung mit

Produktpartikelgrößen < 10 mm kommen hier vornehmlich Mühlen zum Einsatz. Sie lassen sich in Mahlkörper-, Walzen-, Prall- und Schneidmühlen unterteilen. Bei Partikelgrößen des Produktes zwischen 50 und 500 µm spricht man von einer Feinmahlung, bei Partikelgrößen zwischen 5 und 50 µm von einer Feinstmahlung. Merkmal der Mahlkörpermühlen ist die Umwälzung einer Mischung von Mahlkörpern und Mahlgut im Prozessraum. Durch Stöße zwischen den Mahlkörpern und zwischen Mahlkörpern und den Wänden kommt es zu einer Beanspruchung und ggf. Zerkleinerung der dazwischenliegenden Partikel. Zu den Mahlköpermühlen zählen die Kugel-, Stab-, Autogen-, Planeten-, Schwing-, Zentrifugal- und Rührwerkmühlen. In Planetenmühlen rotieren Mahlrohre auf einem rotierenden Träger. Anstelle der Erdbeschleunigung wirkt so die Zentrifugalbeschleunigung des Trägers. Daraus resultieren größere Beanspruchungsintensitäten. Neben der Zentrifugalkraft wirkt in Planetenmühlen infolge der Rotation von Trägersystem und Mahlrohr auch die Corioliskraft. Bei der Berechnung des Abwurfwinkels sowie der Flugbahn der Partikel muss diese berücksichtigt werden. Ihre Richtung hängt vom Bewegungssinn des Trägers und des Rohres (gleich- oder gegensinnig) ab. Aufgrund von Festigkeitsproblemen stehen Planetenmühlen soweit nur als Labormühlen oder kleine technische Mühlen zur Verfügung. Ihre Beanspruchungsart ist dem Mechanismus 1) zuzuordnen.

Dem Mechanismus 3) der Beanspruchungsarten nach Rumpf lässt sich die Ultraschallbeanspruchung zuordnen. Als Ultraschall werden Schallwellen mit Frequenzen im Bereich von 16 kHz bis 1 GHz bezeichnet. Sie werden über einen Hochfrequenz-Generator, der die normale Netzfrequenz (50-60 Hz) in hochfrequente Schwingungen (20-40kHz) transformiert, erzeugt. Piezoelektrische Elemente wandeln die erzeugte elektrische Schwingungsenergie in mechanische Energie gleicher Frequenz um, welche dann über eine Sonotrode in das umgebende Fluid (Übertragungsmedium) eingetragen wird [99, 100]. Ab einer Frequenz von 20 kHz und einer Schallintensität von 0,1 W/cm^2 tritt in flüssigen Medien (Dampf-)Kavitation auf [99-101]. Kavitation bezeichnet die Bildung und das anschließende Zusammenbrechen von gas- oder dampfgefüllten Hohlräumen in Flüssigkeiten [102]. Schallwechseldrücke führen zur Bildung solch dampfgefüllter Hohlräume [102]. Durch schlagartiges Kondensieren des Dampfes kommt es zur Implosion der Hohlräume [100, 103]. Es entstehen Drücke von mehr als 1000 bar sowie Temperaturen über 5000 K und es kommt zu sekundären sphärischen Stoßwellen in der Flüssigkeit [99, 103]. Durch die asymmetrische Kollision der Blasen nahe der Festkörperoberflächen bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl (Jet) aus, der sich auf die Festkörper-

oberfläche ausrichtet [102, 104]. Aus interpartikulären Kollisionen resultierende Kräfte führen zusätzlich zu Erosionen an Festkörperoberflächen, zur Desagglomeration und zur Zerkleinerung von Partikeln [100, 105]. Weitere Einflussfaktoren auf die Ultraschallintensität sind die Eigenschaften der Flüssigkeit (Dampfdruck, Oberflächenspannung, Temperatur, Art und Anzahl der Kavitationskeime) [102]. Die Ultraschallzerkleinerung findet hauptsächlich im Sonotrodennahfeld statt. Der Prozessraum (Geometrie) sowie auch die Prozessführung sind für eine effektive Zerkleinerung daher gezielt anzupassen [99, 106]. Im Vergleich zur Zerkleinerung in Mühlen gibt es bei der Ultraschallzerkleinerung vorteilhafterweise keine mechanische Randzone (bspw. durch Mahlkugeln) [99].

3.4 Methoden zur mechanischen Aufbereitung feinkörniger Systeme

Mechanische Trennprozesse dienen unter Ausnutzung einer charakteristischen Trenneigenschaft (Trennmerkmal wie bspw. Dichte, Partikelgröße, magnetische Suszeptibilität, Benetzbarkeit) der Zerlegung eines Ausgangsstoffes in zwei oder mehr Produkte. Der Ausgangsstoff stellt dabei ein Komponenten- bzw. Phasengemisch dar. Die Produkte unterscheiden sich dann hinsichtlich ihrer Komponenten- bzw. Phasenzusammensetzung. Die Partikeleigenschaften im Aufgabegut sind bei fest/fest-Trennprozessen allgemein zwischen einem unteren Partikelmerkmalwert ξ_u und einem oberen Partikelmerkmalwert ξ_o verteilt. Dadurch ist die Beschreibung durch eine Verteilungsfunktion $Q_A(\xi)$ möglich. Bei einer Zweiprodukttrennung ist das Ziel, alle Partikel mit einem Merkmalwert $\xi < \xi_T$ in einem Produkt K und alle Partikel mit einem Merkmalwert $\xi > \xi_T$ in einem anderen Produkt G auszutragen. Technische Trennprozesse verlaufen in der Regel niemals ideal. Im Prozessraum kommt es zur Überlagerung der für die Trennung notwendigen gerichteten Partikelbewegungen mit Zufallsbewegungen (bspw. aufgrund turbulenter Strömungsverhältnisse). Es kann zudem zu Aufgabeschwankungen und anderen Störungen kommen. Prinzipiell kann die Kennzeichnung des Trennverhaltens von Partikeln in Abhängigkeit vom Merkmalwert bei einem gegebenen Trennprozess über die Trennfunktion bzw. Trennkurve (T-Kurve, TROMP-Kurve) erfolgen. Zur Charakterisierung der Trennschärfe und zur Beschreibung des Trennerfolgs gibt es zudem verschiedene Kenngrößen. Der technologische Erfolg eines Sortierprozesses (Trennerfolg) zur Anreicherung von Wertkomponenten wird typischerweise über die Kenngrößen Masseausbringen R_m, Wertstoffausbringen R_c und Anreicherungsfaktor i beschreiben [96]. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$R_m = \frac{m_\mathrm{P}}{m_\mathrm{A}} \cdot 100\ \% \qquad (5)$$

$$R_c = \frac{m_\mathrm{i,P}}{m_\mathrm{i,A}} \cdot 100\ \% \qquad (6)$$

$$i = \frac{c_\mathrm{i,P}}{c_\mathrm{i,A}} \qquad (7)$$

Dabei ist m_P und m_A die Masse des Produktes bzw. des Aufgabegutes, $m_\mathrm{i,P}$ und $m_\mathrm{i,A}$ die Masse der Komponente i im Produkt bzw. im Aufgabegut und $c_\mathrm{i,P}$ und $c_\mathrm{i,A}$ der Gehalt der Komponente i im Produkt bzw. im Aufgabegut.

Bei Dichtetrennprozessen ist zur Ermittlung der Trennfunktion eine Zerlegung des Aufgabegutes und der Produkte in Dichteklassen notwendig. Aufgrund der hohen Kosten der dazu benötigten Schwerflüssigkeiten mit Dichten > 3000 kg/m^3 hat diese Verfahrensweise Grenzen. In einem solchen Fall kann auch auf die Darstellung von Sortierkurven zurückgegriffen werden. Im R_m-R_c-Diagramm bspw. wird das Wertstoffausbringen als Funktion des Masseausbringens aufgetragen (Abbildung 6).

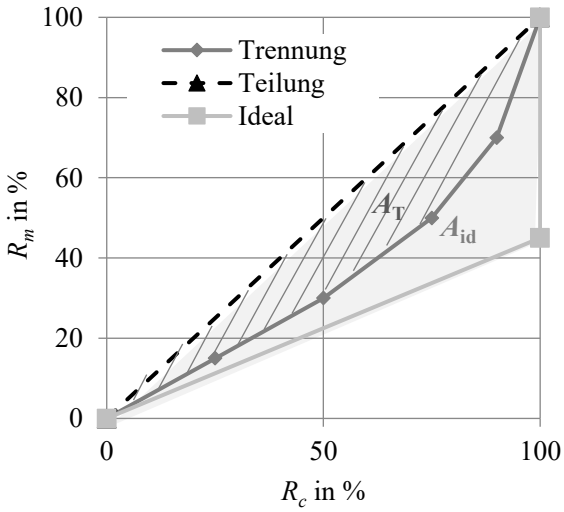


Abbildung 6: R_m-R_c-Kurve mit Trennerfolgsfläche und idealer Trennerfolgsfläche

Voraussetzung dafür ist, dass sich der aus dem Prozessraum ausgetragene Stoffstrom in mehrere Teilprodukte zerlegen lässt. Anhand der Kurven für die reale und ideale Trennung sowie die Kurve, die die vollständige Teilung beschreibt, lässt sich daraus die Sortierkennzahl B berechnen.

$$B = \frac{A_\mathrm{T}}{A_\mathrm{id}} \cdot 100\ \% \qquad (8)$$

Sie gibt das Verhältnis der aufgespannten Fläche zwischen den Kurven der realen Trennung und der vollständigen Teilung A_T (Trennerfolgsfläche) sowie der aufgespannten Fläche zwischen idealer Trennung und vollständiger Teilung A_{id} (ideale Trennerfolgsfläche) an [107]. Für einen idealen Prozess gilt $B = 1$.

3.4.1 Klassierung

Klassierprozesse dienen der Trennung von Partikelkollektiven in zwei oder mehr Produkte unterschiedlicher Partikelgrößenzusammensetzungen. Zu den Klassierprozessen gehören das Sieb- und das Stromklassieren. Beide unterscheiden sich hinsichtlich ihres Wirkprinzips [96, 97, 108].

Siebklassierung

Bei der Siebklassierung erfolgt die Trennung anhand der charakteristischen Länge der Partikel unter Einsatz eines Siebbodens (semipermeable Trennfläche mit vielen geometrisch angenähert gleichen Öffnungen). Bewegen sich Partikel, die kleiner als die Öffnungen (= Maschen) sind, in einer passenden Lage über den Siebboden hinweg, können sie diese passieren. Sie gelangen ins Feingut. Partikel, die auf dem Siebboden verbleiben bilden das Grobgut. Für den Trennerfolg mit maßgebend ist die Verweilzeit des Gutes auf dem Siebboden. Bei feinkörnigem Siebgut kann die Oberflächenfeuchtigkeit den Siebvorgang beeinflussen. Bei geringen Flüssigkeitsmengen entstehen durch die Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln Partikelagglomerate (Feuchtsiebung). Es können zudem ebenfalls Haftkräfte zwischen den Partikeln und den Elementen des Siebbodens entstehen. Bei höheren Flüssigkeitsmengen erfolgt wieder eine Auflockerung der Agglomerate bis ab einer bestimmten Menge keine Beeinträchtigung des Vorganges mehr auftritt (Nasssiebung). Das Passieren des Unterkorns wird hier sogar begünstigt. Für Trennpartikelgrößen > 1 mm wird industriell vornehmlich das Siebklassieren genutzt, für geringere Trennpartikelgrößen das Stromklassieren. Die untere Grenze der Partikel beim Siebklassieren im technischen Maßstab liegt zwischen 1 mm und 0,1 mm [96, 97, 108].

Stromklassieren

Beim Stromklassieren werden unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten bzw. Bewegungsbahnen der Partikel zur Trennung ausgenutzt. Diese werden durch die im Fluid wirkenden Feld-, Strömungs- und Trägheitskräfte bestimmt und sind abhängig von der Partikelgröße. Je nach fluidem Medium (Wasser oder Luft) unterscheidet man in

Hydroklassieren (Nassklassieren) und Aeroklassieren (Windsichtung) [96, 97, 108]. Beim Windsichten wird eine feste disperse Phase in einem gasförmigen Umgebungsmedium in zwei oder mehr Sinkgeschwindigkeits- oder Größenklassen getrennt. Ein gängiges Sichtprinzip ist das Schwerkraft-Gegenstrom-Windsichten, für das üblicherweise eine aufsteigende laminare Rohrströmung verwendet wird. Die dazu erforderliche Luftströmung ist zu erzeugen, zu messen und zu regeln. Neben einem zylindrischen, lotrechten Rohr sowie einem Konus kann als Trennzone bei den Sichtern auch ein lotrechter, zickzackförmiger Kanal (Abbildung 7) eingesetzt werden. Die Rohrströmung ist in diesem Fall turbulent.

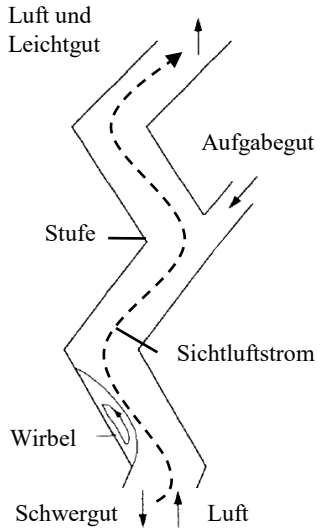


Abbildung 7: Prinzipskizze eines Zickzack-Sichters (nach [97])

Der Kanal wird von unten nach oben durchströmt. In Betrieb bilden sich hinter den Kanten Wirbel aus, da die Strömung den abrupten Richtungsänderungen des Kanals nicht folgen kann. Es kommt zu einer höheren Strömungsturbulenz, das Gut rutscht auf der „liegenden“ Seite herab und durchquert den Luftstrom. An der „hängenden“ Seite bewegt es sich wieder aufwärts und durchquert den Luftstrom erneut. Es erfolgt in jeder Stufe eine erneute Trennung wodurch Fehlsichtungen der vorhergehenden Zone korrigiert werden können und eine höhere Trennschärfe realisierbar ist. Durch Stöße der Gutpartikel an die Sichtraumwände und die entstehenden Wirbel erfolgt zudem eine gute Auflösung von Agglomeraten. Das Leichtgut (Partikel unterhalb einer bestimmten Sinkgeschwindigkeit) verlässt schließlich oberhalb des Kanals mit dem Luftstrom den Sichter, das Schwergut (Partikel oberhalb einer bestimmten Sinkgeschwindigkeit) unterhalb des Kanals. Die feinen Partikel werden dann in einem nachgeschalteten Abscheider (Aerozyklon) vom Trägergas getrennt. Als Trennpartikelgröße wird diejenige Partikelgröße

bezeichnet, die je zur Hälfte beiden Fraktionen angehört und durch die Überlagerung der determinierten Partikelbewegung durch die zufällige Bewegung dorthin gelangt. Eine optimale Trennung wird begünstigt, wenn das Aufgabegut der Trennzone mit konstantem Massestrom, unter möglichst gleichen Randbedingungen (gleiche Geschwindigkeit und Richtung) und gut dispergiert zugeführt wird. Zur Beschreibung des Zickzack-Windsichters kann eine Kaskade von Querstromsichtern dienen. Schwerkraft-Zickzack-Windsichter eignen sich für Trennpartikelgrößen von 0,1 bis 10 mm [96-98, 108, 109].

3.4.2 Magnetscheidung

Durch elektrische Ströme und Permanentmagnete entstehen magnetische Kräfte, welche ohne ein anderes beteiligtes Medium durch den Raum hindurch übertragen werden. Das dadurch entstehende magnetische Feld speichert magnetische Energie, welche bei magnetisierbaren Körpern in Bewegungsenergie umgewandelt werden kann. Eine Beschreibung des magnetischen Feldes ist durch Feldlinien möglich. Die Dichte der Feldlinien ist ein Maß für die Intensität des Feldes und wird als Feldstärke H bezeichnet. In homogenen Feldern verlaufen die Linien parallel und ihre Feldliniendichte ist gleich groß. Für inhomogene Felder ist dies nicht der Fall.

Bei der Magnetscheidung wirkt auf magnetische Partikel eine magnetische Kraft F_M. Zur Abtrennung der magnetischen Partikel müssen die auf sie wirkenden Kräfte des Magnetfeldes F'_M größer als die Summe der jeweils entgegengesetzt gerichteten äußeren Kraftkomponenten F'_i (Schwerkraft, Widerstandskraft usw.) der Partikel sein.

$$F'_\mathrm{M} > \sum_\mathrm{i} F'_\mathrm{i} \qquad (9)$$

Für „unmagnetische“ Partikel gilt wiederum

$$F''_\mathrm{M} < \sum_\mathrm{i} F''_\mathrm{i} \qquad (10)$$

Für die Größe der magnetischen Kraft F_M sind die Feldstärke, die Inhomogenität des Feldes und die Stoffeigenschaften entscheidend. In einem homogenen Magnetfeld wirkt auf einen Dipol lediglich ein Drehmoment (bis er in Feldrichtung orientiert ist), da die beiden auf die beiden Polstärken wirkenden Kräfte gleich groß und entgegengerichtet sind. In einem inhomogenen Magnetfeld wirkt zusätzlich eine translatorische Kraft. Mit den Stoffeigenschaften Partikelvolumen V und volumenbezogene magnetische

Suszeptibilität $\varkappa$ des Partikels sowie der magnetischen Feldkonstante μ_0 lässt sich die magnetische Kraft über folgende Gleichung berechnen.

$$F_{\mathrm{M}} = V\mu_0 \varkappa H \mathrm{grad} H \qquad (11)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass das Partikel genügend klein ist.

Unterscheiden sich Partikel hinsichtlich ihrer magnetischen Suszeptibilität $\varkappa$ (auch als Höhe der Magnetisierbarkeit zu verstehen) genügend voneinander, ist eine Trennung im Magnetfeld möglich. Dabei ist zwischen volumenbezogener $\varkappa$ und massebezogener Suszeptibilität χ zu unterscheiden. Ein Zusammenhang zwischen beiden besteht über die Dichte ρ.

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho} \qquad (12)$$

Ab einer magnetischen Suszeptibilität von $\chi > 100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg können Partikel aus einem Gemisch abgetrennt werden. Aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten wirken in inhomogenen Magnetfeldern unterschiedlich große magnetische Kräfte, wodurch die Partikel verschiedene Bewegungsbahnen zurücklegen. Partikel mit einer ausreichend hohen magnetischen Suszeptibilität werden im magnetischen Produkt (MP) ausgetragen. Partikel mit einer geringeren Suszeptibilität gelangen ins nicht-magnetischen Produkt (NMP). Neben der volumen- und massenbezogenen Suszeptibilität kann die magnetische Suszeptibilität auch als molare Suszeptibilität χ_{mol} angegeben werden. Es besteht die nachfolgende Beziehung [107]

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho} = \frac{\chi_{\mathrm{mol}}}{M} \qquad (13)$$

Allgemein können Stoffe in ferro-, para- und diamagnetische Stoffe eingeteilt werden. Ferromagnetische Stoffe haben eine sehr hohe positive magnetische Suszeptibilität ($\varkappa >> 0$), die keine eindeutige Funktion der Feldstärke ist. Zu diesen Stoffen zählen Eisen, Kobalt und Nickel. Paramagentische Stoffe haben ebenfalls eine positive magnetische Suszeptibilität ($\varkappa > 0$). In beiden Stoffen wird die magnetische Flussdichte gegenüber Vakuum erhöht. Sie werden bei einem Magnetscheidungsprozess im MP ausgetragen. Diamagnetische Stoffe weisen eine negative magnetische Suszeptibilität ($\varkappa < 0$) auf. Die magnetische Flussdichte wird in ihnen gegenüber Vakuum vermindert. Sie werden demnach nicht im MP ausgetragen [107]. Haften diamagnetische Stoffe jedoch an Stoffen mit ausreichend hoher magnetischer Suszeptibilität oder sind mit diesen verbunden,

können auch sie ggf. im MP ausgetragen werden. Der umgekehrte Fall gilt auch für paramagnetische Stoffe. Die entscheidende Größe für diese Verbundpartikel ist die resultierende magnetische Suszeptibilität, welche von den magnetischen Suszeptibilitäten der einzelnen Stoffe sowie von deren Massenanteilen abhängig ist. Die resultierende magnetische Suszeptibilität kann auf die gleiche Weise wie die magnetische Suszeptibilität von Kompositpartikeln in [110] berechnet werden. Dies gilt nicht für chemische Verbindungen. Hier weist die chemische Verbindung eine eigene, von den Masseanteilen und den magnetischen Verhältnissen unabhängige magnetische Suszeptibilität auf. Die Ursache hierfür liegt im Ursprung des Magnetismus begründet. Die magnetische Suszeptibilität von Stoffen kann aus der Literatur entnommen oder bspw. mit einer Suszeptibilitätswaage bestimmt werden.

Eine aufbereitungstechnische Einteilung von Stoffen nach den magnetischen Eigenschaften kann in starkmagnetische, mittelmagnetische, schwachmagnetische sowie nichtmagnetische Minerale/Stoffe erfolgen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Aufbereitungstechnische Einteilung von Stoffen/Mineralen nach den magnetischen Eigenschaften [107]

Magnetismus (aufbereitungstechnisch)	Eingesetzte Magnetscheider (Feldstärke H)	Massebezogene Suszeptibilität χ in 10^{-6} m^3/kg	Beispiel
starkmagnetisch	Schwachfeldscheider (bis ca. 120 kA/m bzw. 0,15 T)	> 35	Magnetit, Pyrrhotin, Stähle, Eisengußwerkstoffe
mittelmagnetisch	(ca. 250 bis 500 kA/m bzw. 0,3 bis 0,6 T)	35 bis 7,5	Martit mit Restmagnetit
schwachmagnetisch	Starkfeldscheider (ca. 0,5 bis 2 MA/m bzw. 0,6 bis 2,5 T)	7,5 bis 0,1	Oxidische Fe-Minerale, Fe-haltige Silikate, Kupfer-Mehrstoffgußlegierungen
nichtmagnetisch	Gegenwärtig industriell nicht möglich	< 0,1	Quarz, Feldspat, hochlegierte Stähle, Al, Cu, Zn

Magnetscheider nutzen überwiegend das Wirkprinzip der Querstromtrennung. Dabei wirkt das magnetische Kraftfeld quer zur Förderrichtung des Aufgabegutes bzw. zur Suspensionsströmung. Ein wichtiges Funktionsprinzip der Magnetscheidung im Fein- und Feinstkornbereich ist die Aushebesortierung. Eine Untergliederung der Magnetscheider kann in Schwachfeld- und Starkfeldscheider erfolgen. Starkfeldscheider haben überwiegend ein geschlossenes Magnetsystem, bei dem sich der Prozessraum im Luft-

spalt eines Elektromagnetsystems mit Weicheisenjoch befindet. Die Kraftfelddichte liegt hier vor allem im Bereich von 10^7 bis 10^9 N/m^3 (bis zu 10^{11} N/m^3 bei Hochgradientenscheidern). Die Feldstärke liegt zwischen 0,5 bis 2,0 MA/m (bis zu 6,5 MA/m mit supraleitenden Spulen). Gröbere bis mittlere Partikel werden nur auf Trockenscheidern getrennt, feine bis feinste Partikel starkmagnetischer und inzwischen auch schwachmagnetischer Stoffe werden vorwiegend nass verarbeitet. Für schwachmagnetisches Gut < 1 mm eignet sich bspw. ein Matrixscheider [107, 108]. Der Bandringmagnetscheider, dessen Anwendungsbereich bei schwachmagnetischem Gut < 5 mm liegt, zählt zu den Trockenstarkfeldscheidern (Abbildung 8). Nach Schubert [97] sind trennscharfe Trockenmagnetscheidungen jedoch nur bis zu Partikelgrößen von etwa 250 µm möglich. Unterhalb dieser Partikelgröße werden Haftkräfte wirksam, die die Sortierung stark beeinflussen und eine selektive Trennung verhindern können.

Für die Sortierung auf dem Bandringmagnetscheider wird das Aufgabegut auf einem Gurtbandförderer (3) zwischen einer rotierenden Ringscheibe mit Keilpolen (4) und den Flachpolen (2) des Magnetsystems (1) hindurchtransportiert. Durch die unterschiedliche Geometrie der Pole bildet sich ein stark inhomogenes Magnetfeld mit dem Feldgradienten in Richtung der Ringscheibe aus. In diesem Bereich bewirkt das angelegte elektromagnetische Feld die Aushebung (Aushebesortierung) der Partikel mit ausreichend hoher Suszeptibilität. Durch Anlagerung an die Ringscheibe und Abstreifen gelangen sie als MP in die zwei seitlichen Austragbehälter des Magnetscheiders. Die auf das Partikel wirkende magnetische Kraft muss dabei die Gewichtskraft und mögliche weitere entgegengesetzt gerichtete Kräfte übersteigen. Partikel mit nicht ausreichend hoher Suszeptibilität verbleiben als NMP auf dem Gurtbandförderer und fallen an dessen Ende in einen separaten Austragbehälter. Der Durchmesser der Ringscheibe beträgt etwa das 1,5-fache der Gurtbandbreite (bis zu etwa 600 mm). Generell gibt es Ringscheiben mit einer oder mehreren Polschneiden. Der Polabstand (Spaltweite s) ist einstellbar. Er wird in Abhängigkeit von der oberen Partikelgröße x_o und den magnetischen Eigenschaften der Partikel gewählt. Zur Vermeidung von Fehlausträgen durch das Herabreißen bereits an der Ringescheibe angelagerter Partikel mit oberer Partikelgröße durch Partikel mit oberer Partikelgröße auf dem Gurtband, sollte die optimale Spaltweite s_{opt} mindestens die doppelte obere Partikelgröße aufweisen [111]. Größere Spaltweiten sind ebenfalls möglich. Infolge des Aushebeprinzips liegen die Schwerpunkte verschieden großer Partikel jedoch unterschiedlich weit vom Magnetpol (Ringscheibe) entfernt. Sie sind so, bei gleicher Magnetisierbarkeit, einer unterschiedlichen magnetischen Kraft ausgesetzt

und es kommt zu einem, meist generell in Sortierapparaten mehr oder weniger stark ausgeprägten, überlagerten Klassiereffekt. Weitere Betrachtungen dazu befinden sich in [112]. Die mit dem Bandringmagnetscheider erzielbaren Durchsätze sind eher gering. Für Produkte von 0,1…0,2 mm betragen sie je Meter Bandbreite etwa 0,1 bis 0,3 t/h und für Gut von 0…3 mm etwa 0,6 bis 1,0 t/h (Bandgeschwindigkeiten zwischen 0,75 und 3 m/s). Alternativ zum Gurtband kommen auch Schwingrinnen zum Einsatz. Industrielle Scheider sind zudem mit 3 bis 7 Ringscheiben ausgestattet [107, 110].

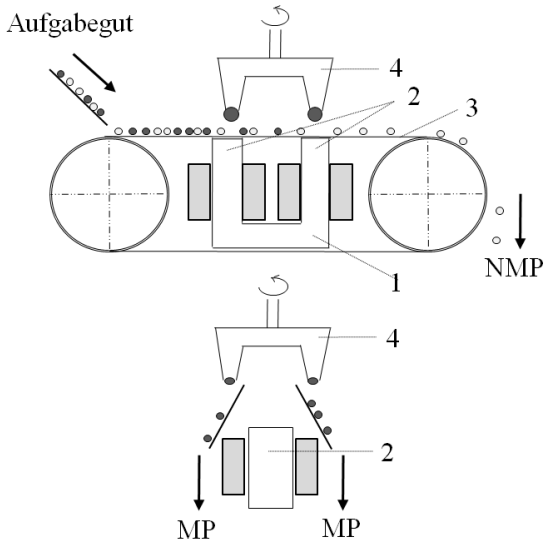


Abbildung 8: Prinzipskizze des Bandringmagnetscheiders mit 1) Magnetsystem, 2) Flachpole, 3) Gurtband, 4) rotierende Ringscheibe mit Keilpolen, A = Aufgabegut, MP = magnetisches Produkt, NMP = nicht-magnetisches Produkt (nach [107])

3.4.3 Dichtesortierung

Schwimm-Sink-Sortierung

Bei der Schwimm-Sink-Sortierung muss der Dichteunterschied zwischen den zu trennenden Komponenten eines Systems ausreichend hoch und bekannt sein. Zur Sortierung wird ein fluides Trennmedium genutzt, dessen Dichte sich zwischen den beiden Dichten dieser Komponenten befindet. Die Sortierung erfolgt in ein spezifisch leichteres (Leichtgut) und ein spezifisch schwereres Produkt (Schwergut). Das Leichtgut schwimmt auf und das Schwergut sinkt ab, wodurch diese Produkte alternativ auch als Schwimmgut bzw. Sinkgut bezeichnet werden können. Als Trennmedien werden wässrige Schwerstoffsuspensionen (Schwertrüben) und echte Schwerflüssigkeiten (wässrige Lösungen anorganischer Salze oder organischer Flüssigkeiten) genutzt [97]. Zwei typische Schwertrüben und deren Charakteristika (ρ_S = Dichte der Schwertrübe) sind in Tabelle 14 aufgezeigt.

Tabelle 14: Schwertrüben für die Schwimm-Sink-Sortierung [97]

Schwertrübe	ρ_S in kg/m^3	Eigenschaften	Bemerkung
Ferrosilicium (FeSi) mit 12 bis 15 % Si	6900	Angemessene Härte, Korrosionsbeständigkeit, günstige Beschaffbarkeit, erträgliche Preise, einfache magnetische Regenerierung möglich	Unter industriellen Bedingungen max. ρ_S = 3200 kg/m^3 (gemahlenes FeSi) bzw. ρ_S = 3800 kg/m^3 (verdüstes FeSi)
Magnetit (Fe_3O_4)	5000		Für Sortierprozesse mit Trenndichten bis zu 2400 kg/m^3

Beispiele für echte Schwerflüssigkeiten (ρ_L = maximal erreichbare Lösungsdichte) sind in Tabelle 15 aufgelistet. Schwimm-Sink-Scheider lassen sich in Schwerkraft- (z.B. Kastenscheider mit Hubrad, Trommelscheider) und Zentrifugalkraftscheider (z.B. Sortierzyklon) unterteilen. Zentrifugalkraftscheider sind insbesondere für die Dichtetrennungen nach dem Schwimm-Sink-Prinzip von feineren Körnungen geeignet [97].

Tabelle 15: Übersicht verschiedener Schwerflüssigkeiten [97]

Wässrige Lösungen anorganischer Salze	ρ_L in kg/m^3	Eigenschaften
NaCl-Lösung	1200	
$ZnCl_2$ - Lösung	2070	ätzend
$3Na_2WO_4 \cdot 9WO_3H_2O$ - Lösung	3100	Kostenintensiv, nicht toxisch, nicht brennbar, keine Geruchsbelästigung, durch Zumischen feinsten Ferrosiliciums (6900 kg/m^3) auch Trenndichten von 4000 kg/m^3 realisierbar
Organische Flüssigkeiten	**ρ_L in kg/m^3**	**Eigenschaften**
Toluol (C_6H_5-CH_3)	863	Leicht entzündlich, mindergiftig
Dibromethan ($BrCH_2$ -CH_2Br)	2180	Giftig
Tetrabromethan (Br_2CH -$CHBr_2$)	2967	Sehr giftig

Gegenstrom- und Querstromsortierung

Die bei der Stromklassierung angewandten Wirkprinzipien zur Erzeugung von Produkten unterschiedlicher Größenzusammensetzung lassen sich ebenfalls für die Dichtesortierung einsetzen. Die stationären Sinkgeschwindigkeiten der nach stofflicher Zusammensetzung zu trennenden Partikel müssen sich dazu hinreichend unterscheiden. Für die stationäre Sinkgeschwindigkeit sind als Stoffeigenschaften allgemein die Partikelgröße und -dichte verantwortlich. Eine enge Vorklassierung des Aufgabegutes durch Sieben ist daher für eine stoffliche Trennung notwendig. Beim Recycling können günstige Voraussetzungen wie bspw. die Breite der PGV, sehr hohe Dichteunterschiede und vor allem stark

ausgeprägte Formunterschiede die Trennung nach der stationären Sinkgeschwindigkeit positiv beeinflussen. Die stationäre Sinkgeschwindigkeit ist hier daher jedoch als komplexes Trennmerkmal aufzufassen, welches von diesen Parametern abhängt. Die Bewertung der Trennschärfe ist in diesem Fall schwierig. Die experimentelle Ermittlung der dafür erforderlichen Sinkgeschwindigkeitsverteilungen ist aufwendig bzw. unmöglich. Untersuchungen an Probekörpern im Millimeter- und Zentimeterbereich haben folgende Vereinfachung ergeben [107].

$$v_\mathrm{s} = a\left(\frac{m'_\mathrm{P}}{A_\mathrm{P.max}}\right)^b \qquad (14)$$

Zwischen der stätionären Sinkgeschwindigkeit v_s der Partikel und dem Verhältnis ihrer durch den Auftrieb reduzierten scheinbaren Masse m'_P zur größten Querschnittsfläche $A_\mathrm{P.max}$ in stabiler Lage besteht ein Zusammenhang. Vom Fluid hängen die Parameter a und b ab (Luft: a = 4,59 und b = 0,440 / Wasser: a = 0,113 und b = 0,511). Die durch den Auftrieb reduzierte scheinbare Masse ist wie folgt definiert:

$$m'_\mathrm{P} = V_\mathrm{P}(\rho_\mathrm{P} - \rho_\mathrm{F}) \qquad (15)$$

Mit V_P als Partikelvolumen, ρ_P als Partikeldichte und ρ_F als Fluiddichte.

Für plattenförmige Abfallstücke besteht eine weitere Möglichkeit der Vereinfachung. Die stationäre Sinkgeschwindigkeit ist in einem Fluid neben der Dichtedifferenz nur noch von der kleinsten Hauptabmessung, der Wandstärke w, abhängig. Als plattenförmige Stücke sind Stücke anzusehen, für die die folgenden Verhältnisse gelten: $u > v > w$, $u/v < 3$ und $u/w > 3$. Dabei ist u die größte Partikelabmessung und v die dazu senkrechte (demnach die mittlere Partikelabmessung). Die Einsatzgrenzen der Gegen- und Querstromsortierung sind für stoffliche Trennungen nach der Dichte dann

$$\overline{w}_\mathrm{S}(\rho_\mathrm{S} - \rho_\mathrm{F}) > \overline{w}_\mathrm{L}(\rho_\mathrm{L} - \rho_\mathrm{F}) \qquad (16)$$

Die Dichten des Schwer- bzw. Leichtgutes sind ρ_S bzw. ρ_L. Die mittleren Wandstärken der beiden Produkte sind $\overline{w}_\mathrm{S}$ und $\overline{w}_\mathrm{L}$.

Bei der Hydrosortierung ergibt sich daraus zwar eine höhere Trennschärfe, dennoch hat die Aerostromsortierung im Bereich des Recyclings aufgrund verschiedener Faktoren (Investitionsaufwand, keine Wasserkreisläufe, kaum mögliche Vorklassierung der Teilstücke nach Wandstärke) Vorrang [97, 107, 113].

Die stationäre Sinkgeschwindigkeit ist, wie bereits erwähnt, abhängig von Größe, Dichte und Form der Partikel. Bei gleicher Partikelform kann es so zu identischen Sinkgeschwindigkeiten bei Partikeln mit eigentlich unterschiedlicher Größe und Dichte kommen. Diese Partikel nennt man gleichfällig. Sie lassen sich in Sinkgeschwindigkeits- oder Gleichfälligkeitsklassen einordnen. Das Gleichfälligkeitsverhältnis G in verdünnten Suspensionen ergibt sich zu

$$G = \frac{x_1}{x_2} = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{\frac{1}{3d-1}} \left(\frac{\rho_2 - \rho_\mathrm{F}}{\rho_1 - \rho_\mathrm{F}}\right)^{\frac{d}{3d-1}} \qquad (17)$$

Dabei steht x für die Partikelgröße und f für den Formfaktor des jeweiligen Partikels. Es gilt zudem $d = 1$, $d = \frac{2}{3}$ bzw. $d = \frac{1}{2}$ für die Bereiche von Stokes, Allen bzw. Newton-Rittinger [96].

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchte Materialien

4.1.1 Lithium-Ionen-Batterietypen

Die untersuchten FF stammen aus LIBs, die sich teilweise stark voneinander unterscheiden (Tabelle 16). Die LIBs des Typs 3 stammen aus einem Hybridfahrzeug, so dass sie im Vergleich zu den LIBs aus vollelektrischen Fahrzeugen (Typ 1 und 2) eine deutlich geringere Nennladung, Abmessung und Masse aufweisen. Die auf den Kathodenfolien der 3 LIB-Typen eingesetzte Beschichtung unterscheidet sich hinsichtlich der eingesetzten AMs. Für die Untersuchungen des LIB-Typs 1 standen zudem eine Version, welche im Jahr 2013 (Version 1) und eine, welche im Jahr 2014 (Version 2) geliefert wurde, zur Verfügung. Diese unterscheiden sich ebenfalls hinsichtlich ihrer Masse und der anteiligen stofflichen Zusammensetzung der eingesetzten AM voneinander. Eine Übersicht zur Zusammensetzung der Materialien aller drei LIB-Typen befindet sich in Anhang B.

Tabelle 16: Charakteristika der einzelnen LIB-Typen (V1 = Version 1, V2 = Version 2)

	Typ 1	Typ 2	Typ 3
Nennladung in Ah	60	50	6,3
Energiedichte in Wh/kg	127	117	126
Form	quaderförmig	quaderförmig	zylindrisch
Breite (Durchmesser) in mm	173	170	32
Dicke in mm	43	45	-
Höhe in mm	135	110	115
Masse in g	1916 (V1), 1850 (V2)	1708	196
Aktivmaterial Kathode	NMC, NCA, LMO	LMO + x	LFP
Gehäusematerial	Aluminium	Stahl	Aluminium

Aufgrund der unterschiedlichen Abmessungen der LIBs ist für die Typen 1 und 2 eine zweistufige Beanspruchung (1. Stufe: Rotorschere als Eigenbau der TUBAF, 2. Stufe: Granulator UG 300 der Fa. MeWa Andritz) notwendig. Für die LIBs des Typs 3 ist

lediglich eine einstufige Zerkleinerung im selben Granulator erforderlich. Eine Dokumentation der gewählten Rostlochweite für die Zerkleinerung der LIBs hat nicht stattgefunden (vorrangig 20 mm).

4.1.2 Feinfraktionen

Bei der mechanischen Aufschlusszerkleinerung der LIBs und anschließenden Siebklassierung der Zerkleinerungsprodukte fallen neben den Gehäuse- und Elektrodenwerkstoffen sowie der Elektrolyt-Fraktion zwei FF (FF1 mit $x < 1{,}0$ mm und FF2 mit $x < 0{,}5$ mm) an. Diese stellen zusammen den Feinanteil der Zerkleinerungsprodukte dar und machen bspw. bei einer Rostlochweite von 8 mm einen Anteil zwischen fast 24 % (Typ 3) und 41 % (Typ 1) der Gesamtmasse aus [20, 114].

Bei den für die Untersuchungen herangezogenen FF handelt es sich jeweils um die FF1 entsprechend Abbildung 4 (dicke schwarze Umrandung), welche nach der ersten Zerkleinerungsstufe und Siebklassierung gewonnen wurde. Der hier bei $x = 1{,}0$ mm gewählte Siebschnitt stellt das optimale Verhältnis an Ausbringen der FF zu Verlust der Wertstoffe Kupfer und Aluminium in der FF sicher (Abtrennung Beschichtungskomponenten von den Metallen) [115]. Es wird davon ausgegangen, dass sich die FF1 und die FF2 eines LIB-Typs voneinander unterscheiden. Als Ursachen dafür können die verschiedenen oberen Partikelgrößen sowie auch die im Verfahren unterschiedlichen Stufen, an denen sie gewonnen werden, genannt werden. Dadurch kommt es zu einer unterschiedlich starken Beanspruchung der LIBs und der enthaltenen Komponenten. Anhand paralleler Untersuchungen konnte so zudem ein verändertes Anreicherungsverhalten der erlösbringenden Komponenten in den beiden FF beobachtet werden. Dabei wurden die erlösbringenden Komponenten in der FF2 stärker als in der FF1 ausgebracht. In Abhängigkeit vom LIB-Typ und den eingestellten Zerkleinerungsparametern konnten für den Typ 2 bereits bis zu fast 50 Ma.-% weniger Kohlenstoff in der FF2 als in der FF1 erzielt werden [116]. Weitere Informationen dazu befinden sich in [114].

Eine Einordnung der für die Untersuchungen herangezogenen FF befindet sich in Tabelle 17. Diese wurden aus unterschiedlichen, nicht näher beschriebenen Versuchen zur Aufbereitung der LIB-Typen 1 bis 3 gewonnen. Während der Aufbereitung der LIBs kann es, zumindest teilweise, zu einer Variation der Parameter gekommen sein. Es wird davon ausgegangen, dass eine Abtrennung der bereits erzeugten FF vor einer solchen Parameteränderung ggf. nicht erfolgt ist. Im Recyclingbereich sind Mischfraktionen, wie

es die FF in diesem Fall ebenfalls darstellen würde, typisch bzw. zu erwarten, so dass dadurch sogar eher realen Verhältnissen entsprochen wird.

Tabelle 17: Einordnung der für die Untersuchungen herangezogenen FF

Name der FF	FF1 des LIB-Typs	Monat/Jahr der Annahme	Version des LIB-Typs	Aufgabegut für…
Typ 1.1	1	02/14	1	Siebklassierung, Magnetscheidung
Typ 1.2	1	06/15	2	Gegenstromsortierung
Typ 1.3	1	10/15	2	Resultierendes Aufbereitungsverfahren
Typ 1.4	1	09/14	2	Aufschlussgradermittlung u. -zerkleinerung, Bestimmung der Schüttdichte
Typ 1.5	1	06/14	1	Schwimm-Sink-Sortierung
Typ 1.6	1	03/14	1	Analysensiebung
Typ 2	2	12/13	1	Siebklassierung, Magnetscheidung
Typ 3	3	02/14	1	Siebklassierung, Magnetscheidung

Für den LIB-Typ 1 wurden FFs aus verschiedenen Versuchsreihen, welche mit Typ 1.1 bis Typ 1.6 bezeichnet wurden, herangezogen. Wenn nicht anders beschrieben wurden die FF ohne eine weitere Vorbehandlung den Sortierprozessen als Aufgabegut zugeführt.

4.2 Analysenmethoden und Messgeräte

Zur Ermittlung des Materialzustandes und des Trennmerkmals sowie zur Bewertung von Versuchsergebnissen wurden verschiedene Analysenmethoden und Messgeräte herangezogen.

4.2.1 Bestimmung der Schüttdichte, Mischgüte und Feuchtigkeit

Die Bestimmung der Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ erfolgte nach DIN ISO 60 und mit Hilfe des Messgerätes SMG 53466 (Fa. Powtec Maschinen und Engineering GmbH). Dabei wurde nachstehende Beziehung genutzt.

$$\rho_{\text{Schütt}} = \frac{m_{\text{s}}}{V_{\text{s}} + V_{\text{P}} + V_{\text{H}}} \qquad (18)$$

Die Summe der Volumina des Feststoffs V_{s}, der Poren V_{P} und der Hohlräume V_{H} zwischen den Partikeln der Schüttung ergibt das Volumen der Probe. Die Masse des Feststoffs ist m_{s}. Allgemein ist die Schüttdichte von der Partikelform, der stofflichen Zusammen-

setzung und der Lagerform abhängig [117, 118]. Als Aufgabegut diente die FF des Typs 1.4. Auf die explizite Ermittlung der Mischgüte der FF wurde zunächst verzichtet, da innerhalb einer Charge von einem weitestgehend homogenen Stoffgemisch ausgegangen wurde. Untersuchungen zur Ermittlung der im Material verbleibenden Restfeuchte wurden ebenfalls nicht durchgeführt. Nach der Zerkleinerung ist die FF weitestgehend trocken. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Umgebungstemperatur, Wärmebildung bei der Zerkleinerung/Zerkleinerungsaggregat, LIB-Typ/Lösungsmittelgehalt, Art und Dauer der Probenlagerung) ist aber von einem Restfeuchtegehalt aufgrund noch anhaftender Elektrolytrückstände (organische Lösungsmittel) am Material auszugehen.

4.2.2 Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung (Elementanalyse)

Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES ist eine Methode zur Multielementanalytik (ca. 70 verschiedene Elemente) von Spuren (Nachweisgrenze größtenteils zwischen 0,01 und 1 µg/l) und Hauptkomponenten. Die Analyse findet dabei aus Lösungen statt. Liegt eine Probe nicht als Flüssigkeit vor, muss diese zunächst aufgeschlossen werden. Die ICP-OES ist eine Relativmethode, bei der das System mit einer bekannten Standardlösung kalibriert und die Probe anschließend gegengemessen wird. Eine genaue Beschreibung zum Aufbau und der Funktionsweise der ICP-OES befindet sich in [119]. Innerhalb der vorliegenden Untersuchungen wurden die Konzentrationen der Elemente Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn und Ni sowie im Einzelfall von P mit der ICP-OES iCAP6000 der Fa. Thermo Scientific gemessen. Mit Hilfe der Konzentrationen wurden anschließend die Gehalte der Elemente in den Feststoffproben bestimmt. Der Aufschluss der Proben erfolgte mittels Königswasser (Anhang C). Im Normalfall erfolgte die Messung an drei Teilproben der Gesamtprobe. Diese wurden wiederum dreifach durch das ICP-Spektrometer vermessen und deren ermittelte Konzentrationen als Mittelwert ausgegeben. Aus diesen Werten wurde anschließend erneut der Mittelwert der drei Teilproben bestimmt. Die Herstellerangaben zu den verwendeten Analysenlinien sind ebenfalls in Anhang C dargestellt. Die Probenahme erfolgte mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers. Für Proben mit Partikelgrößen $x > 0{,}315$ mm wurde im Normalfall vor dem Probenaufschluss zusätzlich eine Zerkleinerung der Partikel auf Analysenfeinheit durchgeführt (Anhang C).

Elementaranalyse (EA)

Die EA wurde mit einem Elementaranalysator 2400 Serie II CHNS/O der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Das Gerät ermöglicht die Bestimmung der Gehalte des C, H, N, S und O in festen, flüssigen oder höher viskosen Proben. Im CHNS-Modus werden die Proben unter Sauerstoffüberschuss mit Hilfe von Verbrennungsreagenzien vollständig verbrannt und zu den elementaren Gasen CO_2, H_2O, N_2 und SO_2 reduziert (Pregl-Dumas-Methode). Diese Gase werden anschließend homogenisiert, entspannt und mittels Frontal Chromatographie getrennt. Beim Eluieren werden die Gase dann im nachfolgenden Detektionsbereich von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen [120, 121]. Die Einwaage der Proben (m = 1,5...2,5 mg) erfolgte mit der Analysen-Waage XA205DU der Firma Mettler-Toledo AG (Ablesegenauigkeit: d = 0,01 mg) in Zinnkapseln. Aufgrund ihrer geringen benötigten Masse erfolgte die Probenahme entsprechend der vom Hersteller empfohlenen Vorgehensweise mit einem Spatel direkt aus der Menge des Aufgabegutes bzw. der Produkte [122]. Für Proben mit Partikelgrößen x > 0,315 mm wurden die Partikel vor der Analyse auf Analysenfeinheit zerkleinert (Anhang C).

4.2.3 Methoden der Partikelgrößenanalyse

In Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Verteilungsart sowie der Prozessführung (nass oder trocken) erfolgt die Partikelgrößenanalyse über die Methoden der Laserbeugung oder der Siebanalyse. Der erfassbare Partikelgrößenbereich der Laserbeugung liegt zwischen 0,1 µm und wenigen mm. Je nach Einsatzbereich ist die Siebanalyse als Luftstrahl-, Nass- oder Trockensiebung durchzuführen. Für Partikelgrößen x > 50 µm kommt die trockene Vibrationssiebung zum Einsatz, bei x > 20 µm die Luftstrahlsiebung und bei x > 5 µm die Nasssiebung. Hintergrund dafür sind der zunehmende Einfluss der Haftkräfte mit Abnahme der Partikelgröße sowie die Dispergiermaßnahmen bei der jeweiligen Methode [123-125].

Analysensiebung

Die trockene und nasse Turmsiebung erfolgte mit der Vibrations-Siebmaschine analysette der Firma Fritsch Typ 03.502 (Siebdauer: 10 min, Intensität: 9, Intervall: mittlere Stufe). Sie wurde in Anlehnung an die DIN 66165 zur Bestimmung einer Massenverteilung durchgeführt. Die Siebschnitte erfolgten bei 0,8 mm / 0,5 mm / 0,315 mm / 0,2 mm / 0,1 mm und ggf. 0,063 mm / 0,040 mm. Die Ermittlung der Massen erfolgte mit einer Analysenwaage FA5500-1 der Fa. Faust Laborbedarf. Als Benetzungsmittel bei der

nassen Turmsiebung wurde 1 g/l Präwozell WON 100 zugegeben. Die Siebung wurde mit einem Suspensionsvolumenstrom von $\dot{V}$ = 62,4 l/h durchgeführt und als beendet erklärt, sobald am Auslauf klares Wasser zum Austritt kam. Der genaue Ablauf sowie eine Skizze zur Nasssiebung befindet sich in [126]. Für die Luftstrahlsiebung (Düsendrehzahl: 50 min^{-1}, Siebdauer: 2 min) wurde ein Luftstrahl-Präzisionssieb LPS 200 MC der Firma Rhewum verwendet. Die Probe ist im Anschluss an die Siebung nicht wiederverwertbar.

Laserbeugung

Zur Ermittlung der PGV wurde ein Laserbeugungsgerät der Firma Sympatec mit HELOS-Sensor und der Nassdispergiereinheit QUIXEL genutzt. Als Aufgabegut diente die Siebklasse x < 315 µm der FF. Die Probe wurde durch Ultraschalleinwirkung mit dem Ultraschall-Homogenisator SONOPULS HD2200 der Fa. Bandelin und zeitgleichem Rühren mittels Magnetrührer (Dispergierzeit: 1 min, Dispergierdruck: 2 bar, Dispergiermedium: entionisiertes Wasser + WON 100 – 0,1 %) dispergiert. Die Etablierung der Methode erfolgte anhand der Ergebnisse im Anhang D: Der genaue Aufbau des Messsystems wird in [126, 127] dargestellt und beschrieben. Die Proben für die Analysen wurden mit Hilfe eines Riffelteilers erstellt.

Bildanalyse

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Anzahl der frei in der FF vorliegenden AM-Partikel der Klasse < 100 µm sowie die Schichtdicke der Elektrodenfolien (über das Bildbearbeitungsprogramm CorelDRAW Graphics Suite 12) wurden mit Hilfe des REM vom Typ Phenom der Fa. FEI bestimmt. Zusätzlich dazu wurden mit dem Gerät aber auch Aufnahmen der Elektrodenoberfläche sowie der verschiedenen FFs gemacht. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Partikelfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl im Hochvakuum abgetastet. Dadurch kommt es zur Streuung von Elektronen. Mit Hilfe von Detektoren werden die entstehenden Signale erfasst und in Grauwertinformationen umgewandelt. Aufgrund der geringeren Elektronenwellenlängen sind Partikel mit einer deutlich höheren Auflösung bis zu ca. 0,1 nm im Vergleich zum Lichtmikroskop abbildbar. Zur Darstellung von Topographiekontrasten werden Sekundärelektronen (SE) genutzt. Diese stammen aus einem wenige nm unter der Oberfläche gelegenen Bereich. Die Abbildung von Materialkontrasten wird üblicherweise durch Rückstreuelektronen (BSE) erzeugt. Diese stammen

aus einem tiefer unter der Oberfläche gelegenem Bereich der Probe. Die Auflösung für über BSE erzeugte Bilder ist daher geringer (µm-Bereich) als für über SE erzeugte Bilder (nm-Bereich). Die Intensität der BSE ist von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Je höher die Ordnungszahl, desto höher die Rückstreuung und desto heller erscheint der abgetastete Bereich im Bild. Es wird ein dreidimensional erscheinendes Bild erzeugt. Elektrisch nichtleitende Proben können sich im Elektronenstrahl aufladen und erscheinen dann besonders hell. Es ist daher notwendig, die Proben in einer Unterdruckkammer mittels Plasmas mit einer dünnen, leitfähigen Metallschicht (z.B. Au, Pd) zu überziehen (Gerät: SputterCoater SC7640 der Fa. Quorum Technologies, Dauer: 30 s) [124, 128, 129]. Die Probenpräparation für die FF bzw. Siebklassen der FF erfolgt entsprechend der in Anhang E beschriebenen Weise. Zur Ermittlung der Schichtdicke der Elektroden wurden diese in Teilstücke geschnitten und in einem dafür vorgesehenen Probenträger eingespannt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise eines REM befindet sich in [126, 128].

4.2.4 Ermittlung der Größe des Trennmerkmals

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen kann mit Hilfe der Suszeptibilitätswaage MSB MK II Auto der Fa. Sherwood Scientific ermittelt werden [130]. Für die Messung muss die Probe stabförmig vorliegen. Alternativ kann sie aber auch in ein Probenröhrchen aus Glas eingebracht werden. Im Vorfeld muss dann die magnetische Suszeptibilität des Probenröhrchens bestimmt werden. Die Messung beruht im Grunde auf dem Funktionsprinzip der Gouy-Waage. Durch das Einbringen der Probe in ein Magnetfeld kommt es zu einer Krafteinwirkung auf die Probe. Diese Kraftwirkung ist abhängig von den magnetischen Eigenschaften der Probe und führt zu einer Auslenkung des im Messsystem befindlichen Waagebalkens aus der Ruhelage. Optische Sensoren registrieren diese Auslenkung. Auf der anderen Seite des Balkens befindet sich eine Spule. Über einen Regelkreis wird an dieser so lange der Strom verändert, bis das sich dadurch ausbildende magnetische Feld den Waagebalken wieder in seine Ruhelage zurückgebracht hat. Über die Höhe des dazu benötigten Stroms kann anschließend die massebezogene Suszeptibilität der Probe über folgende Gleichung ermittelt werden.

$$\chi = \frac{h}{m}\left(\frac{C}{10^9}(R - R_0) + \varkappa_{Luft} \cdot A\right) \qquad (19)$$

Dabei sind m die Probenmasse, h die Füllhöhe und A die Querschnittsfläche der Probe, $\varkappa_{Luft}$ die volumenbezogene Suszeptibilität der Luft, C eine Gerätekonstante, R das Messsignal der Probe und R_0 das Messsignal des leeren Probenröhrchens. Die Ausgabe der massebezogenen Suszeptibilität erfolgt am Gerät in CGS-Einheiten und muss bei Bedarf über die Multiplikation mit dem Faktor 4π in die SI-Einheiten umgerechnet werden. Eine Prinzipskizze zum Aufbau des Messsystems befindet sich in [110]. Ist die direkte Messung der massebezogenen Suszeptibilität das Ziel, muss zusätzlich die Masse und das Volumen (bzw. die Dichte ρ) der Probe ermittelt werden. Eine Umrechnung in die molare Suszeptibilität kann im Anschluss über die molare Masse M der Probe erfolgen [110, 130-132]. Die Probenahme für die Analyse erfolgte mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers.

Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung von Feststoffen, Pulvern und Slurries kann mit einem Multivolume Pyknometer 1305 bzw. dem Nachfolgemodel AccuPyc II 1340 der Fa. Micromeritics erfolgen. Beide Geräte basieren auf demselben Messprinzip. Durch Verdrängung von Volumina kann über die ideale Gasgleichung [133] auf die Dichte eines Stoffes geschlossen werden (pV = const.). Dabei wird, in einer mit einem bekannten Gas (Helium, Stickstoff) gefüllten Probenkammer, zunächst der Druck p_1 ermittelt. In der Probenkammer befindet sich die Probe mit bekannter eingewogener Masse m_P. Anschließend wird über ein Ventil der Weg zu einer sich anschließenden Expansionskammer freigegeben und erneut der Druck p_2 ermittelt. Die Stoffmenge des Gases bleibt dabei konstant, wodurch sich die Berechnung des Probenvolumens V_P ermöglicht. Die Volumina der Expansionskammer V_Exp und der Probenkammer V_PK müssen für die Berechnung bekannt sein.

$$V_\mathrm{P} = V_\mathrm{PK} - V_\mathrm{Exp} \cdot \frac{1}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \qquad (20)$$

Mit Hilfe des Probenvolumens und der Probenmasse kann anschließend die Dichte der Probe ρ_P über die bekannte Gleichung bestimmt werden.

$$\rho_\mathrm{P} = \frac{m_\mathrm{P}}{V_\mathrm{P}} \qquad (21)$$

Die Messgröße ist dabei der Quotient aus $\frac{p_1}{p_2}$ [134, 135]. Die Proben für die Analysen wurden mit Hilfe eines Riffelteilers erstellt.

4.2.5 Ermittlung des Gehaltes an Aktivmaterial in der Feinfraktion

Eine exakte Bestimmung der Gehalte der einzelnen AMs bzw. des gesamten AM ist über die ICP-OES und die EA für die LIB-Typen 1 und 2 nicht möglich. Die Anteile der eingesetzten AM-Typen in den LIBs sowie die stöchiometrischen Verhältnisse innerhalb dieser Verbindungen sind, wie auch für die Typen 1 und 2, selten bekannt. Für Typ 1 im Einzelnen ist die Stöchiometrie des NMC und des NCA unbekannt. Für Typ 2 ist das zusätzliche AM bzw. die nickel- und/oder kobalthaltige Komponente nicht bekannt. Bei der Synthese der jeweiligen AMs kann es zudem zur Bildung von Nebenprodukten wie MnO_2, NiO oder CoO kommen. Daher kann, selbst bei Bekanntsein der Anteile der AM-Typen und der stöchiometrischen Verhältnisse in den Verbindungen, ein berechneter Wert für den Gehalt fehlerbehaftet sein. Eine Ermittlung des AM-Gehaltes oder auch des $LiPF_6$-Gehaltes über den Lithiumgehalt in der FF ist entgegen ersten Annahmen ebenfalls nicht eindeutig möglich. Lithium liegt zum einen in beiden Komponenten chemisch gebunden vor. Zum anderen kann es zusätzlich eingelagert im Graphit vorliegen. Infolge von Alterungsprozessen kann es zudem zum sogenannten alterungsinduzierten Lithium-Plating auf der Anodenbeschichtung kommen [136]. Alle diese Gehalte tragen zum über ICP-OES ermittelten Wert bei. Eine eindeutige Bestimmung der jeweiligen Anteile des vorhandenen Lithiums in den Verbindungen ist mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Lediglich der Gehalt des Lithiums im anhaftenden $LiPF_6$-Leitsalz ist über das stöchiometrische Verhältnis und den über den Phosphorgehalt ermittelten Leitsalzgehalt zugänglich. Durch eine separate Analyse der Anoden- und Kathodenbeschichtung auf ihren Lithiumgehalt hin kann im Einzelfall diesem Problem zumindest teilweise entgegengewirkt werden. Die dadurch gewonnenen Werte haben jedoch keine Allgemeingültigkeit, da für jede LIB von einem unterschiedlichen Maß an Lithiumeinlagerungen im Graphit sowie Lithium-Plating, welches teilweise nur lokal auftreten kann, auszugehen ist.

Die Bestimmung des tatsächlichen Gehaltes des LFP in der FF des Typs 3 ist hingegen rechnerisch über den Phosphorgehalt und/oder Eisengehalt in der FF und die molaren Verhältnisse näherungsweise möglich. Mögliche Gehalte an Eisen und Phosphor, welche aus Abrieb bzw. Leitsalz-Anhaftungen ($LiPF_6$) stammen, müssen im Vergleich zu den Gehalten beider Stoffe aus dem AM dann als vernachlässigbar gering angesehen werden. Die Ermittlung eines angenäherten AM-Gehaltes in der FF der Typen 1 und 2 ist über eine Bilanzierung möglich. Bestimmt man die Gehalte aller ebenso in der FF enthaltenen Komponenten, erhält man so den Masseanteil der AMs. Innerhalb dieser Untersuchung

wurde beispielhaft der massenmäßige Gehalt des AM in der FF des Typs 1.4 ermittelt. Erwartungsgemäß befinden sich in der FF die Bestandteile der Elektrodenverbunde (Beschichtungskomponenten und Metallfolien), Anhaftungen des Elektrolyts (Leitsalz und organische Lösungsmittel) sowie ggf. Eisen als Abrieb aus der mechanischen Zerkleinerung der LIBs. Der Gehalt der AMs c_{AM} lässt sich dann über Gleichung (22) berechnen:

$$c_{\mathrm{AM}} = 100 - c_{\mathrm{C}} - c_{\mathrm{Al}} - c_{\mathrm{Cu}} - c_{\mathrm{LiPF6}} - c_{\mathrm{H}} - c_{\mathrm{Fe}} - c_{\mathrm{F,PVDF}} - c_{\mathrm{O,Organik}} - X \tag{22}$$

Die Gehalte der Elektrodenfolien Aluminium und Kupfer, der Fe-Abrieb sowie die Elemente Lithium, Kobalt, Mangan und Nickel lassen sich über die ICP-OES bestimmen. Ebenso der Gehalt an Phosphor. Die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sind durch die EA zugänglich.

Aluminium und Kupfer befinden sich in den häufigsten Fällen lediglich in den Elektrodenfolien. Hier kann direkt auf die über ICP-OES ermittelten Werte zurückgegriffen werden. In Einzelfällen (wie auch bei der betrachteten FF) ist Aluminium jedoch auch ein Bestandteil der AMs. Je nach stöchiometrischem Verhältnis und Anteil des aluminiumhaltigen AM in der Elektrodenbeschichtung muss der über ICP-OES ermittelte Wert für Aluminium um den im AM vorliegenden Gehalt reduziert werden. Ein typischer stöchiometrischer Faktor für Aluminium in NCA ist 0,05 [137]. In diesem Fall würde der Anteil an Aluminium im gesamten AM lediglich 1,4 Ma.-% betragen. Werden neben NCA weitere AMs in der Elektrodenbeschichtung eingesetzt sowie auch durch das Vorliegen in der FF vermindert sich dieser Wert weiter. Zu Gunsten der Bilanzierung wird dieser daher zunächst als vernachlässigbar gering angesehen. Der über ICP-OES ermittelte Gehalt an Eisen kann ebenfalls direkt für die Berechnung übernommen werden, da er im Normalfall lediglich auf den Fe-Abrieb bei der Zerkleinerung der LIBs zurückzuführen ist. In einigen Fällen ist Eisen jedoch auch Bestandteil der AMs (LFP, LFMP). Bei Bedarf (bspw. bei unbekannter stöchiometrischer Zusammensetzung des AM) kann der Gehalt des AM dann ebenfalls über eine Bilanzierung erfolgen. Es wird dann empfohlen, den durch Abrieb entstandenen Gehalt an Eisen als vernachlässigbar im Vergleich zum Gehalt an Eisen im AM zu betrachten. Die Gehalte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs können direkt aus der EA entnommen werden. Beide Elemente sind Bestandteil der organischen Lösungsmittel und der/des Binder(s). Kohlenstoff stellt zusätzlich das Material dar, aus dem Graphit und Ruß

bestehen. Der fehlende Gehalt an Sauerstoff $c_{O,\text{organik}}$, welcher in den organischen Lösungsmitteln (Organik) enthalten ist, lässt sich über deren Anteil (in Form von Anhaftungen) in der FF abschätzen. Dabei wird angenommen, dass alle enthaltenen Komponenten der organischen Lösungsmittel zu gleichen Anteilen eingesetzt wurden. Es wird über die molare Masse der Mittelwert des Masseanteils an Sauerstoff in den Komponenten der organischen Lösungsmittel $\bar{c}_{O,\text{mol}}$ gebildet. Aus dem Gehalt der organischen Lösungsmittel in der FF $c_{O\text{rganik}}$ kann dann ein Wert für den Gehalt des enthaltenen Sauerstoffs berechnet werden.

$$c_{\text{O,organik}} = \frac{\bar{c}_{\text{O,mol}} \cdot c_{\text{Organik,FF}}}{100} \qquad (23)$$

In den häufig in der Anodenbeschichtung eingesetzten Bindern (SBR und CMC) befinden sich lediglich die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese sind bereits in den Messungen der EA enthalten. Im PVDF-Binder der Kathode befindet sich zusätzlich zum Kohlenstoff und Wasserstoff noch Fluor. Der Gehalt an Fluor in der FF $c_{\text{F,PVDF}}$, welcher dem PVDF-Binder zuzuschreiben ist, lässt sich über folgende Gleichung berechnen

$$c_{\text{F,PVDF}} = \frac{c_{\text{F,PVDF,mol}} \cdot c_{\text{C,PVDF}}}{c_{\text{C,PVDF,mol}}} \qquad (24)$$

Dabei sind $c_{\text{F,PVDF,mol}}$ und $c_{\text{C,PVDF,mol}}$ die über die molaren Massen berechneten massenmäßigen Gehalte am Binder. Den Gehalt an Kohlenstoff in der FF $c_{\text{C,PVDF,FF}}$, der im PVDF-Binder enthalten ist, erhält man über

$$c_{\text{C,PVDF}} = \frac{c_{\text{Ck}}}{\frac{c_{\text{C,PVDF,Kathode}}}{c_{\text{C,Ruß,Kathode}}} + 1} \qquad (25)$$

Es gilt dabei für die Kathode sowie auch die FF

$$c_{\text{Ck}} = c_{\text{C,PVDF}} + c_{\text{C,Ruß}} \qquad (26)$$

$$\frac{c_{\text{C,PVDF}}}{c_{\text{C,Ruß}}} = \text{konst.} \qquad (27)$$

Der Kohlenstoffgehalt der Kathodenbeschichtung in der FF $c_{\text{Ck,FF}}$ lässt sich über die in Anhang F beschriebene Vorgehensweise berechnen. Für den Gehalt an Ruß in der Kathode $c_{\text{C,Ruß,Kathode}}$ wurde der Mittelwert aus Literaturangaben herangezogen. Der Gehalt des Leitsalzes $LIPF_6$ in der FF c_{LiPF6} kann über den ermittelten Gehalt des

Phosphors c_{P} sowie über dessen molaren massenmäßigen Anteil im Leitsalz $c_{\mathrm{P,LiPF6,mol}}$ berechnet werden.

$$c_{\mathrm{LiPF6}} = \frac{100 \cdot c_{\mathrm{P}}}{c_{\mathrm{P,LiPF6,mol}}} \qquad (28)$$

Sonstige Bestandteile gelten als Verunreinigung bzw. nicht weiter deklarierte Zusatzstoffe X. Die Gehalte der Verunreinigungen können bei weitestgehend sauberem Arbeiten als vernachlässigbar gering angesehen werden. Aus Zweckmäßigkeit gilt für die Bilanzierung dasselbe auch für die Gehalte der Zusatzstoffe.
Ein auf diese Weise berechneter Wert für den AM-Gehalt ist lediglich auf die für die Messungen herangezogene FF gültig. Aufgrund der in den meisten Fällen individuellen Vorgeschichte und Beanspruchung der LIBs sowie auch der FF muss zunächst von Unterschieden in der Zusammensetzung der FF bereits eines LIB-Typs ausgegangen werden. Diesem Problem zumindest teilweise entgegenwirkend wäre eine komplett identische Vorbehandlung der LIBs und der FF eines LIB-Typs.

Eine weitere Methode zur Ermittlung des Gehalts der AMs in der FF, deren Eignung jedoch nicht bestätigt werden konnte, wurde über eine kombinierte Aufschluss-zerkleinerung mit anschließender Schwimm-Sink-Sortierung untersucht. Die Ergebnisse dazu befinden sich in Anhang G.

4.2.6 Einschätzung der Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse sowie Ermittlung des Aufschlussgrads

Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse (Verbunde in der Feinfraktion)

Eine erste Einschätzung der Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse wurde anhand von Beobachtungen (optischer Eindruck der FF/visuelle Untersuchung mit und ohne Mikroskop) während der Untersuchungen an LIBs (manuelle Demontage, Entschichten der Elektrodenfolien) durchgeführt. Mit Hilfe der Literaturangaben zum Aufbau der LIB, Angaben zu Primär-/Sekundärpartikelgrößen der AMs und den Ergebnissen aus parallelen Untersuchungen (Dicke der Elektrodenbeschichtung, Elementanalysen der Siebklassen der FF) wurden diese erweitert.

Ermittlung des Aufschlussgrads

Zur Ermittlung des Aufschlussgrads gibt es im Allgemeinen verschiedene Möglichkeiten. Als Bespiele sollen hier die Bestimmung mittels Trennanalyse (unter Ausnutzung

magnetischer Eigenschaften oder von Dichteunterschieden) oder anhand von optischen Eigenschaften genannt werden (siehe Kapitel 3.3.1). Eine nähere Beschreibung und ausführliche theoretische Betrachtung bezüglich der Aufschlussgradbestimmung der AMs in der FF befindet sich in [126] bzw. zusammengefasst in Tabelle 18.

Aufgrund verschiedener Einschränkungen und Limitierungen wurden die typischen Methoden zur Bestimmung des Aufschlussgrads als ungeeignet ermittelt. Als alternative Möglichkeit wird zum einen die Ermittlung des Aufschlussgrads über die Mineral Liberation Analysis (MLA) (Anhang H) in Aussicht gestellt. Dabei ist auf die richtige Probenvorbereitung zu achten (Einbettung in Carnauberwachs anstelle üblicherweise in Epoxidharz [138]). Die MLA allgemein kann bei einer in Wachs eingebetteten und angeschliffenen Probe sowie einer geeigneten Software Aufschluss über Verwachsungsverhältnisse innerhalb der Partikel in der Probe geben. Die Untersuchungen hierzu wurden aufgenommen.

Zum anderen ist eine Ermittlung des Aufschlussgrads über nachfolgende Gleichung möglich. Diese ermöglicht es einen Näherungswert für den Aufschlussgrad anhand der zur Verfügung stehenden Informationen bzw. zugänglichen Informationen zu berechnen. Die Herleitung der Gleichung befindet sich in Anhang E. Der Aufschlussgrad wurde auf diese Weise für die FF des Typs 1.4 entsprechend Tabelle 17 bestimmt.

$$A = 100\,\% \cdot \frac{\frac{\pi}{6} \cdot \bar{x}^3_{\mathrm{AM,ges,FF}} \cdot \bar{\rho}_{\mathrm{AM}} \cdot Q_3(100\mu m)}{c_{AM}} \cdot \frac{n_{\mathrm{AM,frei,<100\mu m}} \cdot \frac{A_{<100\mu\mathrm{m,Probentr\ REM}}}{A_{<100\mu\mathrm{m,Bild\ REM}}}}{m_{<100\mu\mathrm{m,Probetr\ REM}}} \tag{29}$$

$n_{\mathrm{AM,frei,<100\mu m}}$	Anzahl frei in der Klasse < 100 µm vorliegender AM-Partikel
$\bar{x}_{\mathrm{AM,ges,FF}}$	mittlere Partikelgröße der AMs in der FF
$\bar{\rho}_{\mathrm{AM}}$	mittlere Dichte der AMs in der FF
$A_{<100\mu\mathrm{m,Probentr\ REM}}$	Fläche des REM-Probenträgers
$A_{<100\mu\mathrm{m,Bild\ REM}}$	Fläche des Bildausschnittes (REM-Aufnahme)
$Q_3(100\mu m)$	Quantil der massenmäßigen PGV für x < 100 µm
$m_{<100\mu\mathrm{m,Probetr\ REM}}$	Masse der Klasse < 100 µm auf dem Probenträger
c_{AM}	Gehalt der AMs in der FF

Tabelle 18: Übersicht der Machbarkeitsanalyse zur Ermittlung des Aufschlussgrads hinsichtlich der AMs der FF anhand klassischer und kombinierter Methoden

	Methode	Vorbetrachtungen	Ausschlusskriterium
1a	Trennanalyse - magnet. Eigenschaften	• Zerlegung in Suszeptibilitätsklassen (Isodynamikscheider) u. Messung magnet. Eigenschaften (Suszeptibilitätswaage) • Hohe magnet. Suszept. bestimmter AMs ($\chi > 286 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg)	• Arbeitsbereich Isodynamikscheider (0,25 bis 1,0 mm) vs. Primär-/Sekundärpartikelgröße (1…20 µm)
1b	Trennanalyse - Dichteunterschiede	• Ausreichende Dichteunterschiede: $\rho_{Cu} > \rho_{AM} > \rho_{C, \rho_{Al, \ldots}}$ (8,9 g/cm^3 > 2,5-5,0 g/cm^3 > 2,7 g/cm^3) u. Vorliegen von AM-Cu-Verbunden unwahrscheinlich • Sinkgut: freie AMs + Cu-Verbunde, Schwimmgut: AM-Verbunde + Rest (C, Al…) → Ermittlung aller Gehalte in den Produkten über ICP-OES/EA → Berechnung Aufschlussgrad	• Keine geeignete Schwerflüssigkeit (Na-Polywolframat: ρ_{max} = 3,1 g/cm^3) • Nachteile Schwertrübe (FeSi, FeCr: ρ_{max} = 4,2 g/cm^3): Materialtrenng. schwierig, Analysenaufwand hoch, teuer • Einsatz mehrerer verschiedener AMs: ggf. keine Dichteunterschiede bei AM 1 in Verbund u. freiem AM 2 $\rho_{AM1,Verb} = \rho_{AM2,frei}$
2a	Anzahl + Flächenteile - Ausnutzung optischer Eigenschaften (Kombination Partikelform und-farbe / Lichtmikroskop)	• einige AMs nahezu kugelförmig (reines NMC, LMO), aber AM-Mischungen • Formvariation Cu, Al (Zerkleinerte Folien, Verkugelung)	• Partikelgröße zu gering • keine farbliche Unterscheidung der AM- u. C-Partikel (alle schwarz/grau, nur Cu + Al erkennbar)
2b	Anzahl + Flächenteile - Ausnutzung Rückstreuelektronenkontrast (Kombination REM / Software zur Bildverarbeitung)	• Optische Unterscheidung der Komponenten durch unterschiedliche Intensität zurückgestreuter Elektronen schwerer und leichterer Elemente (Bereiche erscheinen dunkler bzw. heller) möglich	• unzureichende Grauwertunterscheidung C-haltiger Komponenten + C-haltiger Untergrund (Probenhalter) • Software „ImageJ“ zur Einteilg. d. Partikel in AM_{frei}/AM_{Verb} + Verbunde AM/Al bzw. Cu/Graphit ungeeignet
2c	Anzahl + Flächenteile - Ausnutzung Rückstreuelektronenkontrast und charakteristische Röntgenstrahlung (REM + EDS + MLA-Software = MLA = Mineral Liberation Analysis)	• Siehe Vorbetrachtungen 2b • Informationen zu enthaltenen Komponenten, Partikel-größen, Verbund- u. Aufschlussverhältnissen werden generiert	• Ggf. Genauigkeit des ermittelten Aufschlussgrads (nur Berechnung eines Näherungswertes mit nicht quantifizierbarem Fehler möglich)
2d	Anzahl + Flächenteile - Ausnutzung Rückstreuelektronenkontrast (Kombination REM / manuelles Auszählen)	• Siehe Vorbetrachtungen 2b	• In Einzelfällen möglich, jedoch großer zeitlicher Aufwand (Zählen der frei vorliegenden AM-Partikel + Ermittlung der Partikelgröße)

Vorausgreifend auf Kapitel 5.2.1 wird davon ausgegangen, dass aufgeschlossene AM-Partikel lediglich im Partikelgrößenbereich der Primär- bzw. Sekundärpartikelgröße der AMs vorliegen. Zur Ermittlung des Aufschlussgrads wird daher die durch trockene Siebklassierung gewonnene Klasse < 0,1 mm zur Analyse herangezogen. Prinzipiell wäre auch die Analyse einer Klasse mit einer geringeren oberen Partikelgröße möglich. Aufgrund von zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und auch den Siebelementen mit Abnahme der Partikelgröße wird jedoch darauf verzichtet. Zur Ermittlung einzelner für die Berechnung benötigter Größen wurden in diesem Zusammenhang REM-Aufnahmen dieser Klasse, der anhand einer Siebanalyse ermittelte massenmäßige Anteil dieser Klasse sowie die über Pyknometrie erhaltenen Dichten der enthaltenen AMs herangezogen. Es ist zu betonen, dass ein auf diese Weise ermittelter Aufschlussgrad aus den in Anhang I noch einmal näher beschriebenen Gründen lediglich eine Näherung darstellt. Es zeichnet sich bereits hier ab, dass die Bestimmung des Aufschlussgrads bezüglich der AMs mit einem hohen Aufwand verbunden ist.

Der Anteil der Klasse < 0,1 mm beträgt lediglich < 24 % (Typ 1.1, 1.4 und 1.6). Jedoch kann auch diese Klasse noch einen hohen Gehalt der AM im Verbund aufweisen. Zudem liegt auch in der Klasse 0,1…1,0 mm noch ein hoher Gehalt an AM vor ($c_{\text{AM-K}}$ = 20,5 Ma.-% für Typ 1.1). Um den Aufschlussgrad zu erhöhen, ist eine Aufschlusszerkleinerung notwendig. Der massenmäßige Anteil an Partikeln, welcher Partikelgrößen kleiner als die Sekundärpartikelgröße der AMs aufweist, sollte nach der Zerkleinerung den massemäßigen Anteil an Nicht-AM-Partikeln übersteigen. Zudem kommt es in diesem Partikelgrößenbereich vermehrt zu Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Bei einer mechanischen Sortierung erfordert dies sowie auch die notwendige Aufschlusszerkleinerung einen höheren apparativen Aufwand.

Es erscheint daher sinnvoller, eine Sortierung der Komponenten in Kathodenbeschichtung, Anodenbeschichtung, Kupferfolie und Aluminiumfolie anzustreben. Insbesondere auch, da durch Verfolgung der Option 1 (mechanische Aufbereitung zur Rückgewinnung erlösbringender Wertkomponenten) eine hydrometallurgische Aufbereitung der Kathodenbeschichtung erforderlich ist. Dadurch rückt auch die Betrachtung und Ermittlung der Aufschlussverhältnisse bezüglich der jeweiligen Elektrodenbeschichtung von der Elektrodenfolie in den Fokus. Eine Abtrennung der AMs innerhalb eines Verbundes (Verbund Kathodenbeschichtung oder Verbund Kathodenbeschichtung + Aluminiumfolie) kann dann angestrebt werden.

4.3 Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden die einzelnen Methoden auf ihre Eignung zur Anreicherung bestimmter Komponenten hin überprüft. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden aus verschiedenen Gründen (Inhomogenität des Materials, begrenzte Materialmenge, zeitlicher Aufwand) nur in Einzelfällen durchgeführt. Das Material wurde ohne eine weitere Vorbehandlung für die Untersuchungen genutzt. Eine Sortierung im Bereich feiner Partikel ist aufgrund der auftretenden Wechselwirkungen in Form von van-der-Waals-Kräften und ggf. weiteren Kräften (elektrostatische Kräfte, Kapillarkräfte, …) zwischen benachbarten Partikeln (ab $x < 250$ µm) [95] prinzipiell kritisch (Gewährleistung ausreichender Dispergierung, Fehlausträge infolge der Wechselwirkungen). Eine Vereinzelung der AM wurde daher zunächst nicht angestrebt und auf eine Zerkleinerung zur Erhöhung des Aufschlussgrades der AM im Vorfeld an die Anreicherungsversuche verzichtet. Es wurde vielmehr, wie soeben in Kapitel 4.2.6 vorgeschlagen eine Abtrennung der AM innerhalb der Kathodenbeschichtung verfolgt. Da Zerkleinerungsprozesse sehr energie- und kostenintensiv sind, ist laut Schubert [95] zudem zu überlegen, wie weitgehend eine Zerkleinerung sinnvoll ist.

Als zu betrachtende und voneinander zu trennende Komponenten wurden die AMs innerhalb der Kathodenbeschichtung, die Anodenbeschichtung sowie die Metalle Aluminium und Kupfer der Elektrodenfolien in der nachfolgend dargestellten Form genutzt.

Eine exakte Bestimmung der AM-Gehalte für die LIB-Typen 1 und 2 ist nicht möglich. Die näherungsweise Bestimmung über eine Bilanzierung indessen ist mit einem hohen Aufwand verbunden (siehe Kapitel 4.2.5). Zur besseren Vergleichbarkeit wird zur Ermittlung des Sortiererfolgs daher empfohlen, jeweils die Summen der in den jeweilig eingesetzten AMs enthaltenen Komponenten (AM-K), außer Lithium, Sauerstoff und ggf. Aluminium heranzuziehen (Tabelle 19).

Tabelle 19: Zur Ermittlung des Sortiererfolgs genutzte Komponenten der eingesetzten Aktivmaterialien

	Typ 1	Typ 2	Typ 3
AM-K	Co, Mn, Ni	Co, Mn, Ni	Fe, P

In der FF liegt der Kohlenstoff innerhalb verschiedener Verbindungen vor. Es gibt zum einen den in der Anodenbeschichtung eingesetzten Graphit, den Leitruß sowie einen oder mehrere kohlenstoffhaltige Binder. Zum anderen gibt es auch in der Kathodenbeschichtung einen kohlenstoffhaltigen Binder (wie bspw. PVDF) und den Leitruß. Die

über die EA ermittelten Kohlenstoffgehalte entsprechen der Summe der Kohlenstoffe all dieser Verbindungen (C_{ges}). Über den in der reinen Kathodenbeschichtung vorliegenden (siehe Kapitel 5.1.3) Kohlenstoff lässt sich, in Abhängigkeit von den AM-K-Gehalten, näherungsweise der jeweilige Gehalt an Kohlenstoff berechnen, welcher aus der Kathodenbeschichtung (C_K) bzw. aus der Anodenbeschichtung (C_A) stammt (Anhang F). Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass aufgrund der PGV der FF und der Primär-/Sekundärpartikelgröße der AMs, der gesamte in der Kathode befindliche Kohlenstoff im Verbund mit dem AM vorliegt. Des Weiteren wird angenommen, dass er dort gleichmäßig verteilt vorliegt, da Zellausfälle aufgrund lokaler Inhomogenitäten in der Regel vermieden werden sollen [28]. Dadurch besteht zum einen immer das gleiche Verhältnis zwischen AM-K und dem Kohlenstoff der Kathode. Zum anderen ist es für die nachfolgenden Betrachtungen somit lediglich notwendig den Sortiererfolg für den C_A darzustellen, da eine Sortierung nur entsprechend der bereits in Kapitel 4.2.6 genannten Komponenten erfolgen kann. Die Berechnung des Gehaltes an C_A erfolgt über die Bildung der Differenz aus dem Gehalt des C_{ges} und dem Gehalt des ermittelten C_K. Die Kenngrößen für die Metalle Aluminium und Kupfer der Elektrodenfolien werden direkt aus den über die ICP-OES ermittelten Gehalten berechnet. Zwar wird Aluminium auch als Bestandteil des AM NCA eingesetzt, jedoch ist aufgrund des üblicherweise vorliegenden stöchiometrischen Verhältnisses (Ni:Co:Al = 0,8:0,15:0,05) der Anteil so gering, dass dieser vernachlässigt werden kann. Kupfer wird, soweit bekannt, außer als Anodenfolie in keiner weiteren Verbindung oder Komponente der LIB eingesetzt.

Die maximal erreichbaren Masse- und Wertstoffausbringen ($R_{m,\max}$ und $R_{c,\max}$) für Sortierprozesse können prinzipiell jeweils 100 % betragen. Ein Masseausbringen von R_m = 100 % bedeutet jedoch, dass das gesamte Aufgabegut in einem Produkt ausgebracht wurde und somit keine Sortierung stattgefunden hat. Bei einer Trennung von Komponenten sollte das Masseausbringen daher R_m < 100 % betragen. Eine theoretische Aussage zur Höhe des maximalen Masseausbringens ist auf Basis der Materialeigenschaften der enthaltenen Komponenten und den damit verbundenen Erwartungen zum Austrag der Komponenten in einem bestimmten Produkt möglich. Die maximalen Anreicherungsfaktoren $i_{\max}$ sind ggf. abhängig von Komponenten, mit denen die Wertkomponenten in einer Verbindung oder als nicht aufgeschlossener Verbund vorliegen. Allgemein gilt für die Berechnung des maximalen Masseausbringens und Anreicherungsfaktors

$$R_{m,\max} = \frac{m_{\mathrm{P,max}}}{m_{\mathrm{A}}} \cdot 100\ \% \qquad (30)$$

$$i_{\max} = \frac{c_{\mathrm{P,max}}}{c_{\mathrm{A}}} \qquad (31)$$

Dabei ist $m_{\mathrm{P,max}}$ die maximale Masse der im jeweiligen Produkt erwarteten Komponente(n) und $c_{\mathrm{P,max}}$ der maximale in einem Produkt erreichbare Gehalt der betrachteten Komponente(n). Als Näherung wird innerhalb dieser Arbeit davon ausgegangen, dass im Fall von Aluminium und Kupfer ein nahezu komplettes Entschichten der Folien und dadurch auch eine 100 % sortenreine Trennung theoretisch möglich ist ($c_{\max}$ = 100 %). Da beides in der Realität jedoch unwahrscheinlich ist, werden sich die Anreicherungsfaktoren jeweils in einem Bereich weit unterhalb der maximal berechneten Werte bewegen. Aufgrund der Größe des jeweiligen Trennmerkmals für Kupfer und Aluminium sowie deren Partikelform ist zudem eine sortenreine Abtrennung innerhalb der vorgestellten Versuche zur Anreicherung zwangsläufig nicht zu erwarten.

Die AM-K hingegen liegen wie beschrieben nicht frei vor. Sie sind zum einen Bestandteil der AMs und treten daher stets in Verbindung mit dem enthaltenen Sauerstoff und dem Lithium auf. Zum anderen liegen sie, noch einmal vorausgreifend auf Kapitel 5.2.1, im Partikelgrößenbereich oberhalb der Primär- bzw. Sekundärpartikelgröße noch als Verbund in der FF vor. Der maximal erreichbare Anreicherungsfaktor lässt sich dann aus dem Gehalt der AM-K in den reinen Kathodenbeschichtungen (dem maximal erreichbaren Gehalt der AM-K) und dem Gehalt der AM-K der jeweiligen FF berechnen. Er setzt zudem ein komplettes Entschichten der Aluminium-Kathodenfolie (Optimum) voraus und entspricht zugleich dem maximalen Anreicherungsfaktor für die AMs.

Für den Kohlenstoff der Anode wird ebenfalls von einem kompletten Entschichten der Kupfer-Anodenfolie ausgegangen. Da die Gehalte der ebenfalls in der Anodenbeschichtung enthaltenen Nicht-Kohlenstoffkomponenten (Wasserstoff und Sauerstoff aus Bindern, anhaftendes $LiPF_6$ - Leitsalz, Komponenten anhaftender organischer Lösungsmittel) als vernachlässigbar gering eingeschätzt werden, kann für die Berechnung auch hier ein maximal erreichbarer Gehalt von 100 Ma.-% angesetzt werden.

Der Lösungsmittelanteil in den LIBs der Elektrofahrzeuge ist zum einen < 10-15 Ma.-% [36, 139]. Zum anderen sind einige der Lösungsmittel leichtflüchtig, so dass die bei der Zerkleinerung resultierenden FF, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, in weitestgehend trockener Form vorliegen. Durch eine nasse Aufbereitung wäre ein deutlich höherer Aufwand im Vorfeld und auch im Anschluss an die Sortierprozesse notwendig. Das

Material muss zum einen vor der Aufgabe suspendiert werden. Aufgrund hydrophober Bestandteile in der FF kann hier der Einsatz von Substanzen zum Herabsetzen der Oberflächenspannung (bspw. Tenside) notwendig werden. Durch das Lösen anhaftender Stoffe können zudem zusätzliche Gefährdungen aus der Suspendierung resultieren. Es kann zur Bildung unbekannter, ggf. bedenklicher Verbindungen (bspw. HF) kommen. Unter Umständen sind sogar die anhaftenden Stoffe in Lösung bereits eine Gefährdung. Zum anderen kann es bei einer anschließenden Trocknung zu einer Verklumpung des Materials kommen, da sich wasserlösliche Komponenten (bspw. CMC) wieder erhärten. Die Art und Weise der dann notwendigen weiteren Aufbereitung müsste zunächst untersucht werden. Eine trockene Weiterverarbeitung ist somit vorzuziehen. Aus diesem Grund wurde innerhalb der Arbeit zunächst vorrangig die Sortierleistung trockener Prozesse untersucht. Eine Ausnahme stellt die Schwimm-Sink-Sortierung dar. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt zudem beispielhaft für die FF des LIB-Typs 1. Ergebnisse aus Untersuchungen zur Anreicherung der Komponenten der Typen 2 und 3 werden, soweit vorhanden, im Anhang K und Anhang L zusammengefasst dargestellt.

4.3.1 Siebklassierung

Die FF des LIB-Typs 1.1 (siehe Tabelle 17) wurde zunächst entsprechend der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen trockenen Turmsiebung (Analysensiebung) siebklassiert (5 Siebschnitte zwischen 0,8 und 0,1 mm). Für alle Klassen wurde anschließend eine ICP-OES und eine EA durchgeführt.

4.3.2 Magnetscheidung

Die Werte für die magnetische Suszeptibilität der einzelnen Komponenten wurden der Literatur entnommen oder über Messungen mit der Suszeptibilitätswaage MSB MK II Auto der Fa. Sherwood Scientific ermittelt. Dazu wurde der Mittelwert aus jeweils 6 Proben (Probenteilung mittels Rotationsprobenteiler) der reinen Stoffe (Fa. Sigma Aldrich, Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG) und/oder den manuell von den Elektrodenfolien entfernten Beschichtungen gebildet.

Die FF setzte sich aus Partikeln < 1 mm zusammen. Vorgreifend auf die Ergebnisse zur Ermittlung der magnetischen Suszeptibilität kann davon ausgegangen werden, dass die betrachteten Komponenten entweder schwachmagnetisch oder nichtmagnetisch sind. Zur Trennung der Komponenten eignet sich entsprechend der Literatur (siehe Kapitel 3.4.2) in diesem Fall der Matrixscheider. Dieser wird nass betrieben. Ein solcher steht dem

Institut MVTAT zum einen nicht zur Verfügung. Zum anderen, und als auschlaggebend wirkend, liegt das Material nach entsprechender Vorbehandlung (Zerkleinerung, Siebung) in trockner Form zur weiteren Aufbereitung vor. Diese wird wie in Kapitel 4.3 aufgeführt einer nassen Aufbereitung vorgezogen. Zur Trennung der Komponenten wurde daher der Bandringmagnetscheider gewählt. Ab Partikelgrößen < 250 µm (siehe 3.4.2) muss daher mit einer Beeinflussung der Sortierung aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln gerechnet werden. In einem Orientierungsversuch wurde jedoch die nasse magnetische Abscheidung des reinen AM NMC mit Hilfe eines Matrixscheiders erprobt (Anhang M).

Die nach der Siebklassierung erhaltenen Größenklassen der FF des Typs 1.1 wurden für die Untersuchungen zur Magnetscheidung einzeln auf einen Bandringmagnetscheider (Fa. VEB SKET Magdeburg, $H_{max} = 10^6$ A/m) aufgegeben. Dabei wurde eine Trennung durch stufenweise Erhöhung der magnetischen Feldstärke H_j ($H = 5 \cdot 10^5 \ldots 10 \cdot 10^5$ A/m) bei konstanter Spaltweite von 2 mm untersucht. Das NMP der vorangegangenen Trennstufe einer Klasse stellte dabei das Aufgabegut für die nächste Stufe dar. Der schematische Versuchsablauf und die ermittelten Größen sind in Abbildung 9 dargestellt.

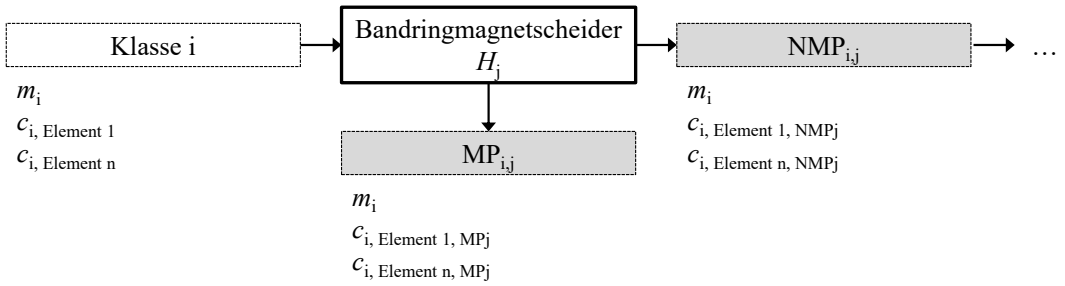


Abbildung 9: Schema des Versuchsablaufs für den Magnetscheideprozess am Bandringmagnetscheider

Für alle Produkte wurde anschließend die Masse m_i ermittelt. Zusätzlich dazu wurden für die Klasse 0,1…0,2 mm sowie auch für die Klasse 0,5…0,8 mm die Gehalte der enthaltenen Elemente $c_{i,Element}$ über die ICP-OES und eine EA (Aufgabegut und NMP) durchgeführt. Für alle weiteren Klassen wurde lediglich der Gehalt des Kohlenstoffs durch die EA im Aufgabegut und NMP ermittelt (Aufwandsminimierung). Die Kohlenstoffgehalte in den MPs bei Feldstärke $H = 10 \cdot 10^5$ A/m wurden jeweils über die Rückbilanzierung der Kohlenstoffmassen im Aufgabegut und im NMP berechnet, da die über die EA ermittelten Werte zu stark fehlerbehaftet bzw. keine Analysenwerte vorhanden waren.

Aufgrund von Voruntersuchungen und den auf diese Weise sukzessiv ermittelten Ergebnissen wird zunächst davon ausgegangen, dass die Ergebnisse der dazwischenliegenden Klassen dieselben Tendenzen aufweisen. Inwieweit sich die Klasse 0,8…1,0 mm in dieses Verhalten einreiht, wird überprüft (deutlich höhere Ausgangsgehalte an Kupfer und Aluminium). Für die Klasse < 0,1 mm wird aufgrund der ab Partikelgrößen < 0,25 mm auftretenden Wechselwirkungen (siehe Kapitel 3.4.2) ein abweichendes Verhalten erwartet.

Die Spaltweite bei der Sortierung mit einem Bandringmagnetscheider muss entsprechend der oberen Partikelgröße einer Klasse angepasst werden ($s_{opt} = 2 \cdot x_o$). Innerhalb der Untersuchungen wurde aus den folgenden Gründen jedoch zunächst darauf verzichtet. Zum einen unterscheiden sich die einzelnen Klassen sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrer Partikelgröße. Durch eine konstante Spaltweite wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Zum anderen ist davon auszugehen, dass in einem späteren Prozessschritt aus Kostengründen und zur Aufwandsminimierung eine geringere Anzahl von Klassen bzw. nur eine Klasse, die sich über mehrere der hier betrachteten Partikelklassen umfasst, aufbereitet wird. Die Untersuchungen zielen daher insbesondere auf die Ermittlung der Partikelklassen der FF, die für den Prozessschritt der Magnetscheidung aus wirtschaftlicher Sicht zusammengefasst werden können, ab. Des Weiteren ist das genaue Einstellen der Spaltweite am Bandringmagnetscheider in diesem Größenbereich bzw. den gegebenen Abstufungen mit den vorhandenen Mitteln nicht oder nur bedingt möglich. Als Folge der konstanten Spaltweite (und der daraus resultierenden geringeren Nähe zur Ringscheibe mit Abnahme der Partikelgröße, siehe auch Kapitel 3.4.2) sind so jedoch geringere und abnehmende Masseausbringen für die MPs in den Klassen mit Partikelgrößen < 0,8 mm zu erwarten.

4.3.3 Dichtesortierung

Die Dichten der einzelnen in der FF enthaltenen Komponenten sowie die Dichten zu erwartender Verbunde wurden der Literatur entnommen, über Pyknometriemessungen oder rechnerisch ermittelt.

Voruntersuchungen zur Trennung der Komponenten einer FF < 1,0 mm wurden zunächst am Falcon Semi-Batch Concentrator L40 der Fa. Sepro Mineral Systems, einer Art Sortierzentrifuge, sowie am Kanalradsichter Multi Plex 100 MZR der Fa. Hosokawa Alpine durchgeführt. Eine Eignung beider Methoden (geringe bis keine Anreicherung, geringe Masseausbringen der Produkte) unter den gegebenen Versuchsbedingungen

konnte zunächst nicht festgestellt werden. Auf eine Darstellung der Ergebnisse innerhalb dieser Arbeit wird daher verzichtet. Weiterführende Untersuchungen im Zusammenhang mit der weiteren Aufbereitung der Klasse < 200 µm als ein Produkt der in Kapitel 5.3 gezeigten Anreicherungsversuche sind an der Sortierzentrifuge jedoch durchgeführt worden und in Anhang N dargestellt.

Schwimm-Sink-Sortierung

In einem Orientierungsversuch wurde als ein nasser Sortierprozess die Eignung der Schwimm-Sink-Sortierung zur Trennung der Komponenten überprüft. Dabei galten die in Tabelle 20 aufgeführten Versuchsbedingungen. Als Aufgabegut diente die FF des Typs 1.5 entsprechend Tabelle 17.

Tabelle 20: Versuchsbedingungen für die Schwimm-Sink-Sortierung mit Hilfe einer Schwerflüssigkeit

Parameter	
Schwerflüssigkeit	Natriumpolywolframat ($3\ Na_2WO_4 \cdot 9\ WO_3 \cdot H_2O$) (Fa. TC-Tungsten Compounds GmbH)
$\rho_{Schwerfl}$ in g/cm^3	2,8
Feststoffanteil in Ma.-%	5,5
Verweilzeit t_{VWZ} in h	16

Die Sortierung wurde in einem 50 ml Becherglas ($Ø_{außen}$ = 38 mm) durchgeführt. Neben dem Schwimm- und Sinkprodukt kann in Abhängigkeit vom Aufgabegut noch ein weiteres Produkt aus der Sortierung resultieren. Dieses Zwischenprodukt entsteht, wenn Komponenten im Aufgabegut die gleiche Dichte wie die der Schwerflüssigkeit aufweisen oder wenn darin besonders feine Partikel enthalten sind. Es befindet sich zwischen dem Schwimm- und Sinkprodukt. Die einzelnen Produkte wurden mit einem Laborlöffel vorsichtig abgeschöpft, filtriert und mit destilliertem Wasser von der Schwerflüssigkeit gereinigt. Anschließend wurden sie getrocknet, ausgewogen und die Gehalte an C, Ni, Co, Mn, Cu und Al über die EA und ICP-OES ermittelt.

Gegenstromsortierung

Für die Gegenstromsortierung wurde der Multi-Plex Zickzack-Sichter MZM der Fa. Hosokawa Alpine genutzt. Durch den Zickzack-förmigen Aufbau des Sichtkanals kommt es nach jeder Wendung zu einer erneuten Ausrichtung des jeweiligen Partikels entsprechend seiner Sinkgeschwindigkeit im Luftstrom. Die besonderen Merkmale der Gutbewegung im Sichter beseitigen zudem, wie bereits erwähnt, Anhaftungen sowie

Verhakungen. Dadurch wird die Vereinzelung der Teilstücke gefördert und eine Sortierung begünstigt [96].

Die Komponenten werden im Sichter anhand ihrer unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten voneinander in ein Schwergut und ein Leichtgut getrennt. Die Aufgabe erfolgt über eine Schwingrinne und findet dabei vertikal mittig des Sichtkanals statt. Das Leichtgut wird mit dem Luftvolumenstrom oberhalb des Sichters mit Hilfe eines Aerozyklons ausgetragen. Das Schwergut wird unterhalb des Sichtkanals ausgebracht. Die Einstellung der Sichtgeschwindigkeit, welche der Sinkgeschwindigkeit gleichgesetzt werden kann, erfolgt über den Luftvolumenstrom am Anemometer. Die Trenngrenze des Multi-Plex Zickzack-Sichters MZM ist im Bereich von 0,1 bis etwa 6 mm einstellbar. Die maximale Aufgabegröße liegt bei ca.10 mm. Es ist ein Luftvolumenstrom zwischen 6 - 60 m^3/h (entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 - 10 m/s) und ein Durchsatz von ca. 3 bis 30 kg/h möglich. Der Sichtrohrquerschnitt beträgt 40 mm x 40 mm.

Als Aufgabegut diente zum einen die FF des Typs 1.2 entsprechend Tabelle 17. Zum anderen wurde die Klasse 0,2...1,0 mm dieser FF dem Zickzack-Sichter aufgegeben. Die Sortierung in ein Leichtgut und Schwergut erfolgte durch stufenweise Erhöhung der Luftgeschwindigkeit im Sichtkanal $v_{s,j}$ (v_s = 0,4...1,98 m/s). Für beide Aufgabeklassen sowie die Produkte wurde die Masse, deren Dichte und die Gehalte an C, Al, Cu, Co, Ni, Mn und Li ermittelt.

Aufgrund der Abhängigkeit der stationären Sinkgeschwindigkeit von der Partikelgröße- und dichte ist für die stoffliche Trennung mittels Stromsortierung prinzipiell eine enge Vorklassierung des Aufgabegutes durch Sieben notwendig. Da zunächst jedoch die Eignung der Methode zur Sortierung der FF geprüft wird und es sich nicht um mineralische Rohstoffe, sondern Recyclingprodukte (ggf. günstigere Voraussetzungen für Sortierung) handelt, wurde vorerst darauf verzichtet. Bei einem späteren Einsatz der Stromsortierung im großtechnischen Maßstab sollte zur Eingrenzung des Aufwandes und aus wirtschaftlichen Gründen zudem ohnehin eine eher geringe Vorklassierung angestrebt werden.

4.3.4 Resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren

Anhand der Ergebnisse aus den Versuchen zur Anreicherung von Wertkomponenten wurde das Fließbild für ein resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren für die FF des Typs 1 entworfen. In einem praktischen Versuch wurde das Verfahrensfließbild

mit den empfohlenen Einstellungen für die Siebklassierung, die Magnetscheidung und die Gegenstromsortierung mit der FF des Typs 1.3 entsprechend Tabelle 17 durchlaufen und die Massen sowie die Gehalte des Aufgabeguts und der Produkte ermittelt. Aus den Messwerten wurden anschließend die Kenngrößen der Produkte ermittelt. Zudem wurden Aussagen zur Übertragbarkeit des Fließbildes auf andere LIB-Typen (Typ 2 und 3) getroffen.

4.4 Untersuchungen zur Erhöhung des Aufschlussgrads

Die Erhöhung des Aufschlussgrads und somit die Verbesserung der Sortierbarkeit, wird durch eine (mechanische) Beanspruchung der FF angestrebt. Aufgrund der Zusammensetzung der FF (Kohlenstoff ist Bestandteil der Anoden- sowie aber auch der Kathodenbeschichtung) ist eine eindeutige Ermittlung bestimmter Zerkleinerungsvorgänge mit der zur Verfügung stehenden Analysentechnik nur bedingt möglich. Es können jedoch Aussagen zu einer möglichen Zerkleinerung der Partikel (Ermittlung der PGV durch Laserbeugung sowie trockene bzw. nasse Turmsiebung) sowie der Anreicherung bestimmter Komponenten in einzelnen Klassen infolge der Zerkleinerung (Ermittlung der Gehalte über ICP-OES und EA) getroffen werden. Dadurch können Aussagen zur Veränderung der Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse getroffen werden und ggf. auf eine Aufschlusszerkleinerung bzw. mögliche Erhöhung des Aufschlussgrads geschlossen werden. Innerhalb der hier vorliegenden Untersuchungen wurde zunächst lediglich der Gehalt an Kohlenstoff in den Klassen vor und nach der Beanspruchung über die EA ermittelt.

Zur Erhöhung des Aufschlussgrads wurde als trockene Methode die Beanspruchung in einer Fliehkraftkugelmühle untersucht. Als nasse Methode wird die Beanspruchung durch Ultraschall auf ihre Eignung hin betrachtet.

4.4.1 Versuche an der Fliehkraftkugelmühle (Planetenmühle)

Die Zerkleinerungsversuche in einer Planetenmühle wurden in der Fliehkraftkugelmühle (FKM) pulverisette 6 Typ 06.102 der Fa. Fritsch durchgeführt. Als Mahlgarnitur wurde ein zylindrischer Mahlbehälter aus Achat (99,9 SiO_2, V = 80 ml) mit fünf Achat-Kugeln (d = 20 mm) verwendet. Achat eignet sich zur Zerkleinerung weicher bis mittelharter Materialien und weist eine gute Abriebfestigkeit auf. Größe und Menge der Mahlkörper sowie Füllungsgrad für Mahlgut und Mahlkörper wurden entsprechend den vom Hersteller empfohlenen Angaben gewählt. Der Füllungsgrad betrug so zwei Drittel des

Mahlbechervolumens. Die Probenmasse, die zum Erreichen des Füllungsgrades notwendig ist, wurde mit Hilfe der Schüttdichte ermittelt. Neben der Mahldauer und den Eigenschaften des Mahlgutes haben die Drehzahl, das Mahlbechervolumen sowie Anzahl, Größe und Dichte der Mahlkörper einen Einfluss auf die Endfeinheit des Mahlgutes. Bei trockenen Zerkleinerungsprozessen kann bei einer oberen Partikelgröße des Aufgabegutes von ca. 10 mm laut Hersteller eine Endfeinheit von ca. 20 µm erreicht werden [140].

Für die Untersuchungen zur Aufschlusszerkleinerung der FF wurden die in Tabelle 21 aufgeführten Parameter gewählt. Die Mahldauer wurde zwischen 5 und 30 min variiert. Als Aufgabegut diente die FF des Typs 1.4 entsprechend Tabelle 17.

Tabelle 21: Parameter der Aufschlusszerkleinerung in der FKM

Parameter	Wert
Probenmasse m in g	≈ 20
Drehzahl n in min^{-1}	≈ 380 (≙ Stufe 3)
Mahldauer t in min	5, 10, 20, 30

Für die Bewertung des Zerkleinerungserfolgs wurden die PGV sowie auch der Kohlenstoffgehalt in den Klassen x < 0,04 mm, x = 0,04…0,063 mm und x = 0,063…1,0 mm der FF und den Zerkleinerungsprodukten herangezogen. Die PGVs wurden durch Laserbeugung und eine trockene Turmsiebung ermittelt, die Kohlenstoffgehalte über eine EA.

4.4.2 Versuche mittels Ultraschallbeanspruchung

Die Untersuchungen zur Aufschlusszerkleinerung der FF durch eine Ultraschall-beanspruchung wurden mit einem Ultraschall-Homogenisator SONOPLUS HD200 der Fa. Bandelin durchgeführt. Der Homogenisator arbeitet im Hochfrequenzbereich mit einer Leistung von 200 W und stellt eine Energie von 20 kHz bereit. Der Durchmesser der Sonotrode beträgt d = 12,7 mm. Die vom Hersteller empfohlene Eintauchtiefe der Sonotrode liegt zwischen 10 und 20 mm [141]. Zur Abführung der durch die Ultraschall-einwirkung erzeugten Wärme erfolgt die Beanspruchung in einem doppelwandigen Reagenzglas mit Wasserzufluss aus der Wasserleitung (T = 19 °C). Die für den Versuch gewählten Einstellungen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Als Aufgabegut diente ebenfalls die FF des Typs 1.4. Zur Bewertung des Zerkleinerungserfolgs wurden wiederum die PGVs der FF und der Zerkleinerungsprodukte herangezogen. Die PGVs wurden durch

eine nasse Turmsiebung und durch Laserbeugung ermittelt. Die für die Laserbeugung herangezogene Klasse < 315 µm wurde mittels nasser Turmsiebung gewonnen. Für die Probenahme der Laserbeugungsanalyse aus der Klasse < 315 µm wurde eine Einweg-pipette (erfüllte Bedingung $d > 10 \cdot x_o$ mit $d_{Öffnung} \approx 7{,}0$ mm) genutzt. Die Probe wurde dabei aus einer gerührten Suspension mit Präwozell WON 100 (c = 1 g/l) aus dem turbulenten Strömungsbereich des Propellerrührers (n = 700 min^{-1}) entnommen.

Tabelle 22: Parameter der Aufschlusszerkleinerung durch Ultraschallbeanspruchung

Parameter	Wert
Probenmasse m in g	≈ 20
Feststoffgehalt der Suspension φ in Ma.-%	18
Einwirkdauer t in min	30
Amplitudeneinstellung *POWER* in %	50
Pulsiermodus *CYCLE* in %	50

Es wurde zudem jeweils der Kohlenstoffgehalt über die EA in den Klassen der FF sowie im Zerkleinerungsprodukt der Klasse x < 0,04 mm ermittelt. Aufgrund zu geringer Probemengen war eine Analyse der Gehalte in den Produkten der Klassen zwischen x = 0,04…0,063 mm und x = 0,063…0,1 mm nicht möglich.

5 Ergebnisse und Diskussion

Aussagen zur Reproduzierbarkeit bzw. eine Fehlerbetrachtung zu den durchgeführten Analysenmethoden, ermittelten Messwerten sowie den Ergebnissen der Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten und Aufschlusszerkleinerung befinden sich in Anhang I, Anhang O und Anhang P. Wurden keine Aussagen getroffen, handelt es sich um Einfachmessungen bzw. Einzelversuche. Die Inhomogenität des Materials, eine begrenzte Materialmenge sowie ein unter Beachtung der Zielstellung (Eignungsprüfung der Methoden) nicht vertretbarer zeitlicher Aufwand erlaubte eine andere Vorgehensweise nur in begrenztem Umfang.

5.1 Charakterisierung der Materialien

5.1.1 Feinfraktionen

Im Folgenden werden die FF entsprechend Tabelle 17 charakterisiert. Anhand von Tabelle 23 wird deutlich, dass sich die FF eines LIB-Typs (hier des Typs 1), welche nach der ersten Zerkleinerungsstufe und Siebklassierung erhalten wurden, hinsichtlich ihrer PGV bereits stark voneinander unterscheiden können. Sowohl der Medianwert x_{50} als auch die mittlere Partikelgröße x_m für die Typen 1.1, 1.4 und 1.6 zeigen deutliche Unterschiede auf. Die FF des Typs 1.1 liegt dabei gröber vor als die der Typen 1.4 und 1.6. Dabei weisen die FF der Typen 1.1 und 1.4 eine monomodale Verteilung auf, die des Typs 1.6 eine bimodale mit jeweils den Modalwerten x_{mod} der Typen 1.1 und 1.4.

Tabelle 23: Kennwerte der PGV der verschiedenen FF des Typs 1

LIB	Zerkleinerungsaggregat / LIB-Version	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
Typ 1.1	Rotorschere + Granulator UG300 / Version 1	429,6	257,5	470,4
Typ 1.4	Rotorschere + Granulator UG300 / Version 2	251,0	52,0	326,3
Typ 1.6	Rotorschere / Version 1	299,0	52,0 u. 257,5	379,8

Als Ursache für diese Unterschiede sind zum einen die Zerkleinerungsbedingungen wie das ebenfalls in Tabelle 23 mit angegebene Zerkleinerungsaggregat sowie mögliche Parameteränderungen (siehe Kapitel 4.1.2) während der Versuche zu nennen. Zum anderen kann auch die Version des LIB-Typs (Veränderungen in der Zusammensetzung der AMs) einen Einfluss haben. Als weitere, nicht aufgeführte mögliche Ursache sind der Alterungszustand und das -verhalten, welche für die LIBs der hier vorliegenden FF nicht bekannt sind, zu sehen.

Vergleicht man die Quantile der Summenverteilungen Q_3(200 µm) und Q_3(800 µm) miteinander zeigt sich, dass sich auch die PGV der Typen 1.2 und 1.3 von der des Typs 1.1 deutlich unterscheiden muss. Es kann jedoch eine Ähnlichkeit zu der des Typs 1.4 angenommen werden. Als Ursache für die höheren Werte, insbesondere des Quantils Q_3(200 µm), der Typen 1.2 bis 1.4 wird eine zumindest teilweise stärkere Beanspruchung und dadurch Zerkleinerung der LIBs vermutet. Die Quantile Q_3(200 µm) und Q_3(800 µm) der Typen 1.2 und 1.3 wurden mit Hilfe der Ergebnisse aus den nachfolgenden Kapiteln 5.3.3 und 5.4 ermittelt.

Tabelle 24: Quantile der Summenverteilung für $x \leq 200$ und $x \leq 800$ µm der FF des LIB-Typs 1

LIB	Q_3 (200 µm) in %	Q_3 (800 µm) in %
Typ 1.1	10,2	88,7
Typ 1.2	35,6	nicht bestimmt
Typ 1.3	37,0	93,0
Typ 1.4	41,4	91,4

Im Hinblick auf die Ergebnisse zu den Zusammensetzungen der einzelnen FF werden weiterführende Untersuchungen zur Klärung des Einflusses der Zerkleinerungsbedingungen, des Alterungszustandes und -verhaltens sowie der LIB-Version auf die Beschaffenheit der FF (PGV, Zusammensetzung, Schüttdichte, …) empfohlen. Diese sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ein Einfluss der Rostlochweite des Zerkleinerungsaggregats auf das Zerkleinerungsverhalten und den Anteil sowie die Zusammensetzung der FF des Typs 1 wurde in [20] und [114] ermittelt. Dabei wurde die Rostlochweite als Einflussparameter auf die PGV der FF ausgeschlossen.

Die FF der verschiedenen LIB-Typen, welche für die Untersuchungen der Siebklassierung und trockenen Magnetscheidung herangezogen wurden, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer PGV weniger stark voneinander (Tabelle 25).

Tabelle 25: Kennwerte der PGV der FF verschiedener LIB-Typen (Zerkleinerungsaggregat: Granulator UG300)

LIB	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
Typ 1.1	429,6	257,5	470,4
Typ 2	409,6	257,5	440,0
Typ 3	398,9	257,5	449,0

Die Medianwerte und mittleren Partikelgrößen der LIB-Typen 2 und 3 liegen nah beieinander. Für den Typ 1.1 sind beide Werte im Verhältnis um nur wenige µm ($\Delta x \approx 20$ bzw. 30 µm) höher. Die FF aller LIB-Typen sind zudem monomodal verteilt mit einem, aufgrund derselben Klassenmitte für die Klasse 0,2…0,315 mm, identischen Modalwert bei 257,5 µm. Die PGV der FF befinden sich in Anhang Q.

Die stofflichen und anteiligen Zusammensetzungen der für die Untersuchungen verwendeten FF sind in Tabelle 26 aufgezeigt. Es ist zu erwarten, dass sich vor allem die FF der verschiedenen LIB-Typen aufgrund unterschiedlicher eingesetzter AMs voneinander unterscheiden.

Beim Vergleich der FF des Typs 1 zeigt sich für die Typen 1.1, 1.2 und 1.5 ein ähnlicher Gehalt an Aluminium und Kupfer. Bei den Typen 1.3 und 1.4 ist der Gehalt an Aluminium jeweils höher und der an Kupfer geringer. Auf die Ermittlung der Gehalte des auf die AMs entfallenden Aluminiums Al_{AM} der Typen 1.1 bis 1.5 wird in Kapitel 5.1.3 näher eingegangen. Es wird jedoch an dieser Stelle bereits darauf verwiesen, dass es sich lediglich um Näherungswerte handelt, die ggf. zur besseren Interpretation der Ergebnisse dienen sollen. Für die Typen 1.1, 1.2 und 1.5 entsprechen sie in etwa dem gesamten Gehalt an Aluminium. Das würde bedeuten, dass in diesen FF kaum bis gar kein Aluminium in Form von Elektrodenfolien vorliegt. Hinsichtlich der Gehalte an Nickel, Kobalt und Mangan ähneln sich die FF der Typen 1.1, 1.2 und 1.5 sowie die der Typen 1.3 und 1.4 ebenfalls. Die Gehalte für Nickel und Kobalt der Typen 1.3 und 1.4 sind dabei jeweils höher als für die Typen 1.1 und 1.2 (bei Typ 1.3 um das 1,4-fache höher als bei Typ 1.1). Dennoch ähnelt der Gehalt an Mangan des Typs 1.2 eher dem der Typen 1.3 und 1.4. Die Gehalte an Kobalt und Nickel hingegen sind hier noch einmal geringer als bei Typ 1.1 sowie der des Nickels geringer als bei Typ 1.5. In Summe erhält man so etwas höhere Gehalte für die AM-K für die Typen 1.3 und 1.4. Die veränderten Gehalte der AM-K des Typs 1.2 deuten zudem auf eine veränderte Zusammensetzung des AM aufgrund wirtschaftlicher Aspekte hin. Eine Substituierung des weniger wertvollen Mangans im Vergleich zu Kobalt und Nickel bzw. der vermehrte Einsatz manganhaltiger AMs führt zu geringeren Kosten bei der Herstellung der LIBs. Der gesamte Kohlenstoffgehalt c_{Cges} unterscheidet sich für alle FF des Typs 1 voneinander. Er setzt sich aus dem Kohlenstoff des Graphits der Anodenbeschichtung, der Binder beider Elektrodenbeschichtungen und des leitfähigkeitssteigernden Rußes zusammen. Dieser ist aufgrund des geringeren Gehalts an den AM-K für die Typen 1.1, 1.2 und 1.5 jeweils höher als für die Typen 1.3 und 1.4. Im Vergleich zu Typ 1.1 bzw. Typ 1.3 erscheint der des Typs 1.2

und der der Typen 1.5 bzw. 1.4 jedoch jeweils höher. Über das Verhältnis von AM-K zu Kohlenstoff in den Kathodenbeschichtungen (kurz: Kathodenkohlenstoff) lässt sich auf den Gehalt des in der FF befindlichen Kohlenstoffs c_{CK} schließen, der der Kathode zuzuordnen ist. Er liegt zwischen 2,2 bis 3,7 Ma.-% und ist für die Typen 1.3 und 1.4 aufgrund des höheren Gehaltes an AM-K jeweils höher als für die Typen 1.1, 1.2 und 1.5. Der aus C_{ges} und C_K berechnete Gehalt des Kohlenstoffs der Anodenbeschichtung c_{CA} (kurz: Anodenkohlenstoff) liegt somit kaum unter dem Gesamtkohlenstoffgehalt.

Tabelle 26: Gehalte im Aufgabegut der einzelnen FF (n. b. = nicht bestimmt)

	Gehalt c_{FF} in Ma.-%						
Element	Typ 1.1	Typ 1.2	Typ 1.3	Typ 1.4	Typ 1.5	Typ 2	Typ 3
Al (Al_{AM})	1,2 (1,1)	1,2 (1,2)	3,1 (1,4)	2,3 (1,4)	1,0 (0,9)	1,4	2,8
Co	1,8	1,5	2,5	2,2	1,2	4,0	n. b.
Cu	2,2	2,3	0,9	1,1	2,6	5,2	4,2
Fe	0,3	0,2	0,1	0,4	n. b.	0,4	10,5
Li	2,4	n. b.	3,1	3,1	1,7	3,1	1,5
Mn	17,0	23,0	23,4	22,1	13,7	27,7	n. b.
Ni	5,8	5,1	7,9	7,4	5,5	3,9	n. b.
C_{ges}	39,3	45,1	26,1	36,1	43,6	29,2	36,4
davon C_K	2,7	3,3	3,7	3,5	2,2	2,9	2,8
davon C_A	36,6	41,9	22,4	32,6	41,4	26,3	33,6
P	n. b.	n. b.	n. b.	0,7	n. b.	n. b.	7,2
Rest (O, H, F,...)	30,3	21,6 -$c_{FF,Li}$	33,0	25,5 -$c_{FF,P}$	30,2- $c_{FF,Fe}$	25,5	37,4
AM-K	24,6	29,6	33,7	31,7	21,9	35,6	17,7

n. b. = nicht bestimmt

Insgesamt deutet dies auf eine stärkere Zerkleinerung insbesondere noch beschichteter Kathodenfolien der Typen 1.3 und 1.4 hin. Durch die noch vorhandene Beschichtung weisen die Kathodenfolien ein anderes, starreres Bruchverhalten als die nicht mehr so stark beschichteten Anodenfolien hin. Diese sind duktiler und verkugeln bei der Zerkleinerung eher. Dadurch entstehen ggf. Partikel in einem Größenbereich oberhalb der FF. Dies sowie auch der höhere Gehalt der AM-K und des Aluminiums führen dann zu einem geringeren Gehalt an Kupfer in der FF. Es ist zudem anzunehmen, dass bei den Typen 1.2, 1.5 und 1.4 jeweils eine stärkere Ablösung der Anodenbeschichtung von der Kupferfolie (bspw. durch veränderte Zerkleinerungsbedingungen, Unterschiede im Alterungszustand und -verhalten) im Vergleich zu den Typen 1.1 bzw. 1.3 stattfindet. Für

den Typ 1.2 findet entgegen der ersten Annahme somit keine stärkere Zerkleinerung der LIBs statt. Der im Vergleich zum Typ 1.1 hohe Wert des Quantils Q_3 ($x < 200$ µm) kann als Resultat der verstärkten Ablösung der Anodenbeschichtung gewertet werden. Der Rest für die Typen 1.2 und 1.4 ist als Folge des höheren Gehalts am gesamten Kohlenstoff jeweils geringer als für die Typen 1.1 und 1.5 bzw. 1.3.

Entsprechend der Kathodenbeschichtungen (siehe Tabelle 16) befinden sich in der FF aller 3 LIB-Typen hohe Gehalte der eingesetzten Aktivmaterialelemente Ni, Co und Mn bzw. Fe und P. Der Gehalt an Aluminium, welches im Typ 1 ebenfalls im AM vorliegt, ist in den FF der Typen 1.1 und 2 ähnlich. Mit $c = 2{,}8$ Ma.-% liegt er in der FF des Typs 3 höher als in den FF der Typen 1.1 und 2. Daraus lässt sich schließen, dass bei Typ 3 die Aluminiumelektrode deutlich stärker zerkleinert wurde als bei den Typen 1.1 und 2. Als Ursache dafür kann eine stärke Haftung der Kathodenbeschichtung des Typs 3 auf der Aluminiumfolie und ein daraus starreres Zerkleinerungsverhalten der Elektrode vermutet werden. Die Gehalte an Kupfer in den FF sind für alle drei LIB-Typen jeweils höher als für Aluminium. In der FF des Typs 1.1 liegt jedoch der geringste Gehalt an Kupfer vor, was auch für eine stärkere Zerkleinerung der Kupferelektrode der Typen 2 und 3 spricht. Der Gehalt an Lithium in den FF beträgt jeweils ≤ 3,1 Ma.-%. Der gesamte Kohlenstoffgehalt liegt jeweils in einem ähnlichen Bereich zwischen 29,2 und 39,3 Ma.-%. Der Gehalt des Kathodenkohlenstoffs liegt für alle drei FF zwischen 2,8 und 3,3 Ma.-% und der des Anodenkohlenstoffs somit kaum unter dem Gehalt des gesamten Kohlenstoffs. Die Summe der AM-K unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Anteile der aus den FF mit einberechneten Komponenten bzw. aufgrund der unterschiedlichen Molmassen der Komponenten voneinander. In die AM-K des Typs 1.1 wurde das Aluminium, welches dem AM zuzuordnen ist, dabei nicht mit einberechnet. Als Rest in den FF erhält man Werte zwischen 25 und 38 Ma.-%. Gehalte an Eisen < 0,4 Ma.-% in den FF der LIB-Typen mit nicht-Eisen-haltigem AM sind Abrieb und stammen aus den Zerkleinerungsaggregaten oder dem LIB-Gehäuse (Anhang R).

Ein direkter Vergleich der Gehalte in den hier vorliegenden FF mit den Werten aus der Literatur (Tabelle 10 und Tabelle 11) ist nicht möglich. Die erzeugten FF bzw. Elektrodenpulver wurden auf unterschiedliche Art und Weise gewonnen. Von Unterschieden im Einsatz der AMs ist ebenfalls auszugehen. Dennoch kann gesagt werden, dass sich die Gehalte des Kohlenstoffs, Lithiums und Kupfers in einem ähnlichen Bereich bewegen. Die Werte für die AM-K variieren stark, was als Folge der vermuteten unterschiedlich eingesetzten AMs bzw. deren Zusammensetzung gesehen werden kann.

Der Aluminiumgehalt in der FF des EcoBatRec-Recyclingverfahrens ist zudem höher (c_{Al} = 7,4 Ma.-%) als in den anderen FF ($c_{Al} \leq 3{,}1$ Ma.-%).

Aufgrund der Ergebnisse für die PGV der einzelnen FF sowie auch deren Zusammensetzungen muss bereits davon ausgegangen werden, dass sich die Ergebnisse der Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten aus der Feinfraktion (Kapitel 5.3) bei Aufgabe verschiedener FF eines LIB-Typs nicht reproduzieren lassen sowie bei Aufgabe verschiedener LIB-Typen voneinander unterscheiden.

Abbildung 10 zeigt REM-Aufnahmen der FF der drei LIB-Typen. Die heller erscheinenden Partikel sind die AM-Partikel, welche aufgrund der höheren Ordnungszahl der enthaltenen Elemente eine stärkere Rückstrahlung verursachen.

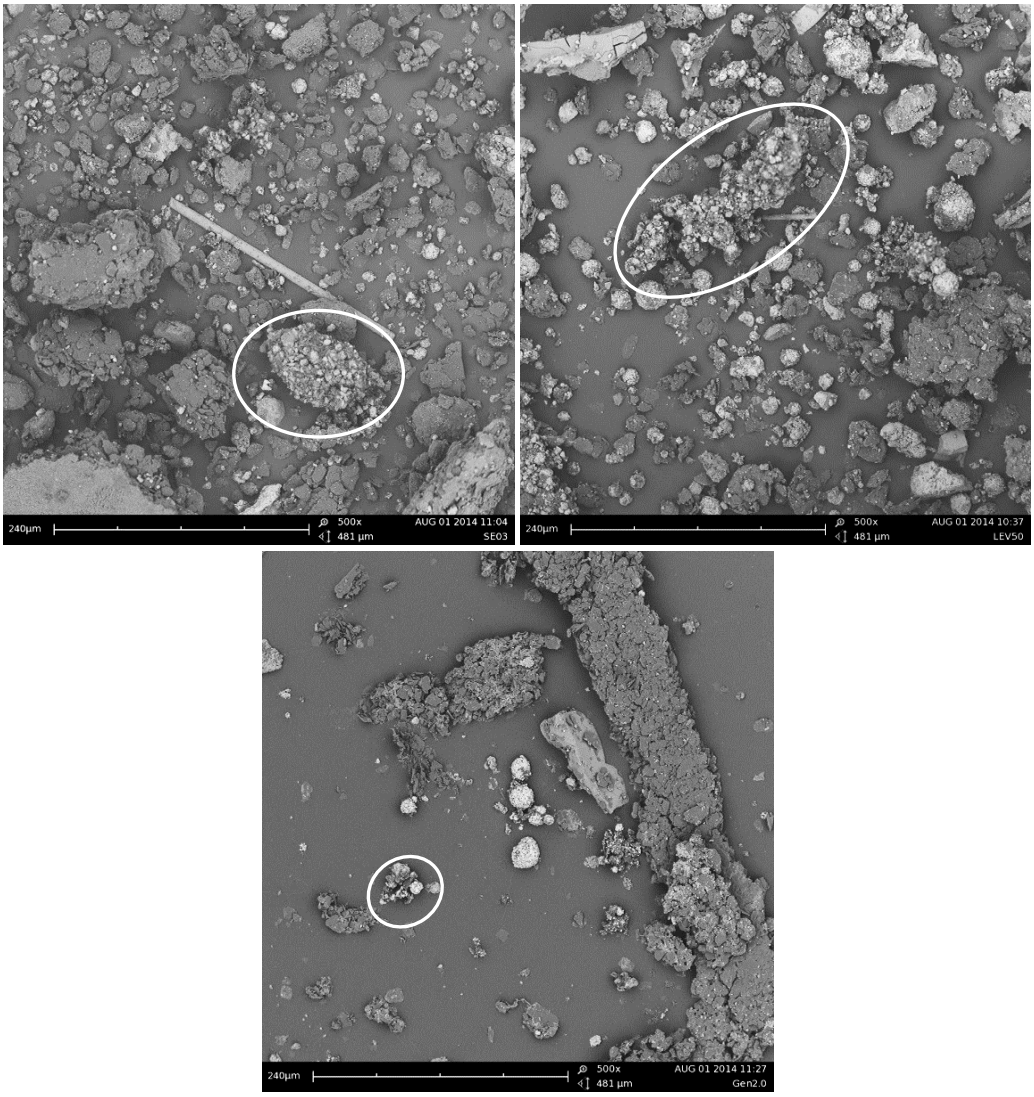


Abbildung 10: REM-Aufnahmen der FF der Typen 1 (links oben), 2 (rechts oben) und 3 (unten) mit Verbunden (weiße Umrandung)

Die dunkler erscheinenden Partikel sind vorrangig die Partikel der Anodenbeschichtung sowie der Binder- bzw. Ruß-Partikel der Kathodenbeschichtung. Die ebenfalls in den Aufnahmen der Typen 1 und 2 zu sehenden stäbchenförmigen Partikel können keinem der LIB-Bestandteile zugeordnet werden und werden daher als Verunreinigung (Pinselhaar) betrachtet. In allen drei Aufnahmen sind Verbunde (weiße Umrandung) des AM mit dem Binder zu sehen.

Im Hinblick auf eine Lagerung der FF, bei Umsetzung des Aufbereitungsverfahrens in einen großtechnischen Maßstab, wurde als Orientierungswert eine Schüttdichte von $\rho_{\text{Schütt}} = (0{,}75 \pm 0{,}01)$ g/cm³ für den Typ 1.4 ermittelt (Anhang S).

5.1.2 Ermittlung des Gehaltes an Aktivmaterialien in der Feinfraktion

Die für die Bilanzierung ermittelten Gehalte der Komponenten sind in Tabelle 27 dargestellt. Die Gehalte für den gesamten Kohlenstoff (hier: C = C_{ges}), Aluminium, Kupfer und Eisen wurden der Tabelle 26 für Typ 1.4 entnommen. Der Gehalt an Wasserstoff wurde zusätzlich durch eine EA bestimmt. Die Gehalte für $LiPF_6$, das Fluor des PVDF-Binders sowie den Sauerstoff, welcher den organischen Lösungsmitteln zugehörig ist, wurden wie in Kapitel 4.2.5 angegeben ermittelt.

Tabelle 27: Ermittelte Gehalte der für die Bilanzierung herangezogenen Komponenten des Typs 1

Element/Verbindung	Gehalt in Ma.-%
C	36,1
Al	2,3
Cu	1,1
$LiPF_6$	3,4
H	0,2
Fe	0,4
F (PVDF)	2,8
O (Organik)	2,2
X	Unbekannt

Der zur Berechnung des Gehaltes an Fluor aus dem PVDF-Binder benötigte Wert des Kohlenstoffs der Kathodenbeschichtung wurde der im nachfolgenden Kapitel 5.1.3 Tabelle 30 entnommen. Als Gehalt für den Kohlenstoff, der in Form von Ruß eingesetzt wurde, wurde $c_{\text{c,Ruß.Kathode}} = 3$ Ma.-% verwendet. Dieser stellt den in der Mitte liegenden Wert zwischen minimal und maximal eingesetzter Menge entsprechend den Literatur-

angaben (siehe Kapitel 2.2.1) dar. Für die Berechnung des Gehaltes an Sauerstoff in den organischen Lösungsmitteln wurden als eingesetzte Lösungsmittel DMC, EC, PC, DEC und EMC angenommen. Ein Wert von $c_{\text{Organik,FF}}$ = 4,5 Ma-% an organischen Lösungsmitteln in der FF des Typs 1 wurde in parallelen Untersuchungen, deren Ergebnisse in [142] zusammengefasst sind, ermittelt und für die hier durchgeführte Berechnung herangezogen. Der Gehalt an Leitsalz wurde über den mittels ICP-OES gemessenen Gehalt an Phosphor in der FF von c_{P} = 0,69 Ma.-% berechnet. Alle durchgeführten Berechnungen befinden sich im Anhang T. Als Gehalt für die AMs in der FF des Typs 1.4 ergibt sich ein Wert von c_{AM} = 51,7 ± 5,3 Ma.-%.

Geht man davon aus, dass das Verhältnis der AM-K Kobalt, Nickel und Mangan zu den restlichen Komponenten (vorrangig Sauerstoff und Lithium, hier zusätzlich auch Aluminium) im AM konstant ist, lässt sich daraus eine allgemeingültige Gleichung (32) zur Berechnung des Gehalts an AM in der Kathodenbeschichtung sowie den jeweiligen Produkten der Anreicherungsversuche ableiten. Diese entspricht bei einem Gehalt von $c_{\text{AM-K}}$ = 31,7 Ma.-% in der betrachteten FF

$$c_{\text{AM}} = 1{,}6 \cdot c_{\text{AM-K}} \qquad (32)$$

Es wird zunächst von einer weitestgehenden Übertragbarkeit auf die FF bzw. deren Produkte des LIB-Typs 1 ausgegangen. Aufgrund des Wissens um eine Änderung der Zusammensetzung des AM innerhalb dieses LIB-Typs sind die dadurch ermittelten und in Tabelle 28 dargestellten Werte dennoch kritisch zu bewerten. Eine Übertragbarkeit auf die LIB-Typen 2 und 3 wird infolge des grundsätzlich verschiedenen Einsatzes an AMs ausgeschlossen. Zur Fehlerminimierung sowie auch zur besseren Vergleichbarkeit werden zur Darstellung der Ergebnisse bei der Versuchsauswertung die Gehalte der AM-K beibehalten (siehe Kapitel 4.3). Eine Änderung der anderen Kenngrößen erfolgt nicht. Die Berechnung der AMs für Typ 1 anhand Gleichung (32) erfolgt lediglich, wenn dies zweckdienlich erscheint oder der besseren Veranschaulichung dient. Wenn möglich, werden die so ermittelten AM-Gehalte zur Berechnung der maximal erreichbaren Masseausbringen eines Sortierprozesses herangezogen.

Tabelle 28: Berechneter Gehalt der Aktivmaterialien im Aufgabegut der einzelnen FF des Typs 1

	Typ 1.1	Typ 1.2	Typ 1.3	Typ 1.4	Typ 1.5
c_{AM} in Ma.-%	40,1 ± 4,1	48,2 ± 5,0	54,9 ± 5,7	51,7 ± 5,3	33,2 ± 3,4

Der Gehalt des AM LFP kann über die folgende Gleichung berechnet werden.

$$c_{\mathrm{LFP}} = 5{,}1 \cdot c_{\mathrm{P}} = 2{,}8 \cdot c_{\mathrm{Fe}} = 1{,}8 \cdot c_{\mathrm{P+Fe}} \qquad (33)$$

Er beträgt für das AM des Typs 3, in Abhängigkeit vom zur Berechnung herangezogenen Gehalt (c_{P}, c_{Fe} , $c_{\mathrm{P+Fe}}$), c_{LFP} = 29,7…36,7 Ma.-%.

Mit Hilfe der MLA konnte zudem ein Wert für den Gehalt der AM des Typs 1 von c = 40,0 Ma.-% ermittelt werden. Dieser bezieht zwar nicht den Gehalt des enthaltenen Lithiums mit ein, bewegt sich aber dennoch in einem ähnlichen Größenbereich (Anhang H).

5.1.3 Elektroden

Zur Charakterisierung der Elektroden wurden Elektrodenteile mit definierten Flächen zurechtgeschnitten und die Beschichtung manuell von der Folie entfernt. Dadurch konnten die Anteile der Beschichtung c_{Be} und der Elektrodenfolie c_{Folie} an der jeweils gesamten Elektrode sowie auch die Dicken der Beschichtungen h_{Be} und der Folien h_{Folie} ermittelt werden (Tabelle 29). Die zur Berechnung notwendige Gesamtdicke der Elektroden wurde dabei aus REM-Aufnahmen eingebetteter angeschnittener Elektroden ermittelt. Es ist zu beachten, dass die Elektrodenfolien jeweils beidseitig beschichtet sind.

Tabelle 29: Übersicht zum Aufbau der Elektroden (Cu – Kupfer, Al – Aluminium, Be – Beschichtung)

	Typ 1		Typ 2		Typ 3	
Elektrode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
c_{Folie} in Ma.-%	33,9 ± 1,0	8,1 ± 1,2	34,0 ± k. A.	10,73	63,5 ± 2,4	33,6 ± 1,6
c_{Be} in Ma.-%	66,1 ± 1,0	91,9 ± 1,2	66,0 ± k. A.	89,27	36,5 ± 2,4	66,4 ± 1,6
h_{Folie} in µm	10,5 ± 0,3	15,9 ± 0,7	10,6 ± 1,0	12,6 ± 1,8	10,9 ± 0,4	25,0 ± 1,4
h_{Be} in µm	66,6 ± 1,6	58,6 ± 3,2	83,8 ± 5,5	69,1 ± 3,6	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

Die durchschnittliche Dicke der Beschichtung der Kathode lag dabei knapp unter 60 µm, die der Anodenbeschichtung bei etwas über 65 µm. Innerhalb einer weiteren Arbeit [126] wurde zudem eine maximale Beschichtungsdicke der Kathode des Typs 1 von 80 µm ermittelt. Hier wurde jedoch auf deutliches Optimierungspotential im Zusammenhang mit der Probenpräparation hingewiesen. Die Dicken der Folien sind für alle LIB-Typen im Fall der Anode deutlich geringer als die der Kathode. Sie liegen im Fall der Anode innerhalb des in der Literatur (siehe Kapitel 2.2.2) angegebenen Bereichs von

h_{Folie} = 8 bis 18 µm. Die für die Kathodenfolie ermittelten Werte liegen für die Typen 1 und 2 unterhalb des angegebenen Bereichs von h_{Folie} = 20 bis 25 µm (siehe Kapitel 2.2.1). Für Typ 3 wird die obere Grenze des Bereichs erreicht, was darauf hindeutet, dass diese LIB einer älteren Generation angehört.

Die Anteile der Beschichtung und der Folien an der Elektrode wurden für alle 3 LIB-Typen aus den ermittelten Massen beschichteter und unbeschichteter Elektrodenfolien berechnet. Die Dicke h_{Folie} der jeweiligen Folie wurde anschließend über die Dichte des Metalls berechnet. Die Dicke der Beschichtung h_{BE} wurde jeweils aus der Gesamtdicke der Elektroden über die Dicke der Folie rückbilanziert (Annahme: identische Beschichtungsdicke auf beiden Elektrodenseiten). Eine Berechnung über die Dichte der Beschichtungen ist in diesem Fall nicht möglich. Bei den über das Pyknometer ermittelten Werten handelt es sich um die Feststoffdichte und nicht die Dichte der porösen Schicht, deren Volumen deutlich oberhalb des Volumens des reinen Feststoffs liegen kann. Die Zusammensetzung der Elektroden hinsichtlich des Anteils an Folie und Beschichtungsmaterial unterscheidet sich für die Anoden der Typen 1 und 2 kaum. Das Verhältnis von Folie zu Beschichtung für die Kathode des Typs 3 ist jedoch deutlich höher als für die anderen beiden LIB-Typen. Als Ursache hierfür ist die höhere molare Masse des AM LFP auf der Kathode dieses LIB-Typs zu sehen.

Für die Anodenbeschichtung wurde der Kohlenstoffgehalt der Typen 1 und 2 über die EA ermittelt. Dieser ist für den Typ 1 mit c_{CA} = 68,8 ± 1,3 geringer als für Typ 2 (c_{CA} = (80,8 ± 2,7) Ma.-%). Daraus lässt sich ableiten, dass in der Anodenbeschichtung des Typs 1 ein höherer Gehalt an Binder und/oder Zusatzstoffen als in der des Typs 2 eingesetzt wurde. Um welche möglichen Zusatzstoffe es sich dabei handeln kann, ist nicht bekannt. Der Großteil des Kohlenstoffs ist dem Anodenelektrodenmaterial Graphit zuzuschreiben. Die Kathodenbeschichtung wurde zusätzlich mit Hilfe der ICP-OES auf die in Tabelle 30 aufgeführten Elementgehalte hin untersucht. Entsprechend der in Tabelle 16 angegebenen AMs befinden sich in der Kathodenbeschichtung des Typs 1.1 hohe Gehalte an Nickel, Kobalt, Mangan und Aluminium sowie für den Typ 3 hohe Gehalte an Eisen und Phosphor. Im Typ 2 sind neben dem im angegebenen AM enthaltenen Mangan zusätzlich Nickel und Kobalt detektiert worden. Daraus lässt sich schließen, dass auch hier weitere AMs in der Beschichtung eingesetzt wurden (Komponente x für Typ 2 in Tabelle 16). Die geringen Gehalte an Aluminium (< 2 Ma.-%) in den Beschichtungen der Typen 2 und 3 lassen sich auf Teile der Elektrodenfolie, welche bei

der manuellen Entfernung der Beschichtung mit in die Probe gelangt sind, zurückführen. Welcher Anteil des enthaltenen Aluminiums bei Typ 1.1 der Elektrodenfolie zuzurechnen ist und welcher dem AM, ist nicht bekannt. Für eine Abschätzung wird jedoch davon ausgegangen, dass der Gehalt an Aluminium aus der Elektrodenfolie ähnlich dem Gehalt für die beiden anderen LIB-Typen ist. In diesem Fall würde sich der Anteil an Aluminium aus dem AM auf maximal 2,1 Ma.-% belaufen. Eine näherungsweise Berechnung kann dann in Abhängigkeit vom Gehalt der AM-K in der Kathodenbeschichtung erfolgen ($c_{Al,AM} = 0{,}043 \cdot c_{AM-K}$). Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse ist der Aluminiumgehalt im Vergleich zu den anderen in den AMs eingesetzten Komponenten (ausgenommen Lithium und Sauerstoff) jedoch gering. Er kann mit den zur Verfügung stehenden Mitteln zudem nicht genau bestimmt werden und liegt innerhalb der Untersuchungen zum Großteil verdünnt mit anderen Komponenten vor (geringerer Einfluss durch reduzierten Gehalt). Daher wird er in diesem Zusammenhang zunächst vernachlässigt. Dies hat für die Ermittlung des Sortiererfolgs bezüglich der AMs keinen Einfluss, sollte jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse für den Sortiererfolg des Aluminiums ggf. berücksichtigt werden. Der Vollständigkeit halber wird er aus diesem Grund bei den Ergebnissen der Sortierversuche dennoch mit aufgeführt. Berechnete Werte, welche den gesamten Aluminiumgehalt übersteigen, werden dabei auf diesen reduziert, da es sich hier um einen methodischen Fehler handelt. Maximale Anreicherungsfaktoren, welche für die einzelnen Sortierprozesse berechnet wurden beziehen den Aluminiumgehalt, der den AMs zuzuordnen ist ebenfalls nicht mit ein. Der Lithiumgehalt in den Beschichtungen schwankt zwischen 3,7 und 5,0 Ma.-%.

Der in der Probe enthaltene Kohlenstoff stammt aus dem Binder und dem Ruß. Er liegt mit Werten zwischen 4,5 und 6,8 Ma.-% für alle drei Beschichtungen in einem ähnlichen Bereich. Der verbleibende Anteil der Beschichtung, als Rest ausgezeichnet, wurde über eine Massebilanz ermittelt. Er bewegt sich für die Beschichtungen bei 32...46 Ma.-%. In diesem befindet sich, neben Wasserstoff (< 0,5 Ma.-% über EA) und Fluor (aus dem Binder und anhaftendem Leitsalz) vorrangig der in den AMs stöchiometrisch gebundene Sauerstoff. Die Gehalte der AM-K liegen zwischen 43 und 56 Ma.-% und so in einem ähnlichen Bereich (Ursachen für Unterschiede: Anteile in FF, Molmassen). Der Gehalt an AM in der Kathodenbeschichtung des Typs 1 beträgt entsprechend Gleichung (32) $c_{Be,AM} = 83{,}9 \pm 8{,}6$ Ma.-%.

Tabelle 30: Zusammensetzung der Elektrodenbeschichtungen der Kathode

	Gehalt c_{Be} in Ma.-%		
Element	Typ 1	Typ 2	Typ 3
Al	3,5	1,8	1,4
Co	3,5	5,9	nicht bestimmt
Fe	nicht bestimmt	nicht bestimmt	27,3
Li	4,1	5,0	3,4
Mn	35,3	43,7	nicht bestimmt
Ni	12,7	6,3	nicht bestimmt
C_K	5,9 ± 0,2	4,5 ± 0,1	6,8 ± 0,1
P	nicht bestimmt	nicht bestimmt	15,9
Rest (O, H, F, ...)	35,0	32,8	45,2
AM-K	51,5	55,9	43,2

Die Beschichtungen der Kathode und der Anode unterscheiden sich aufgrund ihrer unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzung für alle drei LIB-Typen auch optisch voneinander (Abbildung 11). In den Aufnahmen der Kathodenbeschichtung der Typen 1 und 2 sind deutlich die AMs (hellere Partikel) mit dem umgebenden Binder (dunklere netzartige Anhaftungen) zu erkennen. Die Kathodenbeschichtung des Typs 3 erscheint einheitlicher. Das hier eingesetzte AM LFP enthält Elemente mit geringeren Ordnungszahlen. Die Rückstrahlung ist daher vermindert. Die durchschnittliche Partikelgröße der AMs erscheint zudem geringer. Aufgrund fehlender Herstellerinformationen kann dies jedoch nicht weiter überprüft werden. Die Anodenbeschichtungen aller drei LIB-Typen unterscheiden sich optisch kaum voneinander. Als Elektrodenmaterial wurde jeweils Graphit eingesetzt, welches schichtartig vorliegt.

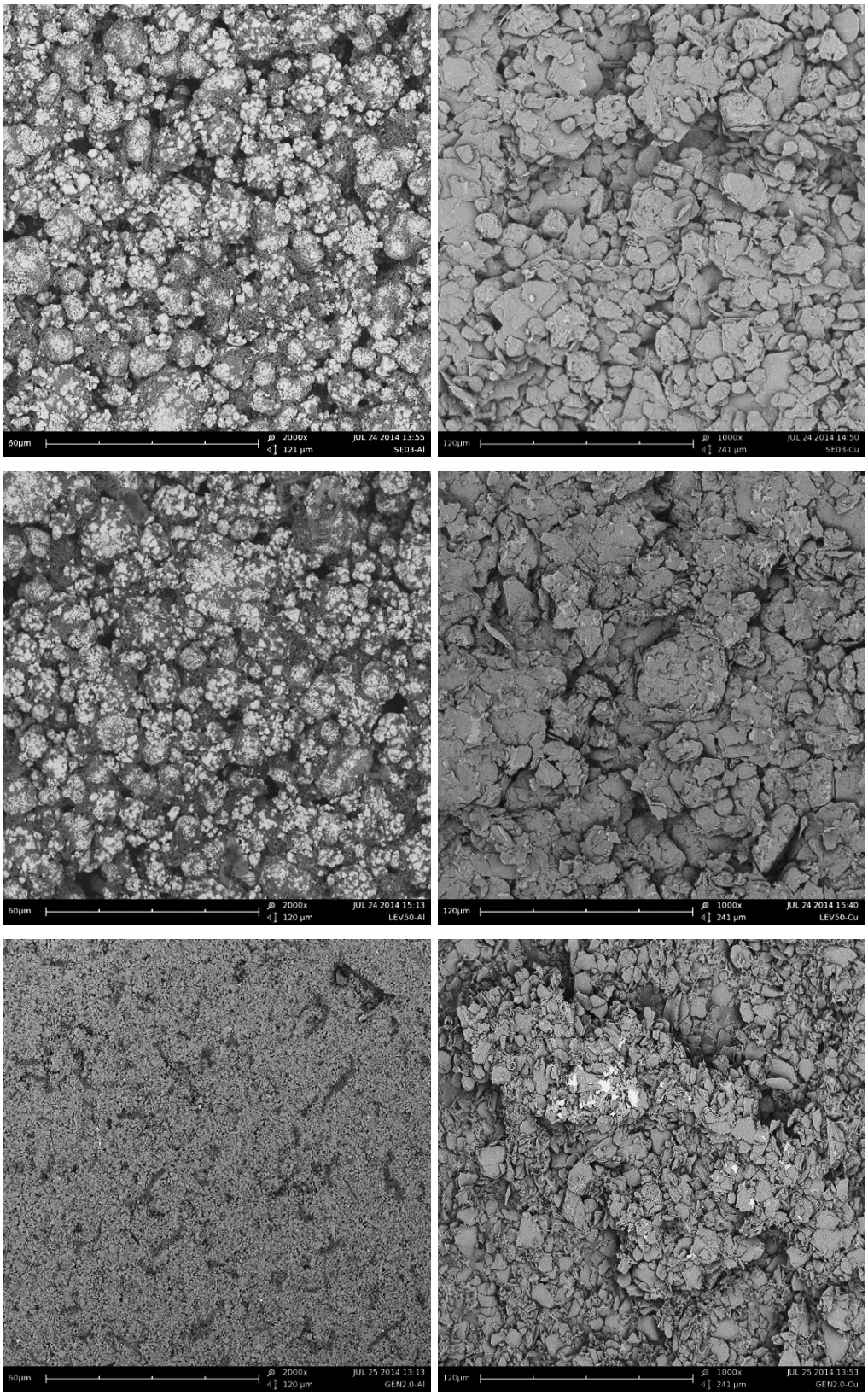


Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Beschichtungen der Kathode (jeweils links) und der Anode (jeweils rechts) der Typen 1.1 (oben), 2 (mittig) und 3 (unten)

5.2 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse sowie Aufschlussgrad

5.2.1 Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse

Die Elektroden mit der Separatorfolie stellen einen Schichtverbund dar. Die Beschichtungen mit den AMs bzw. dem Elektrodenmaterial der Anode, den Bindern und dem Leitruß sind jeweils ein Werkstoff mit isotropem Gefüge.

Es wird davon ausgegangen, dass die Elektrodenbeschichtungen, die Anodenbeschichtung und das Aluminium sowie die Kathodenbeschichtung und das Kupfer aufgrund des Aufbaus der Elektroden (siehe Abbildung 2) in der FF nicht im direkten Kontakt miteinander vorliegen. Verbunde aus den zwei Elektroden oder Komponenten der zwei Elektroden sowie der Separatorfolie sind prinzipiell möglich, werden aber als vernachlässigbar in der Häufigkeit ihres Auftretens angenommen. Bei der manuellen Demontage der LIBs konnte beobachtet werden, dass sich die jeweiligen Elektroden bereits per Hand verhältnismäßig einfach von der Separatorfolie und somit auch voneinander trennen lassen. Verbunde, welche infolge der Wärmeentwicklung ($\Delta T \approx 20$ K bei SoC = 0 % und $\Delta T > 100$ K bei SoC = 20 % [116]) bei der Zerkleinerung der LIBs (Sinterung/Schmelz- und Rekristallisationsprozesse) oder durch anhaftende Rückstände des Elektrolyts infolge von Kapillarkräften (schnelle Verflüchtigung eines Großteils des Elektrolyts) entstehen, werden ebenfalls in vernachlässigbarer Häufigkeit erwartet. Innerhalb von Voruntersuchungen an LIBs aus Mobiltelefonen wurde festgestellt, dass die Beschichtungen der Elektroden bei der Zerkleinerung vorrangig plattenförmig von den Folien abplatzen (Abbildung 12).

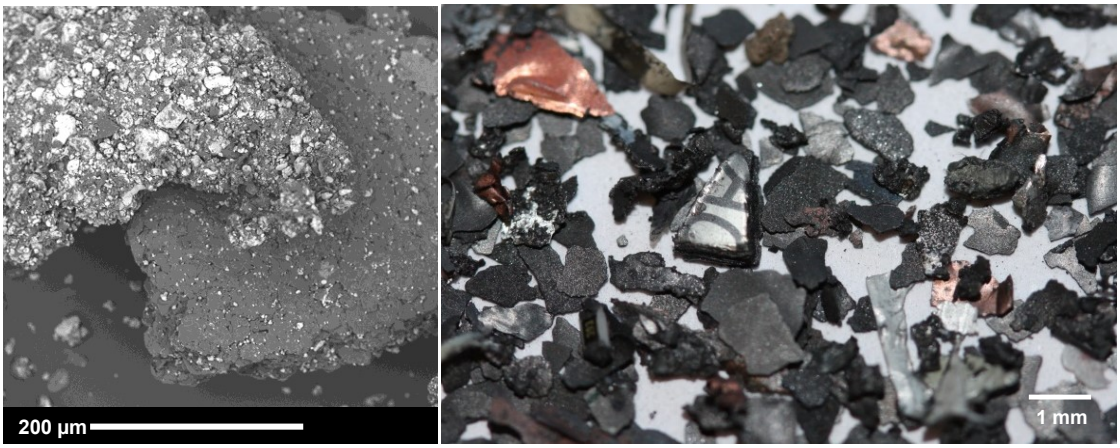


Abbildung 12: REM-Aufnahme der Klasse 0,2...0,315 mm (links) und Foto der Klasse 0,8...1,0 mm (rechts) zerkleinerter LIBs aus Mobiltelefonen– schwarze plattenförmige Abplatzungen der Elektrodenbeschichtungen

Für die LIBs aus Elektrofahrzeugen wird ebenfalls von einem solchen Verhalten ausgegangen (stoffliche Zusammensetzung der FF sowie PGV). Eine Einordnung in Kathoden- und Anodenbeschichtung ist aufgrund der grau/schwarzen Farbe beider Beschichtungen rein visuell nicht möglich. Anhand der später in Kapitel 5.3.1 dargestellten Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Siebklassierung der FF kann jedoch darauf geschlossen werden, dass in allen Partikelgrößenklassen sowohl Beschichtungen der Kathode als auch der Anode vorliegen. In Tabelle 31 sind die zu erwartenden Verbunde aufgeführt.

Tabelle 31: Zu erwartende Verbunde in der FF > 20 µm

Batteriebestandteil	Verbund
Kathode	AM + Binder + Additiv
	AM + Binder + Additiv + Al
Anode	Graphit + Binder + Additiv
	Graphit + Binder + Additiv + Cu

Die ermittelten durchschnittlichen Dicken der Elektrodenbeschichtungen liegen zwischen 58 und 84 µm (siehe Tabelle 29). Die mittleren Primär- bzw. Sekundärpartikelgrößen der AMs variieren zwischen 1 und 20 µm [33]. Bezüglich der AMs liegen demnach mindestens alle AM-haltigen Partikel, die größer als die maximal angegebene Primärpartikel- bzw. Sekundärpartikelgröße von 20 µm sind, noch als Verbund (mit dem Binder und ggf. weiteren Komponenten) in der FF vor. Anhand der Ergebnisse aus Siebanalyse und Laserbeugungsanalyse (Typ 1.4: Siebanalyse - Q_3 (40 µm) = 5,2 %; Laserbeugung der Klasse < 0,315 mm - Q_3 (21,5 µm) ≈ 34 %, siehe Anhang J) zeigt sich, dass dies zu einem Großteil der Fall ist. Für Graphit werden Partikelgrößen von bis zu 80 µm für synthetisches Graphit angegeben. Die Dicke der Beschichtung kann bis h_{Be} ≈ 84 µm betragen. Graphit-haltige Partikel > 80 µm liegen demnach im Verbund vor. Eine konkrete Aussage zu den Aufschluss- und Verbindungsverhältnissen von Kupfer und Aluminium kann nicht getroffen werden. Aufgrund der schneidenden Beanspruchung bei der Zerkleinerung sind hier alle Partikelgrößen bis zu 1,0 mm möglich. Aufgeschlossene Aluminium- und Kupferpartikel können demnach in der FF vorliegen. Anhand einer visuellen Einschätzung ist dies, insbesondere für Kupfer, auch der Fall. Der Anteil an Verbunden der Elektrodenfolien und der Beschichtungen wird aufgrund der an sich vergleichsweise geringen Gehalte an Aluminium und Kupfer in der FF als gering bzw. vernachlässigbar eingeschätzt. Prinzipiell können derartige Verbunde jedoch unter-

schiedliche Beschichtungsgrade aufweisen. Die Folien können komplett entschichtet, teilweise oder komplett beschichtet sowie beidseitig und einseitig beschichtet vorliegen können. Eine Aussage darüber ob die in den Elektrodenbeschichtungen eingesetzten Binder aufgeschlossen in der FF vorliegen ist nicht möglich. In der Beschichtung bilden sie eine Art Gefüge und können infolge der Beanspruchung auf unterschiedliche, nicht bekannte Partikelgrößen zerkleinert werden. Anhand von Beobachtungen lässt sich hingegen vermuten, dass die Separatorfolie zu großen Teilen aufgeschlossen vorliegt. Bezüglich der Partikelgrößen gilt hier selbiges wie für die Elektrodenfolien. Rückstände der organischen Lösungsmittel und des Leitsalzes an oder in den Komponenten der FF werden zunächst nicht weiter berücksichtigt. Ein signifikanter Einfluss dieser Stoffe auf die Trennergebnisse des jeweiligen Partikels / Verbundes bei den Sortierprozessen Siebklassierung, Magnetscheidung und Dichtesortierung wird nicht erwartet. Lediglich auf die Oberflächeneigenschaften, welche bei der Flotation (Anhang N) eines Partikels eine entscheidende Rolle spielen, ist ein Einfluss möglich.

5.2.2 Aufschlussgrad

Mit Hilfe der Gleichung (29) und den Werten in Tabelle 32 erhält man für die FF des Typs 1.4 bei einer Primärpartikelgröße von mindestens x = 1 µm bzw. einer Sekundärpartikelgröße von maximal x = 20 µm der AMs einen Aufschlussgrad zwischen A = 0,0 und 37,9 %. Dabei wurde der Wert für $Q_3(100\ \mu\text{m})$ dem Anhang Q entnommen. Die massebezogene Anzahl freier AM-Partikel in der Klasse < 100 µm $n_{\text{m,AM,frei,<100 µm}}$, welche sich nach der Probenahme auf dem Probenträger des REMs befinden, entspricht dem folgendem aus Gleichung (29) entnommenem Term.

$$n_{\text{m,AM,frei,<100 µm}} = \frac{n_{\text{AM,frei,<100µm}} \cdot \frac{A_{\text{<100µm,Probentr REM}}}{A_{\text{<100µm,Bild REM}}}}{m_{\text{<100µm,Probetr REM}}} \tag{34}$$

Tabelle 32: Zur Berechnung des Aufschlussgrads herangezogene Werte

Größe	Wert	Einheit
$\bar{x}_{\text{AM,ges,FF}}$	$5 \cdot 10^{-4}$ und $20 \cdot 10^{-4}$	cm
$\bar{\rho}_{\text{AM}}$	4,25	g/cm³
$Q_3(100\ \mu\text{m})$	18,3	%
c_{AM}	51,7	Ma.-%
$n_{m,\text{AM,frei,<100 µm}}$	60215970	g^{-1}

Es zeigt sich, dass bezüglich des AM kein vollständiger Aufschluss des Materials gegeben ist. Eine annähernd sortenreine bzw. vollständige Sortierung der AMs unter den gegebenen Bedingungen ist daher nicht möglich.

5.3 Untersuchungen zur Anreicherung von Wertkomponenten aus der Feinfraktion

Eine Anreicherung der erlösbringenden Komponenten Kupfer, Kobalt und Nickel kann prinzipiell lediglich für die LIB-Typen 1 und 2 angestrebt werden. Der LIB-Typ 3 enthält LFP als AM. Daher kann als Ziel entsprechend der Option 1 (siehe Kapitel 3.2) hier nur die Anreicherung des Kupfers als erlösbringende Komponente verfolgt werden. Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 5.2 wird deutlich, dass eine Sortierung und Anreicherung insbesondere für den LIB-Typ 1 lediglich in den Kategorien Anodenbeschichtung, Kathodenbeschichtung, Anodenfolie und Kathodenfolie erfolgen kann bzw. sinnvoll ist. Ziel der Untersuchungen ist in vor allem auch die Eignung der Methoden zur Anreicherung der erlösbringenden Komponenten zu überprüfen. Für die Ermittlung einer verlässlichen Trennfunktion und Trennschärfe (siehe [95]) für die einzelnen Sortierprozesse, reicht die vorhandene Datenbasis jedoch nur teilweise aus.

5.3.1 Siebklassierung

Die in diesem Schritt maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren $i_{max,\ Sieb}$ für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 33 aufgeführt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Werte aus Tabelle 26 und Tabelle 30 sowie Gleichung (31).

Tabelle 33: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten bei der Siebklassierung

		$i_{max,\ Sieb}$		
Elektrodenbestandteil	Komponente	Typ 1.1	Typ 2	Typ 3
Elektrodenfolien	Al	83,3	71,4	35,7
	Cu	45,5	19,2	23,8
Beschichtungen	AM-K	2,1	1,6	2,4
	C_A	2,7	3,8	3,0

Für Aluminium und Kupfer sind die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren aufgrund der getroffenen Annahmen und der geringen Gehalte beider Metalle in den FF mit bis zu $i_{max} > 83$ für Aluminium des Typs 1.1 deutlich höher als für die AM-K ($i_{max} \leq 2{,}4$) und den Anodenkohlenstoff ($i_{max} \leq 3{,}8$).

Typ 1.1

Die gleichmäßige Zunahme des Masse- sowie des Wertstoffausbringens aller betrachteten Komponenten in Abhängigkeit von der Partikelgröße zeigt, dass eine gleichmäßige Zerkleinerung der Komponenten stattgefunden hat (Abbildung 13). Lediglich zwischen x = 0,2 und 0,315 mm weist ein sprunghafter Anstieg aller Kurven auf eine stärkere Zerkleinerung auf Partikelgrößen in diesem Bereich hin. Anhand des Medianwertes von x_{50} = 0,43 mm für das Masseausbringen erkennt man, dass bezogen auf die Masse 50 % der in der FF enthaltenen Partikel kleiner gleich 0,43 mm sind. Die Kurvenverläufe der Wertstoffausbringen deuten auf ein unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten der einzelnen Komponenten hin. Im Bereich 0,2…0,315 mm weist das Wertstoffausbringen des Anodenkohlenstoffs ein, im Vergleich zum Wertstoffausbringen der anderen Komponenten, deutlich steileren Anstieg ($\Delta R_{c,\mathrm{CA}}$ = 36 % und $\Delta R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}}$, $\Delta R_{c,\mathrm{Al}}$, $\Delta R_{c,\mathrm{Cu}}$ ≈ 18 %) auf. Es ist zudem stets höher als das Wertstoffausbringen der anderen Komponenten. Das Anodenmaterial wird aufgrund seines Aufbaus (schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen hexagonal-planaren Schichtgittern) demnach stärker zerkleinert und liegt feiner als die anderen Komponenten vor. Die AM-K werden bis zu einer Partikelgröße von etwa 0,4 mm noch ähnlich wie die Elektrodenfolien Aluminium und Kupfer zerkleinert. Es wird aufgrund des gleichzeitigen Ausbringens von Kupfer nicht davon ausgegangen, dass es sich bei dem hier vorliegenden Aluminium ausschließlich um Aluminium handelt, welches dem AM zuzuordnen ist. Vielmehr wird angenommen, dass es sich hier um frei vorliegende oder noch beschichtete Kathodenfolien handelt, die sich jeweils ähnlich den eher unbeschichteten Anodenfolien aus Kupfer zerkleinern lassen. Ab Partikelgrößen > 0,4 mm ist das Wertstoffausbringen der AM-K höher als das des Aluminiums und des Kupfers. Zum einen kann es hier aufgrund eines, im Vergleich zu den Elektrodenfolien, spröderen Bruchverhaltens der Kathodenbeschichtung zu einer stärkeren Zerkleinerung dieser kommen. Im Partikelgrößenbereich < 0,4 mm besteht die Möglichkeit, dass die Kathodenfolie noch großflächig beschichtet mit dem AM vorliegt. Im Bereich > 0,4 mm löst sich die Beschichtung vermutlich zunehmend von der Elektrodenfolie. Zum anderen besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Elektrodenfolien ab Partikelgrößen > 0,4 mm zunehmend in verkugelter Form vorliegen und den Verlauf der Wertstoff-ausbringen des Kupfers und Aluminiums so durch eine Formänderung beeinflussen. Eine im Vergleich zur Kupferfolie noch großflächiger beschichtete Aluminiumfolie führt im Bereich zwischen 0,5 und 1,0 mm zu einem zusätzlich etwas höheren Ausbringen der

Aluminiumfolie als der Kupferfolie. Durch die Beschichtung weist diese einen höheren Widerstand gegenüber den Schneidwerkzeugen des Granulators auf und wird so stärker zerkleinert. Die graphithaltige Beschichtung der Anode wird, vor allem im Bereich von x < 0,315 mm, stärker zerkleinert als alle anderen Komponenten. Dies liegt zum einen an ihrem spröden Charakter und zum anderen an einer weniger starken Haftung der Beschichtung auf der Kupferfolie [143, 144]. Es kann so auch angenommen werden, dass bereits im Bereich geringer Partikelgrößen ein besseres Entschichten der Anodenfolie als für die Kathodenfolie stattfindet und somit ein höherer Aufschlussgrad für die Anode vorliegt. Die entsprechenden Daten zum Versuch befinden sich in Anhang U.

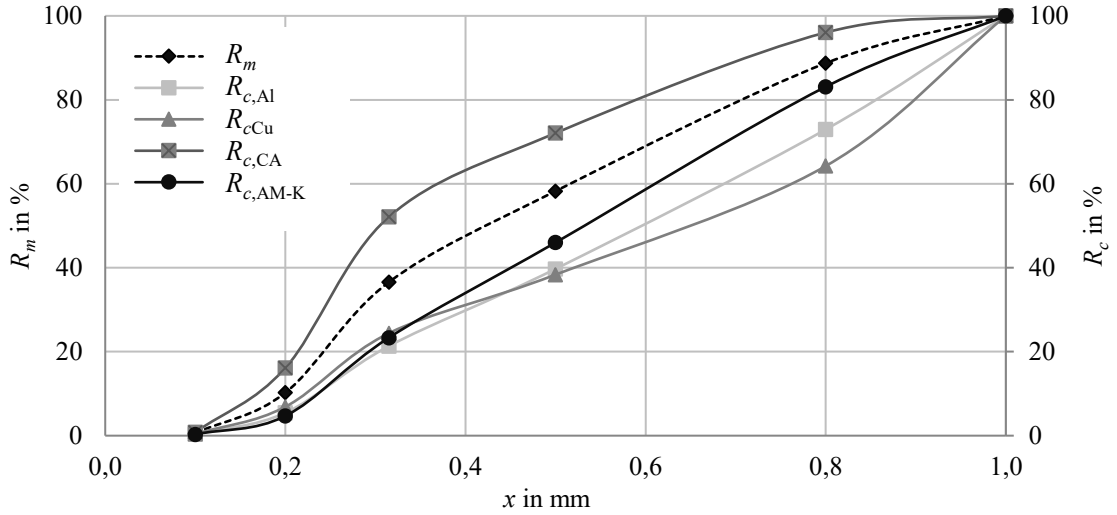


Abbildung 13: Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 1.1

Innerhalb eines Verfahrens zur Aufbereitung der FF ist aufgrund der Kurvenverläufe ein Siebschnitt bei w = 0,2 mm und/oder w = 0,315 mm sowie bei w = 0,8 mm sinnvoll. Dadurch würden jeweils 3 bis 4 Klassen erzeugt, in denen ein hohes Wertstoffausbringen bestimmter Komponenten vorliegt und/oder eine An-/Abreicherung stattfindet. Es kann eine Klassierung der Komponenten im Hinblick auf die Anreicherung des enthaltenen AMs mit den erlösbringenden Komponenten Kobalt und Nickel sowie der erlösbringenden Komponente Kupfer durchgeführt werden. Zusätzlich ist eine Klassierung zur zeitgleichen Anreicherung des Aluminiums der Elektrodenfolie der Kathode möglich. Zur Verbesserung der bestehenden Klassierergebnisse kann jedoch zusätzlich eine Nachzerkleinerung der FF direkt im Anschluss an ihre Generierung entsprechend Abbildung 4 und erneute Siebklassierung angestrebt werden. Die erzeugten Klassen können anschließend einer weiteren Aufbereitungsstufe zugeführt oder verworfen werden, oder stellen bereits ein qualitativ höheres Ausgangsmaterial für die

hydrometallurgische Weiterverarbeitung dar. Es werden drei Varianten vorgeschlagen und unter Angabe der jeweiligen Masseausbringen, Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren für die betrachteten Komponenten miteinander verglichen.

Variante 1 sieht einen Siebschnitt bei 0,2 mm und 0,8 mm vor. Dadurch werden die drei Klassen < 0,2 mm, 0,2…0,8 mm und 0,8…1,0 mm erzeugt. Mit R_m > 78 % weist die Klasse 0,2…0,8 mm das höchste Masseausbringen von diesen auf. In der Klasse < 0,2 mm wird der Anodenkohlenstoff mit R_c > 16 % ausgebracht, die AM-K, das Aluminium bzw. das Kupfer jedoch nur mit R_c < 8 % (Tabelle 34). Bei einem Anreicherungsfaktor von i = 1,6 liegt der Gehalt des Anodenkohlenstoffs in dieser Klasse bei c > 56 Ma.-%. Die anderen Komponenten liegen abgereichert in der Klasse vor, mit Gehalten von c = 11 Ma.-% (18 Ma.-%) für die AM-K (AM) und c < 1,6 Ma.-% für Aluminium und Kupfer. Daraus ergeben sich die vier in der Tabelle 34 aufgeführten potentiellen Anschlussoperationen für diese Klasse. In der Klasse 0,2…0,8 mm wird der Großteil aller Komponenten mit bis zu fast 80 % für den Anodenkohlenstoff ausgebracht. Die Zusammensetzung der Klasse unterscheidet sich jedoch wenig von der FF < 1,0 mm vor der Siebklassierung, wodurch eine weitere Aufbereitung notwendig erscheint. Keine der Komponenten liegt angereichert vor. In der gröbsten Klasse mit Partikelgrößen von 0,8…1,0 mm wird im Vergleich zum Anodenkohlenstoff (R_c = 4 %) ein hoher Anteil der AM-K (R_c fast 17 %) sowie der Elektrodenmetalle Aluminium und Kupfer (R_c jeweils über 25 %) ausgebracht. Alle drei Komponenten liegen deutlich angereichert mit einem Anreicherungsfaktor von bis zu 3,2 für Kupfer vor. Der Gehalt an Anodenkohlenstoff liegt bei unter 12,6 Ma.-%. Je nach Zielstellung ist so eine direkte hydrometallurgische Aufbereitung denkbar sowie aber auch eine weitere mechanische Aufbereitung.

Die Darstellung der Ergebnisse der Variante 2 und 3 erfolgt im Anhang V.

Wie bereits vermutet, wurde weder für Aluminium noch für Kupfer der maximale Anreicherungsfaktor (siehe Tabelle 33) in einer der Klassen erreicht (Aufschluss unvollständig, sortenreine Trennung über mechanische Prozesse technisch nicht möglich, Unterschied in Trennmerkmal nicht ausreichend hoch). Der höchste erreichte Anreicherungsfaktor für die AM-K lag bei 1,5 (Klasse 0,8...1,0 mm). Dieser liegt so ebenfalls noch unter dem maximal erreichbaren von 2,1. Der maximal erreichbare Anreicherungsfaktor für den Anodenkohlenstoff liegt für den Typ 1.1 bei 2,7. Innerhalb der erzeugten Klassen wurde als höchster Wert jedoch nur i_{max} = 1,6 für die Klasse < 0,2 mm erreicht.

Tabelle 34: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von 0,2 mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 1)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,2 mm		R_m = 10,2 %		
R_c in %	4,7	16,1	5,4	6,9
c in Ma.-%	11,3 (18,1)	56,5	0,6 (0,5)	1,5
i	0,5	1,6	0,5	0,7
Potentielle Anschlussoperationen	1) Deponierung 2) Verwendung als Reduktionsmittel 3) Thermische Verwertung 4) in Abhängigkeit von Durchsatz und geforderter Recyclingquote ggf. weitere Aufbereitung zur Rückgewinnung der erlösbringenden Wertstoffe Co, Ni (AM-K) und Cu Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes (und zu geringem Gehalt an erlösbringenden Wertstoffen) für direkte hydrometallurgische Aufbereitung ungeeignet.			
Klasse 0,2…0,8 mm		R_m = 78,5 %		
R_c in %	78,4	79,9	67,5	57,4
c in Ma.-%	24,6 (39,4)	36,5	1,0 (1,0)	1,6
i	1,0	1,0	0,9	0,7
Potentielle Anschlussoperationen	Aufbereitung zur Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponenten Cu bzw. der AMs mit den Wertstoffen Co und Ni + Hydrometallurgische Aufbereitung			
Klasse 0,8…1,0 mm		R_m = 11,3 %		
R_c in %	16,9	4,0	27,0	35,8
c in Ma.-%	36,9 (59,0)	12,6	2,8 (1,6)	6,9
i	1,5	0,4	2,4	3,2
Potentielle Anschlussoperationen	1) Hydrometallurgische Aufbereitung 2) ggf. weitere Aufbereitung zur Minimierung etwaiger Störstoffgehalte			

Für die Klasse < 0,315 mm der Variante 2 ist möglicherweise eine zusätzliche und unter Umständen aufwendige Aufbereitung notwendig. In Variante 3 sind vier Siebschnitte vorgesehen, was für eine Umsetzung in den großtechnischen Maßstab ungeeignet ist. In beiden Fällen würde so ein höherer verfahrenstechnischer Aufwand (plus Mehrkosten) entstehen. Aus diesem Grund wird die Variante 1 mit den zwei Siebschnitten bei 0,2 und 0,8 mm als Vorzugsvariante bei einer späteren Umsetzung des Verfahrens für diesen LIB-Typ vorgeschlagen. Die Verluste an Wertstoffen in der Klasse < 0,2 mm sind (unter Beachtung des Masseausbringens) in einem vertretbaren Bereich. Dabei wird bereits ein Teil des Störstoffes Graphit von den verbleibenden Klassen abgetrennt. Generell ist je

nach Zielstellung, Möglichkeiten und/oder Vorgaben aus den potentiellen Anschlussoperationen die optimale zu wählen.

Im Fall einer Deponierung bestimmter Klassen ist darauf zu achten, dass Grenzwerte für möglicherweise enthaltene Schadstoffe (bspw. für Kobalt als Schwermetall) nicht überschritten werden. Es sind ebenfalls die Kriterien für den Einsatz einer Klasse als Reduktionsmittel oder für eine thermische Verwertung zu prüfen. Vorbetrachtungen und erste Untersuchungen zu Möglichkeiten für eine sich anschließende Aufbereitung der Klasse < 0,2 mm sind in Anhang N zusammengefasst. Im Bereich 0,2…0,5/0,8 mm bietet sich eine Sortierung der Komponenten im Magnetfeld oder eine Dichtesortierung an. Durch eine Aufschlusszerkleinerung verschieben sich die Möglichkeiten in Richtung der Aufbereitung im Feinkornbereich. Für die Partikel im Bereich zwischen 0,5/0,8…1,0 mm ist in einer weiteren Aufbereitung eine Beanspruchung der Partikel zur Erhöhung des Aufschlussgrads zwischen Beschichtung und Elektrodenfolie (Entschichten) sowie eine anschließende Sortierung der Produkte denkbar.

Die Ergebnisse der Siebklassierung der FF der LIB-Typen 2 und 3 sind im Anhang K dargestellt. Beim Vergleich aller drei LIB-Typen wird deutlich, dass diese ein unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten bestimmter Elektrodenkomponenten aufweisen. Ein ähnliches Verhalten wie die Komponenten des Typs 2 zeigen lediglich die Beschichtungen des Typs 3 sowie das Kupfer für die Typen 1.1 und 3. Die möglichen Ursachen dafür sind vielfältig. Zum einen kann die Haftstärke zwischen den Beschichtungen und den Folien eine Rolle spielen. Diese kann zwischen den Elektroden der verschiedenen LIB-Typen oder aber auch bereits zwischen der Anode und der Kathode eines LIB-Typs variieren [144]. Ziel der Batteriehersteller ist es zudem, diese Haftstärke aus Gründen der Langlebigkeit der LIB stetig zu erhöhen. Zum anderen können auch das AM an sich, der Alterungszustand der Zellen (für die betrachteten Zellen aller LIB-Typen unbekannt) sowie die Dicke der einzelnen Folien und die der Beschichtungen einen Einfluss haben. Die Gehäusematerialien der verschiedenen LIB-Typen (Aluminium für die Typen 1.1 und 3, Stahl für Typ 2) sowie die Größe der Zellen können sich ebenfalls auf die Zerkleinerung auswirken (zweistufige Beanspruchung für die Typen 1.1 und 2, einstufige für Typ 3). Dies kann u. U. zu abweichenden optimalen Parametereinstellungen zur Erzeugung bestimmter Produktklassen bei der Siebklassierung oder weiteren nachfolgenden Aufbereitungsstufen führen.

Ausgehend von den Ergebnissen für die Typen 1.1 und 3 werden für die großtechnische Umsetzung einer Anlage zur Aufbereitung der FF verschiedener LIB-Typen zunächst Siebschnitte bei 0,2 mm und 0,8 mm empfohlen. Diese haben sich zum einen unabhängig von der Zielstellung als zweckmäßig erwiesen. Zum anderen kann mit Hilfe der Siebschnitte bei einem Masseausbringen < 20 % für beide LIB-Typen eine Anreicherung der Elektrodenmetalle Aluminium und Kupfer in der Klasse 0,8…1,0 mm realisiert werden. Für den Typ 1.1 findet hier zusätzlich eine Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponente AM mit den Wertstoffen Kobalt und Nickel statt. In der Klasse < 0,2 mm findet jeweils eine Abreicherung der beiden Elektrodenmetalle statt (R_m < 23 %). Der Anodenkohlenstoff und die AMs liegen in dieser Klasse entweder angereichert bzw. abgereichert (Typ 1.1) oder zumindest mit unveränderten Gehalten (Typ 3) vor. Die möglichen Verluste an Kupfer belaufen sich in der Klasse < 0,2 mm für beide LIB-Typen auf $R_{c,\mathrm{Cu}}$ < 10 %, die an AM-K auf $R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}}$ < 23 %. Je nach Zielstellung (bspw. bei einzuhaltender Recyclingquote und/oder gewünschter Durchsatzsteigerung) ist eine weitere Aufbereitung dieser Klasse sowie der Klasse 0,8...1,0 mm anzustreben. Die verbleibende Klasse 0,2…0,8 mm weist mit einem Masseausbringen von jeweils R_m > 58 % für beide LIB-Typen eine jeweils ähnliche Zusammensetzung wie das Aufgabegut auf und muss weiter aufbereitet werden (Anreicherung AM, Kupfer bzw. Abreicherung Aluminium). Aufgrund der Abtrennung der zwei Klassen < 0,2 mm und 0,8...1,0 mm von der FF vermindert sich die Masse der zu verarbeitenden Stoffströme (geringerer Durchsatz). Für Typ 3 liegt diese Klasse zudem bereits an Aluminium abgereichert vor. Liegen die betrachteten FF (inklusive die des Typs 2) in einem Gemisch vor, würde durch die Wahl der Siebschnitte zudem kein Nachteil bei einer weiteren Aufbereitung zur Anreicherung der Wertkomponenten der FF des Typs 2 entstehen. Bei Bedarf muss eine Abtrennung und separate Aufbereitung der Partikel < 0,2 mm aufgrund der unterhalb 250 µm wirkenden Haftkräfte zwischen den Partikeln ohnehin erfolgen. Es ist abschließend zu berücksichtigen, dass durch eine Siebklassierung für die Typen 1.1 und 3 somit lediglich eine Voranreicherung bestimmter Komponenten erreicht werden kann. Für jede erzeugte Klasse bedarf es einer weiteren Aufbereitung, um die erlösbringenden Komponenten (bzw. bei Erzielung einer hohen Recyclingquote möglichst alle Komponenten) zurückzugewinnen. Durch eine Nachzerkleinerung der FF und anschließende erneute Siebklassierung kann ggf. ein selektives Bruchverhalten zur Verbesserung des Sortierergebnisses ausgenutzt werden.

5.3.2 Magnetscheidung

Ermittlung der magnetischen Suszeptibilitäten der Komponenten

Die jeweiligen Suszeptibilitäten der möglichen Komponenten in der FF und das Magnetscheidungsprodukt in dem sie erwartungsgemäß ausgetragen werden sollten, sind in Tabelle 35 dargestellt. Die AMs NMC, NCA und LMO zählen zu den schwachmagnetischen Stoffen. Aufgrund der ausreichenden Größe ihrer magnetischen Suszeptibilität werden sie bei Einsatz eines Starkfeldscheiders, ebenso wie eventueller Fe-Abrieb der Zerkleinerungswerkzeuge oder der LIB-Gehäuse, im MP erwartet. Alle anderen Komponenten haben entweder zwar positive, aber zu geringe (AMs: LCO und LFP), oder negative magnetische Suszeptibilitäten. Sie werden im NMP erwartet.

Tabelle 35: Massebezogene magnetische Suszeptibilitäten der in der FF enthaltenen Komponenten

Batteriebestandteil		Komponente	χ in 10^{-9} m^3/kg	Produkt Magnetscheidung
Kathode	Aktivmaterial	NMC	419,0 ± 3,4[1]	MP
		NCA	286,9 ± 5,6[1]	
		LMO	625,2 ± 7,7[1]	
		LCO	13,8 ± 0,6[1]	NMP
		LFP	23,9 ± 0,9[1]	
	Binder	PVDF	-23,7 ± 1,9[1]	
	Additiv	Ruß	-7,8[2] [145]	
	Elektrodenfolien	Al	7,8[2] [107]	
		Cu	-0,8[2] [107]	
Anode	Anodenmaterial	Graphit	-0,5[2] [146]	
	Binder	SBR	k. A.	(voraussichtlich NMP, da Kohlenwasserstoff)
	Binder	CMC	k. A.	
	Additiv	Ruß	-7,8[2] [145]	NMP
Gehäuse	Abrieb	Fe	ferro[2] [146]	MP

[1] Messwerte, [2] Literaturwerte

Aufgrund des Vorliegens von Verbunden ab Partikelgrößen > 20 µm wird im Bereich 20...1000 µm (siehe Kapitel 5.2.1) davon ausgegangen, dass Partikel der Kathodenbeschichtung eine magnetische Suszeptibilität aufweisen, die von der der Einzelkomponenten abweicht. Es wurden daher zusätzlich die magnetischen Suszeptibilitäten der manuell entfernten Elektrodenbeschichtungen der Kathode der drei LIB-Typen ermittelt (Tabelle 36). Da die Verbunde der Anodenbeschichtung (überwiegend) aus

Komponenten mit negativer magnetischer Suszeptibilität bestehen wurde auf eine Messung verzichtet.

Tabelle 36: Magnetische Suszeptibilitäten der Kathodenbeschichtungen

Beschichtung des ...	χ in 10^{-9} m^3/kg	Produkt Magnetscheidung
Typs 1	475,8 ± 3,34[1]	MP
Typs 2	533,9 ± 2,1[1]	MP
Typs 3	543,4 ± 12,7[1]	MP

[1] Messwerte

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Kathodenbeschichtungen aller drei LIB-Typen liegen über dem in der Literatur (siehe Kapitel 3.4.2) angegebenen Grenzwert von $\chi = 100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Sie sind demnach alle im MP zu erwarten. Die magnetische Suszeptibilität der Kathodenbeschichtung des Typs 3 ist trotz geringer magnetischer Suszeptibilität des reinen AM (LFP) hoch. Mögliche Ursachen sind unbekannte Zusätze oder bei der Produktion des AM entstandene Nebenprodukte, welche eine höhere magnetische Suszeptibilität aufweisen müssen als das reine LFP.

Wie aus Kapitel 5.2.1 hervorgeht, kann auch die Kathodenbeschichtung + Aluminiumfolie in der FF als Verbund vorliegen. Abbildung 14 zeigt die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Verbunden der Kathodenbeschichtung mit dem Aluminium $\chi_{Verbund}$ vom massenmäßigen Gehalt des Aluminiums in diesem Verbund $c_{Al,Verbund}$.

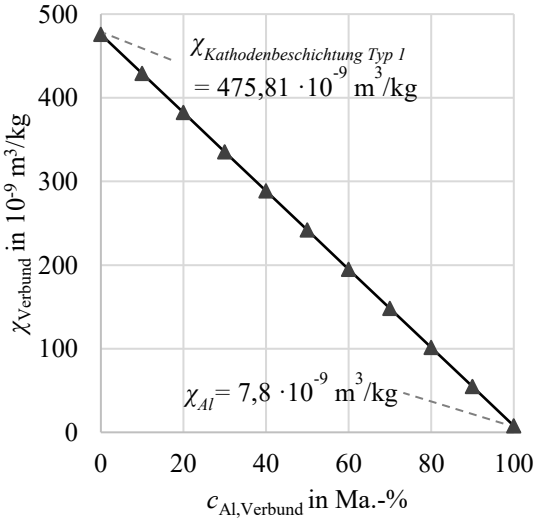


Abbildung 14: Magnetische Suszeptibilität der Verbunde aus Kathodenbeschichtung des Typs 1 und Aluminium in Abhängigkeit vom massenmäßigen Anteil des Aluminiums im Verbund

Im Gegenzug zur Steigerung der magnetischen Suszeptibilität des Aluminiums durch die AM-K, senkt das Aluminium die magnetische Suszeptibilität der AM-K. Das kann dazu führen, dass Partikel der AM-K, welche mit einem zu hohen Anteil an Aluminium im Verbund vorliegen, aufgrund einer zu geringen resultierenden magnetischen Suszeptibilität nicht im MP ausgetragen werden. Dieser Umstand wird in Abbildung 15 veranschaulicht.

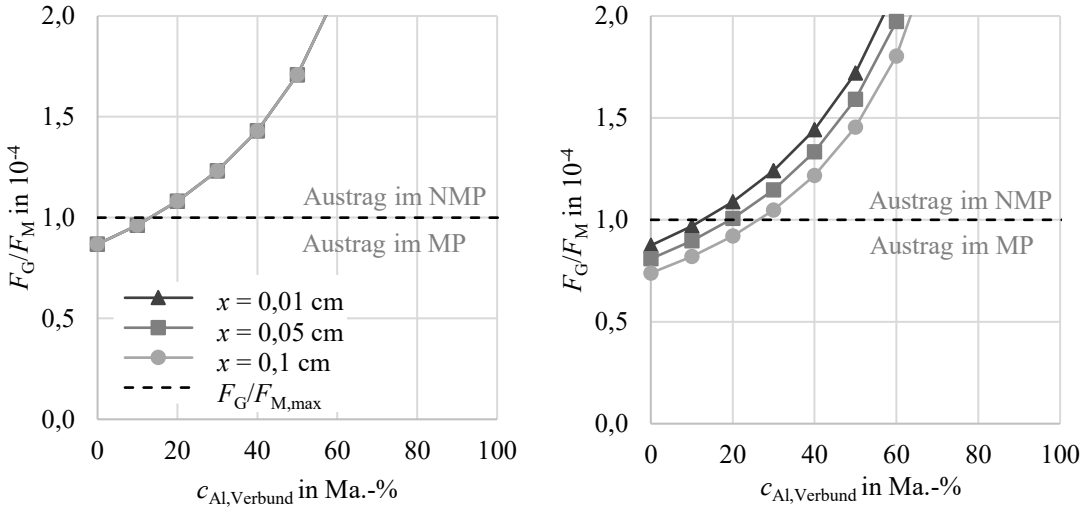


Abbildung 15: Verhältnis der Gewichtskraft eines Verbundes aus Kathodenbeschichtung des Typs 1 und Aluminium zu magnetischer Kraft in Abhängigkeit von der magnetischen Suszeptibilität des Verbundes für plattenförmige (links) und kugelförmige Partikel (rechts) mit unterschiedlichen Partikelgrößen im Bereich 0,01…0,1 cm

Es zeigt sich, dass nur ein verhältnismäßig geringer Gehalt an Aluminium im Verbund ausreicht ($c_{Al,Verbund}$ < 20 Ma.-% für plattenförmige und $c_{Al,Verbund}$ ≤ 20…30 Ma.-% für kugelförmige Verbunde mit x = 0,01…0,1 cm) um ein Verhältnis von Gewichtskraft zu magnetischer Kraft F_G/F_M, welches ≥ 1 ist, zu generieren. Ein solches Verhältnis widerspricht jedoch der in Gleichung (9) aufgestellten Bedingung zur Abtrennung magnetischer Partikel, so dass es ab $F_G/F_{M_{max}}$ zum Austrag der Verbunde im NMP kommen kann. Es wird jedoch auch ein Einfluss der Partikelabmessungen auf die Höhe von F_G/F_M deutlich. Bei gleichem Aluminiumgehalt im Verbund und gleicher bspw. über Siebklassierung ermittelter Partikelgröße resultiert, infolge der Abhängigkeit der magnetischen Kraft vom Partikelschwerpunkt (siehe Kapitel 3.4.2), bei plattenförmigen Partikeln ein höheres Verhältnis von F_G/F_M als bei kugelförmigen Partikeln. Dabei ist F_G/F_M bei den plattenförmigen Partikeln in Abhängigkeit von den Partikelabmessungen konstant, da sich die Partikel auf dem Gurtband stets in ihrer stabilsten Lage ausrichten. Aufgrund der angenommenen konstanten Wandstärke aller Partikel einer Komponente

oder eines Komponentenverbundes ist der Abstand des Schwerpunktes dieser Partikel zur rotierenden Ringscheibe immer gleich. Dadurch ist auch die magnetische Kraft, welche auf diese Partikel wirkt immer die gleiche. Der Abstand des Schwerpunktes zur rotierenden Ringescheibe für kugelförmige Partikel ist ab $x > w_p$ (Partikeldurchmesser > Wandstärke plattenförmiges Partikel) geringer. Auf die Partikel wirkt demnach eine höhere magnetische Kraft und ein Austrag im MP wird begünstigt. Zusätzlich kommt hinzu, dass die Wanddicke der reinen Kathodenbeschichtung geringer ausfällt als die Wanddicke des beidseitig beschichteten Verbundes der Aluminiumfolie + Kathodenbeschichtung. Das wirkt sich weiter negativ auf die magnetische Kraft, welche auf das Partikel wirkt, aus und kann so nachteilig für den Austrag der Kathodenbeschichtung sein.

Versuche zur Anreicherung

Die Auswertung der Versuche erfolgt anhand der für die MPs und NMPs ermittelten Kenngrößen. Dabei wird noch einmal darauf hingewiesen, dass die Gehalte des Kohlenstoffs in den Ausgangsklassen und den NMPs über die EA gewonnen wurden, die Gehalte des Kohlenstoffs der MPs hingegen über Rückbilanzierung der Massen dieser beiden (siehe auch Kapitel 4.3.2). Aufgrund der hohen magnetischen Suszeptibilität der reinen AMs bzw. der Kathodenbeschichtungen werden die AM-K im MP erwartet. Die für die AM-K in den MPs maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren $i_{max,MS}$ für die Klasse 0,1…0,2 mm und die Klasse 0,5…0,8 mm sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Durch die Magnetscheidung maximal erreichbare Masseausbringen der MPs und maximal erreichbare Anreicherungsfaktoren der AM-K

LIB-Typ	Typ 1.1		Typ 2	Typ 3
Klasse	$i_{max,MS}$	$R_{m,max,MS}$ in %	$i_{max,MS}$	$i_{max,MS}$
0,1…0,2 mm	4,6	17,9	1,9	2,1
0,5…0,8 mm	1,7	47,9	1,4	2,2

Sie sind abhängig von den Gehalten im Aufgabegut der einzelnen Komponenten in den durch Siebklassierung erzeugten Klassen. Aufgrund des ermittelten Gehaltes an AM in der FF des Typs 1.4 (siehe Kapitel 5.1.2) kann für den Typ 1.1 zudem ein theoretisch maximal erreichbares Masseausbringen der MPs für die Klassen ermittelt werden. Das prinzipiell ebenfalls mit im MP erwartete Eisen wurde, wie für die maximalen Anreicherungsfaktoren, dabei nicht in die Berechnung einbezogen. Da das Eisen nur mit sehr niedrigen Gehalten in der FF vorliegt, werden die Auswirkungen auf die maximalen

Anreicherungsfaktoren bzw. das maximale Wertstoffausbringen als vernachlässigbar eingestuft. Die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren der AM-K in den MPs der restlichen Klassen sowie die theoretisch maximal erreichbaren Masseausbringen der MPs für die restlichen Klassen des Typs 1.1 sind in Anhang W aufgeführt.

Typ 1.1

Das Masseausbringen der jeweiligen MPs am Bandringmagnetscheider nimmt mit Zunahme der Feldstärke im Bereich 0,1…1,0 mm für alle Klassen zu (Abbildung 16). Ursache dafür ist die höhere magnetische Kraft, die infolge der höheren magnetischen Induktion wirkt. Mit Zunahme der Partikelgröße in den Klassen kommt es, wie in Kapitel 4.3.2 bereits vermutet, ebenfalls zu einer Zunahme des Masseausbringens. Dies kann zum einen auf die konstante Spaltweite zurückgeführt werden durch die es zu einem überlagerten Klassiereffekt kommt (siehe Kapitel 3.4.2). Zum anderen können aber auch die mit zunehmender Partikelgröße steigenden Gehalte der AM-K im Aufgabegut, welche aufgrund ihrer magnetischen Suszeptibilität im MP erwartet werden, für dieses Verhalten verantwortlich sein. Eine Überlagerung beider Effekte ist zudem ebenfalls möglich. Das maximale Masseausbringen wurde in der Klasse 0,1…0,2 mm nicht erreicht. In der Klasse 0,5…0,8 mm hingegen wurde es überschritten. In diesem MP müssen neben den AM, welche aufgrund ihrer ausreichend hohen magnetischen Suszeptibilität im MP erwartet wurden, daher noch andere Komponenten ausgebracht worden sein (u.a. Fe, welches nicht mit in die Berechnung des $R_{m,\mathrm{max,MS}}$ mit einbezogen wurde). Dasselbe gilt für die Klassen < 0,1 mm, 0,315…0,5 mm und 0,8…1,0 mm, wobei für die Klasse < 0,1 mm insbesondere auch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln für dieses Verhalten mit verantwortlich sein dürften (Anhang W). In der Klasse 0,8…1,0 mm werden bei Feldstärke $H = 10 \cdot 10^5$ A/m so fast 70 % als MP ausgebracht. In der Klasse < 0,1 mm kommt es erst bei einer Feldstärke von $H = 10 \cdot 10^5$ A/m überhaupt zum Austrag eines MP. Die magnetische Kraft, die bei geringeren Feldstärken auf die Partikel dieser Klasse wirkt, ist zu gering, um diese (bei der voreingestellter konstanten Spaltweite) im MP auszubringen. Das Masseausbringen für das MP der Klasse beträgt $R_m = 28{,}9$ % und ist damit höher als das der Klassen im Bereich zwischen 0,1…0,315 mm bei selber Feldstärke. Dies kann auf die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln < 250 µm zurückgeführt werden. Diese bewirken, dass neben den AMs mit hoher magnetischer Suszeptibilität auch anhaftende Partikel mit geringerer, nicht ausreichend hoher, magnetischer Suszeptibilität im MP ausgetragen werden.

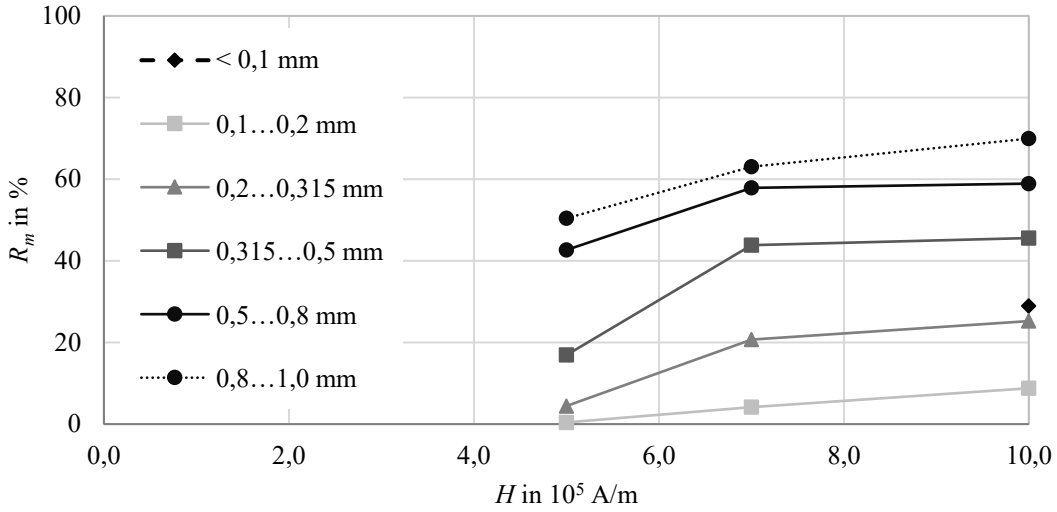


Abbildung 16: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Feldstärke

Klasse 0,1…0,2 mm und Klasse 0,5…0,8 mm

Für die Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm wird ein Masseausbringen von 5,9 % bzw. 58,9 % bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erreicht (siehe Abbildung 16). Das jeweilige Wertstoffausbringen des Aluminiums, Kupfers und der AM-K zeigt einen ähnlichen Verlauf (Abbildung 17). Sie nehmen innerhalb beider Klassen mit Zunahme der Feldstärke zu. Das Wertstoffausbringen des Anodenkohlenstoffs nimmt in der Klasse 0,1…0,2 mm ebenfalls zu. In der Klasse 0,5…0,8 mm ist es zunächst konstant bei $R_{c,C} = 0$ % und steigt dann an. Als Ursache für diesen Verlauf werden entweder der plötzliche Austrag eines kohlenstoffhaltigen Verbundes infolge der höheren, nun ausreichenden magnetischen Kraft, die auf den Verbund wirkt oder Messfehler vermutet. Insgesamt sind die Wertstoffausbringen in der Klasse 0,1…0,2 mm aufgrund der geringen Partikelgröße und der konstanten Spaltweite jedoch geringer als in der Klasse 0,5…0,8 mm. Das höchste Wertstoffausbringen wird jeweils für die AM-K und Aluminium erreicht ($R_{\text{AM-K}}$ und $R_{\text{Al}} > 85$ % in der Klasse 0,5…0,8 mm). Für beide Komponenten liegen diese zudem jeweils im fast selben Bereich.

Als Ursache für das jeweils hohe Wertstoffausbringen an Aluminium, welches aufgrund der geringen magnetischen Suszeptibilität eigentlich im NMP erwartet wird (siehe Tabelle 35), ist zum einen die Tatsache anzuführen, dass Aluminium auch Bestandteil des AM ist. Aufgrund des nicht exakt ermittelbaren und als vernachlässigbar gering eingeschätzten Gehaltes wurde es nicht mit in den Gehalt der AM-K mit einbezogen. Zum anderen kann auch das Vorhandensein von Verbunden des Aluminiums und der AM-K

zu einem Austrag im MP führen. Ist die Aluminiumfolie teilweise oder noch ganz mit der Kathodenbeschichtung fest verbunden, steigert das AM-K die magnetische Suszeptibilität des Aluminiums (siehe Abbildung 14). Trotz abnehmender magnetischer Suszeptibilität des Verbundes mit Zunahme des Gehaltes an Aluminium im Verbund, kann die resultierende magnetische Suszeptibilität dann noch immer ausreichend hoch sein, um den Verbund im MP auszutragen. Dafür spricht auch das Überschreiten des maximal erreichbaren Masseausbringens für das MP dieser Klasse. Es wurde zunächst vermutet, dass noch andere Komponenten neben denen mit ausreichend hoher magnetischer Suszeptibilität dort ausgebracht wurden. Ab einer Feldstärke von $H = 7 \cdot 10^5$ A/m übersteigt das Wertstoffausbringen des Aluminiums das Wertstoffausbringen der AM-K. Wie im Zusammenhang mit Abbildung 15 beschrieben, begünstigt das Vorhandensein von Verbunden des Aluminiums mit der Kathodenbeschichtung das Wertstoffausbringen des Aluminiums offenbar stärker als das der AM-K (Steigerung der magnetischen Suszeptibilität des Aluminiums, verminderte Wandstärke der reinen Kathodenbeschichtung). Ein ähnliches Verhalten konnte zudem auch für die Typen 2 und 3 beobachtet werden (Anhang L). Ein echter Materialaufschluss bezüglich der beiden Komponenten findet für den Typ 1.1 demnach erst unterhalb von Partikelgrößen < 0,2 mm statt. Hier ist das Wertstoffausbringen des Aluminiums bereits deutlich geringer als für die AM-K. Eine stärkere Zerkleinerung (bspw. durch eine zusätzliche Beanspruchung der FF) könnte einem unzureichenden Aufschlussgrad und so dem Austrag von Verbunden des Al mit den AM-K entgegenwirken. Auftretende Wechselwirkungen zwischen den Partikeln im daraus resultierenden Größenbereich führen jedoch ggf. zu anderen Problemen bei der Aufbereitung. Ein Versuch zur Beschreibung der Bildung von Materialverbunden mit den AMs in den MPs sowie eine Möglichkeit das Verhalten der Verbundbildung verschiedener LIB-Typen miteinander zu vergleichen, ist in [147] unternommen worden.

Die ausgebrachten Mengen an Kupfer und dem Anodenkohlenstoff sind gering und insgesamt < 22,0 %. Sie sind auf Anhaftungen kleinerer Partikel infolge von Wechselwirkungen bzw. ebenfalls dem Vorhandensein von Verbunden der beiden Komponenten mit den AM-K zurückzuführen. Aufgrund des Aufbaus der Elektroden müssen diese jedoch nachträglich im Zerkleinerungsprozess entstanden sein. Bei der vorhandenen Schichtstruktur der Elektroden müssten das Wertstoffausbringen des Kupfers und des Kohlenstoffs der Anodenbeschichtung ähnlich sein bzw. das des Kohlenstoffs höher. Es ist daher anzunehmen, dass die Verbunde durch die entstandene Wärmeentwicklung oder

mechanische Einwirkungen (bspw. durch Verkugeln der Kupferfolie mit gleichzeitigem Einschließen der AM) entstanden sind.

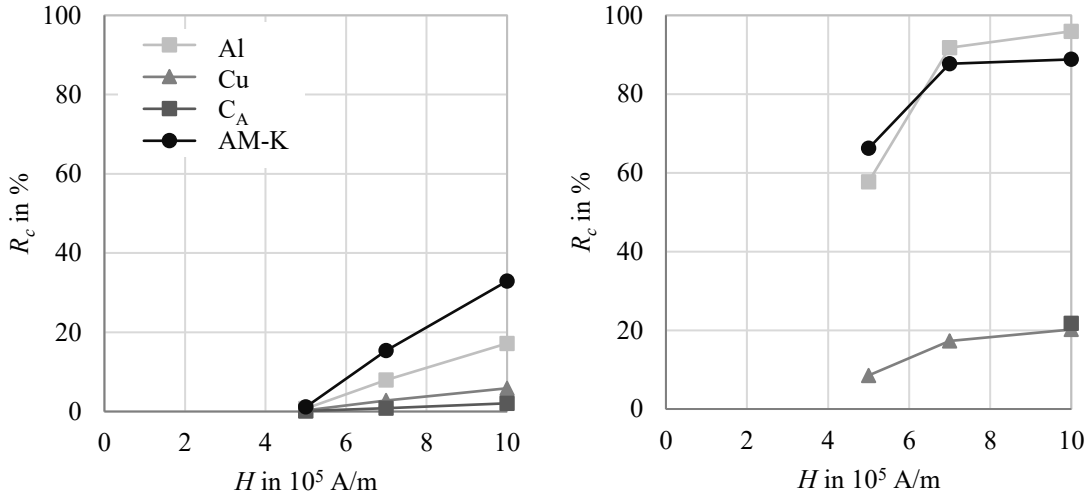


Abbildung 17: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MPs des Typs 1.1

In beiden Klassen hat für die AM-K in den MPs eine Anreicherung stattgefunden (Abbildung 18). Die Gehalte sind jeweils höher als im Aufgabegut. Mit Zunahme des Wertstoffausbringens in den MPs nehmen diese ebenfalls leicht zu (Klasse 0,1…0,2 mm) bzw. sind konstant (Klasse 0,5…0,8 mm).

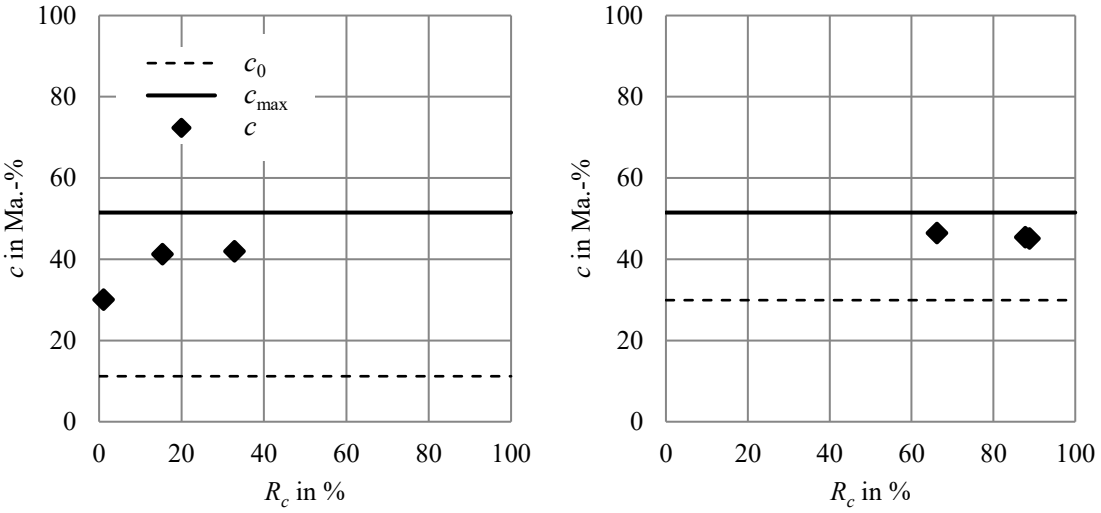


Abbildung 18: Anreicherungsverhalten der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und in der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MPs des Typs 1.1

Die höhere Anreicherung fand mit i = 3,8 in der Klasse 0,1…0,2 mm statt (Tabelle 38). Der maximal erreichbare Gehalt von 51,5 Ma.-% bzw. der maximal erreichbare Anreicherungsfaktor (siehe Tabelle 37) wird jedoch in keiner der Klassen erreicht.

Ursache dafür sind möglicherweise Fehlausträge im NMP oder auch die zu große Spaltweite. Betrachtet man lediglich die beiden hier dargestellten Klassen, scheint die letzte Möglichkeit wahrscheinlicher, da die erzielten Gehalte in der Klasse 0,5…0,8 mm näher an den maximal erreichbaren liegen. Der Gehalt des gesamten AM liegt entsprechend Gleichung (32) im bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erhaltenen MP der Klasse 0,1…0,2 mm bei $c_{AM} = 67{,}1$ Ma.-%. Im MP der Klasse 0,5…0,8 mm liegt er bei $c_{AM} = 72{,}2$ Ma.-%.

Mit Zunahme des Wertstoffausbringens für Aluminium nehmen auch dessen Gehalte in den MPs leicht zu (Abbildung 19). Dabei sind diese jeweils höher als im Aufgabegut. Eine Anreicherung findet in beiden Klassen statt. Der höhere Anreicherungsfaktor mit $i = 2{,}0$ ist in der Klasse 0,1…0,2 mm zu verzeichnen (siehe Tabelle 38).

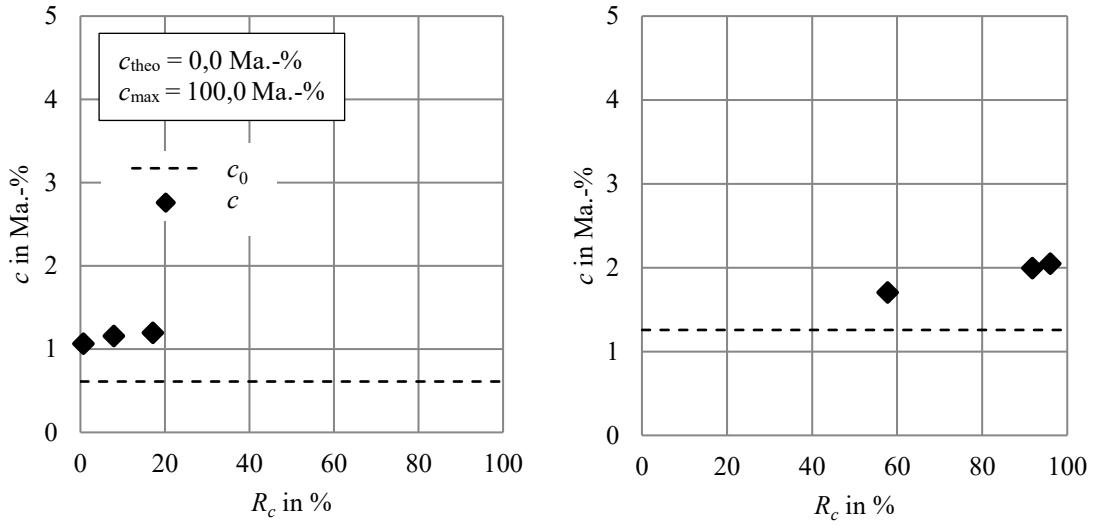


Abbildung 19: Anreicherungsverhalten des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und in der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MPs des Typs 1.1

Aufgrund der geringen magnetischen Suszeptibilität wird das Aluminium der Elektrodenfolien nicht im MP (siehe Tabelle 35), und dort somit ein Gehalt von $c_{Al} = 0{,}0$ Ma.-%, erwartet. Der theoretische Anreicherungsfaktor läge dann bei $i = 0{,}0$ (bzw. $i > 1{,}0$ im NMP). Unter Beachtung einer Verbundbildung mit den AM-K ist jedoch mit einem höheren Gehalt und Anreicherungsfaktor im MP als theoretisch möglich zu rechnen. Ein maximal erreichbarer Gehalt bzw. Anreicherungsfaktor im MP beider Klassen läge bei $c_{max} = 100{,}0$ Ma.-% bzw. $i_{max} > 79{,}0$ (reines Aluminium Produkt). Da aber, neben dem Aluminium, auch die AM-K im MP ausgebracht werden, müssen beide Werte unter den maximal erreichbaren Werten liegen. Zudem stellt das Aluminium auch einen Bestandteil der AM dar.

Tabelle 38: Anreicherungsfaktoren für die Aktivmaterialkomponenten und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1

	AM-K	Al
Klasse	*i*	
0,1…0,2 mm	3,8	2,0
0,5…0,8 mm	1,5	1,6

Der Gehalt des Kathodenkohlenstoffs liegt für beide Klassen in einem ähnlichen Bereich zwischen 5,2 und 5,5 Ma.-% (Tabelle 39). Er wird in diesem Fall nicht in Abhängigkeit vom jeweiligen Gehalt der AM-K in der Klasse bzw. dem Produkt ermittelt, sondern über die Rückbilanzierung der Masse des Aufgabeguts und des NMP (siehe Kapitel 4.3.2). Die Anreicherungsfaktoren weichen demnach von denen der AM-K ab (siehe Tabelle 38). Da der Kathodenkohlenstoff noch mit den AMs und ggf. mit dem Aluminium im Verbund vorliegt, wird er in den MPs angereichert (Tabelle 39). Für Kupfer findet in den MPs wie erwartet keine Anreicherung statt. Die Anreicherungsfaktoren bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m liegen jeweils bei $i < 1{,}0$. Die Gehalte sind in beiden Klassen mit $c \leq 1{,}0$ Ma.-% sehr gering und auf Fehlausträge (Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, Mitreißen von Partikeln) zurückzuführen. Der Gehalt des Anodenkohlenstoffs ist in beiden Klassen ähnlich (10,9 bzw. 14,0 Ma.-%). Eine Anreicherung hat aufgrund der geringen magnetischen Suszeptibilität des größtenteils in der Anodenbeschichtung befindlichen Graphits wie erwartet in keinem der MPs stattgefunden ($i \leq 0{,}4$).

Tabelle 39: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1

	C_K		Cu		C_A	
Klasse	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*
0,1…0,2 mm	5,2	4,2	1,0	0,7	13,5	0,2
0,5…0,8 mm	5,5	1,7	0,6	0,3	10,4	0,4

Kupfer sowie auch der Anodenkohlenstoff müssen demnach im NMP angereichert worden sein. In der Klasse 0,1…0,2 mm ist anhand der Anreicherungsfaktoren für das Kupfer sowie auch den Anodenkohlenstoff jedoch kaum bis gar keine Anreicherung im NMP bei Feldstärke $H = 10 \cdot 10^5$ A/m zu erkennen (Tabelle 40). Dies kann im Fall des Kupfers auf Fehler bei der Probenanalyse und/oder -nahme hindeuten. Fehlerhafte Werte bei geringen Gehalten wirken sich stärker auf den Anreicherungsfaktor aus als bei hohen

Gehalten. Bei hohen Gehalten (wie die des Anodenkohlenstoffs) haben geringere Änderungen der Gehalte infolge eines Sortierprozesses hingegen kaum einen Einfluss auf den Anreicherungsfaktor.

In der Klasse 0,5…0,8 mm hingegen hat für beide Komponenten eine deutliche Anreicherung im NMP stattgefunden. Diese ist in der Klasse 0,5…0,8 mm demnach jeweils höher als in der Klasse 0,1…0,2 mm. Als Ursache dafür sind zum einen die mit zunehmenden Partikelgrößen weniger ausgeprägten Effekte durch Mitreißen (infolge von Wechselwirkungen) der Partikel anzunehmen. Zum anderen aber auch das höhere Wertstoffausbringen der AM-K der Klasse 0,5…0,8 mm im MP infolge der konstanten Spaltweite. Im Fall des Kupfers konnte innerhalb von Voruntersuchungen zudem bereits eine steigende Anreicherung in den NMPs beobachtet werden. Der Gehalt des Kupfers ist mit c = 5,6 Ma.-% im NMP der Klasse 0,5…0,8 mm zudem höher als im NMP der Klasse 0,1…0,2 mm (c = 1,5 Ma.-%). Die Gehalte des Anodenkohlenstoffs unterscheiden sich verhältnismäßig wenig voneinander (c = 64,0…68,0 Ma.-%).

Tabelle 40: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1

	Cu		C_A	
Klasse	c in Ma.-%	i	c in Ma.-%	i
0,1…0,2 mm	1,5	1,0	64,3	1,1
0,5…0,8 mm	5,6	3,0	67,4	2,4

Gesamter Partikelgrößenbereich < 1,0 mm

Es wird zunächst davon ausgegangen, dass die mit Hilfe der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm ermittelten Tendenzen der Kenngrößen über den gesamten Partikelgrößenbereich zwischen 0,1…1,0 mm gelten. Ab Partikelgrößen < 0,25 mm wird ein abweichendes Verhalten aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln erwartet. Die für die Klasse 0,1…0,2 mm erhaltenen Ergebnisse deuten nicht für ein dadurch beeinflusstes Sortierverhalten in dieser Klasse hin. Für die Klasse < 0,1 mm wird dieses jedoch weiterhin erwartet. Diese Vermutungen sollen anhand der durch die EA ermittelten Gehalte des Kohlenstoffs in den bei Feldstärke $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erhaltenen NMPs überprüft werden. Die Austragung des Kohlenstoffs (Ruß, Graphit) bzw. der kohlenstoffhaltigen Komponenten (Binder) wird in den NMPs erwartet. Die Auswertung erfolgt daher anhand der für diese Produkte erhaltenen Ergebnisse. Aufgrund der nicht

vorliegenden Gehalte der AM-K der anderen Klassen ist es jedoch nicht möglich, die einzelnen Gehalte des Kathoden- sowie des Anodenkohlenstoffs in den NMPs zu ermitteln (siehe Kapitel 4.3.2 bzw. Anhang F). Es wird daher auf den im NMP insgesamt vorhanden Kohlenstoffgehalt zurückgegriffen. Der generell geringe Gehalt des Kathodenkohlenstoffs im Vergleich zum Gehalt des Anodenkohlenstoffs wird in diesem Fall als vernachlässigbar betrachtet.

Das Masseausbingen der NMP nimmt ab Klasse 0,1…0,2 mm mit steigender Partikelgröße entsprechend den Erwartungen ab (Abbildung 20). In der Klasse < 0,1 mm ist es geringer als in der darauffolgenden Klasse und verläuft somit entgegen dem ab Klasse 0,1…0,2 mm ermittelten Trend. Die Gehalte des gesamten Kohlenstoffs in den NMPs sind ähnlich. Für die Klasse < 0,1 mm und die Klasse 0,8…1,0 mm sind sie mit c = 57,0 Ma.-% und c = 59,4 Ma.-% etwas geringer als für die dazwischenliegenden Klassen (c = 65,2 und 67,8 Ma. %). Als Ursache für den geringen Gehalt in der Klasse < 0,1 mm können die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sowie die konstante Spaltweite herangezogen werden. Partikel, die aufgrund ihrer magnetischen Suszeptibilität eigentlich im MP ausgetragen werden sollten, haften zu stark an solchen, die in das NMP gelangen. Andererseits können so aber auch Partikel mit eigentlich zu geringer magnetischer Suszeptibilität mit Partikeln ausreichend hoher magnetischer Suszeptibilität im MP ausgetragen werden. Die konstante Spaltweite führt zudem dazu, dass auf so entstandene Agglomerate eine zu geringe magnetische Kraft (infolge des zu großen Abstandes) wirkt und sie aus diesem Grund möglicherweise nicht im MP ausgetragen werden können. In der Klasse 0,8…1,0 mm wurde bereits in Kapitel 5.3.1 ein im Vergleich zu den anderen Klassen höherer Gehalt der Kupfer- und Aluminiumfolien ermittelt. Diese werden aufgrund ihrer magnetischen Suszeptibilität im NMP erwartet. Es ist anzunehmen, dass der Gehalt des gesamten Kohlenstoffs im NMP dieser Klasse durch die höheren Gehalte an Kupfer und Aluminium vermindert ist. Aufgrund des ab Klasse 0,1…0,2 mm abnehmenden Gehalts des gesamten Kohlenstoffs im Aufgabegut kommt es dennoch zu einer Zunahme des Anreicherungsfaktors mit steigender Partikelgröße. Für die Klasse 0,1…0,2 mm liegt der Anreicherungsfaktor bei i = 1,2 und für die Klasse 0,8…1,0 mm sogar bei i = 3,6. Das Wertstoffausbringen des gesamten Kohlenstoffs in den NMPs scheint zunächst keinem Trend zu folgen. Bis auf das der Klasse 0,5…0,8 mm (R_c = 70,3 %) ist es hoch und liegt zwischen R_c = 84,9 und 97,2 %. Aus verschiedenen Gründen (defektes Gerät, Zeitlimitationen) konnte für den Kohlenstoffgehalt im NMP der Klasse 0,5…0,8 mm jedoch nur eine Einfachbestimmung

vorgenommen werden (üblicherweise Dreifachbestimmung). Als Ursache für das abweichende Verhalten kann so ein Messfehler verantwortlich sein. In diesem Fall wäre ein ähnlich hohes Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs in den NMPs der einzelnen Klassen als Trend anzunehmen.

Der Gehalt des gesamten Kohlenstoffs im zugehörigen MP ist über die Rückbilanzierung der Massen im Aufgabegut und im NMP erfolgt. Es ist demnach anzunehmen, dass auch dieser Wert für die Klasse 0,5…0,8 mm und die daraus berechneten Gehalte und Kenngrößen fehlerbehaftet sind. Ein geringerer Gehalt an Kohlenstoff, ein geringeres Wertstoffausbringen sowie ein geringerer Anreicherungsfaktor als die berechneten sind dann denkbar. Eine prinzipielle Änderung der oben ermittelten Trends folgt daraus jedoch nicht.

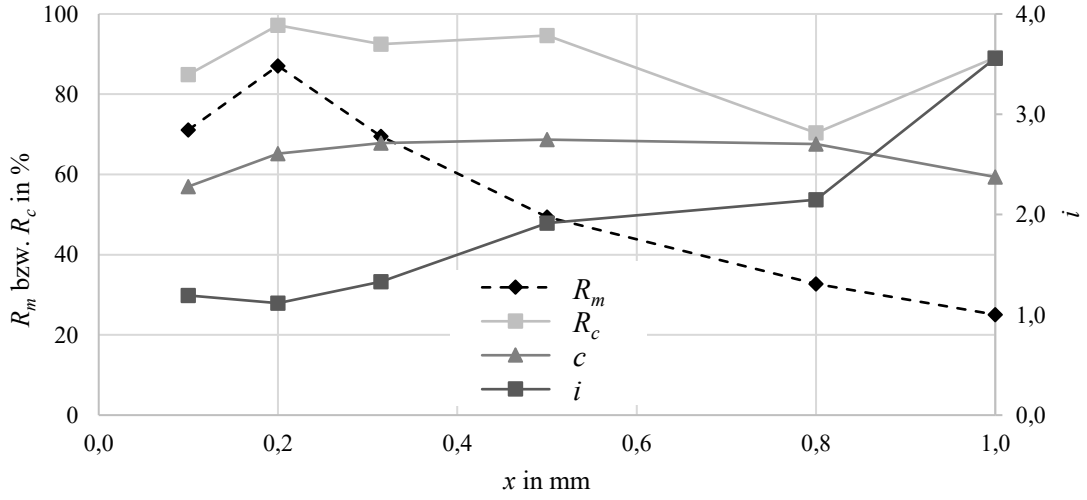


Abbildung 20: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Insgesamt stützen die Ergebnisse die Vermutung, dass die für die Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm ermittelten Tendenzen zumindest über den Partikelgrößenbereich zwischen 0,1…0,8 mm gelten. Von einem leicht abweichenden Verhalten, aufgrund der höheren Gehalte an Aluminium und Kupfer im Aufgabegut kann für die Klasse 0,8…1,0 mm gesprochen werden. Die ermittelten Kenngrößen der Klasse < 0,1 mm folgen nicht den ermittelten Tendenzen. Der Sortiererfolg für diese Klasse ist (stark) von den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beeinflusst. Ein vergleichbares Verhalten zeigte sich auch bei Leißner für verschiedene Erzpartikel [110]. Wie in Kapitel 3.4.2 bereits beschrieben, ist in diesem Partikelgrößenbereich eine trockene Magnetscheidung daher nicht mehr sinnvoll durchzuführen. Alternativ kann hier ggf. auf die nasse

Magnetscheidung zurückgegriffen werden. In einem Testversuch konnte reines NMC bereits mit Hilfe eines Labor-Kanister-Elektromagnetscheiders (Matrixscheider) zu einem Großteil an den Matrizen des Magnetscheiders als MP zurückgehalten werden (Anhang M).

Zur Aufbereitung der gesamten FF des Typs 1.1 wird eine Klassierung der FF < 1,0 mm bei x = 0,2 mm und x = 0,8 mm und die anschließende Magnetscheidung der Klasse 0,2…0,8 mm bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m vorgeschlagen. Prinzipiell wäre anhand der Ergebnisse auch die Klassierung bei x = 0,1 mm anstatt x = 0,2 mm denkbar. Aufgrund der in der Literatur angegeben unteren Grenze von x = 0,25 mm für trennscharfe Magnetscheidungen [107] wird jedoch davon abgeraten. Überdies unterscheiden sich die Kenngrößen für den gesamten Kohlenstoff in den Magnetscheidungsprodukten beider Klassen kaum voneinander (Tabelle 41 und Tabelle 42). Durch eine Magnetscheidung einzelner Klassen zwischen 0,2…0,8 mm sowie auch einer auf diese angepassten Spaltweite kann der Sortiererfolg erhöht werden. Großtechnisch ist dies jedoch mit deutlich höheren Kosten und einem Mehraufwand verbunden. Mehr als ein zusätzlicher Siebschnitt sollte daher vermieden werden.

Tabelle 41: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs in den Produkten der Magnetscheidung für die Klasse 0,1…0,8 mm des Typs 1.1

Produkt	R_m in %	c_{Cges} in Ma.-%	$R_{c,Cges}$ in %	i_{Cges}
MP	42,7	12,5	12,2	0,3
NMP	57,3	67,5	87,8	1,6

Tabelle 42: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs C_{ges} in den Produkten der Magnetscheidung für die Klasse 0,2…0,8 mm des Typs 1.1

Produkt	R_m in %	c_{Cges} in Ma.-%	$R_{c,Cges}$ in %	i_{Cges}
MP	46,9	12,4	13,8	0,3
NMP	53,1	68,0	86,2	1,7

Auf diese Weise erhält man vier Produkte. Die Kenngrößen sowie potentielle Anschlussoperationen der Klasse < 0,2 mm und der Klasse 0,8…1,0 mm als die zwei ersten Produkte sind bereits in Tabelle 34 angegeben. Eine weitere Aufbereitung der Klasse 0,8…1,0 mm kann ebenfalls per Magnetscheidung erfolgen. Aufgrund des dadurch erzielbaren höheren Wertstoffausbringens und Anreicherungsfaktors für den gesamten Kohlenstoff sollte diese jedoch separat von der Klasse 0,2…0,8 mm erfolgen. Durch das bereits geringe Masseausbringen der Klasse an sich sowie das nochmal geringe

Masseausbringen des NMP bringt dies ggf. keinen zusätzlichen bzw. nennenswerten Nutzen. Das MP und NMP der Klasse 0,2…0,8 mm stellen das dritte und vierte Produkt dar. Das Masseausbringen des NMP für die Klasse 0,2…0,8 mm liegt dabei mit R_m > 53 % etwas höher als das des MP (Tabelle 42). Der gesamte Kohlenstoff der Klasse wurde zum Großteil im NMP ausgetragen ($R_{c,\mathrm{Cges}}$ > 86 %) und auch dort angereichert (i = 1,7). Sein Gehalt liegt hier bei c = 68 Ma.-%. Im MP hat so eine starke Abreicherung (i = 0,3) stattgefunden. Für eine abschließende Betrachtung müssen die Kenngrößen R_m, R_c und i des MP und NMP auf die FF bezogen werden. Dies erfolgt in Kapitel 5.4. Eine generelle Veränderung der ermittelten Ergebnisse wird dadurch nicht erwartet.

Die entsprechenden Daten zu den Versuchen befinden sich in Anhang X.

Typ 2 und Typ 3

Die Ergebnisse zur Anreicherung von Komponenten der FF der Typen 2 und 3 mit Hilfe der Magnetscheidung befinden sich in Anhang L. Für die FF des Typs 2 ähneln sie in großen Teilen denen der FF des Typs 1. Die gegebenen Empfehlungen bezüglich der Vorklassierung und der eingestellten Parameter für die Aufbereitung mittels Magnetscheidung können daher übernommen werden. Inwieweit eine Übertragung der Parameter und Einstellungen auf die Aufbereitung der FF des Typs 3 möglich bzw. sinnvoll ist, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse (Gehalte des Kohlenstoffs teilweise nicht bekannt) nicht eindeutig ermittelt werden. Da die vorhandenen Ergebnisse jedoch größtenteils auch denen der FF der Typen 1 und 2 ähneln, ist die Möglichkeit der Übertragung recht aussichtsreich.

5.3.3 Dichtesortierung

Die in der FF enthaltenen Komponenten weisen einen ausreichend hohen Unterschied im Trennmerkmal Dichte auf (Tabelle 43). In reinen Dichtetrennprozessen ist bspw. eine Abtrennung der Komponenten mit ρ < 3 g/cm^3 theoretisch möglich. Diese Komponenten werden dann im Dichtetrennprodukt Leichtgut (Aluminium, kohlenstoffhaltige Komponenten) erwartet. Alle Komponenten mit höheren Dichten werden im Schwergut (insbesondere AMs und Cu) ausgetragen. Durch das Vorhandensein von Verbunden im Bereich 0,02…0,1 mm (siehe Kapitel 5.2.1) wird hier jedoch davon ausgegangen, dass sich hinsichtlich des Trennmerkmals für die Partikel in diesem Bereich, analog der resultierenden magnetischen Suszeptibilität aus Kapitel 3.4.2, eine resultierende Dichte ausbildet.

Tabelle 43: Dichten in der FF enthaltener Komponenten

Batteriebestandteil		Komponente	ρ in g/cm^3	Produkt Dichtesortierung
Kathode	Aktivmaterial	NMC	4,61 ± 0,06[1]	Schwergut
		NCA	4,01 ± 0,06[1]	
		LMO	3,98 ± 0,47[1]	
		LCO	4,99 ± 0,12[1]	
		LFP	3,57 ± 0,12[1]	
	Binder	PVDF	1,74[2]	Leichtgut
	Additiv	Ruß	1,8[2]	
	Elektrodenfolien	Al	2,7[2]	
		Cu	8,92[2]	Schwergut
Anode	Anodenmaterial	Graphit	2,26[2]	Leichtgut
	Binder	SBR	1,0-1,5[2]	
	Binder	CMC	1,6[2]	
	Additiv	Ruß	1,8[2]	
Gehäuse	Abrieb	Fe	7,87[2]	Schwergut

[1]Messwert, [2]Literatur [37, 148-151]

Die Dichten der Kathodenbeschichtungen (Tabelle 44) wurden rechnerisch über die gemessene Dichte der beschichteten Folie, der Dichte der Aluminiumfolie und den Masseanteilen der Beschichtung (siehe Tabelle 29) sowie der Folie ermittelt. Die Dichten der Kathodenbeschichtungen aller 3 LIB-Typen sind > 3,2 g/cm^3. Sie werden daher im Schwergut erwartet. Die Dichten der Anodenbeschichtung aller drei LIB-Typen wurden nicht analysiert. Aufgrund der hauptsächlich aus Graphit bestehenden Beschichtung wird für diese eine Dichte von $\rho_{A,Be}$ = 2,26 g/cm^3 ($\triangleq \rho_{Graphit}$) angenommen. Sie werden somit im Leichtgut erwartet.

Tabelle 44: Dichten der Kathodenbeschichtungen

Beschichtung LIB- ...	$\rho_{K,Be}$ in g/cm^3	Produkt Dichtesortierung
Typ 1	3,86	Schwergut
Typ 2	3,96	
Typ 3	3,26	

Für die Verbunde der Elektrodenbeschichtung mit der jeweiligen Elektrodenfolie ergeben sich die in Tabelle 45 angegeben Dichten. Die Kathodenverbunde weisen aufgrund der geringeren Dichte des Aluminiums für alle drei LIB-Typen eine Dichte auf, die geringer ist als die der reinen AMs oder der Beschichtungen. Der Verbund aus Anoden-

beschichtung und Kupferfolie weist aufgrund der hohen Dichte des Kupfers hingegen eine Dichte auf, die höher liegt als die der reinen Anodenbeschichtung. Ein Austrag wird, wie für die Verbunde der Kathode, daher im Schwergut erwartet.

Tabelle 45: Dichte der Elektrodenbeschichtung mit jeweiliger Elektrodenfolie

Verbund der Beschichtung mit Elektrodenfolie des...	Elektrode	ρ_{Verbund} in g/cm³	Produkt Dichtesortierung
Typs 1	Kathode	3,77	
Typs 2	Kathode	3,82	
Typs 3	Kathode	3,07	Schwergut
Typs 1 und 2	Anode	4,52	
Typs 3	Anode	6,46	

Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der Dichte von Verbunden der Elektrodenbeschichtung ρ_{Verbund} vom massenmäßigen Gehalt der Elektrodenfolie in diesem Verbund $c_{\text{Al,Verbund}}$ bzw. $c_{\text{Cu,Verbund}}$.

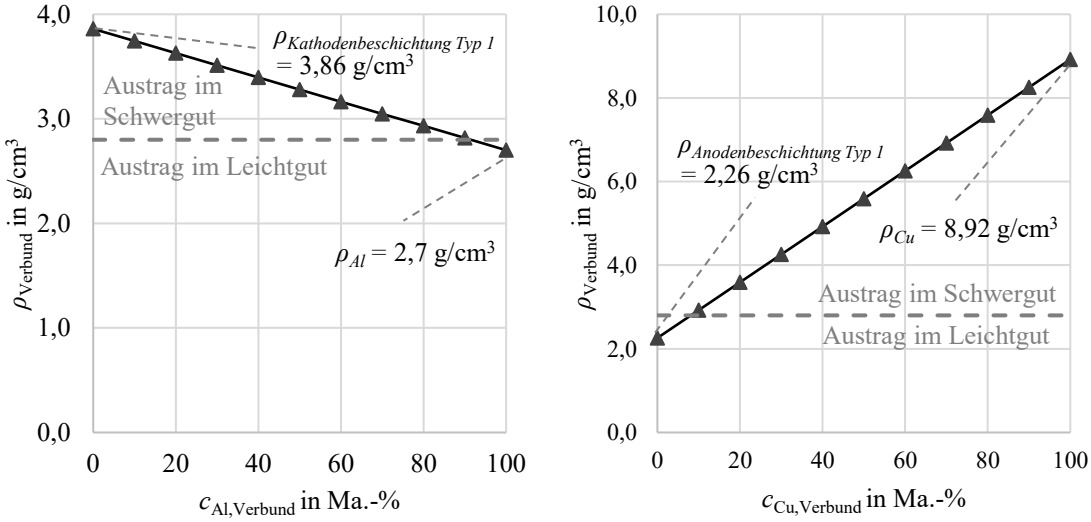


Abbildung 21: Dichte der Verbunde aus Kathodenbeschichtung und Aluminium (links) und aus Anodenbeschichtung und Kupfer (rechts) in Abhängigkeit vom massenmäßigen Anteil des Aluminiums bzw. Kupfers im Verbund für den Typ 1

Es wird deutlich, dass, bei ρ_{Schwerfl} = 2,8 g/cm³, erst bei einem Gehalt von $c_{\text{Al,Verbund}} > 90$ Ma.-% im Verbund aus Kathodenbeschichtung und Aluminium, das Aluminium auch im Leichtgut ausgetragen wird. Im Gegenzug dazu reicht bereits ein Gehalt von $c_{\text{Cu,Verbund}} < 10$ Ma.-% im Verbund aus Anodenbeschichtung und Kupfer aus, um die Anodenbeschichtung im Schwergut auszutragen.

Schwimm-Sink-Sortierung

Die maximalen Anreicherungsfaktoren in den Produkten der Schwimm-Sink-Sortierung sind in Tabelle 46 dargestellt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird neben den AM-K, aufgrund ihrer Dichte, auch das Kupfer im Sinkprodukt erwartet. Ebensolches gilt für den Kohlenstoff, neben dem auch das Aluminium der Elektrodenfolie im Schwimmprodukt ausgebracht werden sollte. Die Berechnung der maximalen Anreicherungsfaktoren für die AMs erfolgte dabei über die nach Gleichung (32) ermittelten Gehalte der AMs in der FF. Auf Basis der Materialeigenschaften ist zudem eine theoretische Vorhersage der maximalen Masseausbringen möglich. Diese sind ebenfalls in Tabelle 46 aufgeführt.

Tabelle 46: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten und maximales Masseausbringen der Produkte bei der Schwimm-Sink-Sortierung ($\rho_{Schwerfl}$ = 2,8 g/cm^3)

Produkt	Enthaltene Komponente	$i_{max,\ Schwimm\text{-}Sink}$	$R_{m,max,\ Schwimm\text{-}Sink}$ in %
Schwimmprodukt	Al, C_{ges}	2,2	44,6
Sinkprodukt	Cu, AM	2,8	37,7
Rest (keinem Produkt zugeordnet)	Fe , Unbekannt	-	17,8

In einem Orientierungsversuch konnte mit Hilfe der Schwimm-Sink-Sortierung für die FF des Typs 1.5 eine Anreicherung (i > 1) des Kohlenstoffs im Schwimm- und im Zwischenprodukt sowie eine Anreicherung der AM-K im Sinkprodukt realisiert werden (Tabelle 47). Der Gehalt an Kohlenstoff im Aufgabegut lag bei c = 43,6 Ma.- %, der der AM-K (AM) bei 21,9 Ma.-% (35,0 Ma.-%). Die für das Sinkprodukt ermittelten Kenngrößen der AM-K (AM) lagen bei c = 45,1 Ma.-% (72,2 Ma.-%), $R_{c,AM\text{-}K}$ = 86,7 %, i = 2,0.

Tabelle 47: Masseausbringen und ermittelte Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Schwimm-Sink-Sortierung in einer Schwerflüssigkeit mit der Dichte $\rho_{Schwerfl}$ = 2,8 g/cm^3

	R_m in %	$R_{c,C}$ in %	c_C in Ma.-%	i
Schwimmprodukt	37,1	59,3	69,6	1,6
Zwischenprodukt	20,8	31,7	66,4	0,4
Sinkprodukt	42,1	9,0	9,3	0,2

Der noch hohe enthaltene Gehalt an Kohlenstoff im Zwischenprodukt deutet auf den unzureichenden Aufschlussgrad der FF hin (siehe Kapitel 5.2). Aufgrund von Zusammenlagerungen des Kohlenstoffs mit Komponenten höherer Dichte (hier

insbesondere Kupfer) entstehen Verbunde mit einer Dichte, die geringer als die der (reinen) AMs ist, jedoch höher als die des reinen Kohlenstoffs (siehe Abbildung 21). Dafür spricht auch das Wertstoffausbringen des Kupfers von $R_{c,\mathrm{Cu}}$ = 15,2 % im Zwischenprodukt. Aufgrund der Höhe des Wertstoffausbringens der AM-K ($R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}}$ = 7,9 %) sowie des Aluminiums ($R_{c,\mathrm{Al}}$ = 15,2 %) im selben Produkt sind zudem auch Verbunde dieser beiden Komponenten im Zwischenprodukt zu vermuten. Aufgrund der Dichte der Schwerflüssigkeit muss es sich in beiden Fällen um Verbunde mit derselben Dichte (ρ_{Schwerfl} = 2,8 g/cm^3) und damit um Verbunde mit einem Gehalt an Kupfer von $c_{\mathrm{Cu,Verbund}}$ = 8,1 Ma.-% bzw. an Aluminium von $c_{\mathrm{Al,Verbund}}$ = 91 Ma.-% handeln. Ein Teil des mit ausgebrachten Aluminiums kann jedoch auch dem AM zugeordnet werden. Ein Austrag der im Zwischenprodukt ausgebrachten Komponenten kann jedoch auch eine Folge der Partikelgröße sein. Die Sinkgeschwindigkeit eines idealen Partikels ist abhängig von der Partikelgröße, der Dichte des Partikels und des umgebenden Fluids sowie von der Viskosität des umgebenden Fluids. Bei geringen Partikelgrößen und hohen Fluidviskositäten kann es so zu Sinkgeschwindigkeiten $v_{\mathrm{s.}} \rightarrow 0$ kommen. Unter Umständen ist auch die gewählte Setzzeit von 16 h nicht ausreichend hoch gewesen. Feine Partikel mit ausreichend hoher Dichte hatten dann nicht ausreichend Zeit, im Sinkprodukt ausgetragen zu werden.

Aluminium und Kupfer konnten im Sink- bzw. im Schwimmprodukt angereichert werden (i = 1,4 bzw. 1,2). Für Aluminium wurde bei einem Wertstoffausbringen von $R_{c,\mathrm{Al}}$ = 59,0 % ein Gehalt von c_{Al} = 1,4 % ($c_{\mathrm{Al,AM}}$ = 1,4 Ma.-%) im Sinkprodukt erreicht. Im Schwimmprodukt lag das Wertstoffausbringen für Kupfer bei $R_{c,\mathrm{Cu}}$ 45 % und der Gehalt bei c_{Cu} = 3,1 %. Beide Metalle wurden in dem Produkt angereichert, in dem auch das auf der jeweiligen Elektrode befindliche Beschichtungsmaterial (AM-K + Aluminium bzw. Kupfer + Kohlenstoff) angereichert wurde. Aufgrund ihrer Dichten wurden sie jedoch im jeweils anderen Produkt erwartet. Als Ursache dafür kann wieder das Vorhandensein von Verbunden der Beschichtungen mit den Elektrodenfolien angeführt werden (siehe Abbildung 21), was erneut auf den unzureichenden Aufschlussgrad der FF hindeutet. Zum anderen ist es auch möglich, dass die Partikel mitgerissen wurden bzw. beim manuellen Abschöpfen als Fehlaustrag zu werten und eigentlich dem Zwischenprodukt zuzuordnen sind. Aufgrund der Höhe der Austräge im jeweiligen Produkt ist diese Möglichkeit jedoch unwahrscheinlich. Aluminium kann zudem als Teil des AM mitausgetragen worden sein. Entgegen der Erwartungen wurde im Schwimmprodukt zudem ein geringer Teil der AM-K ($R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}}$ = 5,5 %) ausgetragen. Als

Ursachen können ebenfalls die Verbundbildung und das Mitreißen von Partikeln aufgeführt werden.
Der maximale Anreicherungsfaktor wurde so für keine der Komponenten erreicht. Das maximale Masseausbringen für das Schwimmprodukt wurde ebenfalls nicht erreicht, das maximale Masseausbringen des Sinkproduktes hingegen überschritten. In diesem Produkt sind neben den AM-K (AM) und dem Kupfer weitere Komponenten ausgebracht worden. Diese liegen entweder, im Verbund mit Komponenten ausreichend hoher Dichte vor (bspw. Aluminium + Kathodenbeschichtung) oder weisen, wie bspw. das ebenfalls in der FF enthaltene Eisen, selbst eine ausreichend hohe Dichte auf. Die Reproduzierbarkeit der Methode konnte anhand von Wiederholungsversuchen mit einer nicht näher charakterisierten FF des Typs 1 bestätigt werden (Anhang O).

Die Methode der Schwimm-Sink-Sortierung eignet sich demnach prinzipiell zur Anreicherung der betrachteten Komponenten in einem oder mehreren (gilt für Kohlenstoff) der Produkte. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse sollten jedoch unbedingt Wiederholungsversuche durchgeführt werden. Inwieweit die Ergebnisse auf die FF anderer LIB-Typen übertragbar sind, kann nur abgeschätzt werden. Es ist aber aufgrund der Dichten der anderen AMs bzw. der Kathodenbeschichtungen anzunehmen, dass auch hier eine Anreicherung bestimmter Komponenten in den Produkten möglich bzw. ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist. Eine Umsetzung der Methode im großtechnischen Maßstab in der Art ist derzeit jedoch nicht zu empfehlen. Nachteile sind hier die notwendige Regenerierung der Schwerflüssigkeit sowie die anschließende Reinigung und Trocknung der Produkte. Dadurch entsteht ein hoher apparativer Aufwand sowie hohe Kosten (Energie zur Trocknung, Waschwasserverbrauch). Natriumpolywolframat als Schwerflüssigkeit ist zudem teuer und kristallisiert schnell an den Partikeln der FF aus. Es sind hinzukommend die bereits in Kapitel 4.3 erwähnten Probleme beim Trocknen und anschließenden Dispergieren des Materials zu erwarten.

Gegenstromsortierung

Bei der Gegenstromsortierung ist das Trennergebnis von der stationären Sinkgeschwindigkeit des Partikels abhängig. Diese wiederum wird, neben der Fluiddichte, von den Partikelabmessungen und der Partikeldichte bestimmt. Für die Elektrodenbeschichtungen wurde bereits angenommen, dass diese plattenförmig von den Elektrodenfolien abplatzen. Aufgrund des Aufbaus einer LIB bzw. der Elektroden und deren Abmessungen kann zunächst vermutet werden, dass auch die Elektrodenfolien und

Verbunde der Elektrodenfolien sowie der Beschichtungen plattenförmig in der FF vorliegen. Es wird jedoch auch davon ausgegangen, dass die Elektrodenfolien infolge der Beanspruchung und ihrer geringen Dicke zumindest im höheren Partikelgrößenbereich (schätzungsweise in den Klassen 0,5…0,8 mm und 0,8…1,0 mm) eher zusammengeknüllt (verkugelt) vorliegen. Mit Bezug auf Kapitel 5.2.1 wird der Anteil an Verbunden der Elektrodenfolien und der Beschichtungen für die Betrachtungen hier als vernachlässigbar eingeschätzt. Eine genaue Ermittlung ist zudem schwierig, da die Folien, wie in Kapitel 5.2.1 ebenfalls beschrieben, mit einem unterschiedlichen Beschichtungsgrad vorliegen können. Die für plattenförmige Partikel notwendige erste Bedingung von $u/w > 3$ (siehe Kapitel 3.4.3) ist für die jeweiligen Partikel der FF des Typs 1 ab den in Tabelle 48 aufgeführten Partikelgrößen erfüllt. Die zweite Bedingung von $u/v < 3$ kann aus Mangel an Kenntnis der Größe v nicht überprüft werden.

Tabelle 48: Erforderliche Partikelgröße von Partikeln der FF des Typs 1, um gemäß erster Bedingung als plattenförmig zu gelten sowie minimale Partikelgröße und Wandstärke als relevante Größen zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeiten und des Gleichfälligkeitsverhaltens

Partikel	Plattenförmig ($u/w > 3$) ab … µm	x_{min} in µm	w in µm
Anodenbeschichtung	199,8	12	66,6
Kathodenbeschichtung	175,8	1	58,6
Aluminium	47,7	1	15,9
Kupfer	31,5	1	10,5
Kupfer + Anodenbeschichtung	431,1	12	143,7
Aluminium + Kathodenbeschichtung	399,3	1	133,1

Anhand der Gleichungen (14), (15) und (16) können die theoretischen Sinkgeschwindigkeiten kugel- und plattenförmiger Partikel der in der FF enthaltenen Komponenten näherungsweise berechnet werden (Tabelle 49). Dazu wurden die minimalen Partikelgrößen x_{min} für kugelförmige und die Wandstärken w für plattenförmige Partikel aus Tabelle 48 für die Berechnung herangezogen. Als maximale Partikelgröße zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeitsbereiche kugelförmiger Partikel wurde ebenfalls die Wandstärke ($x_{max} = w$) genutzt. Es zeigt sich, dass sich die Sinkgeschwindigkeitsbereiche kugelförmiger Partikel teilweise stark überschneiden. Die Sinkgeschwindigkeiten der plattenförmigen Partikel unterscheiden sich zum Teil ebenfalls nur wenig voneinander und liegen zumeist innerhalb der Sinkgeschwindigkeitsbereiche kugelförmiger Partikel. Es ist von einem gleichfälligen Verhalten für einen Großteil der Partikel auszugehen. Die Sinkgeschwindigkeit

plattenförmiger Partikel ist lediglich von der Dichtedifferenz und der Wandstärke, welche für alle plattenförmigen Partikel konstant ist, abhängig (siehe Kapitel 3.4.3). Alle plattenförmigen Partikel einer Komponente weisen daher jeweils die gleiche Sinkgeschwindigkeit auf.

Tabelle 49: Theoretische Sinkgeschwindigkeiten kugel- und plattenförmiger Partikel der in der FF des Typs 1.2 enthaltenen Komponenten

	v_s in m/s	
Partikel	kugelförmig	plattenförmig
Anodenbeschichtung	0,79 – 2,71	1,99
Kathodenbeschichtung	0,33 – 3,24	2,39
Aluminium	0,28 – 1,56	1,15
Kupfer	0,48 – 2,20	1,62
Kupfer + Anodenbeschichtung	1,07 – 5,15	2,89
Aluminium + Kathodenbeschichtung	0,33 – 4,60	2,62

Die Kugel stellt lediglich eine Näherung an die tatsächliche Partikelform dar, welche für die Berechnung der Sinkgeschwindigkeit herangezogen wurde. Aus diesem Grund wird es als sinnvoll erachtet, bei diesen Partikeln in der Folge von nicht-plattenförmigen Partikeln zu sprechen. Die Ermittlung gleichfälligen Verhaltens erfolgt bezüglich der Anodenbeschichtung als die Komponente mit der geringsten Dichte. Hier wird zudem ebenfalls unterschieden in nicht-plattenförmig vorliegende und plattenförmig vorliegende Partikel (Tabelle 50). Von Paarungen anderer Komponenten ist aufgrund ihrer geringeren Dichtedifferenz bereits eher gleichfälliges Verhalten zu erwarten.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 50 wird deutlich, dass, sobald nicht-plattenförmige Partikel vorliegen, fast immer mit einem gleichfälligen Verhalten bestimmter Partikelpaarungen zu rechnen ist. Für nicht-plattenförmige Partikel der Anodenbeschichtung gilt dabei, dass sobald die Mindestpartikelgröße von $x_{An/np}$ bzw. $x_{An/p}$ vorliegt, ein gleichfälliges Verhalten mit nicht-plattenförmigen Partikeln der anderen Komponenten bzw. mit plattenförmigen Partikeln der anderen Komponenten zu erwarten ist. Demnach ergeben sich lediglich für die Partikelpaarungen nicht-plattenförmiger Partikel der Anodenbeschichtung mit den plattenförmigen Partikeln des Kupfers sowie den plattenförmigen Partikeln des Verbundes Kupfer + Anodenbeschichtung enge Bereiche (31,5 µm bis 76,5 µm bzw. 431,1 µm bis 450,1 µm) in denen kein gleichfälliges Verhalten erfolgt. Plattenförmige Kupferpartikel bzw. plattenförmige Partikel des Verbundes

Kupfer + Anodenbeschichtung liegen bereits ab 31,5 µm bzw. 431,1 µm vor. Ein gleichfälliges Verhalten dieser Partikel mit den nicht-plattenförmigen Partikeln der Anodenbeschichtung tritt jedoch erst ab 76,5 µm bzw. 450,1 µm auf.

Tabelle 50: Erwartungen aufgrund theoretischer Betrachtungen zur Gleichfälligkeit der verschiedenen Komponenten gegenüber der Anodenbeschichtung

Nicht-plattenförmige Anodenbeschichtung (x < 199,8 µm)					
Nicht-plattenförmig	Kathoden-beschichtung	Aluminium	Kupfer	Kupfer + Anoden-beschichtung	Aluminium + Kathoden-beschichtung
Gleichfälliges Verhalten ab $x_{An/np}$ = …	2,5 µm	1,4 µm	7,3 µm	37,6 µm	2,4 µm

Nicht-plattenförmige Anodenbeschichtung (x < 199,8 µm)					
Plattenförmig	Kathoden-beschichtung	Aluminium	Kupfer	Kupfer + Anoden-beschichtung	Aluminium + Kathoden-beschichtung
Gleichfälliges Verhalten ab $x_{An/p}$ = …	147,1	22,5	76,5	450,1	322,7

Plattenförmige Anodenbeschichtung (x > 199,8 µm)					
Nicht-plattenförmig	Kathoden-beschichtung	Aluminium	Kupfer	Kupfer + Anoden-beschichtung	Aluminium + Kathoden-beschichtung
Gleichfälliges Verhalten für…	alle plattenförmigen Partikel der Anodenbeschichtung mit nicht-plattenförmigen Partikeln der anderen Komponenten möglich, da $x_{An,np} < w_{Anodenbeschtg.}$				

Plattenförmige Anodenbeschichtung (x > 199,8 µm)					
Plattenförmig	Kathoden-beschichtung	Aluminium	Kupfer	Kupfer + Anoden-beschichtung	Aluminium + Kathoden-beschichtung
Gleichfälliges Verhalten <u>nicht</u> für…	plattenförmige Partikel der Anodenbeschichtung mit plattenförmigen Partikeln der anderen Komponenten, da $x_{An/p} > w_{Anodenbeschtg.}$, <u>Ausnahme</u>: Aluminium, da $x_{An/p} < w_{Anodenbeschtg.}$(plattenförmige Aluminiumpartikel verhalten sich gleichfällig gegenüber plattenförmigen Partikeln der Anodenbeschichtung)				

Durch Siebklassierung an den Bereichsgrenzen ist hier theoretisch mit einer Verbesserung des Sortierergebnisses bezüglich der Anodenbeschichtung und des Kupfers bzw. des Kupfers + Anodenbeschichtung zu rechnen. Praktisch ist dies weder verfahrenstechnisch (Enge der Bereiche, Luftstrahlsiebung erforderlich) noch wirtschaftlich (apparativer Mehraufwand, kaum verbessertes Sortierergebnis) sinnvoll. Hinzukommend

ist dadurch keine Verbesserung des Sortierergebnisses bezüglich der ebenfalls erlösbringenden Wertkomponente AM mit den Wertstoffen Kobalt und Nickel zu erwarten.

Sobald der Verbund Kupfer + Anodenbeschichtung plattenförmig vorliegt, was entsprechend Tabelle 48 ab 431,1 µm der Fall ist, liegen alle Partikel in der FF plattenförmig vor. Dann verhalten sich nur noch die Partikel des Aluminiums gleichfällig mit denen der Anodenbeschichtung. Die Wandstärke der Anodenbeschichtung ist höher als die Mindestpartikelgröße ab der sich ein nicht-plattenförmiges Partikel der Anodenbeschichtung gleichfällig mit einem plattenförmigen Aluminiumpartikel verhalten kann. Ebensolches gilt für die Partikelpaarungen plattenförmige Anodenbeschichtung und nicht-plattenförmige andere Komponenten. Die Wandstärke der Anodenbeschichtung ist hier ebenfalls jeweils höher, so dass die plattenförmigen Partikel in den Bereich für gleichfälliges Verhalten fallen. Durch einen Siebschnitt bei 431,1 µm für die FF < 1,0 mm ist eine Verbesserung des Sortiererfolgs zu erwarten. Sinnvoller ist es jedoch, diesen bereits bei 199,8 µm bzw. 200 µm zu legen. Die Verbunde sind nicht aufgeschlossene Partikel, für die eine Trennung in die Komponenten ohne vorherige Aufschlusszerkleinerung ohnehin nicht möglich ist. Sie werden zudem, wie bereits in Kapitel 5.2.1 aufgeführt, in ihrem Vorhandensein als vernachlässigbar gering angesehen. Ab $x > 200$ µm liegen Kathodenbeschichtung sowie auch Anodenbeschichtung bereits plattenförmig vor und es ist nicht mit einem gleichfälligen Verhalten der beiden Komponenten zu rechnen. Für die Klasse 0,2…1,0 mm ist so bei einer geeigneten Sinkgeschwindigkeit davon auszugehen, dass Partikel des Aluminiums und der Anodenbeschichtung zusammen im Leichtgut und Partikel des Kupfers und der Kathodenbeschichtung im Schwergut ausgetragen werden. Die Partikel der Verbunde befinden sich in beiden Produkten. Ein Siebschnitt zur Abtrennung nicht-plattenförmiger Kupferpartikel und somit zu Gunsten der plattenförmigen Kupferpartikel ist nicht zu empfehlen, da dieser bereits bei 31,5 µm liegen würde. Dadurch würde sich kaum eine Verbesserung des Sortiererfolgs ergeben und zudem davon ausgegangen wird, dass plattenförmige Kupferpartikel zur Verkugelung neigen.

Die Gehalte der einzelnen Komponenten der FF < 1,0 mm entsprechen denen aus Tabelle 26 des Typs 1.2. Die Gehalte der Klasse 0,2…1,0 mm sind in Tabelle 51 dargestellt. Der höhere Gehalt des Restes der Klasse 0,2…1,0 mm im Vergleich zu dem der FF < 1,0 mm ($c_{Rest} = 21{,}6 - c_{Li}$) ist auf die veränderten Gehalte der AM-K und den geringeren Gehalt an Kohlenstoff zurückzuführen.

Tabelle 51: Gehalte der für die Gegenstromsortierung als Aufgabegut dienenden Klasse 0,2…1,0 mm

Element	Gehalt c in Ma.-%
Al (Al_{AM})	1,9 (1,3)
Co	2,0
Cu	2,7
Fe	0,2
Li	2,7
Mn	20,7
Ni	7,0
C_{ges}	32,8
C_K	3,3
C_A	29,5
Rest (O, H, F, ...)	30,0
AM-K (AM)	29,7 (47,5)

Die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren $i_{max,Gegenstrom}$ für die Elektrodenfolien und die Beschichtungskomponenten in den Produkten der Gegenstromsortierung sind in Tabelle 52 aufgeführt.

Tabelle 52: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten bei der Gegenstromsortierung

		$i_{max, Gegenstrom}$	
Elektrodenbestandteil	Komponente	FF des Typs 1.2	Klasse 0,2…1,0 mm der FF des Typs 1.2
Elektrodenfolien	Al	83,3	51,7
	Cu	45,5	36,5
Beschichtungen	AM-K	1,7	1,7
	C_A	2,4	3,4

Aufgrund der bereits höheren Gehalte an Aluminium und Kupfer in der Klasse 0,2…1,0 der FF des Typs 1.2 sind diese für beide geringer als für die FF < 1,0 mm desselben Typs. Der Gehalt der AM-K (AMs) in der FF < 1,0 mm und der Klasse 0,2…1,0 mm dieser FF sind sehr ähnlich, so dass die maximale Anreicherung der AM-K für beide Aufgabegüter identisch ist. Für den Anodenkohlenstoff liegt sie aufgrund des geringeren Gehalts an Anodenkohlenstoff in der Klasse 0,2…1,0 mm der FF höher als für die FF < 1,0 mm.

Das Wertstoffausbringen für den Anodenkohlenstoff, die AM-K und Kupfer im Leichtgut verlaufen für die FF < 1,0 mm in Abhängigkeit von der Sinkgeschwindigkeit ähnlich (Abbildung 22). Dabei liegt das des Anodenkohlenstoffs stets über dem des Kupfers und der AM-K. Bei einer Sinkgeschwindigkeit von $v_S = 1{,}98$ m/s erreichen alle ein Wertstoffausbringen von $R_c > 93$ %. Im unteren Bereich bis $v_S = 1{,}19$ m/s verläuft jedoch auch das der AM-K und des Aluminiums beinahe identisch ($R_c \approx 13$ %). Das Wertstoffausbringen des Kupfers und des Anodenkohlenstoffs liegen an diesem Punkt mit $R_c > 25$ % bzw. $R_c \approx 47$ % höher. Aufgrund ihrer Dichte müssten die Wertstoffausbringen für die einzelnen Komponenten im Leichtgut jeweils in der Reihenfolge abnehmen: $R_{c,\mathrm{CA}} > R_{c,\mathrm{Al}} > R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}} > R_{c,\mathrm{Cu}}$. Als Ursache für das teilweise höhere Wertstoffausbringen des Kupfers ist das plattenförmige Auftreten der Partikel (Folien) zu sehen sowie auch ein mögliches Vorliegen des Kupfers im Verbund mit dem Kohlenstoff (siehe Abbildung 21). Das sehr geringe Wertstoffausbringen des Aluminiums kann auf Aluminiumpartikel (Folien), welche noch mit den AMs beschichtet sind und/oder verkugelt vorliegen zurückgeführt werden (siehe ebenfalls Abbildung 21).

Für die Klasse 0,2…1,0 mm verlaufen die Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Sinkgeschwindigkeit nur für die AM-K und das Kupfer im Leichtgut annähernd ähnlich (Abbildung 22). Das Wertstoffausbringen für den Anodenkohlenstoff liegt bereits bei einer Sinkgeschwindigkeit von $v_S = 0{,}79$ m/s mit $R_{c,\mathrm{C}} = 79{,}5$ % deutlich höher als für die anderen Komponenten. Bei $v_S = 1{,}98$ m/s erreicht auch das Wertstoffausbringen des Kupfers und der AM-K ähnlich hohe Werte wie das des Anodenkohlenstoffs ($R_c > 91{,}5$ %). Für Aluminium liegt dieses bei gleicher Sinkgeschwindigkeit nur bei $R_c \approx 51{,}0$ %. Das teilweise unerwartet hohe Wertstoffausbringen des Kupfers bzw. geringe Wertstoffausbringen des Aluminiums ist auf dieselben Gründe wie für die FF > 1,0 mm zurückzuführen. Im Bereich zwischen $v_S = 0{,}79$ bis 1,19 m/s verlaufen die Wertstoffausbringen mit $R_{c,\mathrm{C}} \approx 80$ %, $R_{c,\mathrm{Cu}} \approx 45{,}5$ %, $R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}} \approx 34$ % und $R_{c,\mathrm{Al}} \approx 22$ % konstant. Durch Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit erfolgt in diesem Bereich demnach kein zusätzliches Wertstoffausbringen der Komponenten. Ein solcher Verlauf ist eher ungewöhnlich und kann zum einen auf einen Fehler bei der Versuchsdurchführung zurückzuführen sein (Sink- bzw. Sichtgeschwindigkeit fehlerhafterweise nicht erhöht). Zum anderen kann das so entstandene Plateau mit Hilfe der gleichen theoretischen Sinkgeschwindigkeiten plattenförmiger Partikel einer Komponente (Tabelle 49) erklärt werden. In der Klasse 0,2…1,0 mm liegen theoretisch nur noch die Verbunde Kupfer + Anodenbeschichtung und Aluminium + Kathodenbeschichtung nicht-plattenförmig vor.

Das Plateau stellt möglicherweise einen Bereich dar, für den die Sinkgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, um alle plattenförmigen Partikel der Komponenten Aluminium, Kupfer, Anodenkohlenstoff sowie der AM-K (AM) im Leichtgut auszubringen. Da die Sinkgeschwindigkeit der plattenförmigen Partikel einer Komponente jeweils gleich ist, werden über einen bestimmten Sinkgeschwindigkeitsbereich keine weiteren Partikel ausgebracht. Um Partikel der Verbunde Elektrodenfolie + Beschichtung (plattenförmig und kugel- bzw. nicht-plattenförmig) und auch möglicherweise verkugelte Aluminium- und Kupferpartikel ebenfalls mit auszubringen ist die Sinkgeschwindigkeit jedoch noch nicht ausreichend hoch.

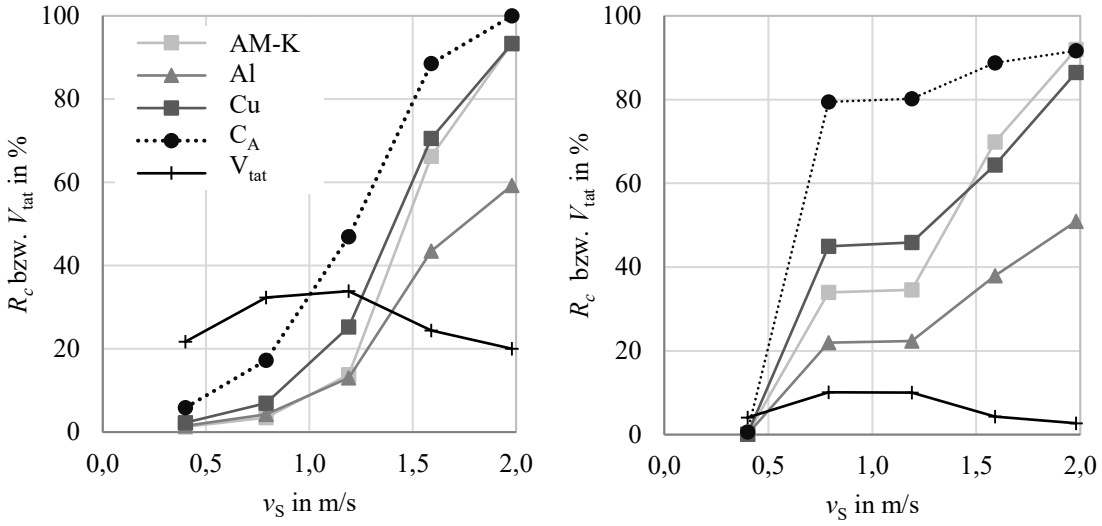


Abbildung 22: Sinkgeschwindigkeitsverteilungen der FF < 1,0 mm (links) und der Klasse 0,2...1,0 mm der FF (rechts)

Dies führt zu der Annahme, dass ab einer bestimmten Sinkgeschwindigkeit zwischen v_S = 1,19 m/s und v_S = 1,59 nur noch diese Art von Partikeln (Verbunde bzw. verkugelte Elektrodenfolien) im Leichtgut ausgetragen werden. Eine nähere Untersuchung der Produkte (bspw. in Form einer Siebanalyse, CPA-Kornformanalyse) kann zur Klärung dieser Hypothesen führen. Weitere Versuche mit Sinkgeschwindigkeiten in den Bereichen v_S = 0,4...0,79 m/s und v_S = 1,19...1,59 m/s können ebenfalls nützliche Informationen liefern. Beides ist im Rahmen der Arbeit jedoch nicht erfolgt.

Ein direkter Vergleich der Kurvenverläufe für die Versuche mit der FF < 1,0 und der Klasse 0,2…1,0 mm als Aufgabegut ist aufgrund der jeweils einmaligen Versuchsdurchführung prinzipiell schwierig. Erfahrungsgemäß sind Versuche im Bereich des Recyclings nicht sehr präzise und eine Wiederholbarkeit schwieriger zu gewährleisten. Bei der Gegenstromsortierung ist u.a. die Gewährleistung einer gleichmäßigen Beladung

der Sichtströme für eine optimale Trennung (siehe Kapitel 3.4.1) und damit für die Vergleichbarkeit der Versuche wichtig. Nichtsdestotrotz zeigt sich bei einer Sinkgeschwindigkeit v_s = 0,79 m/s ein deutlich höheres Wertstoffausbringen aller Komponenten für die gröberen Partikel (Klasse 0,2…1,0 mm) als für die FF < 1,0 mm, welche noch die feineren Partikel der Klasse < 0,2 mm umfasst.

Dieses ungewöhnliche Verhalten kann zum einen mit Hilfe der in Abbildung 22 eingezeichneten Kurven für die Verluste der einzelnen Sichtstufen bzw. dem tatsächlichen massenmäßigen Verlust V_{tat} während des gesamten Prozesses begründet werden. Die Kurven für die Verluste der Sichtversuche haben für die FF < 1,0 mm und die Klasse 0,2…1,0 mm einen ähnlichen Verlauf. Durch (nicht quantifizierte) Ablagerungen im Zickzacksichter kommt es bis zu v_s = 1,9 m/s zu Materialverlusten während der Versuche (Anstieg der Kurve). Im Anschluss kommt es jedoch wieder zu einer Materialzufuhr, welche sich in einer Abnahme der Werte für die Verluste äußert. Die Materialzufuhr wird durch den Austrag von Partikeln hervorgerufen, welche bei geringeren Sinkgeschwindigkeiten in Form von Ablagerungen im Sichter verblieben sind und sich nun wieder lösen. Der tatsächliche massenmäßige Verlust für die Gegenstromsortierung, welcher sich nach der letzten Sichtstufe bei v_s = 1,98 m/s ergibt, liegt für die FF < 1,0 mm bei V_{tat} = 20,0 % und für die Klasse 0,2…1,0 mm bei V_{tat} = 2,7 %. Da die Verluste der FF < 1,0 mm bereits nach der ersten Sichtstufe von v_s = 0,4 m/s und auch für die folgenden Sichtstufen um jeweils durchschnittlich 20,2 % höher liegen als für die Klasse 0,2…1,0 mm, kann davon ausgegangen werden, dass der tatsächliche Verlust zu einem Großteil durch einen Verlust an Leichtgut bzw. Material mit sehr geringen Sinkgeschwindigkeiten hervorgerufen wird. Dieses ist im Sichter verloren, kann nicht mehr dem Leichtgut zugeschrieben werden und steht somit auch nicht für die Auswertung bzw. die Ermittlung der Wertstoffausbringen zur Verfügung. Zum anderen kam es für die FF < 1,0 mm bei v_s = 0,4 m/s und v_s = 0,79 m/s zu Ablagerungen im Zickzack-Rohr. Durch Abklopfen sind diese in den Austragsbehälter für das Schwergut gelangt und wurden so dem Schwergut zugeschrieben. Dadurch kann es zu Fehlausträgen im Schwergut gekommen sein, welche eigentlich dem Leichtgut zugeschrieben werden müssten. Geht man davon aus, dass die Verluste sowie zumindest auch ein Teil des abgeklopften Materials aus dem Zickzackrohr zusätzlich im Leichtgut ausgetragen worden wären, erhielte man bereits nach der ersten Sichtstufe bei v_s = 0,4 m/s für eine oder mehrere Komponenten höhere Wertstoffausbringen. Als Ursache für die Ablagerungen im Zickzackrohr bei den ersten beiden Sichtstufen kann eine fehlerhafte Aufgabe des

Materials in den Sichter oder auch eine höhere Gutfeuchte (bspw. durch einen höheren Anteil organischer Lösungsmittel infolge kürzerer Trocknungszeiten) angeführt werden. Da bei der Gegenstromsortierung der Klasse 0,2…1,0 mm keine sichtbaren Ablagerungen im Zickzackrohr auftraten, ist es jedoch auch denkbar, dass diese eine Folge der noch in der FF < 1,0 mm enthaltenen Partikel der Klasse < 0,2 mm sind. Wie aus Tabelle 49 hervorgeht, weisen kugelförmige Partikel ein und derselben Komponente teilweise höhere Sinkgeschwindigkeiten als plattenförmige Partikel auf. Sowohl die Beschichtungen als auch die Verbunde aus Beschichtungen + Elektrodenfolien sowie auch zu einem geringen Teil die Elektrodenfolien liegen in dieser Klasse kugel- bzw. nicht-plattenförmig vor. Die unterschiedlichen Partikelformen und -sinkgeschwindigkeiten führen möglicherweise dazu, dass die Partikel Bewegungsbahnen zurücklegen, die zu einer Behinderung der plattenförmigen durch die nicht-plattenförmigen Partikel führen. Als Folge werden Ablagerungen hervorrufen. Eine Überprüfung dieser Hypothese muss in Form eines weiteren Versuches erfolgen. Dies kann bspw. durch die separate Entnahme der Ablagerungen und deren Siebanalyse erfolgen. Unterschiede in den Kurvenverläufen der Sinkgeschwindigkeitsverteilungen bzw. Ablagerungen infolge unterschiedlicher Aufgabemengen können ausgeschlossen werden (Δm_A = 2,7 %). Die entsprechenden Daten zu den Versuchen befinden sich in Anhang Y.

Die Sortierkennzahl bezüglich des Anodenkohlenstoffs für die FF < 1,0 mm liegt im Leichtgut bei $B_{FF<1,0mm}$ = 32,4 %, die für die Klasse 0,2…1,0 mm mit $B_{0,2...1,0mm}$ = 65,0 % (Anhang Z). Dies spricht für eine verbesserte Sortierleistung infolge der Verminderung sich gleichfällig verhaltener Partikel durch das Absieben der Klasse < 0,2 mm und das vorrangig plattenförmige Vorliegen der Partikel in der Klasse 0,2…1,0 mm.

Zur Aufbereitung der FF < 1,0 mm bietet sich bei gegebenen Sinkgeschwindigkeitsverteilungen (siehe Abbildung 22) eine zweistufige Sichtung bei v_S = 1,19 m/s und v_S = 1,98 m/s an. Als Aufgabegut für die zweite Sichtung dient das Schwergut der ersten Sichtstufe. Dadurch erhält man drei Produkte (Leichtgut 1, Leichtgut 2 und Schwergut). Die Kenngrößen der jeweiligen Komponenten in den Produkten sind in Tabelle 53 zusammengefasst. Im Leichtgut der ersten Sichtung werden R_c = 45,0 % des enthaltenen Anodenkohlenstoffs ausgebracht. Er liegt mit c = 63,7 Ma.-% angereichert (i = 1,4) vor. Alle anderen Komponenten werden abgereichert ($i \leq 0,8$) und mit $R_c \leq 25$ % ausgebracht. Das Leichtgut der zweiten Sichtung weist mit R_m = 62,1 % hier das höchste sowie auch generell ein hohes Masseausbringen auf. Eine Anreicherung findet für die AM-K sowie

auch das Kupfer statt. Der Gehalt des Anodenkohlenstoffs liegt bei c = 34,3 Ma.-%, der der AM-K (AM) bei c = 38,0 Ma.-% (60,8 Ma.-%). Alle Komponenten werden in diesem Produkt am höchsten ausgebracht (R_c > 46 %). Das Wertstoffausbringen für die AM-K liegt sogar bei R_c > 79 %.

Tabelle 53: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der Gegenstromsortierung für die FF < 1,0 mm

	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Leichtgut 1. Sichtung			R_m = 31,3 %	
c in Ma.-%	0,5 (0,5)	1,8	13,1 (21,0)	63,7
R_c in %	13,0	25,3	13,8	45,0
i	0,4	0,8	0,4	1,4
Leichtgut 2. Sichtung			R_m = 62,1 %	
c in Ma.-%	0,9 (0,9)	2,5	38,0 (60,8)	34,3
R_c in %	46,2	68,1	79,7	50,9
i	0,7	1,1	1,3	0,8
Schwergut 2. Sichtung			R_m = 6,6 %	
c in Ma.-%	7,1 (1,3)	2,3	29,4 (47,0)	26,2
R_c in %	40,7	6,7	6,5	4,1
i	6,2	1,0	1,0	0,6

Das Masseausbringen des Schwergutes, welches man bei der zweiten Sichtung erhält, ist mit R_m = 6,6 % sehr gering. Aluminium liegt mit i = 6,2 in diesem Produkt stark angereichert vor (c = 7,1 Ma.-%). Das Wertstoffausbringen ist aufgrund noch anhaftender Beschichtung bzw. der Verkugelung der Partikel mit R_c = 40,7 % hoch, insbesondere im Vergleich zu den anderen Komponenten ($R_c \leq$ 6,7 %). Der Anodenkohlenstoff liegt abgereichert (i = 0,6) im Schwergut vor. Für Kupfer und die AM-K findet keine An- oder Abreicherung statt.

Zusammenfassend erhält man ein Produkt, welches stark kohlenstoffhaltig ist und prinzipiell verworfen werden kann. Aufgrund des noch hohen Masseausbringens kann aber auch eine weitere Aufbereitung sinnvoll bzw. notwendig sein. Insbesondere ein hoher Teil des enthaltenen Kupfers ginge sonst verlustig. Als weiteres Produkt erhält man eines, welches an Kupfer und AM-K angereichert ist und in dem ein hoher Anteil dieser beiden Komponenten ausgebracht wird. Dieses kann entweder direkt einer hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt oder ggf. weiter aufbereitet werden, um die Gehalte an Kohlenstoff und Aluminium darin zu reduzieren. Das dritte Produkt ist an

Aluminium an- und Kohlenstoff abgereichert. Es kann aufgrund seines geringen Masseausbringens und geringen Gehaltes an erlösbringenden Wertkomponenten verworfen werden.

Ausgehend von den gegebenen Sinkgeschwindigkeitsverteilungen (siehe Abbildung 22) bietet sich für die Klasse 0,2…1,0 mm ebenfalls eine zweistufige Sichtung zunächst im Bereich zwischen v_S = 0,79 bis 1,19 m/s und anschließend ebenfalls bei v_S = 1,98 m/s an. Man erhält auch in diesem Fall drei Produkte mit den in Tabelle 54 aufgeführten Kenngrößen der enthaltenen Komponenten.

Tabelle 54: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der Gegenstromsortierung für die Klasse 0,2…1,0 mm

	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Leichtgut 1. Sichtung			R_m = 49,4 %	
c in Ma.-%	0,9 (0,9)	2,6	20,8 (33,3)	48,0
R_c in %	22,3	45,9	34,6	80,2
i	0,5	0,9	0,7	1,6
Leichtgut 2. Sichtung			R_m = 40,3 %	
c in Ma.-%	1,4 (1,4)	2,8	42,2 (67,5)	8,4
R_c in %	28,6	40,6	57,4	11,4
i	0,7	1,0	1,4	0,3
Schwergut 2. Sichtung			R_m = 10,3 %	
c in Ma.-%	9,2 (1,0)	3,6	23,7 (37,9)	23,9
R_c in %	49,1	13,5	8,0	8,3
i	4,8	1,3	0,8	0,8

Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Kenngrößen für das Leichtgut der ersten Sichtung bei einer Sinkgeschwindigkeit von v_s = 1,19 m/s herangezogen. Prinzipiell würde sich aber eine Sichtung mit einer Sinkgeschwindigkeit, welche etwa mittig in diesem Bereich angesiedelt ist, empfehlen. In einem späteren Verfahren kann so die Prozessstabilität besser gewährleistet werden. Im Leichtgut der ersten Sichtung der Klasse 0,2…1,0 mm wird bereits knapp die Hälfte des Aufgabegutes ausgetragen. Der Anodenkohlenstoff wird hier mit R_c = 80,2 % ausgebracht und liegt mit einem Gehalt von c = 48 Ma.-% angereichert vor (i = 1,6). Alle anderen Komponenten werden abgereichert ($i \leq 0{,}9$). Das Kupfer wird in diesem Produkt mit $R_c \approx 46$ % ebenfalls am höchsten ausgebracht, die AM-K zu etwa einem Drittel (R_c = 34,6). Ein ebenfalls großer Teil des

Aufgabegutes mit R_m = 40,3 % wird im Leichtgut der zweiten Sichtung ausgebracht. Die AM-K (AM) liegen mit c = 42,2 Ma.-% (67,5 Ma.-%) angereichert vor (i = 1,4) und werden mit R_c = 57,4 % in diesem Produkt am höchsten ausgebracht. Für den Anodenkohlenstoff findet eine Abreicherung statt (i = 0,3). Der Gehalt des Anodenkohlenstoffs (c = 8,4 Ma.-%) und auch das Wertstoffausbringen (R_c = 11,4 %) sind gering. Das Kupfer wird in diesem Produkt mit R_c = 40,3 % ebenfalls hoch ausgebracht, liegt aber weder angereichert noch abgereichert vor. Für Aluminium hat eine Abreicherung stattgefunden. Mit R_m = 10,3 % wird nur ein geringer Teil des Aufgabegutes im Schwergut der zweiten Sichtung ausgebracht. Das Wertstoffausbringen in diesem Produkt ist für Aluminium hoch (R_c = 49,1 %), für die anderen Komponenten jedoch gering ($R_c \leq$ 13,5 %). Aluminium liegt hier zudem stark angereichert (i = 4,8) mit einem Gehalt von c = 9,2 Ma.-% vor. Für das Kupfer findet ebenfalls eine Anreicherung statt (i = 1,3). Die Aktivmaterialkomponenten AM-K (AM) liegen mit $c_{\text{AM-K}}$ = 23,7 Ma.-% (37,9 Ma.-%) und der Anodenkohlenstoff mit c_{CA} = 23,9 Ma.-% abgereichert im Schwergut vor.

Zusammenfassend erhält man ein Produkt, welches kohlenstoffhaltig ist, jedoch auch höhere Wertstoffausbringen an Kupfer und den AM-K enthält. Daher sowie aufgrund des hohen Masseausbringens, sollte dieses Produkt weiter aufbereitet werden, um die ansonsten hohen Verluste an Kupfer und den AM-K zu reduzieren. Das zweite Produkt ist reich an AM-K und enthält kaum Kohlenstoff. Zudem wird darin ein hoher Teil des Kupfers ausgebracht. Dieses Produkt kann direkt einer hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden. Das dritte Produkt ist wie das der FF < 1,0 mm an Aluminium an- und Kohlenstoff abgereichert. Es kann aus denselben Gründen verworfen werden. Die Klasse < 0,2 mm stellt zudem ein weiteres Produkt dar. Ihre Kenngrößen bezogen auf die gesamte FF < 1,0 mm des Typs 1.2 sind im Anhang AA dargestellt und werden im nachfolgenden Kapitel 5.4 diskutiert, potentielle Anschlussoperationen wurden bereits in Kapitel 5.3.1 behandelt und sind in Tabelle 34 dargestellt.

Weder für die FF < 1,0 mm des Typs 1.2 noch für die Klasse 0,2…1,0 mm dieser FF konnte der maximale Anreicherungsfaktor in einem Produkt für eine der Komponenten erreicht werden. Insbesondere für Kupfer und Aluminium liegen die tatsächlichen Anreicherungsfaktoren wie erwartet deutlich darunter. Der Anreicherungsfaktor der AM-K im Leichtgut der 2. Sichtung der Klasse 0,2…1,0 mm der FF kommt hier dem maximalen Anreicherungsfaktor von $i_{\text{max,Gegenstrom, AM-K}}$ = 1,7 am nächsten.

Aufgrund verschiedener Faktoren (höhere Sortierkennzahl des Anodenkohlenstoffs, breiterer stabiler Bereich einer optimalen Sinkgeschwindigkeit, Leichtgut -Produkte mit höherer Qualität, geringe massenmäßige Materialverluste, keine Ablagerungen im Zickzackrohr) ist die Variante der Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung bei 0,2 mm bei der Aufbereitung der FF des Typs 1.2 bis auf Weiteres vorzuziehen. Ein Vorteil hinsichtlich des weiteren Aufbereitungsaufwandes bietet keine der beiden Varianten (notwendig für jeweils zwei der Produkte).

Wie auch für die Magnetscheidung müssen die Kenngrößen R_m, R_c und i des Leichtguts und Schwerguts für eine abschließende Betrachtung auf die FF bezogen werden. Dies erfolgt direkt im Anschluss in Kapitel 5.4 bzw. in Anhang AA. Eine generelle Veränderung der ermittelten Ergebnisse wird dadurch auch hier nicht erwartet.

5.4 Resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Kenngrößen der Produkte der Magnetscheidung bezogen auf die FF des Typs 1.1 sowie die der Gegenstromsortierung bezogen auf die FF des Typs 1.2 befinden sich in Anhang AA. Eine generelle Veränderung der Ergebnisse für die Magnetscheidung tritt nicht auf. Bei der Gegenstromsortierung erhält man prinzipiell ebenfalls vier Produkte für die die gleichen Anschlussoperationen, wie bereits in Kapitel 5.3.3 beschrieben, gelten. Durch den Bezug der Untersuchungsergebnisse auf die FF < 1,0 mm kommt es zu Verschiebungen in den Masseausbringen für die einzelnen Produkte. Die Methode der zweistufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung mit Bezug auf die FF < 1,0 mm ist daher schlechter zu bewerten als diese mit Bezug auf die Klasse 0,2…1,0 mm. Durch die Vereinigung der Produkte Leichtgut 2. Sichtung und Schwergut 2. Sichtung kann in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt und möglichen Anforderungen ein sinnvolleres Sortierergebnis erzielt werden.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wird als resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren für die FF < 1,0 mm des LIB-Typs 1 zunächst eine Siebklassierung mit anschließender trockener Magnetscheidung <u>oder</u> Gegenstromklassierung vorgeschlagen. Die Siebklassierung findet bei x = 0,2 mm und x = 0,8 mm statt. Für die Magnetscheidung am Bandringmagnetscheider wird eine Feldstärke von $H = 10 \cdot 10^5$ A/m empfohlen. Die ausgewählte Geschwindigkeit des Luftvolumenstroms am Zickzack-Sichter sollte v_s = 1,19 m/s betragen (bzw. im Bereich v_s = 0,79…1,19 m/s liegen). Als

Produkte erhält man jeweils die Klasse < 0,1 mm und 0,8…1,0 mm sowie entweder ein MP und NMP oder ein Leichtgut und Schwergut. In einem unabhängigen Gesamtversuch wurde dieser Verfahrensvorschlag mit der FF des Typs 1.3 als Aufgabegut erprobt. Die gewonnenen Kenngrößen für die Produkte bezogen auf das Aufgabegut sind in Tabelle 55 dargestellt.

In der Klasse < 0,2 mm wird wie erwartet ein großer Anteil ($R_{c,C}$ > 75 %) des Anodenkohlenstoffs ausgebracht. Mit einem Gehalt von c = 45,6 Ma.-% liegt dieser hier angereichert vor (i = 2,0). Alle anderen Komponenten wurden in der Klasse abgereichert und mit $R_c \leq$ 22,4 % zu einem geringen Teil ausgebracht. Das Masseausbringen dieser Klasse liegt mit R_m = 37 % bei mehr als einem Drittel der gesamten FF. Das Masseausbringen der Klasse 0,8…1,0 mm ist mit R_m = 7,0 % deutlich geringer. Dennoch werden hier insbesondere die Elektrodenfolien zu einem großen Teil ($R_{c,Al}$ = 71,3 %) ausgebracht. Das Wertstoffausbringen des Anodenkohlenstoffs liegt mit $R_{c,C}$ = 20,8 % immerhin noch bei einem Fünftel des gesamten Anodenkohlenstoffs in der FF. Aluminium wird in dieser Klasse angereichert. Für den Anodenkohlenstoff findet jedoch eine Abreicherung statt. Eine (nennenswerte) Anreicherung für die AM-K sowie das Kupfer hat wie bei der Siebklassierung der FF des Typs 1.1 (siehe Tabelle 34) in dieser Klasse nicht stattgefunden. Das MP der trockenen Magnetscheidung sowie das Schwergut aus der Gegenstromsortierung weisen ähnliche Kenngrößen auf. In beiden wurden etwa die Hälfte der Masse der FF ausgebracht (R_m = 53,3 % bzw. 48,9 %). In beiden Produkten kommt es zudem zu einer leichten Anreicherung der AM-K sowie einer Abreicherung aller anderen enthaltenen Komponenten. Insbesondere der Anodenkohlenstoff liegt hier jeweils stark abgereichert vor ($i \leq$ 0,2). Das Wertstoffausbringen der AM-K ist mit $R_{c,AM\text{-}K} \geq$ 44,8 % jeweils hoch. Das Wertstoffausbringen des Anodenkohlenstoffs mit $R_{c,CA} \geq$ 2,1 % sowie auch das Wertstoffausbringen der Elektrodenfolien im Schwergut mit $R_c \geq$ 16,2 %, mit Ausnahme von Kupfer ($R_{c,Cu}$ = 27,1 %), ist eher gering. Der Gehalt der AM-K (AM) ist in beiden Produkten mit $c \geq$ 38,1 Ma.-% ($c \geq$ 61,0 Ma.-%) hoch, der des Anodenkohlenstoffs mit $c \leq$ 3,6 Ma.-% sehr gering. Die Kenngrößen des NMP der trockenen Magnetscheidung und des Leichtgutes der Gegenstromsortierung unterscheiden sich teilweise voneinander. Die Masseausbringen für die Produkte sind zunächst sehr gering ($R_m \leq$ 7,1 %). In beiden kommt es zudem zu einer Anreicherung des Kupfers. Diese sowie auch das Wertstoffausbringen und der Gehalt des Kupfers sind im NMP (i = 10,2 / c_{Cu} = 9,1 Ma.-% / $R_{c,Cu}$ = 21,8 %) jedoch deutlich höher als im Leichtgut (i = 1,9 / c_{Cu} = 1,7 Ma.-% / $R_{c,Cu}$ = 8,6 %).

Tabelle 55: Für die FF des Typs 1.3 gewonnene Kenngrößen der Komponenten in den Produkten des durchlaufenen Verfahrensvorschlags zur generellen Aufbereitung der FF des Typs 1

	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Klasse < 0,2 mm			R_m = 37,0 %	
c in Ma.-%	0,9 (0,7)	0,5	16,5 (26,4)	45,6
R_c in %	10,7	22,4	18,1	75,6
i	0,3	0,6	0,5	2,0
MP			R_m = 53,3 %	
c in Ma.-%	1,2 (1,2)	0,3	38,1 (61,0)	3,6
R_c in %	16,2	14,0	49,6	2,1
i	0,4	0,3	1,1	0,2
NMP			R_m = 2,7 %	
c in Ma.-%	2,6 (0,1)	9,1	3,0 (4,8)	55,1
R_c in %	1,8	21,8	0,2	1,6
i	0,8	10,2	0,1	2,5
Leichtgut			R_m = 7,1 %	
c in Ma.-%	2,4 (1,5)	1,7	34,3 (54,9)	21,8
R_c in %	3,8	8,6	5,0	2,1
i	0,8	1,9	1,0	1,0
Schwergut			R_m = 48,9 %	
c in Ma.-%	1,3 (1,3)	0,8	44,1 (70,6)	2,3
R_c in %	14,3	27,1	44,8	1,5
i	0,4	0,8	1,3	0,1
Klasse 0,8…1,0 mm			R_m = 7,0 %	
c in Ma.-%	6,0 (1,3)	1,0	29,2 (46,7)	12,5
R_c in %	71,3	41,8	32,0	20,8
i	1,9	1,1	0,9	0,6

Die Kenngrößen des Aluminiums für die zwei Produkte unterscheiden sich kaum voneinander. Das Wertstoffausbringen der AM-K sowie auch des Anodenkohlenstoffs sind ebenfalls ähnlich und mit $R_c \leq 5{,}0$ % sehr gering. Im NMP der trockenen Magnetscheidung hat jedoch eine starke Abreicherung für die AM-K (i = 0,1) sowie eine Anreicherung für den Anodenkohlenstoff (i = 2,5) stattgefunden. Der Gehalt der AM-K in diesem Produkt ist mit $c_{AM\text{-}K}$ = 3,0 Ma.-% dementsprechend gering, der des Anodenkohlenstoffs mit c_{CA} = 55,0 Ma.-% hoch. Im Leichtgut hingegen hat weder für die AM-K noch für den Anodenkohlenstoff eine An- oder Abreicherung stattgefunden.

Die für die FF des Typs 1.3 maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren $i_{max, Verf.}$ für die einzelnen Komponenten in den Produkten, welche beim Durchlaufen des vorgeschlagenen Verfahrenswegs zur Aufbereitung der FF des Typs 1 entstehen, sind in Tabelle 56 dargestellt.

Tabelle 56: Für die FF des Typs 1.3 maximal erreichbare Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten in den Produkten des durchlaufenen Verfahrensvorschlags zur Aufbereitung der FF des Typs 1

		$i_{max, Verf.}$		
Elektroden-bestandteil	Komponente	Klasse < 0,2 mm und 0,8…1,0 mm	Magnet-scheidung	Gegenstrom-sortierung
Elektrodenfolien	Al	32,3	80,2	68,0
	Cu	111,1	136,9	114,9
Beschichtungen	AM-K	1,5	1,4	1,2
	C_A	4,5	16,3	21,0

Dabei unterscheiden sich die der trockenen Magnetscheidung und Gegenstromsortierung infolge der über Rückbilanzierung aus den Produkten gewonnen Gehalte für das Aufgabegut. Für die Elektrodenfolien wurden die maximalen Anreicherungsfaktoren erwartungsgemäß erneut nicht erreicht. Dies gilt, mit Ausnahme des tatsächlichen Anreicherungsfaktors der AM-K für die Gegenstromsortierung, auch für die AM-K und den Anodenkohlenstoff. Im Fall des tatsächlichen Anreicherungsfaktors der AM-K für die Gegenstromsortierung überschreitet dieser den maximal erreichbaren Anreicherungsfaktor. Da dies nicht möglich ist, muss es sich um fehlerhafte Werte für die zur Berechnung herangezogenen Gehalte handeln. Der Gehalt an AM-K in der Elektrodenbeschichtung wurde lediglich für die Elektrode einer einzelnen LIB des Typs 1 bestimmt. Infolge der Weiterentwicklung der LIBs durch die Hersteller ist es jedoch möglich, dass sich der Gehalt der AM-K in der Beschichtung ändert (unterschiedliche Versionen eines LIB-Typs). Dadurch kann es zu fehlerhaften Werten bei der Berechnung der maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren kommen. Es kann jedoch angenommen werden, dass der tatsächliche Wert nicht weit vom maximal erreichbaren Wert für den Anreicherungsfaktor entfernt liegt oder tatsächlich diesem entspricht. In diesem Fall wäre die Kapazität des Prozesses bezüglich der Anreicherung der AM-K vollständig ausgenutzt worden.

Trotz des geringen Masseausbringens ist die Magnetscheidung, aufgrund der günstigeren Kenngrößen des NMP, hier besser zu bewerten als die Gegenstromsortierung. Diese Aussage kann jedoch nicht pauschal auf alle FF des Typs 1 übertragen werden. Aufgrund

des bereits hohen Wertstoffausbringens an Anodenkohlenstoff in der Klasse < 0,2 mm der hier betrachteten FF des Typs 1.3 wurde bereits ein großer Teil aus dem Aufgabegut für die sich anschließenden Prozesse entfernt. In Verbindung mit der Abtrennung der Klasse 0,8…1,0 mm kommt es dadurch bereits im Vorfeld zu einer Anreicherung (i = 1,4) der AM-K in der Klasse 0,2…0,8 mm (Tabelle 57). Diese werden hier mit $R_{c,\text{AM-K}}$ = 49,8 % fast zur Hälfte ausgebracht und liegen mit einem Gehalt von $c_{\text{AM-K}}$ = 45,4 Ma.-% (c_{AM} = 72,6 Ma.-%) in der Klasse vor. Der Anodenkohlenstoff sowie auch das Aluminium liegen abgereichert vor und auch deren Wertstoffausbringen sind gering ($R_{c,\text{CA}}$ = 3,7 % und $R_{c,\text{Al}}$ = 18,0 %). Das Masseausbringen für die Klasse beläuft sich mit R_m = 56,0 % auf über die Hälfte der gesamten FF. Aufgrund der Kenngrößen der Klasse 0,2…0,8 mm muss für diese FF sogar die Aussage getroffen werden, dass ein anschließender Sortierprozess überflüssig ist. Weder durch die Magnetscheidung noch durch die Gegenstromsortierung konnte hier ein Produkt mit besseren Kenngrößen erzeugt werden. Durch den Sortierprozess kommt es vielmehr zu zusätzlichen Kosten und einen insgesamt höheren Aufwand.

Tabelle 57: Kenngrößen der Komponenten der Klasse 0,2…0,8 mm für die FF des Typs 1.3

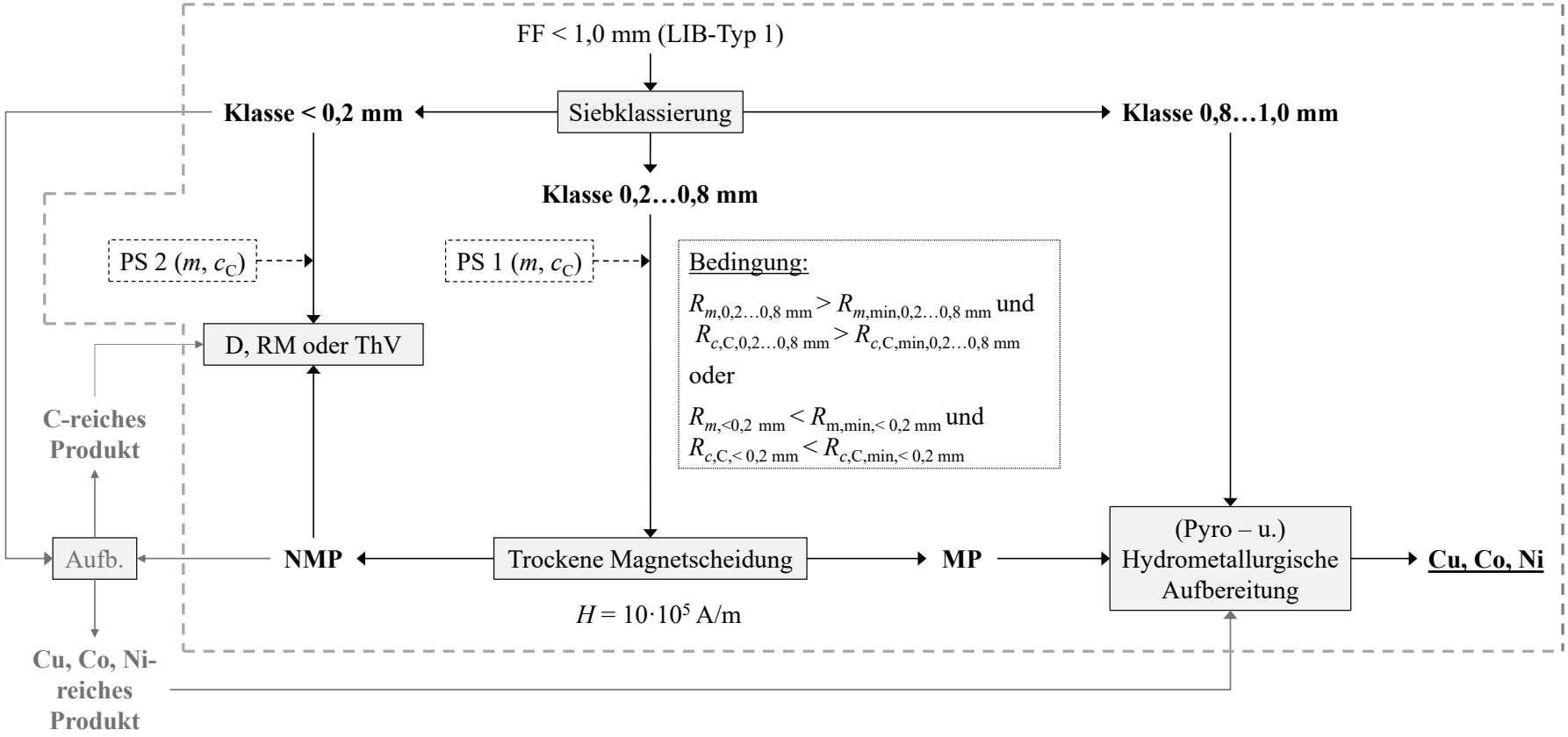
	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Klasse 0,2…0,8 mm		R_m = 37,0 %		
c in Ma.-%	1,5 (1,5)	0,9	45,4 (72,6)	2,2
R_c in %	18,0	35,7	49,8	3,7
i	0,5	1,0	1,4	0,1

Dies bestätigt auch der Vergleich des tatsächlichen Anreicherungsfaktors für die AM-K dieser Klasse mit dem maximal erreichbaren, welcher dem der Klasse < 0,2 mm und der Klasse 0,8…1,0 mm in Tabelle 52 entspricht. Hier wird der maximale Anreicherungsfaktor fast erreicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der FF des Typs 1 ein unterschiedliches Maß an Aufwand und Kosten für deren Aufbereitung notwendig bzw. sinnvoll ist. Eine Siebklassierung mit den Siebschnitten bei x = 0,2 mm und x = 0,8 mm wird jedoch weiterhin empfohlen. In Abhängigkeit vom Masseausbringen und dem darin ausgebrachten Anodenkohlenstoff der Klasse < 0,2 mm bzw. der Klasse 0,2…0,8 mm sollte sich eine Magnetscheidung oder Gegenstromsortierung anschließen. Welche dieser beiden Methoden die sinnvollere ist, muss individuell und anhand von Orientierungsversuchen im Vorfeld entschieden werden. Es kann vermutet werden, dass

Klassen < 0,2 mm mit hohem Masseausbringen ($R_m \approx 37{,}0$ %) in jedem Fall auch ein hohes Wertstoffausbringen an Anodenkohlenstoffs aufweisen. In diesem Fall könnte für alle FF, auf die dieses Verhalten zutrifft, generell auf eine anschließende Magnetscheidung oder Gegenstromsortierung der Klasse 0,2…0,8 mm verzichtet werden. Inwieweit diese Annahme zutrifft und in welchen Grenzen (bezüglich R_m und $R_{c,\mathrm{CA}}$), sollte jedoch zunächst überprüft werden und ist zum Teil zusätzlich abhängig von Randbedingungen wie bspw. der Recyclingquote oder der Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Generell sollte jedoch angestrebt werden, FF eines LIB-Typs mit weitestgehend ähnlichen Charakteristika zu erzeugen, um den Aufbereitungsaufwand im Nachgang zu minimieren und ggf. einen allgemeingültigen Aufbereitungsweg etablieren zu können. Dies sollte zu allererst die Vereinheitlichung der Prozessbedingungen (Zerkleinerungsbedingungen, Parameter bei der Siebklassierung, Lagerbedingungen, …) bei der Gewinnung der FF betreffen. Insbesondere auch um die Auswirkungen der nichtbeeinflussbaren Faktoren (wie bspw. Alterungszustand, Zusammensetzung der AMs, LIB-Version, …) auf die Beschaffenheit der FF zu minimieren. Gegebenenfalls wird bei der Gewinnung der FF bereits darauf abgezielt, eine FF mit hohem Masseausbringen der Klasse < 0,2 mm und hohem darin ausgebrachtem Anodenkohlenstoff zu erzeugen. Ein vorläufiges Fließbild für das aus den Ergebnissen resultierende technologische Aufbereitungsverfahren für die FF < 1,0 mm des LIB-Typs 1 wird in Abbildung 23 gezeigt. Aufgrund der möglichen unterschiedlichen Beschaffenheit der FF des LIB-Typs 1 sind im Verfahrensfließbild zwei Prüfstellen (PS) integriert. Die Prüfstelle 1 für die nach der Siebklassierung erhaltenen Klasse 0,2…0,8 mm dient der Ermittlung des Masseausbringens dieser Klasse und des darin ausgebrachten Kohlenstoffs. Mit Hilfe der Prüfstelle 2 wird das Masseausbringen der Klasse < 0,2 mm und der darin ausgebrachte Kohlenstoff ermittelt. Sie dient der Gegenprüfung.

Abbildung 23: Vorläufiges Fließbild eines mechanischen Aufbereitungsverfahrens für die FF < 1,0 mm des LIB-Typs 1



Aufb. – Aufbereitung
D – Deponierung
MP – Magnetisches Produkt
NMP – Nicht-magnetisches Produkt
PS - Prüfstelle
RM – Reduktionsmittel
ThV – Thermische Verwertung

Aufbereitungsweg ausstehend
Systemgrenze

Prinzipiell kann auf eine der beiden Prüfstellen verzichtet werden. Es muss dann jedoch sichergestellt werden, dass das Masseausbringen der Klasse 0,8…1,0 mm weitestgehend konstant und gering ist und die Zusammensetzung dieser Klasse keinen wesentlichen Einfluss auf die Kenngrößen der Klassen < 0,2 mm und 0,2…0,8 mm hat. In diesem Fall ist keine Auswirkung auf die potentiellen Anschlussoperationen der Klasse 0,2…0,8 mm zu erwarten. Auf eine Ermittlung des ausgebrachten Anodenkohlenstoffs wird der Einfachheit halber an dieser Stelle verzichtet. Der Gehalt des Kathodenkohlenstoffs wird dafür als vernachlässigbar gering angenommen. Es gilt im Vorfeld an die Aufbereitung einer FF nach dem vorgeschlagenen Fließbild Werte für die Kenngrößen der minimalen Masseausbringen ($R_{m\ <\ 0{,}2\ \mathrm{mm}}$ und $R_{m,\ 0{,}2\ \mathrm{mm}\ldots 0{,}8\ \mathrm{mm}}$) sowie Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs ($R_{\mathrm{c,C}\ <\ 0{,}2\ \mathrm{mm}}$ und $R_{c,\mathrm{C},\ 0{,}2\ldots 0{,}8\ \mathrm{mm}}$) für die Klassen < 0,2 mm und 0,2…0,8 mm zu ermitteln. In Abhängigkeit von diesen Werten wird die Magnetscheidung (bzw. Gegenstromsortierung) erforderlich. Das minimale Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs beider Klassen ist dabei abhängig vom Gehalt des Kohlenstoffs im Aufgabegut. Es muss unter Einbeziehung der geforderten Recyclingquote bzw. des max. Kohlenstoffgehalts (Störstoffgehalt) im Produkt ermittelt werden. Eine weitere Aufbereitung der Klasse < 0,2 mm ist aufgrund der ermittelten Kenngrößen für die LIB-Typen 1.1 und 1.3 nicht zu empfehlen. Im Fall eines deutlich höheren Masseausbringens der Klasse (infolge einer Aufschlusszerkleinerung) oder aufgrund einer sehr hohen geforderten Recyclingquote bspw. ist dies ggf. dennoch sinnvoll bzw. notwendig. Erste Erkenntnisse aus Voruntersuchungen dazu sind im Anhang N zusammengestellt. Andernfalls kann die Klasse aufgrund ihres hohen Kohlenstoffgehaltes direkt als Reduktionsmittel (RM) verwendet, einer thermischen Verwertung (ThV) zugeführt oder deponiert (D) werden. Selbiges gilt für das NMP bzw. Leichtgut. Aufgrund des hohen Kupfergehaltes bzw. des Gehaltes an AM-K scheint eine weitere Aufbereitung als Anschlussoperation für das NMP bzw. das Leichtgut jedoch sinnvoller als für die Klasse < 0,2 mm. Wie das MP bzw. Schwergut können jedoch auch kupfer-, kobalt- oder nickelhaltige Produkt aus dem möglichen Aufbereitungsprozess der Klasse < 0,2 mm und des NMP bzw. Leichtguts anschließend der hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden.

Muss eine Entscheidung ohne weitere Orientierungsversuche getroffen werden, ist hinsichtlich der ermittelten Kenngrößen für die Produkte die Magnetscheidung der Gegenstromsortierung vorzuziehen. Aus wirtschaftlicher Sicht verhält es sich ebenso. Als Alternative für den Bandringmagnetscheider sollte jedoch ein Hochgradient-magnetscheider (Stand der Technik) eingesetzt werden. Die Anschaffungskosten für

bspw. den einstufigen HGS 100 40 S15 1 inklusive Steuerung der Fa. Steinert Elektromagnetbau belaufen sich auf etwa 62.000 € [152]. Der Preis für einen Multi-Plex Zickzack-Sichter MZM inkl. elektrischer Steuerung und Abluftfilter der Fa. Hosokawa Alpine beträgt etwa 60.000 € [153]. Eine Dosiervorrichtung für ca. 6.000 € [153] wird in beiden Fällen benötigt. Die installierte Leistung des Hochgradientmagnetscheiders liegt bei 1,55 kW, die des Zickzack-Sichters bei 10,0 kW [152, 154]. Damit sind die Kosten für den Hochgradientmagnetscheider in der Anschaffung zwar etwas höher als für den Zickzack-Sichter, die Stromkosten infolge der höheren Leistung des Zickzack-Sichters bei diesem jedoch um das 6,5-fache höher. Bereits nach etwa 4 Monaten Betriebsdauer des Hochgradientmagnetscheiders hebt sich die Kostendifferenz in der Anschaffung auf. Durch den Einsatz des Hochgradientmagnetscheiders anstelle des Bandringmagnetscheiders muss jedoch mit Abweichungen hinsichtlich der ermittelten Werte für die Kenngrößen gerechnet werden. Diese können u. U. auch zu einer Negativentscheidung im Nachgang führen. Orientierungsversuche im Vorfeld an eine Entscheidung für die Magnetscheidung oder Gegenstromsortierung als Methode zur Aufbereitung der Klasse 0,2…0,8 mm der FF sind daher dringend zu empfehlen, im Grunde unumgänglich. Zur besseren Vergleichbarkeit der Prozesse wird die Ermittlung der Trennkurven, für die die vorliegende Datenbasis hier nicht ausreichend war, empfohlen. Bei der Magnetscheidung ist dazu eine Zerlegung aller Produkte (jeweils MP und NMP der einzelnen Klassen) in Suszeptibilitätsklassen erforderlich. Für die Gegenstromsortierung müssen die Klassen mittels Schwimm-Sink-Sortierung in Dichteklassen zerlegt werden. In diesem Zusammenhang wird auf die in Kapitel 4.3 erwähnten Probleme verwiesen.

Ziel der zweistufigen Zerkleinerung und Klassierung bei der Aufbereitung der LIBs ist bereits die Anreicherung erlösbringender Komponenten in der FF2. Eine weitere Aufbereitung dieser FF2 ist demnach u. U. nicht notwendig. Sollte dies dennoch der Fall sein, ist zu prüfen, inwieweit man das für die FF1 erarbeitete Fließbild bzw. einzelne Prozesse daraus auch auf die FF2 übertragen kann. Dabei ist zu beachten, dass der Feinanteil der FF2 bereits deutlich höher sein müsste als der der FF1 und somit die Klasse < 0,2 mm bereits ein deutlich höheres Masseausbringen aufweisen dürfte. Die Magnetscheidung bzw. Gegenstromklassierung ist den Ergebnissen nach, jedoch nur auf Partikelgrößen > 0,2 mm sinnvoll anwendbar. Für die Aufbereitung der FF2 würde dies demnach die Klasse 0,2…0,5 mm betreffen. Zweckmäßigerweise ist es daher ratsam, eine Siebanalyse im Vorfeld durchzuführen und die Verteilungen der einzelnen Komponenten zu ermitteln. Anhand dieser kann dann die Festlegung geeigneter Siebschnitte erfolgen.

Insgesamt kommt es durch die vorgeschlagenen mechanischen Aufbereitungswege zu einer Reduzierung des Gehaltes des für die hydrometallurgische Aufbereitung darstellenden Störstoffes Graphit (Kohlenstoff) im Aufgabegut. Eine Aussage dazu, ob eine weitere Reduzierung notwendig ist, kann nicht getroffen werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich der maximale Graphitgehalt im Aufgabegut nach den Prozessbedingungen richtet (Behältervolumen, Art des Rührwerks bzw. des Energieeintrags, …). Eine Reduzierung des Störstoffes Aluminium kann durch die Abtrennung der zerkleinerten Elektrodenfolie zum Teil angestrebt werden. Wie Mangan liegt es in der FF des Typs 1 jedoch auch als Bestandteil des AM vor, wodurch eine rein mechanische Abtrennung dieser Komponenten wie bereits in Kapitel 4.2.6 geschlussfolgert ohnehin nicht möglich ist. Es wird davon ausgegangen, dass Grenzwerte für deren Gehalte im Aufgabegut für die hydrometallurgische Aufbereitung insbesondere vom Kobalt-Gehalt abhängig sind, da dieses die höchsten Erlöse pro Tonne erbringt und somit maßgeblich für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verantwortlich ist. Kobalt wird wie in Kapitel 2.4 unter „Störstoffproblematik“ beschrieben bei einer Abtrennung der beiden Komponenten aus einem nassen Aufschluss ebenfalls zum Teil mit abgetrennt und geht verlustig. Die mechanische Abtrennung des Störstoffes $LiPF_6$ (Leitsalz) wurde von vornherein ausgeschlossen. Liegen (infolge der mechanischen Aufbereitung) die Gehalte der Störstoffe Kohlenstoff, Aluminium und Mangan im Aufgabegut unterhalb der für die hydrometallurgische Aufbereitung einzuhaltenden Grenzwerte, kann demnach auf eine pyrometallurgische Aufbereitung im Vorfeld verzichtet werden. Lösungsmöglichkeiten für auftretende Schwierigkeiten infolge des enthaltenen Leitsalzes sollten jedoch alternativ gefunden werden, insbesondere auch, da hier zusätzlich zum Fluor der Störstoff Phosphor enthalten ist. Können die notwendigen Grenzwerte nicht eingehalten bzw. unterschritten werden, kann die mechanische Aufbereitung im Vorfeld an die pyrometallurgische aus ökologischer Sicht dennoch eine sinnvolle Option darstellen. Zum einen zur Reduzierung der Gehalte des Kohlenstoffs und des Aluminiums und zum anderen zur allgemeinen Steigerung des möglichen Durchsatzes.

Pro Tonne Aufgabegut der FF belaufen sich die überschlägig Gesamt-Aufbereitungskosten für eine mechanische Aufbereitung der FF des Typs 1 mit Hilfe der Siebklassierung und der Magnetscheidung auf 459,00 Euro (483 Euro mit Hilfe der Siebklassierung und der Gegenstromsortierung). Die Berechnung erfolgte anhand einer Kalkulationsbasis entsprechend [155] und befindet sich in Anhang BB. Sie umfasst lediglich die Kosten für das reine mechanische Aufbereitungsverfahren innerhalb der in

Abbildung 23 dargestellten Systemgrenzen. Konkrete Angaben zu den Investitionskosten gelten nur für die Hauptaggregate. Die Investitionskosten aller anderen Positionen sind Annahmen bzw. wurden pauschal als prozentualer Anteil der Summe aus den Kosten der Hauptaggregate und der (abgeschätzten Kosten der) Fördertechnik ermittelt. Die Berechnung der überschlägigen direkten Betriebs- und Finanzierungskosten pro Jahr erfolgt über getroffene Annahmen zu Verfahrenstechnischen- und Betriebsparametern. Es wurde bei der Berechnung von einem Durchsatz von 0,25 t/h ausgegangen. Das entspricht etwa dem Anteil der FF1 bei der Zerkleinerung einer LIB mit einem Durchsatz von 1 t/h.

Für eine abschließende Betrachtung ist zu klären, zu welcher Kostenersparnis ein geringerer Störstoffgehalt und ein höherer Durchsatz bei der pyro- und hydrometallurgischen bzw. nur hydrometallurgischen Aufbereitung führen. Optimalerweise entsprechen die damit verbundenen Einsparungen den Kosten für die mechanische Aufbereitung zuzüglich möglicher Kosten für die gewählte Anschlussoperation (Deponierung, Thermische Verwertung, …) oder übersteigen diese sogar.

Die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens hängt jedoch in erster Linie von den Gehalten und den Marktpreisen (bzw. den erzielbaren Verkaufspreisen) der erlösbringenden Komponenten Kobalt, Nickel und Kupfer in der FF ab. Die Gehalte dieser drei Komponenten sind abhängig von den Entwicklungsbestrebungen bezüglich der AMs. Die Marktpreise sind u. a. abhängig von den Rohstoffpreisen und damit auch vom Zeitpunkt des Rücklaufs der LIBs aus den Elektrofahrzeugen. Sowohl Gehalte als auch Marktpreise unterliegen daher einer gewissen Dynamik.

In Abbildung 24 ist beispielhaft der Wertinhalt der FF1 sowie der FF1+FF2 in Abhängigkeit von den Gehalten des Kobalts in der FF bzw. dem Rohstoffpreis (Tabelle 58) bei Halbierung und Verdopplung dieser dargestellt.

Als Ausgangsgehalte für die erlösbringenden Komponenten Kobalt, Nickel und Kupfer wurden die Gehalte einer FF1 und FF2 des Typs 1 herangezogen (ebenfalls Tabelle 58). Neben den Rohstoffpreisen und Rücklaufzeitpunkten sind die Marktpreise auch von anderen Faktoren wie bspw. enthaltenen Verunreinigungen in den Produkten abhängig. Diese mindern im Normalfall den Wert, wodurch die Marktpreise unterhalb der Rohstoffpreise liegen. Der berechnete Wertinhalt stellt demnach einen Maximalwert (bzw. ein Potential) dar. Die Berechnung eines tatsächlichen Erlöses muss über die Marktpreise erfolgen. Diese liegen nicht vor und müssen individuell ermittelt werden. Aufgrund des

hohen Rohstoffpreises für Kobalt würde sich zumindest der Wertinhalt pro Jahr für die FF1+FF2 bei ebenfalls doppeltem Gehalt des Metalls in beiden FF verdoppeln.

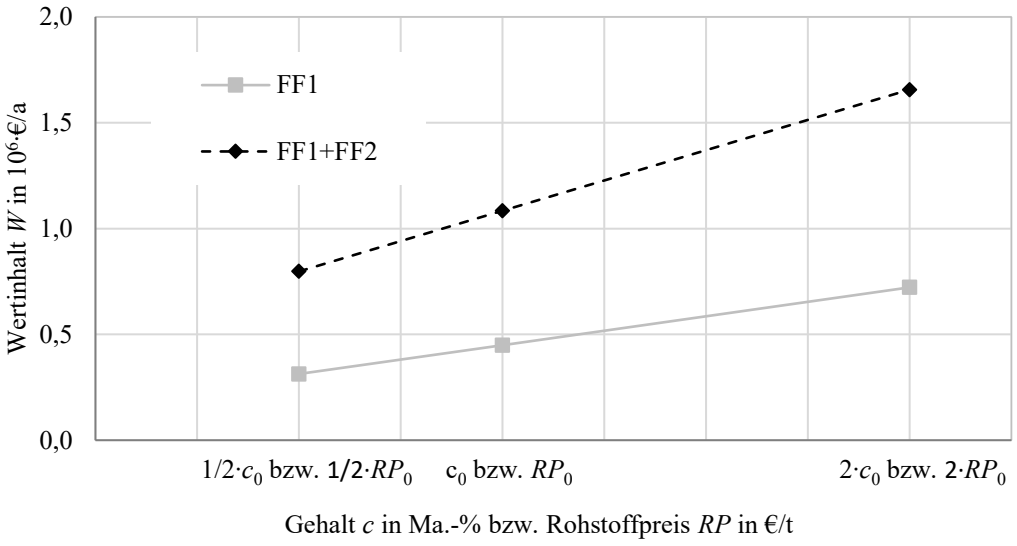


Abbildung 24: Wertinhalt der FF1 und der FF1+FF2 in Abhängigkeit vom Gehalt bzw. dem Rohstoffpreis des Kobalts

Als Durchsatz für beide FF wurde zur Berechnung jeweils 0,25 t/h angenommen. Der Tatsache, dass generell keine 100%ige Rückgewinnung von Komponenten aus einem Aufgabematerial möglich ist, wird über den Metallverlust, welcher hier mit jeweils 30 % angenommen wird, entsprochen. Prinzipiell ist dieser über das Wertstoffausbringen der jeweiligen Komponente im Produkt zugänglich.

Tabelle 58: Gehalte und Rohstoffpreise des Kobalts, Nickels und Kupfers in einer FF1 und FF2 des LIB-Typs 1

Erlösbringende Komponente	c_{FF1} in Ma.-%	c_{FF2} in Ma.-%	Rohstoffpreis in €/t (Stand: April 2017)
Co	2,0	2,2	52077 [156]
Ni	6,9	9,3	9100 [156]
Cu	1,8	8,1	5320 [156]

Aufgrund der Instabilität des Marktes sowie den kontinuierlich andauernden Bestrebungen zur (Weiter-)Entwicklung neuer chemischer Regime in den LIBs bzw. der LIB-Systeme an sich (siehe Kapitel 2.3) ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens u. U. starken Schwankungen unterlegen. Insbesondere der minimierte Einsatz von Kobalt ist aufgrund seines ebenfalls hohen Einkaufspreises ein verfolgtes Ziel. Hinzukommend spielen auch die Verkaufsraten für die LIBs (bzw. Elektrofahrzeuge) eine wichtige Rolle.

Eine Übertragbarkeit des Verfahrensfließbildes zur Aufbereitung der FF des Typs 1 auf die FF anderer LIB-Typen ist eingeschränkt (abweichende Ergebnisse für die Siebklassierung) und aufgrund der Hersteller- und Typenvielfalt der LIBs sowie ausstehender Untersuchungen (Gegenstromsortierung für die Typen 2 und 3) unter Vorbehalt möglich. Eine Anpassung der Parameter und teilweise auch der Methode kann erforderlich sein. Zum derzeitigen Stand wird die Erarbeitung eines individuellen Fließbildes empfohlen. Durch den schnellen Fortschritt im Bereich der Batterietechnologie und das Aufkommen immer wieder neuer Versionen eines LIB-Systems kann davon ausgegangen werden, dass sich die Vielfalt der LIBs zudem weiter erhöht. Auf eine kontinuierlich notwendige Adaption des vorliegenden Verfahrensfließbildes sollte daher nicht verzichtet werden.

Die mechanische Aufbereitung anstelle bzw. vor der pyrometallurgischen Aufbereitung entsprechend des vorgeschlagenen Verfahrensfließbildes bietet das Potential, die Recyclingquote für das Gesamtverfahren (ggf. Aluminium, Lithium und Graphit) zu erhöhen, die CO_2-Bilanz zu verbessern (Energieeinsparung) und dessen Wirtschaftlichkeit zu erhöhen.

5.5 Untersuchungen zur Aufschlusszerkleinerung

Der maximale Anreicherungsfaktor für die AMs (und die anderen Komponenten) wurde mit Hilfe der untersuchten Methoden in keinem Produkt erreicht. Durch die mechanische Aufbereitung wurde lediglich eine Voranreicherung bestimmter Komponenten erzielt. Zurückzuführen ist das u. a. auf den unzureichenden Aufschlussgrad des Materials bezüglich der AMs. Durch eine Erhöhung des Aufschlussgrads mit Hilfe einer Aufschlusszerkleinerung kann versucht werden, die Ergebnisse der Anreicherungsversuche zu verbessern.

Die Beurteilung des Zerkleinerungserfolgs zur Erhöhung des Aufschlussgrads erfolgt für beide untersuchten Methoden relativ. Dies erfolgt anhand der Veränderung der PGV sowie des Kohlenstoffgehalts in den Klassen $x < 0{,}04$ mm, $x = 0{,}04\ldots0{,}063$ mm und $x = 0{,}063\ldots1{,}0$ mm durch die Beanspruchung.

Aufschlusszerkleinerung in der Fliehkraftkugelmühle

Durch die Beanspruchung der FF in der FKM in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer verschiebt sich die massenmäßige PGV bis zu einer Dauer von $t = 20$ min in Richtung geringerer Partikelgrößen (Abbildung 25). Der Medianwert x_{50}

ändert sich dabei von 260 µm auf 57 µm (Tabelle 59). Bei einer Beanspruchungsdauer von $t = 30$ min verschiebt sie sich jedoch wieder in Richtung größerer Partikelgrößen ($x_{50} = 151$ µm). Ursache dafür sind Haftkräfte infolge von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mit $x < 250$ µm. Diese führen zur Bildung von Agglomeraten, welche während der trockenen Siebanalyse bestehen bleiben. Für die Darstellung der Ergebnisse ist dies als methodischer Fehler zu betrachten.

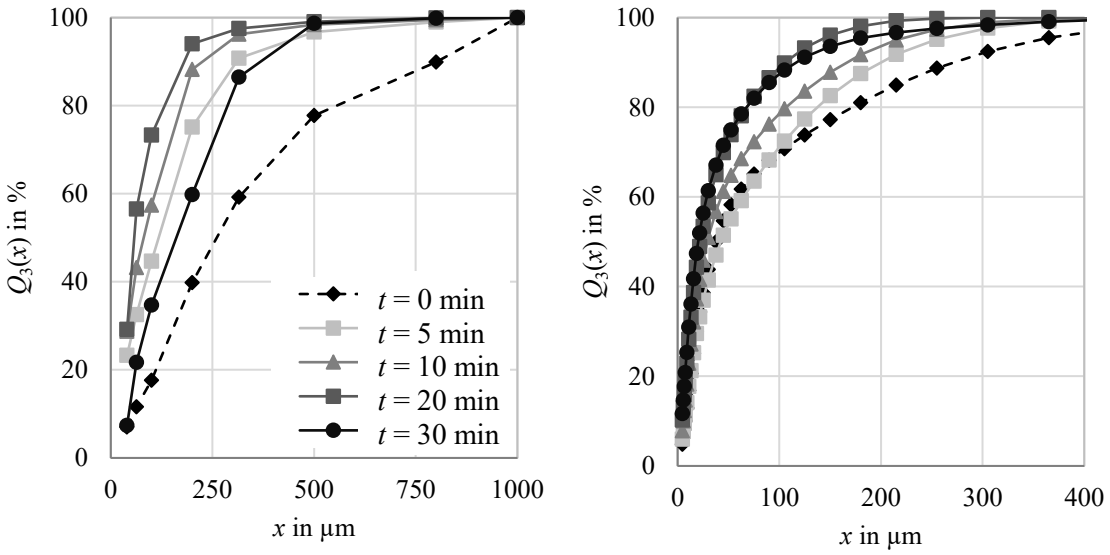


Abbildung 25: Massenverteilung der FF (links) und Volumenverteilung der Klasse < 0,315 mm der FF (rechts) nach der Beanspruchung der FF des Typs 1.4 in der FKM in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer

Anhand der Volumenverteilung der Zerkleinerungsprodukte der FF (Abbildung 25), welche man durch die Laserbeugungsanalyse der Klasse < 0,315 mm erhält, zeigt sich, dass die Verteilung bei der Beanspruchungsdauer $t = 30$ min den erwarteten Tendenzen folgt. Bestätigt wird dies durch die Ergebnisse einer Luftstrahlsiebung (Anhang P). Es zeigt sich ebenfalls, dass ab einer Beanspruchungsdauer von $t = 20$ min keine weitere Zerkleinerung mehr erfolgt. Als Ursache für den ähnlichen Verlauf der Volumenverteilungen bis zu $x = 90$ µm ist die Absiebung bei $x = 315$ µm zur Probenvorbereitung anzunehmen. Unten am Sieb anhaftendes Feingut wird generell dem auf dem Sieb befindlichen Rückstand zugeschrieben und fehlt somit in den feineren Klassen. Mit Zunahme des Feingutanteils ist mit einer Zunahme des dadurch entstehenden Fehlers zu rechnen. Aufgrund der geringen Massen des Feingutes hat dieser Effekt kaum einen Einfluss auf die Massenverteilung. Anhand der Modalwerte in Tabelle 59 ist zudem zu erkennen, dass die Verteilung der FF vor der Zerkleinerung bimodal ist. Die

Zerkleinerungsprodukte hingegen sind monomodal verteilt. Auf eine selektive Anreicherung infolge einer selektiven Zerkleinerung deuten die Ergebnisse nicht hin.

Tabelle 59: Kennwerte der Massen- und Volumenverteilungen der FF des Typs 1.4 nach der Beanspruchung in der FKM

	Trockene Siebanalyse			Laserbeugung		
t in min	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
0	260	52 und 150	337	37,6	10	94,3
5	125,1	45,2	167,5	41,9	8,25	80,6
10	81	20	112	26,2	8,3	60,5
20	57	53	86	22,3	7,0	40,7
30	151	52	184	20,2	6,0	45,8

Die Reproduzierbarkeit ($\bar{f}_{\mathrm{rel},Q_3(\mathrm{x})}$ = 1,9 %) der Ergebnisse konnte anhand von Wiederholungsversuchen bei einer Beanspruchungsdauer von t = 5 min bestätigt werden (Anhang P). Es wird von einer Übertragbarkeit auf die anderen Beanspruchungsdauern ausgegangen.

Das Masseausbringen und Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs steigt in den Klassen < 0,063 mm und sinkt in der Klasse 0,1…1,0 mm (Abbildung 26). Mit Zunahme der Beanspruchungsdauer müssen zerkleinerte Kohlenstoffpartikel aus Klasse 0,1…1,0 mm demnach in die Klassen < 0,063 mm gelangt sein. Sie sind jedoch aufgrund des sinkenden Kohlenstoffgehalts in den Klassen < 0,063 mm nicht allein für die Zunahme des Masseausbringens der beiden Klassen verantwortlich. Daher sowie aufgrund des ab t = 10 min steigenden Kohlenstoffgehalts in der Klasse 0,1…1,0 mm müssen andere Komponenten aus dieser Klasse ebenfalls zerkleinert vorliegen und in die Klassen < 0,063 mm gelangt sein. Die Zunahme des Masseausbringens der Klasse 0,063…0,1 mm hingegen wird ausschließlich durch die Zerkleinerung anderer Komponenten aus der Klasse 0,1…1,0 mm bewirkt. Das Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs verläuft hier konstant bzw. sinkt. Der Gehalt sinkt ebenfalls. Es ist zudem zu beobachten, dass das Masse- und Wertstoffausbringen in den Klassen < 0,04 mm bzw. 0,1…1,0 mm in den ersten 5 min der Beanspruchung deutlich steiler zu- bzw. abnimmt als danach. Der Zerkleinerungserfolg für die FF bzw. den Kohlenstoff sinkt somit mit Zunahme des Feingutanteils. Als Ursache dafür sind die steigende Partikelfestigkeit mit abnehmender Partikelgröße, der sinkende Anteil gröberer Partikel (diskontinuierliche Prozessführung) sowie ggf. eine beeinträchtigte Zerkleinerung der gröberen durch

anhaftende feinere Partikel (Umhüllen) zu nennen [96]. Durch eine Entfernung des Feingutes kann die Effektivität des Zerkleinerungsprozesses ggf. erhöht werden. Für die Zerkleinerungsprodukte nach einer Beanspruchungsdauer von t = 30 min wurde aufgrund der unscharfen Klassierung bei der Siebanalyse keine Analyse durchgeführt. Die entsprechenden Daten zu den Versuchen befinden sich in Anhang CC.

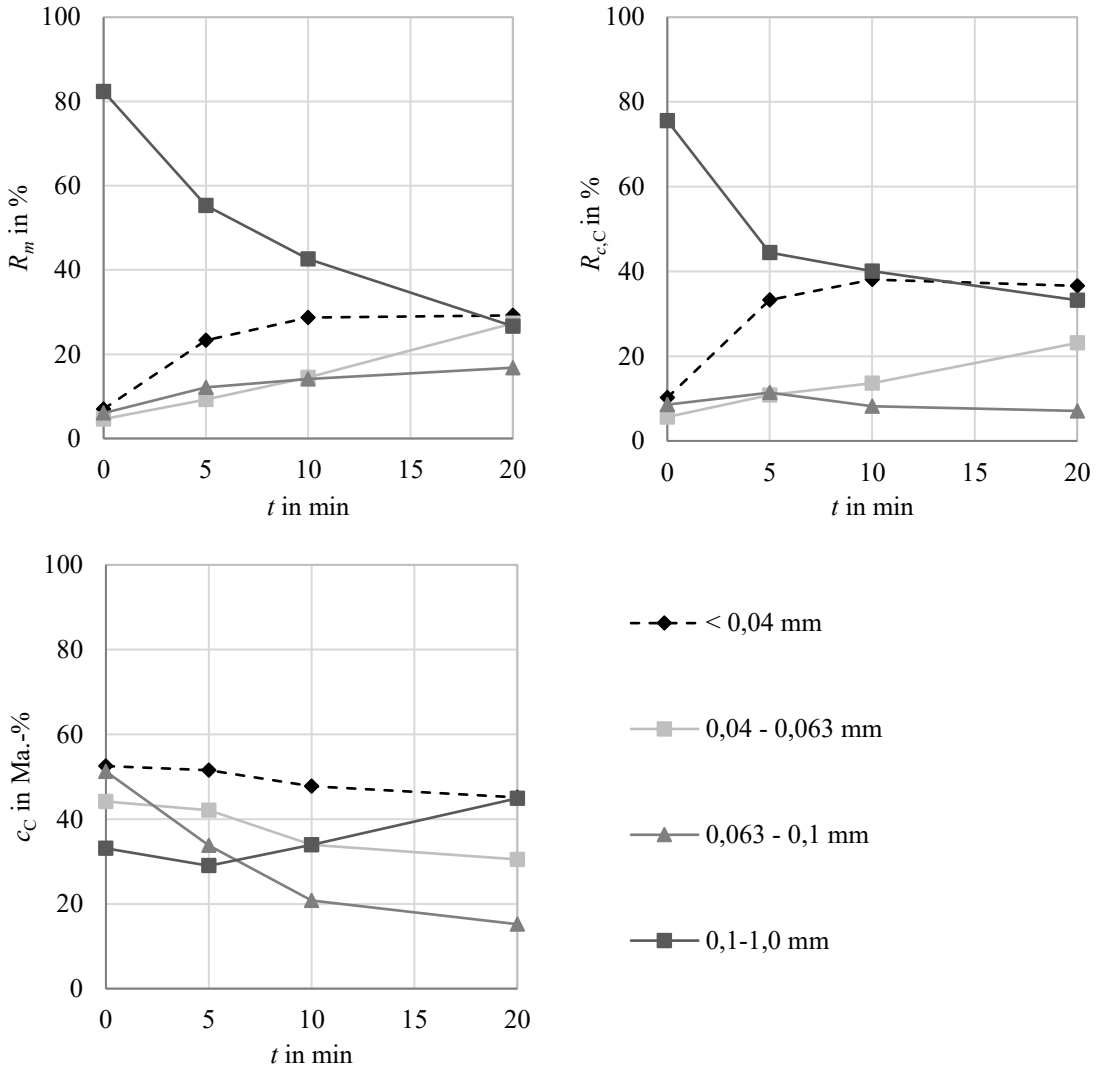


Abbildung 26: Masseausbringen (oben links) sowie Wertstoffausbringen (oben rechts) und Gehalte des Kohlenstoffs (unten) der einzelnen Klassen der FF des Typs 1.4 in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer in der FKM

Aufschlusszerkleinerung mittels Ultraschallbeanspruchung

Die über die nasse Siebanalyse erhaltenen Massenverteilungen der FF vor und nach der Beanspruchung mittels Ultraschall sind in Abbildung 27 dargestellt, die zugehörigen Kennwerte in Tabelle 60. Anhand der Kurvenverläufe wird deutlich, dass insbesondere im Bereich 0,063…0,2 mm eine Zerkleinerung zu Gunsten der Partikel < 0,04 mm

stattgefunden hat. Hier findet nach einer Beanspruchung von t = 30 min ein Massenzuwachs von $\Delta Q_3(x)$ > 19 % statt. Für die Partikelklasse 0,063…0,2 mm hingegen nimmt diese um etwa die Hälfte ($\Delta Q_3(x) \approx$ 13 %) ab. Im Bereich zwischen x = 0,2 und 1,0 mm unterscheiden sich die Kurvenverläufe vor und nach der Beanspruchung kaum voneinander. Es kommt jedoch zu einer Verschiebung des zweiten Modalwertes der zugehörigen Dichteverteilungskurven von x_{mod} = 150 µm auf x_{mod} = 258 µm (Abbildung 27 und Tabelle 60).

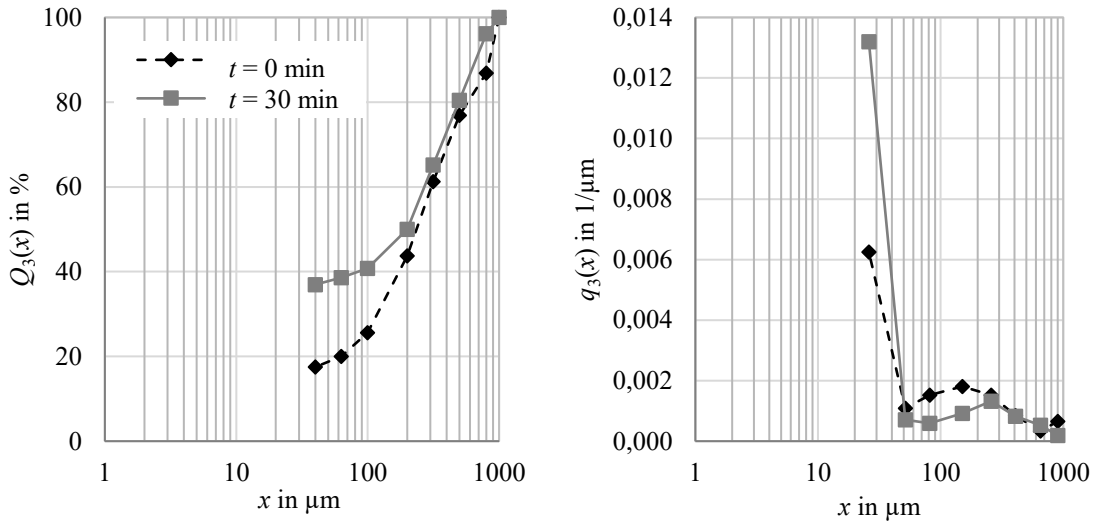


Abbildung 27: Über eine nasse Siebanalyse erhaltene Massenverteilungen der FF vor und nach der Beanspruchung mittels Ultraschall

Aufgrund der selektiven Zerkleinerung der Partikel im Bereich 0,063…0,2 mm bleibt die Bimodalität der Verteilung, im Gegensatz zur Zerkleinerung in der FKM, jedoch erhalten. Durch eine Erhöhung der Ultraschallintensität und/oder Beanspruchungsdauer ist eine Zerkleinerung der Aggregate im Bereich 0,2…1,0 mm denkbar.

Die über Laserbeugungsanalyse ermittelten Volumenverteilungen der Klasse < 0,315 mm bestätigen die Ergebnisse aus der Nasssiebung (Abbildung 28). Der beschriebene Zerkleinerungseffekt fällt entgegen den Erwartungen jedoch geringer aus. Zudem ist es, möglicherweise durch Fehler bei der Probenahme, zu zwei Schnittpunkten der Kurven im oberen Bereich der Volumenverteilungen gekommen. Anhand der Laserbeugungsanalyse wird eine Modalwertverschiebung infolge der Beanspruchung im feineren Partikelgrößenbereich von x_{mod} = 10 µm auf x_{mod} = 7 µm deutlich. Im Bereich 0,1…0,165 mm befindet sich im Gegensatz zu den Massenverteilungen zudem eine größere Menge an Partikeln als noch vor der Beanspruchung. Demzufolge hat hier eine Ansammlung von Partikeln geringerer Dichte stattgefunden. Es ist daher anzunehmen, dass aus diesem

Größenbereich vorwiegend Partikel mit höherer Dichte zerkleinert wurden und in den Bereich < 0,04 mm übergegangen sind.

Tabelle 60: Kennwerte der Masse- bzw. Volumenverteilungen der FF des Typs 1.4 bzw. der Klasse < 0,315 mm vor und nach der Beanspruchung mittels Ultraschall

	Nasse Siebanalyse			Laserbeugung		
t in min	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
0	241	26 und 150	329	35,7	10	67,0
30	200	26 und 258	264	34,4	7	65,3

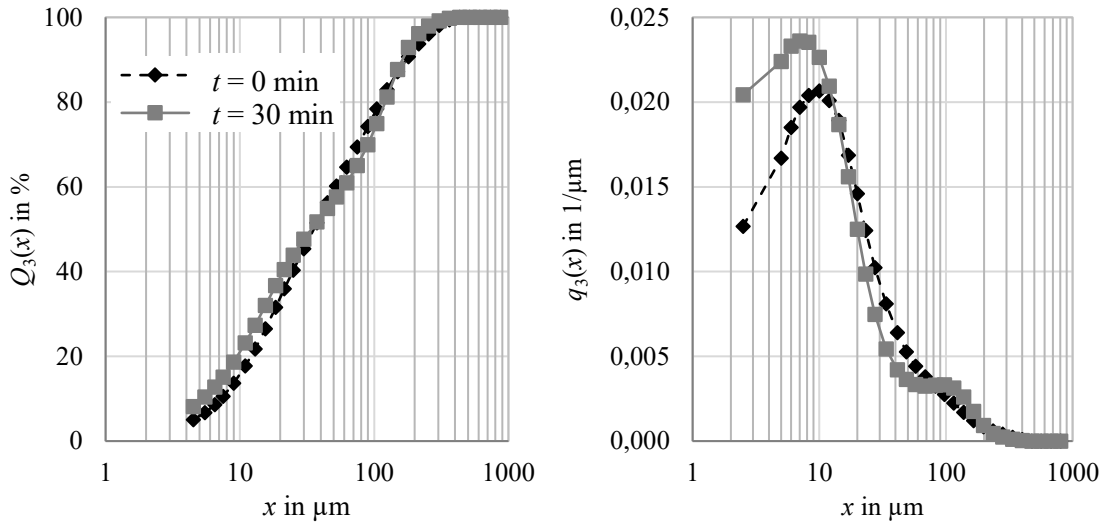


Abbildung 28: Mittels Laserbeugung erhaltene Volumenverteilungen der Klasse < 0,315 mm vor und nach der Beanspruchung durch Ultraschall

Das Masseausbringen sowie auch das Wertstoffausbringen und der Gehalt an Kohlenstoff in der Klasse x < 0,04 mm hat durch die Beanspruchung zugenommen (Tabelle 61). Dabei ist $\Delta R_m > \Delta R_c \cdot c_{C,A}/100$ % (ΔR_m = 19,5 %, ΔR_c = 33,3 %, $c_{C,A}$ = 39,8 Ma.-%), so dass die Zunahme des Masseausbringens nicht der Zunahme des Wertstoffausbringens des Kohlenstoffs entspricht. Demnach geht der Massezuwachs dieser Klasse nicht allein auf die Zerkleinerung des Kohlenstoffs, sondern auch auf die Zerkleinerung anderer Komponenten zurück. Die Daten zu den Versuchen befinden sich ebenfalls in Anhang CC.

Tabelle 61: Gehalt und Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs in der Klasse < 0,04 mm nach einer Beanspruchung mittels Ultraschall

t in min	c_C in Ma.-%	$R_{c,C}$ in %	R_m in %
0	53,9	23,7	17,5
30	61,4	57,0	37,0

Insgesamt eignen sich beide Methoden zur Zerkleinerung der Partikel in der FF. Inwieweit dabei ein Aufschluss bezüglich der AMs stattgefunden hat, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nur zum Teil beurteilt werden. Eine Ermittlung bestimmter Elementgehalte über ICP-OES der einzelnen Klassen der Zerkleinerungsprodukte kann hier zusätzliche Erkenntnisse liefern. Aufgrund der Primär-/Sekundärpartikelgröße der AMs ist davon auszugehen, dass diese lediglich in der Klasse < 0,04 mm komplett aufgeschlossen vorliegen. In den gröberen Klassen sowie aber auch in der Klasse < 0,04 mm selbst muss bzw. kann es sich noch immer um Verbunde der AMs mit dem Binder oder gar der Aluminiumfolie handeln. Bei der Zerkleinerung in der FKM erhält man im Vergleich zur Ultraschallbeanspruchung nach geringerer Beanspruchungszeit einen höheren Massezuwachs von $\Delta Q_3(x)_{FKM} = 27{,}1$ % in der Klasse < 0,1 mm ($\Delta Q_3(x)_{US} = 15{,}2$ %). Bei der Ultraschallbeanspruchung werden zudem vorwiegend Partikel der Klasse < 0,2 mm zerkleinert. Es findet im Gegensatz zur FKM eine selektive Zerkleinerung bestimmter Partikelgrößen statt. Zu beachten ist, dass es infolge der guten Schmiereigenschaften des Graphits (Mohs-Härte = 1 und gute Spaltbarkeit [157-159]) bei Zerkleinerungsmaschinen mit mechanisch wirkender Randzone wie der FKM, zur Hydrophobierung der umliegenden Partikel sowie zu Verlusten an Graphit an der Randzone kommen kann. Nach der Beanspruchung mittels Ultraschall hingegen liegt das Material im nassen Zustand vor. Bei der Anwendung eines nachfolgenden trockenen Sortierprozesses kann es hingegen zu Problemen bei der Trocknung und anschließendem Dispergieren des Materials kommen, da dieses nach der Trocknung zum Verkleben neigt. Als Ursache dafür wird der in den Elektrodenbeschichtungen eingesetzte wasserlösliche Binder CMC vermutet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Bei dem innerhalb des Verbundprojektes „ABattReLife“ entwickelten Verfahren zur mechanischen Aufbereitung von LIBs aus Elektrofahrzeugen fallen zwei, hauptsächlich aus den Elektrodenbestandteilen bestehenden, FF an. Typischerweise erfolgt eine Rückgewinnung der in solchen Gütern enthaltenen Wertstoffe Kobalt, Nickel und Kupfer derzeit über eine kombinierte pyro- und hydrometallurgische Aufbereitung. Dabei dient der pyrometallurgische Schritt der Abtrennung von Stoffen, welche bei der hydrometallurgischen Aufbereitung störend wirken. Durch eine mechanische Aufbereitung der FF wurde alternativ zu dem pyrometallurgischen Schritt versucht, die in der FF enthaltenen Wertkomponenten anzureichern sowie ebenfalls die Störstoffe für eine hydrometallurgische Aufbereitung abzutrennen. Eine (komplette) mechanische Abtrennung der Störstoffe Mangan und Aluminium musste aufgrund der Verbindungsverhältnisse (in AM chemisch gebunden) für einige LIB-Typen bereits ausgeschlossen werden. Die rein mechanische Abtrennung des Störstoffs $LiPF_6$ wurde ebenfalls als nicht realisierbar eingestuft. Zur Abtrennung der Störstoffe Kohlenstoff und Aluminium sowie zur Anreicherung der Wertkomponenten wurden verschiedene trockene Sortierprozesse herangezogen und auf ihre Eignung hin untersucht. Dazu zählten die Siebklassierung, die Magnetscheidung und die Gegenstromsortierung. Als reiner nasser Dichtesortierprozess wurde zudem die Anreicherung von Komponenten anhand der Schwimm-Sink-Sortierung untersucht. Mit Hilfe der Ergebnisse wurde ein Verfahrensfließbild für die Aufbereitung der FF entworfen und testweise durchlaufen. Zusätzlich zu den Sortierversuchen wurden eine Materialcharakterisierung durchgeführt, die Aufschlussverhältnisse (visuelle Einschätzung, Bestimmung Aufschlussgrad) sowie die Aufschlusszerkleinerung der FF untersucht. Als Aufgabegut diente dabei jeweils die FF1 des Typs 1, welche nach der 1. Zerkleinerung und Klassierung im entworfenen Verfahrensfließbild zur Aufbereitung von LIBs aus Elektrofahrzeugen gewonnen wurde. Der Vergleich unterschiedlicher Kombinationen von Siebschnitten führte bei der Siebklassierung zu dem Ergebnis, dass Siebschnitte bei $x = 200$ µm und $x = 800$ µm Produkte mit sinnvollen Kenngrößen generieren. Dabei kam es in der Klasse < 200 µm zu einer Anreicherung des Anodenkohlenstoffs (i = 1,6). In der Klasse 0,8…1,0 mm kam es zudem zu höheren Wertstoffausbringen der Elektrodenfolien Kupfer und Aluminium ($R_{c,\mathrm{Cu}} = 35{,}8$ % und $R_{c,\mathrm{Al}} = 27{,}0$ %) sowie zu einer Anreicherung dieser beiden ($i_{\mathrm{Cu}} = 3{,}2$ und $i_{\mathrm{Al}} = 2{,}4$) und auch der AM-K ($i = 1{,}5$). Bei durchgängig hohen Wertstoffausbringen ($R_c > 57$ %) blieben die Kenngrößen für die Gehalte und Anreicherungsfaktoren der Klasse 0,2…0,8 mm

weitestgehend unverändert. Für diese Klasse ist eine weitere Aufbereitung in diesem Fall sinnvoll. Für die Magnetscheidung hat sich die Klassierung der FF bei x = 200 µm und x = 800 µm gleichermaßen als zweckdienlich herausgestellt. Bei einer Feldstärke von $H = 10 \cdot 10^5$ A/m konnten für die zwischen 0,2…0,8 mm liegenden Klassen NMPs erzeugt werden, in denen der Kohlenstoff zum Großteil ausgebracht wurde ($R_{c,\mathrm{Cges}} > 67$ %) und angereichert vorliegt ($i > 1{,}1$). Ab $x < 200$ µm wird aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ein von den restlichen Klassen abweichendes Sortierverhalten erwartet, was zum Teil bereits den Untersuchungsergebnissen entnommen werden konnte. Ebensolches gilt für die Klasse 0,8…1,0 mm, was auf höhere Gehalte an Aluminium und Kupfer im Aufgabegut zurückzuführen ist. Die Schwimm-Sink-Sortierung wurde für die Anreicherung von Komponenten ebenfalls als geeignet eingestuft ($i_{\mathrm{Cu}} = 1{,}2$ und $i_{\mathrm{C}} = 1{,}6$ im Schwimmprodukt, $i_{\mathrm{Al}} = 1{,}4$ und $i_{\mathrm{AM\text{-}K}} = 2{,}0$ im Sinkprodukt). Das Wertstoffausbringen der AM-K im Sinkprodukt lag hier zudem bei $R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}} > 86$ %. Eine Umsetzung in den großtechnischen Maßstab wurde derzeit jedoch als nicht empfehlenswert betrachtet. Mit Hilfe einer vorgeschalteten Klassierung bei x = 200 µm zur Minimierung von Effekten durch das gleichfällige Verhalten von Partikeln unterschiedlicher Komponenten, konnten für die Klasse 0,2…1,0 mm durch eine Gegenstromsortierung drei Produkte mit sinnvollen Kenngrößen gewonnen werden (bspw. $R_{c,\mathrm{CA}} = 80{,}2$ % und $i_{\mathrm{CA}} = 1{,}6$ im Leichtgut der 1. Sichtung sowie $R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}} = 57{,}4$ % und $i_{\mathrm{AM\text{-}K}} = 1{,}4$ im Leichtgut der 2. Sichtung). Als resultierendes technologisches Aufbereitungsverfahren für die FF des Typs 1 haben sich aus den Ergebnissen eine Siebklassierung bei x = 200 µm und x = 800 µm mit einer nachgeschalteten Magnetscheidung <u>oder</u> Gegenstromsortierung für die Klasse 0,2…0,8 mm ergeben, woraus 4 Produkte resultieren. Zwei dieser Produkte (Klasse < 200 µm und NMP bzw. Leichtgut) können verworfen oder ggf. weiter aufbereitet werden (hohes Wertstoffausbringen und hoher Gehalt des Kohlenstoffs). Die zwei verbleibenden Produkte (Klasse 0,8…1,0 mm und MP bzw. Schwergut) können der hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden (hohe Wertstoffausbringen und hohe Gehalte der erlösbringenden Wertkomponenten bzw. stoffe). Beim testweisen Durchlaufen des resultierenden Verfahrensfließbildes zur Aufbereitung der FF des Typs 1 hat sich zudem herausgestellt, dass in Abhängigkeit von der FF auf die Magnetscheidung bzw. Gegenstromsortierung verzichtet werden kann. Durch die Abtrennung der Klassen < 0,2 mm und 0,8…1,0 mm von der für die Untersuchung herangezogenen FF kam es hier bereits zu einer starken Abreicherung des Kohlenstoffs ($i_{\mathrm{CA}} = 0{,}1$) und einer Anreicherung der AM-K ($i_{\mathrm{AM\text{-}K}} = 1{,}4$) in der Klasse

0,2…0,8 mm. Insgesamt wird zur Aufwands- und Kostenminimierung eine Vereinheitlichung der aufzubereitenden FF empfohlen. Muss eine Entscheidung zwischen dem Einsatz der Magnetscheidung und der Gegenstromsortierung zur Aufbereitung der Klasse 0,2…0,8 mm getroffen werden, ist die Magnetscheidung vorzuziehen (insbesondere aus wirtschaftlicher Sicht). Orientierungsversuche zur Entscheidungsfindung stellen für beide Methoden jedoch den optimalen Weg dar. Es hat sich herausgestellt, dass durch die mechanische Aufbereitung eine Reduzierung des Störstoffgehaltes für Graphit sowie für Aluminium in bestimmten Produkten möglich ist. Ein klarer Verzicht auf einen pyrometallurgischen Schritt im Vorfeld an die hydrometallurgische Aufbereitung ist zumindest für den LIB-Typ 1 aufgrund der in den AMs eingesetzten Störstoffe Aluminium und Mangan sowie der unbekannten Grenzwerte für bestimmte Störstoffe im Aufgabegut für die hydrometallurgische Aufbereitung nicht möglich. Dennoch stellt die mechanische Aufbereitung eine sinnvolle Option dar, um die Störstoffgehalte des Kohlenstoffs und Aluminiums zu reduzieren und so den Durchsatz für den pyrometallurgischen Aufbereitungsschritt zu steigern. Die alternative Abtrennung des anhaftenden Leitsalzes bzw. Lösungsmöglichkeiten für daraus resultierende Schwierigkeiten müssen zudem Beachtung finden. Für die überschlägigen Gesamtaufbereitungskosten innerhalb der Verfahrensgrenzen wurde (bei einem Durchsatz von 0,25 t/h) eine Summe von 459 €/t für die Siebklassierung und anschließende Magnetscheidung sowie eine Summe von 483 €/t für die Siebklassierung und anschließende Gegenstromsortierung ermittelt. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (inklusive Pyro- und Hydrometallurgie) wird stark durch die dynamische Entwicklung der Batterietechnologie, insbesondere der enthaltenen erlösbringenden Komponente Kobalt, und des Marktes (Verkaufsraten und Lebensdauer der LIBs) beeinflusst. Für die Aufbereitung anderer LIB-Typen wird die Erarbeitung eines individuellen Fließbildes empfohlen (Übertragbarkeit eingeschränkt und vorbehaltlich). Die notwendige kontinuierliche Anpassung des bestehenden Verfahrensfließbildes aufgrund der schnellen Weiterentwicklung chemischer LIB-Regime ist zudem nicht vermeidbar.

Insgesamt hat sich während der Untersuchungen herausgestellt, dass sich die FF teilweise stark voneinander unterscheiden (chemische Zusammensetzung, PGV). Zum einen wird dies auf die verschiedenen LIB-Typen (unterschiedliche AMs), aus denen sie stammen, zurückgeführt sowie auch die Vorgeschichte (Alterungszustand, Lagerung, …). Zum anderen spielen auch die Zerkleinerungsbedingungen eine Rolle. Ein unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten ist teilweise die Folge. Mit Hilfe einer Bilanzierung wurden die

Gehalte des gesamten AM in den FF des Typs 1 zwischen c_{AM} = 33,2 ± 3,4 Ma.-% und c_{AM} = 54,9 ± 5,7 Ma.-% ermittelt. Daraus resultiert insgesamt ein in gewissen Grenzen, unterschiedliches Sortierverhalten. Mit Hilfe der untersuchten Methoden wurde in keinem Produkt der maximale Anreicherungsfaktor für die AMs erreicht, so dass lediglich eine Voranreicherung bezüglich der AMs (und auch der anderen Komponenten) erzielt wurde. Betrachtungen zu den Verbindungs- und Aufschlussverhältnissen in der FF führten zu dem Ergebnis, dass sowohl die Anodenbeschichtung noch mit der Kupferfolie als auch die Kathodenbeschichtung mit der Aluminiumfolie im Verbund vorliegen können. Bezüglich der AMs wird ein Aufschluss im Partikelgrößenbereich größer der Primär- und Sekundärpartikelgröße (> 1 bis 20 µm) ausgeschlossen. Es konnte mit Hilfe einer Methode, bei der REM-Aufnahmen und manuelles Auszählen kombiniert wurden, ein Aufschlussgrad zwischen A = 0,0 % und 37,9 % für die FF des Typs 1.4 bestimmt werden. Zur Erhöhung des Aufschlussgrads und somit zur Verbesserung der Sortierergebnisse wurde eine Aufschlusszerkleinerung in der FKM bzw. mittels Ultraschallbeanspruchung untersucht. Beide Methoden eignen sich dazu, Partikel der FF zu zerkleinern. Um eine eindeutige Aussage bezüglich der Erhöhung des Aufschlussgrads treffen zu können, müssen die Produkte mittels ICP-OES auf ihre Elementgehalte hin analysiert werden.

Eine Fortführung der Untersuchungen sollte zum einen Maßnahmen zur Vereinheitlichung der FF als Aufgabegut beinhalten. Zum anderen sind aber auch Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit für die einzelnen Sortierprozesse erforderlich, insbesondere auch die Produktqualität betreffend. Die Wahl eines Hochgradientmagnetscheiders als Alternative zum Bandringmagnetscheider sollte in Form von Testversuchen überprüft werden. Empfehlenswert ist ebenso die Prüfung der für die Gegenstromsortierung getroffenen Hypothesen (Ursache der Plateauausbildung in den Sinkgeschwindigkeitsverteilungen der Klasse 0,2…1,0 mm sowie der Ablagerungen im Zickzackrohr der FF < 1,0 mm während des Prozesses). Um in Abhängigkeit von der FF ggf. komplett auf den pyrometallurgischen Aufbereitungsschritt vor dem hydrometallurgischen zu verzichten, wird zur Ermittlung einer Methode zur Reduzierung des Störstoffes $LiPF_6$ in der FF geraten. Zur Verbesserung der Sortierleistung der einzelnen Prozesse kann die Erhöhung des Aufschlussgrads weiter untersucht werden. Zunächst sollte hier eine Ermittlung der Elementgehalte über ICP-OES in den Zerkleinerungsprodukten der FF nach einer Beanspruchung in der FKM und mittels Ultraschall angestrebt werden. Eine weitere Möglichkeit der Zerkleinerung wäre hier zudem die Kryogenmahlung, die als

Methode nur testweise untersucht wurde. Als Folge daraus sind in Abhängigkeit von den Untersuchungsergebnissen zur Ermittlung des Aufschlussgrads mittels MLA weitere Maßnahmen notwendig. Gleichermaßen ist dann auch die Fortführung der Arbeiten zur Trennung im Feinkornbereich (Klasse < 200 µm) erforderlich. Insbesondere wird hier auf die Untersuchungen zur Flotation, der nassen Magnetscheidung und der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld verwiesen. Eine Nachzerkleinerung der FF im Vorfeld an die Siebklassierung führt u. U. bereits zu einer Verbesserung der Klassierergebnisse und sollte daher ebenfalls in die Untersuchungen miteinbezogen werden.

Mittelfristig gesehen ist die Entwicklung eines Verfahrens, welches für die mechanische Aufbereitung verschiedener FF (insbesondere mit verschiedenen AMs) gleichermaßen eingesetzt werden kann, erstrebenswert. Die Hersteller- und Typenvielfalt der LIBs stellt dabei eine besondere Herausforderung dar, die sich zudem auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt. Parallel dazu sollten daher auch individuelle Fließbilder zur Aufbereitung weiterer LIB-Typen (bspw. die Typen 2 und 3) erarbeitet werden bzw. eine Übertragbarkeit einzelner Schritte weiter geprüft werden. Auf diese Weise können hier bereits mögliche Schnittpunkte identifiziert bzw. bestätigt werden. Untersuchungen zur Eignung der Gegenstromsortierung der FF der Typen 2 und 3 sind dann ebenso erforderlich. Grundlagenuntersuchungen an weiteren AMs und den FF zusätzlicher LIB-Typen stellen eine sinnvolle Ergänzung dar. Aufgrund der dynamischen Entwicklung der LIB-Technologien sind kontinuierliche Untersuchungen zur Weiterentwicklung und Adaption des bestehenden Verfahrens ohnehin zwingend erforderlich. Weitere Möglichkeiten, die Forschung in diesem Bereich voranzutreiben, bestehen in der Überprüfung zur Eignung nasser Sortierprozesse außerhalb des Feinkornbereichs (nasse Magnetscheidung, Hydroaufstromsortierung) zur Anreicherung bestimmter Komponenten. In diesem Fall wird jedoch die Gewährleistung einer geeigneten Methode zur Trocknung und Dispergierung der Produkte notwendig, sofern im Abschluss keine nasse Weiterverarbeitung vorgesehen ist.

Literaturverzeichnis

[1] Nationale Plattform Elektromobilität: unter http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/.Zugriff: 05.01.2017

[2] emobilitaet.online - Das Anwenderportal: unter https://www.emobilitaetonline.de/news/wirtschaft/3145-kba-ver%C3%B6ffentlicht-aktuellen-elektroauto-bestand-in-deutschland.2017. Zugriff: 02.11. 2017

[3] Frank Treffer: Lithium-Ionen-Batterie-Recycling. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2013

[4] Gerard Reid and Javier Julve: Second Life-Batteries As Flexible Storage For Renewables Energies. Kurzstudie. Berlin. 2016

[5] Michael Specht: Das zweite Leben nach dem Elektroauto. Batterie Recycling. 2016.

[6] Arno Kwade, Jan Diekmannand Christian Hanisch: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien - LithoRec II. Abschlussbericht. Braunschweig. 2016

[7] Kommission der Europäischen Union: Verordnung (EU) Nr. 493/2012 der Kommission mit Durchführungsbestimmungen zur Berechnung der Recycling-effizienzen von Recyclingverfahren für Altbatterien und Altakkumulatoren gemäß der Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. Verordnung. 2012

[8] Thomas Träger, Bernd Friedrichand Reiner Weyhe: Recovery Concept of Value Metals from Automotive Lithium-Ion Batteries. Chemie Ingenieur Technik. 2015.

[9] Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz: Verordnung über die Überlassung, Rücknahme und umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen (Altfahrzeug-Verordnung - AltfahrzeugV). Verordnung. 1997

[10] C. Hanisch, W. Haselriederand A. Kwade: Projekt LithoRec: Recycling von Lithium-Ionen-Akkus. 2014.

[11] Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis "Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft": Anorganische Rohstoffe - Sicherung der Rohstoffbasis von morgen. Positionspapier. 2015

[12] Focus.de: Das zweite Leben nach dem E-Auto. unter http://www.focus.de/auto/news/batterie-recycling-das-zweite-leben-nach-dem-e-auto_id_6137657.html. Zugriff 2016.

[13] Europäische Kommission: unter http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14599_de.html.2014. Zugriff: 2014

[14] J. Schiemann et al.: Verwertung von Brennstoffzellen und deren Peripherie-Systeme. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. 2007

[15] Jinqiu Xu et al.: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. Journal of Power Sources. 2008. 177(2): p. 512-527.

[16] C. Hanisch et al.: Mehr als Kobalt und Nickel. Recycling Magazin. 2015. 05 (Altauto): p. 20-23.

[17] H. Wang, M. Vestand B. Friedrich: Hydrometallurgical processing of Li-Ion battery scrap from electric vehicels. EMC. 2011

[18] Öko-Institut: Strategien für die nachhaltige Rohstoffversorgung der Elektromobilität. Synthesepapier zum Rohstoffbedarf für Batterien und Brennstoffzellen Studie im Auftrag von Agora Verkehrswende. Darmstadt. 2017

[19] A. Kwade and G. Bärwaldt: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. Abschlußbericht. Braunschweig. 2012

[20] Yunhi Gu: Zur Massen- und Stoffstrombilanzierung der Li-Ionen Akkuzellen-aufbereitung. Master. TU Bergakademie Freiberg. 2016

[21] GRS Batterien (Hrsg.): Die Welt der Batterien - Funktion, Systeme, Entsorgung. Broschüre. 2012

[22] H. Wang, M. Vestand B. Friedrich: Hydrometallurgical processing of Li-Ion battery scrap from electric vehicles. EMC. Düsseldorf. 2011

[23] Kai-Christian Möller: Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[24] Thomas Wöhrle: Lithium-Ionen-Zelle. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[25] Stephan Leuthner: Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin. 2013

[26] Nickel Werner: Recyclinghandbuch. VDI Verlag GmbH. Düsseldorf. 1996

[27] Kai Vuorilehto: Materialien und Funktion. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2013

[28] Jörg Kaiser et al.: Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen. Chemie Ingenieur Technik. 2014. 86(5): p. 695-706.

[29] D. Linden and Th. B. Reddy: Lithium batteries. Vol. 04. 2010

[30] Markus Schubert and Florian Kleemann: Demontage von Li-Ion Akkupacks - Projektarbeit. Projektarbeit. TU Bergakademie Freiberg. 2015

[31] Astrid Arnberger, Hannah Kunodiand Roland Pomberger: Lithium-Ion battery Recycling From EVs & HEVs. The International Solid Waste Association. Wien, Austria. 2013

[32] T. Georgi-Maschler et al.: Development of a recycling process for Li-ion batteries. Journal of Power Sources. 2012. 207(0): p. 173-182.

[33] G. Neumann: Lithium-Akkumulatoren: Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen. Chemie Ingenieur Technik. 2011. 83(11): p. 1-10.

[34] Jianlin Li, Claus Daniel and David Wood: Materials processing for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 2011. 196(5): p. 2452-2460.

[35] Martin Hasselmann and Marco Oetken: Speichersysteme - Versuche zu Lithium-Ionen-Akkus. Chemie in unserer Zeit. 2014. 48(2): p. 102-113.

[36] Lutz Wuschke et al.: Recycling von Li-Ionen-Batterien - eine Herausforderung. Recovery - Recycling Technology Worldwide. 2015. 4: p. 48 - 59.

[37] Rüdiger Erbrecht et al.: Das große Tafelwerk. Formelsammlung für die Sekundarstufen I und II. 1. Auflage. Volk und Wissen Verlag GmbH & Co. KG. Berlin. 1999

[38] Martin Hasselmann and Marco Oetken: Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffsandwich Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalations-Elektroden. CHEMKON. 2011. 18(4): p. 160-172.

[39] Christian Graf: Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[40] W. Haselrieder et al.: Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes. Progress in Solid State Chemistry. 2014. 42(4): p. 157-174.

[41] Marie-Kathrin Kaiser and Martha Gellner: Projekttreffen. Persönliches Gespräch. 2013

[42] Henning Dreger et al.: Discontinuous and Continuous Processing of Low-Solvent Battery Slurries for Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Electrodes. Journal of Eelectronic Materials. 2016. 44(11).

[43] Călin Wurm et al.: Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[44] J.-T. Chen et al.: Effect of Particle Size on Lithium Intercalation Performance of Graphite Anode. Acta Physico-Chimica Sinica. 2003. 19(3): p. 278-282.

[45] K. Zaghib: Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite. Journal of Power Sources. 2001. 103: p. 140-146.

[46] S. F. Lux et al.: Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries. Journal of Electrochemical Society. 2010. 157(3): p. A320-A325

[47] Karl-Heinz Pettinger: Fertigungsprozesse von Lithium-Ionen-Zellen. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2013

[48] C. J. Weber and M. Roth: Separatoren. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[49] Christoph Hartnig and Michael Schmidt: Elektrolyte und Leitsalze in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2013

[50] Falk Meutzner and Mateo Ureña de Vivanco: Electrolytes - Technology review. AIP Conference Proceedings. 2014. 1597: p. 185-195.

[51] Felix Stöhr: Untersuchungen zur Abtrennung der Elektrolytinhalte aus Li-Akku-Einzelzellen von Elektromobilen. Master. TU Bergakademie Freiberg. 2014

[52] W. Siebenpfeifer: Energieeffiziente Antriebssysteme Hybridisierung - Downsizing-Software und IT. Springer Vieweg. Stuttgart. 2012

[53] Volker Winkler: Oberflächenanalytische Charakterisierung der SEI auf Graphit-Anodenschichten in Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. 2016

[54] Rudolf Simon: Aufbau einer Fabrik zur Zellfertigung. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[55] Bruno Scrosati and Jürgen Garche: Lithium batteries: Status, prospects and future. Journal of Power Sources. 2010. 195(9): p. 2419-2430.

[56] Christian Hanisch, Wolfgang Haselriederand Arno Kwade: unter http://www.elektroniknet.de/power/power-management/artikel/106499/.2014. Zugriff: 03.12. 2016

[57] Haufe Online Redaktion: unter http://www.haufe.de/arbeitsschutz/gesundheit-umwelt/abfallmenge-von-lithiumionen-akkus-nimmt-drastisch-zu_94_201002.html. 2013. Zugriff: 03.12. 2016

[58] Arno Kwade: LithoRec - auf dem Weg zum "intelligenten" Recycling von Traktions-batterien. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. Wolfsburg, Deutschland. 2011

[59] Arno Kwade: LithoRec-On the Way to an "Intelligent" Recycling of Traction Batteries. 7. Braunschweiger Symposium Hybrid-, Elektrofahrzeuge und Energiemanagement. Braunschweig, Germany. 2010

[60] Tino Poser: Untersuchungen zur Aufschlusszerkleinerung Li-haltiger Batterien und Akkumulatoren". Diplomarbeit. Technische Universität Freiberg. 2012

[61] Reiner Korthauer: Randbereiche in Entwicklung, Fertigung und Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. in R. Korthauer. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 2013

[62] R. Weyhe: Recycling von Lithium-Ion-Batterien. Recycling und Rohstoffe. Neuruppin. 2014

[63] T. Georgi-Maschler: Entwicklung eines Recyclingverfahrens für portable Li-Ion-Gerätebatterien. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. 2011

[64] F. Tedjar and J.-C. Foudraz: Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells. Patentschrift. US 2007/0196725 A1. 2007

[65] Recycling Magazin: unter http://www.recyclingmagazin.de/rm/news_detail.asp?ID=14170&MODE=3&NS=1,%20Verfahren.2011. Zugriff: Februar 2016

[66] O. Rentz, B. Engelsand F. Schutmann: Untersuchung von Batterieverwertungs-verfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems. Forschungsprojekt 299 35 330. Karlsruhe. 2001

[67] Shun Myung Shin et al.: Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy. 2005. 79(3–4): p. 172-181.

[68] Jéssica Frontino Paulino, Natália Giovanini Busnardoand Julio Carlos Afonso: Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. Journal of Hazardous Materials. 2008. 150(3): p. 843-849.

[69] ACCUREC GmbH: unter http://www.ecobatrec.de/.2012. Zugriff: 03.12. 2016

[70] Jarmo Pudas, Arto Erkkilaand Jarmo Viljamaa: Battery Recycling Method. Patentschrift. US 8979006 B2. 2015

[71] Batrec Industries AG: unter http://www.batrec.ch/de-ch/unser_angebot/lithium-batterien.html,.2014. Zugriff: 21.03. 2014

[72] Thomas Zenger, Andreas Krebsand Huibert Jacobus Hendrik van Deutekom: Method of an apparatus for dismanteling and storgae of objects comprising alkali metals, such as alkali metal containing batteries. Patentschrift. US 7833646 B2. 2010

[73] Denise Crocce Romano Espinosa, Andréa Moura Bernardesand Jorge Alberto Soares Tenório: An overview on the current processes for the recycling of batteries. Journal of Power Sources. 2004. 135(1–2): p. 311-319.

[74] K.L. Money, R.H. Hanewaldand R.R. Bleakney: Processing Steel Wastes Pyro-metallurgical at INMETCO. Fourth international symposium on recycling of retals and engineered materials. Pittsburgh, Pennsylvania. 2000

[75] Astrid Arnberger: LIBRES-Projekt. Telefonat 2016

[76] Christian Hanisch: unter http://www.lithorec2.de/.2012. Zugriff: 29.02. 2016

[77] T. Kellermann: Verfahren zum Entsorgen von entladenen und geladenen elektrischen Feststoff-Batterien. Anmeldung. DE 4424825 A1. 1996

[78] W. McLaughlin and T.S. Adams: Li reclamation process. Erteilung. US 5888463 A. 1999

[79] M. Buchert et al.: Verbundprojekt: Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzepts für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge - LiBRi. Endbericht. Darmstadt. 2011

[80] G. Angerer et al.: Lithium für Zukunftstechnologien - Nachfrage und Angebot unter besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität. Projektergebnisse. Karlsruhe. 2009

[81] S. Castillo et al.: Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. Journal of Power Sources. 2002. 112(1): p. 247-254.

[82] M. Contestabile, S. Paneroand B. Scrosati: A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. Journal of Power Sources. 2001. 92(1–2): p. 65-69.

[83] Jiangang Li et al.: Preparation of LiCoO2 cathode materials from spent lithium–ion batteries. Ionics. 2009. 15(1): p. 111-113.

[84] M. Mancini et al.: High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO2 anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose. Journal of Power Sources. 2011. 196(22): p. 9665-9671.

[85] Shu Saeki et al.: Co-grinding LiCoO2 with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product. International Journal of Mineral Processing. 2004. 74, Supplement: p. S373-S378.

[86] Jaeryeong Lee, Lianqi Zhangand Fumio Saito: Room temperature extraction of Co and Li from ground lithium-ion secondary battery scrap. Shigen-to-Sozai. 2000. 116(11): p. 919-922.

[87] Dong-il Ra and Kyoo-Seung Han: Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology. Journal of Power Sources. 2006. 163(1): p. 284-288.

[88] Marine Beauvir: Simultaneous Determination of Impurities and Major Elements in Lithium-ion Battery Cathodes using the Thermo Scientific iCAP 6000 Series Radial ICP-OES. Anwendungshinweis. 2012

[89] C. Hanisch, W. Haselrieder and A. Kwade: Recycling von Lithium-Ionen-batterien - das Projekt LithoRec. Recycling und Rohstoffe. 2012

[90] Christian Hanisch et al.: In-Production Recycling of Active Materials from Lithium-Ion Battery Scraps. 2015.

[91] A. Schwake and C.J. Weber: Verfahren zum Behandeln von organischen Kationen, nicht-wässrigen Lösungsmitteln und Kohlenstoff enthaltenden elektrischen Komponenten. Patentschrift. WO 2005/015668 A1. 2005

[92] Michael Neumann and Martha Gellner: Störstoffproblematik bei der hydro-metallurgischen Aufbereitung der Feinfraktion. Persönliches Gespräch. 2016

[93] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz - juris GmbH: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG). Gesetz. 2012

[94] Joachim Greinert: Vermarktung von MVA-Schlacken - Erfahrungen aus Hamburg. Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz. Berlin, Germany. 2012

[95] Heinrich Schubert: Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik - Band 1. 1. Wiley-VCH. Weinheim. 2002

[96] Heinrich Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe. Band 1. 4. stark überarbeitete Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1989

[97] Heinrich Schubert: Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik - Band 2. 2. Wiley-VCH. Weinheim. 2002

[98] K. Höffl: Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen. 2., überarbeitete Auflage. Schlütersche Verlagsanstalt und Druckerei GmbH & Co. Hannover. 1986

[99] U. Teipel and I. Mikonsaari: Zerkleinerung partikulärer Materialien mittels Ultraschall. Schüttgut. 2005. 11(5): p. 388-392.

[100] R. Millner: Wissensspeicher Ultraschalltechnik. 1. Auflage. VEB Fachbuchverlag. Leipzig. 1987

[101] BANDELIN electronic GmbH & Co. KG: unter http://bandelin.com/ultraschall/, 2015. Zugriff: 06.12. 2016

[102] W. H. Isay: Kavitation. 3. erweiterte Auflage. Schifffahrts Verlag Hansa. Hamburg. 1989

[103] V. A. Šutilov: Physik des Ultraschalls - Grundlagen. Akademie-Verlag. Berlin. 1984

[104] W. Lauterborn, C.-D. Ohland A. Philipp: Cavitation bubble collapse studied at 20 million frames per second. Annalen der Physik 4. 1995.

[105] Hielscher Ultrasonics GmbH: unter http://www.hielscher.com/de/mill_01.htm, Zugriff: 06.12. 2016

[106] U. Teipel and I. Mikonsaari: Größenreduktion partikulärer Materialien durch Ultraschall. Chemie Ingenieur Technik. 2003. 75(7): p. 893-897.

[107] Heinrich Schubert: Aufbereitung fester Stoffe - Band II: Sortierprozesse. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart. Stuttgart. 1992

[108] Heinrich Schubert et al.: Mechanische Verfahrenstechnik. 3. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1990

[109] Fritz Kaiser: Der Zickzack-Sichter - ein Windsichter nach neuem Prinzip. Chemie Ingenieur Technik. 1963. 35(4): p. 273-282.

[110] T. Leißner: Beitrag zur Kennzeichnung von Aufschluss- und Trennerfolg am Beispiel der Magnetscheidung. TU Bergakademie Freiberg. 2015

[111] V.G. Derkatsch: Die magnetische Aufbereitung schwachmagnetischer Erze. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1960

[112] E. Madai: Einsatzgrenzen der Magnetscheidung in Abhängigkeit von Korngröße und Suszeptibilität. Aufbereitungs-Technik. 1998. 39(8): p. 394-405.

[113] S. Böhme: Zur Stromtrennung zerkleinerter metallischer Sekundärstoffe Dissertation. TU Bergakademie Freiberg. 1987

[114] Zhang Yu: Zur Charakterisierung von Schwarzmassen aus der Aufbereitung von Li-Ionen Akkuzellen. Master. TU Bergakademie Freiberg. 2016

[115] Lutz Wuschke and Martha Gellner: Fragen. E-Mail. 2017

[116] Lutz Wuschke and Martha Gellner: Schwarzmasseaufbereitung E-Mail. 2017

[117] Deutsche Norm DIN 66137-1: Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 1: Grundlagen. Norm. November 2003

[118] powtec Maschinen und Engineering GmbH: unter http://www.powtec.de/ download/ smg_de.pdf.Zugriff: 12.06. 2015

[119] Thermo Fisher Scientific: Basiswissen der ICP-Spektrometrie. Broschüre. August 2012

[120] Robert F. Culmo: PRINCIPLE OF OPERATION - THE PE 2400 CHN ELEMENTAL ANALYZER.

[121] Michael Thompson: CHNS Elemental Analysers. amc technical briefs. 2008. 29 (ISSN 1757- 5958).

[122] Perkin Elmer: 2400 Series II CHNS/O Analyzer User's Guide. Gebrauchsanweisung. 1998

[123] R. Polke, M. Schäfer and N. Scholz: Charakterisierung disperser Systeme. Band 1. Wiley-VCH Verlag. Weinheim. 2003

[124] Matthias Stieß: Mechanische Verfahrenstechnick - Partikeltechnologie 1. Springer-Lehrbuch. 2009

[125] Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik: Praktikum Laserbeugung. Praktikumsanleitung. 2013

[126] Sophie Graner: Untersuchungen zur Aufbereitbarkeit von Elektrodenfolien. Master. TU Bergakademie Freiberg. 2015

[127] Sympatec GmbH: unter http://www.sympatec.com/DE/LaserDiffraction/Laser Diffraction.html.Zugriff: 15.12. 2016

[128] H. Reingruber: Rasterelektronenmikroskopie. Praktikumsvorbereitungsunterlagen. Universität Ulm, Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie. 2010

[129] LOT-QuantumDesign GmbH: unter http://www.lot-qd.de/de/de/home/phenom/sputter-coater/.2015. Zugriff: 14.06. 2015

[130] Ltd. Sherwood Scientific: unter http://www.sherwood-scientific.com/msb/Auto.html. Zugriff: 20.04. 2016

[131] Thomas Leißner: Arbeitsanweisung MSB. Arbeitsanweisung. TU Bergakademie Freiberg. 2012

[132] P. Marcon and K. Ostania: Overview of Methods for Magnetic Susceptibility Measurement. PIERS Proceedings. Kuala Lumpur, Malaysia. 2012

[133] Erwin Riedel: Anorganische Chemie. 6. Auflage. Walter de Guyter. Berlin, New York. 2004

[134] Karsten Großmann: Feststoffdichtebestimmung mit dem Multivolume Pyknometer AccuPyc II 1340 Fa. Micromeritics. Presentation. Freiberg, Deutschland. 2015

[135] Micromeritics GmbH: unter http://www.micromeritics.de/Produkt%C3%BCbersicht/ AccuPyc-II-1340.aspx?print=1 2016. Zugriff: 22.04. 2016

[136] Simon F. Schuster et al.: Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions. Journal of Energy Storage. 2015. 1: p. 44-53.

[137] Sigma-Aldrich: unter http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/760994?lang=de&region=DE.2017. Zugriff: 07.05. 2017

[138] D. Sandmann, S. Haserand J. Gutzmer: Characterisation of graphite by automated mineral liberation analysis. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2014. 123(Nr.3): p. 184-189.

[139] M. Gellner et al.: Akkus mechanisch aufbereiten. Recycling magazin. 2015. 16: p. 26-29.

[140] Fritsch GmbH Laborgerätebau: Labor-Fliehkraft-Mühle. Bedienungsanleitung. ca. 1989

[141] Bandelin electronic GmbH & Co. KG: SONOPULS Ultraschall-Homogenisatoren HD 2070 - HD 2200. Bedienungsanleitung. 2006

[142] Nicolas Peukert: Untersuchungen zur Aufbereitung und Leitsalzbilanzierung von Li-Polymer Akkus. Master. Technische Universität Bergakademie Freiberg. 2016

[143] Martha Gellner et al.: Entschichtung von Elektroden Li-Ionen-haltiger Akkumulatoren.Vortrag. Fachgruppentreffen Zerkleinern und Klassieren. 2015

[144] Marcus Träber: Untersuchungen zur thermischen Vorbehandlung von Li-Ionen Akkus und zum Einfluss auf die Verbundelektrode. Master. TU Bergakademie Freiberg. 2016

[145] H. T. Pinnick: Magnetic Susceptibility of Carbons and Polycrystalline Graphites. I. Physical Review. 1954. 94(2): p. 319-326.

[146] David R. Lide: "Physical Constants of Organic Compounds" in CRC Handbook of Chemistry and Physics 2005

[147] M. Gellner et al.: Anreicherung von Aktivmaterialien aus Elektroden-beschichtungen von Li-Ionen-haltigen Akkumulatoren. Recycling und Rohstoffe. Berlin. 2015

[148] Chemical Book: unter http://www.chemicalbook.com/ChemicalProduct-Property_DE_CB5209844.htm.2009. Zugriff: 08.05.2017

[149] Material-Archiv: unter www.materialarchiv.ch.Zugriff: 02.08. 2017

[150] a-m.de: Ruß: unter http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/russ.htm.2017. Zugriff: 02.08. 2017

[151] Sigma-Aldrich: unter http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182702?lang=de&region=DE.2017. Zugriff: 22.10. 2017

[152] Thomas Müller and Martha Gellner: STEINERT HGS Hochgradient-magnetscheider, Durchsatz 1-2 t/h. E-Mail. 2017

[153] Robert Patalewski and Martha Gellner: Kosten Multi-Plex Zickzack-Sichter MZM, Durchsatz 1-2 t/h (Teil 1). E-Mail. 2017

[154] Robert Patalewski and Martha Gellner: Kosten Multi-Plex Zickzack-Sichter MZM, Durchsatz 1-2 t/h (Teil 2). E-Mail. 2017

[155] Author: Berechnung der Wirtschaftlichkeit. Date Type. 2001

[156] Metal Radar B.V.: unter https://www.metalradar.com/de/lme-preise.2017. Zugriff: 18.04. 2017

[157] Manfred Pahl (Hrsg.): Zerkleinerungstechnik. Verlag TÜV Rheinland GmbH. Köln. 1991

[158] M. Bertau: Industrielle Anorganische Chemie. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim. 2013

[159] N. Aslan, F. Cifciand D. Yan: Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. Separation and Purification Technology. 2008. 59(1): p. 9-16.

[160] Jeffrey W. Fergus: Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. Journal of Power Sources. 2010. 195(4): p. 939-954.

[161] Thermo Fisher Scientific: Spektrometerserie iCAP 6000 - Anwenderhandbuch 3. Thermo Fisher Scientific. Februar 2010

[162] Jens Gutzmer: Brochure on Mineral Liberation Analysis (MLA) Geometallurgy Laboratory Freiberg. Freiberg.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer LIB 6
Abbildung 2: Schematische Darstellung geschichteter Elektrodenfolien 6
Abbildung 3: Interkalations-Konzept der LIB (Lade- und Entladevorgang) 8
Abbildung 4: Verfahrensfließbild zur Aufbereitung von LIBs aus Elektrofahrzeugen (Traktionsbatterien) 20
Abbildung 5: Einteilung der Verbundwerkstoffe 39
Abbildung 6: R_m-R_c-Kurve mit Trennerfolgsfläche und idealer Trennerfolgsfläche 45
Abbildung 7: Prinzipskizze eines Zickzack-Sichters 47
Abbildung 8: Prinzipskizze des Bandringmagnetscheiders 52
Abbildung 9: Schema des Versuchsablaufs für den Magnetscheideprozess am Bandringmagnetscheider 75
Abbildung 10: REM-Aufnahmen der FF der Typen 1, 2 und 3 mit Verbunden 87
Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Beschichtungen der Kathode und der Anode der Typen 1.1, 2 und 3 94
Abbildung 12: REM-Aufnahme der Klasse 0,2...0,315 mm und Foto der Klasse 0,8...1,0 mm zerkleinerter LIBs aus Mobiltelefonen– schwarze plattenförmige Abplatzungen der Elektrodenbeschichtungen 95
Abbildung 13: Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 1.1 100
Abbildung 14: Magnetische Suszeptibilität der Verbunde aus Kathodenbeschichtung des Typs 1 und Aluminium in Abhängigkeit vom massenmäßigen Anteil des Aluminiums im Verbund 106
Abbildung 15: Verhältnis der Gewichtskraft eines Verbundes aus Kathodenbeschichtung des Typs 1 und Aluminium zu magnetischer Kraft in Abhängigkeit von der magnetischen Suszeptibilität des Verbundes für plattenförmige und kugelförmige Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen im Bereich 0,01…0,1 cm 107
Abbildung 16: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Feldstärke 110
Abbildung 17: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm und der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 112
Abbildung 18: Anreicherungsverhalten der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 112

Abbildung 19: Anreicherungsverhalten des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 113

Abbildung 20: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Partikelgröße 117

Abbildung 21: Dichte der Verbunde aus Kathodenbeschichtung und Aluminium und aus Anodenbeschichtung und Kupfer in Abhängigkeit vom massenmäßigen Anteil des Aluminiums bzw. Kupfers im Verbund für den Typ 1 121

Abbildung 22: Sinkgeschwindigkeitsverteilungen der FF < 1,0 mm und der Klasse 0,2...1,0 mm der FF 131

Abbildung 23: Vorläufiges Fließbild eines mechanischen Aufbereitungsverfahrens für die FF < 1,0 mm des LIB-Typs 1 143

Abbildung 24: Wertinhalt der FF1 und der FF1+FF2 in Abhängigkeit vom Gehalt bzw. dem Rohstoffpreis des Kobalts 148

Abbildung 25: Massenverteilung der FF und Volumenverteilung der Klasse < 0,315 mm der FF nach der Beanspruchung der FF des Typs 1.4 in der FKM in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer 150

Abbildung 26: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen und Gehalte des Kohlenstoffs der einzelnen Klassen der FF des Typs 1.4 in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer in der FKM..... 152

Abbildung 27: Über eine nasse Siebanalyse erhaltene Massenverteilungen der FF vor und nach der Beanspruchung mittels Ultraschall..... 153

Abbildung 28: Mittels Laserbeugung erhaltene Volumenverteilungen der Klasse < 0,315 mm vor und nach der Beanspruchung durch Ultraschall..... 154

Abbildung 29: Einfluss des Dispergiermediums auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF 188

Abbildung 30: Einfluss des Dispergierdrucks auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF 188

Abbildung 31: Einfluss der Beanspruchung auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF 189

Abbildung 32: Masseausbringen des Sinkgutes sowie Gehalt und Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs darin in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer 194

Abbildung 33: Aufnahme der in Carnauberwachs eingebetteten Probe der FF des Typ 1 aus der MLA und identifizierte Komponenten 197

Abbildung 34: Summenverteilungen der FF nach unterschiedlichen Siebdauern 204

Abbildung 35: Wiederholungsversuch der Magnetscheidung einer FF von LIBs aus Mobiltelefonen 204
Abbildung 36: Summen- und Dichteverteilungen der Siebturmanalysen (Massenverteilungen) 206
Abbildung 37: Laserbeugungsanalysen der Klasse < 315 µm der FF des Typs 1.4 207
Abbildung 38: Masseausbringen und Wertstoffausbringen für Aluminium, Kupfer, die AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 2 207
Abbildung 39: Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 3 208
Abbildung 40: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 2 in Abhängigkeit von der Feldstärke 215
Abbildung 41: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm und der Klasse 0,5…0,8 mm in den MP des Typs 2 215
Abbildung 42: Anreicherungsverhalten der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MP des Typs 2 216
Abbildung 43: Anreicherungsverhalten des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MP des Typs 2 216
Abbildung 44: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Typ 2) 218
Abbildung 45: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 3 in Abhängigkeit von der Feldstärke 219
Abbildung 46: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm und der Klasse 0,5…0,8 mm in den MP des Typs 3 219
Abbildung 47: Anreicherungsverhalten der AM-K und des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MP des Typs 3 220
Abbildung 48: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 3 in Abhängigkeit von der Partikelgröße 222
Abbildung 49: Massen- und Volumenverteilungen der Wiederholungsversuche bei einer Beanspruchungsdauer in der FKM von $t = 5$ min 228

Abbildung 50: Summen- und Dichteverteilungen der Luftstrahlsiebung in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer 229
Abbildung 51: Summen- und Dichteverteilung der FF des Typs 1.4, der Typen 1.1 und 1.6 und der Typen 2 und 3 230
Abbildung 52: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (FF < 1,0 mm des Typs 1.2) 240
Abbildung 53: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (Klasse 0,2…1,0 mm der FF des Typs 1.2) – Ermittlung über $f(x)_1$ 241
Abbildung 54: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (Klasse 0,2…1,0 mm der FF des Typs 1.2) – Ermittlung über $f(x)_2$ 241

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Funktion und Anteil der einzelnen Komponenten in einer LIB 7
Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung einer Traktionsbatterie mit Aluminium- oder Stahlgehäuse 8
Tabelle 3: Eigenschaften typischerweise eingesetzter Aktivmaterialien 10
Tabelle 4: Vor- und Nachteile einiger AMs, insbesondere gegenüber LCO..... 11
Tabelle 5: Direkter Vergleich gängiger AMs 11
Tabelle 6: Übersicht unterschiedlicher im Elektrolyt eingesetzter Lösungsmittel..... 14
Tabelle 7: Alternative Prozesse bei der Aufbereitung von LIBs..... 17
Tabelle 8: Vor- und Nachteile der angewandten hydro- und pyrometallurgischen Prozesse 18
Tabelle 9: Übersicht gegenwärtiger Verfahren und entwickelter Technologien zum Recycling von LIBs 21
Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der aufbereiteten Elektrodenpulver..... 26
Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung eines Elektrodenpulvers aus LIBs, welche entsprechend des EcoBatRec-Recyclingverfahrens aufbereitet wurden 27
Tabelle 12: Vorteile und Nachteile bei Verzicht auf den pyro- oder hydro-metallurgischen Prozessschritt infolge einer mechanischen Aufbereitung der FF 34
Tabelle 13: Aufbereitungstechnische Einteilung von Stoffen/Mineralen nach den magnetischen Eigenschaften 50
Tabelle 14: Schwertrüben für die Schwimm-Sink-Sortierung 53
Tabelle 15: Übersicht verschiedener Schwerflüssigkeiten..... 53
Tabelle 16: Charakteristika der einzelnen LIB-Typen 56
Tabelle 17: Einordnung der für die Untersuchungen herangezogenen FF..... 58
Tabelle 18: Übersicht der Machbarkeitsanalyse zur Ermittlung des Aufschlussgrads hinsichtlich der AMs der FF anhand klassischer und kombinierter Methoden 69
Tabelle 19: Zur Ermittlung des Sortiererfolgs genutzte Komponenten der eingesetzten Aktivmaterialien 71
Tabelle 20: Versuchsbedingungen für die Schwimm-Sink-Sortierung mit Hilfe einer Schwerflüssigkeit 77
Tabelle 21: Parameter der Aufschlusszerkleinerung in der FKM 80
Tabelle 22: Parameter der Aufschlusszerkleinerung durch Ultraschallbeanspruchung..... 81
Tabelle 23: Kennwerte der PGV der verschiedenen FF des Typs 1 82

Tabelle 24: Quantile der Summenverteilung für x ≤ 200 und x ≤ 800 µm der FF des LIB-Typs 1 ... 83
Tabelle 25: Kennwerte der PGV der FF verschiedener LIB-Typen ... 83
Tabelle 26: Gehalte im Aufgabegut der einzelnen FF ... 85
Tabelle 27: Ermittelte Gehalte der für die Bilanzierung herangezogenen Komponenten des Typs 1 ... 88
Tabelle 28: Berechneter Gehalt der Aktivmaterialien im Aufgabegut der einzelnen FF des Typs 1 ... 89
Tabelle 29: Übersicht zum Aufbau der Elektroden ... 90
Tabelle 30: Zusammensetzung der Elektrodenbeschichtungen der Kathode ... 93
Tabelle 31: Zu erwartende Verbunde in der FF > 20 µm ... 96
Tabelle 32: Zur Berechnung des Aufschlussgrads herangezogene Werte ... 97
Tabelle 33: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten bei der Siebklassierung ... 98
Tabelle 34: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von 0,2 mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 1) ... 102
Tabelle 35: Massebezogene magnetische Suszeptibilitäten der in der FF enthaltenen Komponenten ... 105
Tabelle 36: Magnetische Suszeptibilitäten der Kathodenbeschichtungen ... 106
Tabelle 37: Durch die Magnetscheidung maximal erreichbare Masseausbringen der MPs und maximal erreichbare Anreicherungsfaktoren der AM-K ... 108
Tabelle 38: Anreicherungsfaktoren für die Aktivmaterialkomponenten und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1 ... 114
Tabelle 39: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1 ... 114
Tabelle 40: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 1.1 ... 115
Tabelle 41: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs in den Produkten der Magnetscheidung für die Klasse 0,1…0,8 mm des Typs 1.1 ... 118
Tabelle 42: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs C_{ges} in den Produkten der Magnetscheidung für die Klasse 0,2…0,8 mm des Typs 1.1 ... 118
Tabelle 43: Dichten in der FF enthaltener Komponenten ... 120
Tabelle 44: Dichten der Kathodenbeschichtungen ... 120
Tabelle 45: Dichte der Elektrodenbeschichtung mit jeweiliger Elektrodenfolie ... 121

Tabelle 46: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten und maximales Masseausbringen der Produkte bei der Schwimm-Sink-Sortierung ($\rho_{Schwerfl}$ = 2,8 g/cm^3) 122

Tabelle 47: Masseausbringen und ermittelte Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Schwimm-Sink-Sortierung in einer Schwerflüssigkeit mit der Dichte $\rho_{Schwerfl}$ = 2,8 g/cm^3 122

Tabelle 48: Erforderliche Partikelgröße von Partikeln der FF des Typs 1, um gemäß erster Bedingung als plattenförmig zu gelten sowie minimale Partikel- größe und Wandstärke als relevante Größen zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeiten und des Gleichfälligkeitsverhaltens 125

Tabelle 49: Theoretische Sinkgeschwindigkeiten kugel- und plattenförmiger Partikel der in der FF des Typs 1.2 enthaltenen Komponenten..... 126

Tabelle 50: Erwartungen aufgrund theoretischer Betrachtungen zur Gleichfälligkeit der verschiedenen Komponenten gegenüber der Anodenbeschichtung 127

Tabelle 51: Gehalte der für die Gegenstromsortierung als Aufgabegut dienenden Klasse 0,2…1,0 mm 129

Tabelle 52: Maximale Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten bei der Gegenstromsortierung..... 129

Tabelle 53: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der Gegenstrom-sortierung für die FF < 1,0 mm..... 134

Tabelle 54: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der Gegenstrom-sortierung für die Klasse 0,2…1,0 mm..... 135

Tabelle 55: Für die FF des Typs 1.3 gewonnene Kenngrößen der Komponenten in den Produkten des durchlaufenen Verfahrensvorschlags zur generellen Aufbereitung der FF des Typs 1 139

Tabelle 56: Für die FF des Typs 1.3 maximal erreichbare Anreicherungsfaktoren der zu sortierenden Komponenten in den Produkten des durch-laufenen Verfahrensvorschlags zur Aufbereitung der FF des Typs 1 140

Tabelle 57: Kenngrößen der Komponenten der Klasse 0,2…0,8 mm für die FF des Typs 1.3 141

Tabelle 58: Gehalte und Rohstoffpreise des Kobalts, Nickels und Kupfers in einer FF1 und FF2 des LIB-Typs 1 148

Tabelle 59: Kennwerte der Massen- und Volumenverteilungen der FF des Typs 1.4 nach der Beanspruchung in der FKM..... 151

Tabelle 60: Kennwerte der Masse- bzw. Volumenverteilungen der FF des Typs 1.4 bzw. der Klasse < 0,315 mm vor und nach der Beanspruchung mittels Ultraschall..... 154

Tabelle 61: Gehalt und Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs in der Klasse < 0,04 mm nach einer Beanspruchung mittels Ultraschall..... 154

Tabelle 62: Materielle Zusammensetzung der LIB-Typen nach händischer Zerlegung und Trocknung bei T = 20 °C bis zur Massekonstanz 186
Tabelle 63: Herstellerangaben der gewählten Analysenlinien 187
Tabelle 64: Versuchsparameter für die Aufschlusszerkleinerung und die Schwimm-Sink-Sortierung 193
Tabelle 65: Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Produkte der Schwimm-Sink-Sortierung nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern der FF in der FKM + 15 min Ultraschallbeanspruchung 195
Tabelle 66: Über MLA in der FF des Typ 1 ermittelte Komponenten mit deren enthaltenen Elementen, dem Gehalt der Komponente und der ermittelten Fläche im Bild 199
Tabelle 67: Kennwerte der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Siebklassierung 203
Tabelle 68: Kenngrößen der über verschiedene Methoden erhaltenen PGV der FF des Typs 1.4 206
Tabelle 69: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von w = 0,2 mm und w = 0,8 mm für den Typ 3 (Variante 1) 210
Tabelle 70: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von w = 0,2 mm und w = 0,5 mm für den Typ 3 (Variante 2) 211
Tabelle 71: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit einer Siebmaschenweite von w = 0,5 mm für den Typ 3 (Variante 3) 213
Tabelle 72: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit einer Siebmaschenweite von w = 0,8 mm für den Typ 3 (Variante 4) 213
Tabelle 73: Anreicherungsfaktoren für die AM-K und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2 217
Tabelle 74: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2 217
Tabelle 75: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2 218
Tabelle 76: Anreicherungsfaktoren für die AM-K und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 3 221
Tabelle 77: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei

$H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm (des Typs 3) 221
Tabelle 78: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 3 222
Tabelle 80: Angaben zu Material und Methoden der nassen Magnetscheidung 222
Tabelle 79: Masseausbringen der Produkte der nassen Magnetscheidung..... 223
Tabelle 81: Material und Methoden der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld 223
Tabelle 82: Gehalte der für die Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld als Aufgabegut dienenden Klasse 40…90 µm und der Klasse 160…200 µm 223
Tabelle 83: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 40...90 µm)..... 224
Tabelle 84: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 160...200 µm (1)) 224
Tabelle 85: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 160...200 µm (2)) 225
Tabelle 86: Interpretation der Ergebnisse der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld..... 225
Tabelle 87: Parameter zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Schwimm-Sink-Sortierung 227
Tabelle 88: Kenngrößen für die Produkte der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Schwimm-Sink-Sortierung 227
Tabelle 89: Kenngrößen der Massen- und Volumenverteilungen der Wiederholungsversuche bei $t = 5$ min 229
Tabelle 90: Kennwerte der Luftstrahlsiebung 229
Tabelle 91: Kenngrößen des Eisens in den Klassen der Siebklassierung (Typ 1.1) 231
Tabelle 92: Kenngrößen des Eisens in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten Produkten der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm der Magnetscheidung (Typ 1.1)..... 231
Tabelle 93: Kenngrößen des Eisens in den Produkten der Gegenstromsortierung (FF < 1,0 mm des Typs 1.2) 232
Tabelle 94: Kenngrößen des Eisens in den Produkten der Gegenstromsortierung (FF 0,2…1,0 mm des Typs 1.2)..... 232
Tabelle 95: Kenngrößen des Eisens in den Produkten des resultierenden Aufbereitungsverfahrens (Typ 1.3) 232
Tabelle 96: Kenngrößen des Eisens in den Klassen der Siebklassierung (Typ 2) 232

Tabelle 97: Kenngrößen des Eisens in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten Produkten der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm der Magnetscheidung (Typ 2) ... 233

Tabelle 98: Ergebnisse der Schüttdichtebestimmung ... 233

Tabelle 99: Daten der Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 1 ... 234

Tabelle 100: Kenngröße der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von $w = 0{,}315$ mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 2) ... 235

Tabelle 101: Kenngröße der zusätzlich erzeugten Klasse 0,2…0,315 bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von 0,2 mm, 0,315 mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 3) ... 237

Tabelle 102: Maximal erreichbare Masseausbringen und Anreicherungsfaktoren ... 237

Tabelle 103: Daten der Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Feldstärke ... 237

Tabelle 104: Daten des Verhältnisses der Gewichtskraft zu magnetischer Kraft in Abhängigkeit von der magnetischen Suszeptibilität des Verbundes ... 238

Tabelle 105: Daten der Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm und der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 ... 238

Tabelle 106: Gehalte und Wertstoffausbringen der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 ... 238

Tabelle 107: Gehalte und Wertstoffausbringen des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1 ... 239

Tabelle 108: Daten der Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Partikelgröße ... 239

Tabelle 109: Daten der Sinkgeschwindigkeitsverteilungen der FF < 1,0 mm und der Klasse 0,2...1,0 mm der FF ... 239

Tabelle 110: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs C_{ges} in den Produkten der Magnetscheidung für die FF des Typs 1.1 ... 242

Tabelle 111: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der zweistufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung bei $x = 0{,}2$ mm bezogen auf die FF des Typs 1.2 ... 244

Tabelle 112: Kenngrößen der Komponenten im Schwergut der einstufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung bei x = 0,2 mm bezogen auf die FF des Typs 1.2 245

Tabelle 113: Werte der Summenverteilungen für die Siebanalyse nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern der FF des Typs 1.4 in der FKM 248

Tabelle 114: Masseausbringen und Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Klassen der FF des Typs 1.4 nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern in der FKM 249

Tabelle 115: Werte der Summen- und Dichteverteilungen für die nasse Siebanalyse nach 30 min Beanspruchungsdauer der FF des Typs 1.4 mittels Ultraschall 249

Anhang

Anhang A: Nähere Betrachtung der Option 2 und 3 zur Definition der Zielstellung bei der mechanischen Aufbereitung einer FF

Option 2

Die einzelnen Komponenten der FF an sich bzw. noch anhaftender Elektrolyt und Leitsalz können ebenfalls als Wertkomponenten angesehen werden. Sollen diese einem direkten Wiedereinsatz zugeführt werden ist die primäre Zielstellung mit heutigem Stand der Technik eine hohe Recyclingquote. Eine Abtrennung des anhaftenden Leitsalzes und der organischen Lösungsmittel über rein mechanische Prozessschritte zu realisieren ist unwahrscheinlich. Allgemeine Grundlagenuntersuchungen zur prinzipiellen Abtrennung bzw. der Reduzierung ihrer Gehalte in der FF wurden durchgeführt und in [51] dokumentiert. Sie sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Ein direkter Wiedereinsatz beider Komponenten ist in Abhängigkeit von der gewählten Aufbereitungsmethode zur Abtrennung denkbar. Eine mögliche Methode ist innerhalb des patentierten Verfahrens zur Aufbereitung elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren beschrieben [91]. Der Separator, die Kupfer- sowie die Aluminiumfolie liegen in der FF stark zerkleinert vor. Ein direkter Wiedereinsatz nach einer mechanischen Abtrennung ist in der Form nicht möglich. Durch Einschmelzen von Kupfer oder Aluminium kann theoretisch jedoch Ausgangsmaterial für die Herstellung neuer Folien bereitgestellt werden.
Verunreinigungen (anhaftender/s Elektrolyt/Leitsalz und infolge der Einsatzgrenzen des mechanischen Sortierprozesses) in den Aufbereitungsprodukten wirken sich mit hoher Wahrscheinlichkeit jedoch negativ auf die Produktqualität aus. Für Kupfer spielt das aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe keine Rolle. Da für Aluminium jedoch nur eine Abtrennung unedlerer Verunreinigungen möglich ist, kann es als Bestandteil von Legierungen Anwendung finden. Der Separator und Binder, sind beides Kunststoffe. Ein direkter Wiedereinsatz ist daher prinzipiell möglich. Generell muss dabei jedoch beachtet werden, dass kein ewiges Recycling möglich ist, da mit jedem Verwertungsschritt ein Teil der Materialeigenschaften verloren geht. Durch den Zusatz von Neuware in den Recyclingkreislauf kann dem entgegengewirkt werden. Bei Produktionsabfällen ist im Allgemeinen eine innerbetriebliche Wiederverwertung üblich. Ist dies nicht möglich kommen Rücknahmeangebote zum Tragen. Die Verarbeitungsabfälle werden dann extern aufbereitet und zur Herstellung hochwertiger Rezyklate genutzt. Für Gebrauchsabfälle, wie es der Separator und der Binder in diesem Fall sind,

ist dies schwieriger. Sie liegen im Zweifelsfall nicht sortenrein und sauber vor, sondern sind vermischt und verschmutzt. In diesem Fall muss zunächst eine sortenreine Trennung und Säuberung erfolgen [26]. Dies ist oftmals jedoch wenig oder nicht wirtschaftlich. Zur Aufbereitung und dem direkten Wiedereinsatz der Binder und sonstiger Bestandteile der Elektrodenbeschichtungen liegt keine Literatur vor. Sie sind zudem jeweils nur in geringen Mengen in der Zelle enthalten (siehe Tabelle 1). Der direkte Wiedereinsatz des enthaltenen AM nach einer mechanischen Abtrennung dieser aus der FF ist denkbar. Ziel ist hier die Fertigung neuer Elektroden mit den zurückgewonnenen AM-Partikeln. Die AMs müssen dann soweit mechanisch angereichert werden, dass noch enthaltene Komponenten keinen Einfluss auf den Herstellungsprozess aufweisen oder die Leistungsfähigkeit der mit zurückgewonnenen AM beschichteten Elektrode beeinträchtigen. Eine Abtrennung des enthaltenen Aluminiums ist dann nur bedingt notwendig [89, 160]. Von einer notwendigen möglichst vollständigen Abtrennung anderer enthaltener Komponenten bzw. Verunreinigungen ist jedoch zunächst auszugehen. Inwieweit dies über mechanische Prozessschritte möglich ist, hängt u.a. stark vom Aufschlussgrad des AM in der FF ab. Ein direkter Wiedereinsatz bei der Herstellung neuer Elektroden aus recyceltem Graphit wird in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es ist davon auszugehen, dass dieser nicht wirtschaftlich ist.

Option 3

Bei einem indirekten Wiedereinsatz werden die Komponenten so aufbereitet, dass aus den erzeugten Materialien eine Neusynthese der Komponenten erfolgen kann oder Stoffe zur Weiterverwendung synthetisiert werden können. Mit aktuellem Stand der Technik ist das primäre Ziel in diesem Fall das Erreichen einer hohen Recyclingquote. In Abhängigkeit von F&E in diesem Bereich kann aber auch die Wirtschaftlichkeit als Zielstellung relevant werden. Diese Option schließt eine rein mechanische Aufbereitung der FF jedoch aus. Sie kann lediglich als Stufe zur Voranreicherung dienen an die sich ein stoffwandelnder Prozess anschließt. Für die Elektrodenfolien Kupfer und Aluminium ist ein indirekter Wiedereinsatz nach thermischen und/oder hydrometallurgischen Aufbereitungsschritten denkbar (siehe oben). Ein indirekter Wiedereinsatz des Separators und des Binders, welches beide Kunststoffe sind, ist prinzipiell möglich (siehe oben). Bei einem indirekten Wiedereinsatz der AMs werden die AMs hydrometallurgisch so aufbereitet, dass aus den erzeugten Materialien neue AMs oder zumindest Stoffe zur Weiterverwendung synthetisiert werden können. Die FF muss hier mechanisch so

aufbereitet werden, dass alle für den hydrometallurgischen Prozessschritt störenden Stoffe vorher bis auf ein vertretbares Maß reduziert werden. Liegen in der FF verschiedene AMs nebeneinander vor, ist anzunehmen, dass zumindest das Graphit und das Leitsalz Störstoffe darstellen. Bei einer Rückgewinnung der AMs LMO und LFP entfallen das Mangan bzw. der Phosphor als Störstoff sowie ggf. Aluminium (insofern keine neuen AMs daraus gewonnen werden sollen). Zielt die mechanische Aufbereitung auf einen indirekten Wiedereinsatz der kobalt- und nickelhaltigen AMs stellen dieselben Komponenten die Störstoffe dar wie bei der hydrometallurgischen Aufbereitung zur Rückgewinnung der Wertstoffe aus den erlösbringenden Wertkomponenten. Für eine Synthese neuer AMs aus den mechanisch aufbereiteten ist zunächst davon auszugehen, dass das Aluminium ein Störstoff ist (siehe oben [89]). Für das enthaltene Graphit und den Ruß sind derzeit keine stofflichen Verwertungswege bekannt. Das Haupteinsatzgebiet für Recyclinggraphit im Allgemeinen sind Bremsbeläge und Dämmstoffe [11]. Der oben bereits erwähnte Einsatz als Reduktionsmittel bei thermischen Prozessen ist ebenfalls gängig. Ein indirekter Wiedereinsatz des Leitsalzes und der organischen Lösungsmittel des Elektrolyts ist nach Abtrennung der beiden Komponenten aus der FF denkbar.

Anhang B: Zusammensetzung der Materialien der drei LIB-Typen

Tabelle 62: Materielle Zusammensetzung der LIB-Typen nach händischer Zerlegung und Trocknung bei $T = 20$ °C bis zur Massekonstanz [115]

	Typ 1 (V2)	Typ 2	Typ 3
Gehäusematerial	14,6	24,2	15,7
Aktivmaterial Kathode	34,1	32,0	25,4
Elektrodenmaterial der Anode (Anodenmaterial)	19,1	14,6	19,2
Kathodenfolie	4,8	4,7	10,4
Anodenfolie	8,9	7,4	8,8
Lösungsmittel	9,2	7,6	10,5
Separatorfolie	5,8	5,0	7,5
Sonstiges	3,6	4,4	2,5

Die stoffliche Zusammensetzung der LIB des Typs 1(V1) und des Typs 1(V2) ist ähnlich. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Zellen des Typ 1(V2) um ca. 65 g leichter sind als die des Typs 1(V1), da für erstere ein dünneres Gehäuse eingesetzt wurde. Der

Anteil an Gehäuse des Typs 1(V1) ist somit um etwa 2% höher und der Rest somit anteilmäßig niedriger [115].

Anhang C: Genutzte Analysenlinien bei der ICP-OES, Zerkleinerung der Proben > 0,315 mm in der FKM und Königswasser-Aufschluss der FF

Analysenlinien für die ICP-OES

Tabelle 63: Herstellerangaben der gewählten Analysenlinien [161]

Element	Analysenlinie in nm	Nachweisgrenze in µg/l	Interferenz mit
Al	394.401		
Co	228.616	0,2	Ti
Cu	204.379		
Fe	259.940	0,1	
Li	670.784	0,008	
Mn	257.610	0,03	
	259.373		Fe
	279.482		
Ni	221.647	0,2	Si
P	177.495	0,5	Cu
	178.284	1,0	I
	213.618	1,0	Cu

Zerkleinerung der Proben x > 0,315 mm auf Analysenfeinheit in der FKM

Die Zerkleinerung der Proben auf Analysenfeinheit erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Vorgehensweise. Als Mahldauer wurde t = 10 min gewählt.

Königswasser-Aufschluss der FF

Die Vorgehensweise für den Aufschluss der Proben der FF für die ICP-OES ist im Folgenden schrittweise beschrieben.

1) Probenvorbereitung:
    a. Keine weitere Probenvorbereitung von Proben x < 0,315 mm
    b. Zerkleinerung von Proben > 0,315 mm auf Analysenfeinheit in der Fliehkraftmühle FKM (siehe oben)
2) Einwaage von ca. 50 mg der Probe in ein geeignetes Gefäß
3) Zugabe von 5 ml Königswasser (3,75 ml HCl + 1,25 ml HNO_3) zu jeder Probe
4) Probe über Nacht reagieren lassen (mindestens 24h!)

5) In 100 ml Maßkolben destilliertes Wasser vorlegen
6) Vom Überstand 0,5 ml entnehmen und in den Maßkolben pipettieren
7) Maßkolben bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser auffüllen
8) Kolben 5x schwenken
9) Mind. 10 ml Lösung aus dem Kolben in Zentrifugenröhrchen füllen
10) Lösung in ICP-OES-Spektrometer mit geeigneter Methode (durch Anwender erstellt) messen
11) Nicht mehr benötigte Proben sofort entsorgen (Neutralisierung mit NaOH)

Anhang D: Ergebnisse zur Etablierung einer Methode für die Partikelgrößenanalyse der Siebklasse < 315 µm der FF

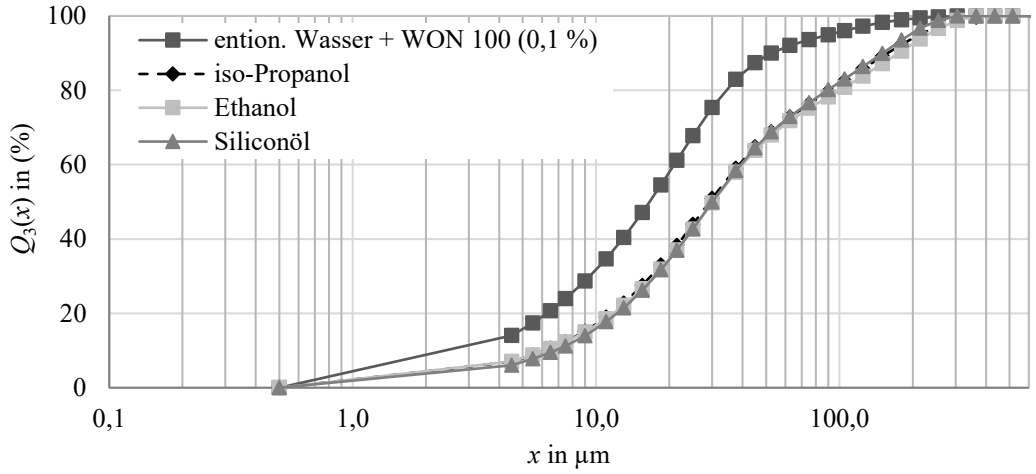


Abbildung 29: Einfluss des Dispergiermediums auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF

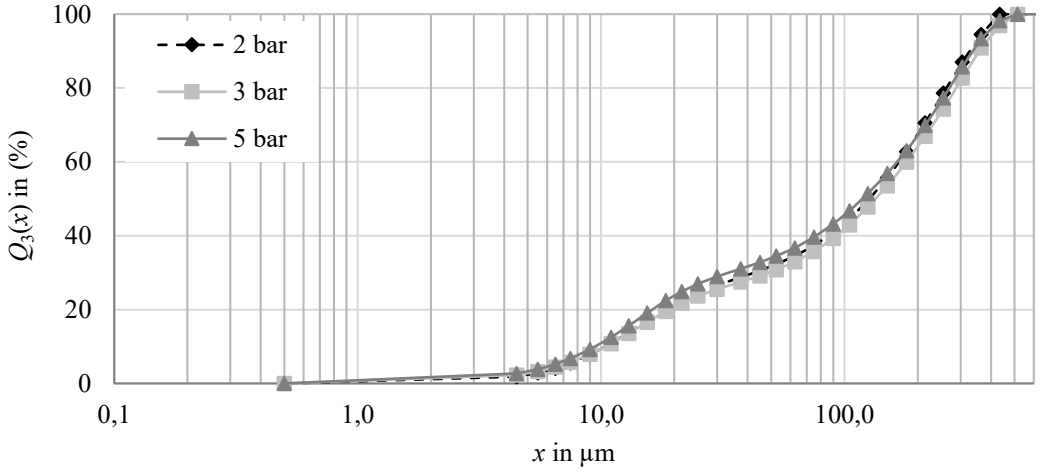


Abbildung 30: Einfluss des Dispergierdrucks auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF

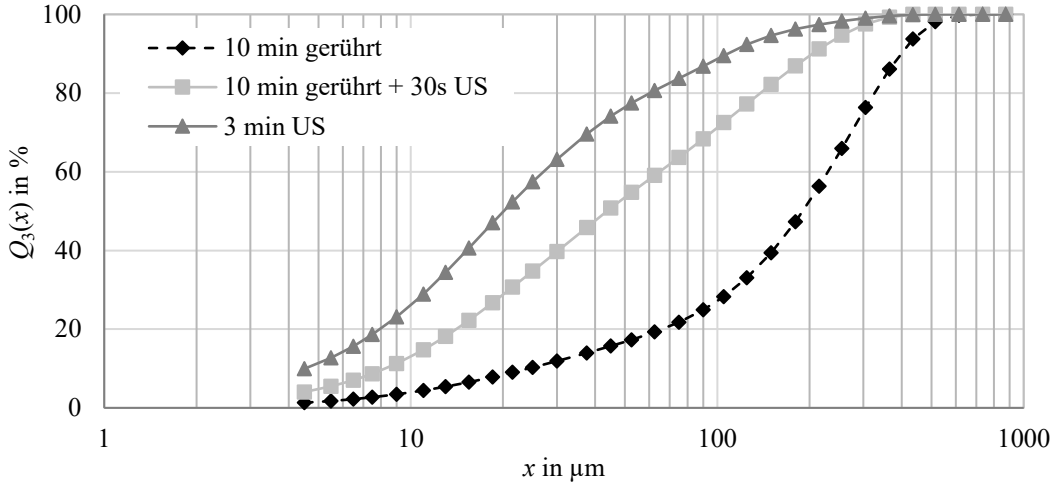


Abbildung 31: Einfluss der Beanspruchung auf die PGV der Klasse < 0,315 mm der FF (US = Ultraschall)

Anhang E: Aufstellen einer Gleichung zur Ermittlung des Aufschlussgrads freier AM-Partikel in einer FF

Bezogen auf das AM errechnet sich der Aufschlussgrad aus der Masse des freien AM $m_{\mathrm{AM,frei,FF}}$ und des gesamten in der FF vorhandenen AM $m_{\mathrm{AM,ges,FF}}$.

$$A = \frac{m_{\mathrm{AM,frei,FF}}}{m_{\mathrm{AM,ges,FF}}} \cdot 100\% \qquad (35)$$

Das freie AM lässt sich dabei über folgende Gleichung ermitteln

$$m_{\mathrm{AM,frei,FF}} = \frac{\frac{B}{100\%} \cdot Q_3(x < 100\mu m)}{100\%} \cdot m_{\mathrm{FF}} \qquad (36)$$

Die Probe für die REM-Aufnahme wurde durch eine trockene Siebung bei x = 100 µm gewonnen. Alternativ dazu kann auch eine andere obere Partikelgröße gewählt werden, insofern diese oberhalb der Primär-/Sekundärpartikelgröße der AMs liegt. Aus der durch die Siebanalyse ermittelte PGV der FF erhält man so $Q_3(x < 100\mu m)$. Die Masse der FF m_{FF} für die man den Aufschlussgrad bezüglich der AMs ermitteln möchte, erhält man durch Einwaage der betrachteten Probe.

Der massenmäßige Anteil B freier AM-Partikel in der Klasse < 100 µm kann wie folgt berechnet werden

$$B = \frac{m_{\mathrm{AM,frei,<100\,\mu m}}}{m_{<100\mu\mathrm{m,Probentr\,REM}}} \cdot 100\% \qquad (37)$$

Durch eine Differenzwägung des REM-Probenträgers (inklusive Klebefolie) wird die Masse der aufgenommenen Probenmenge $m_{<100\mu\text{m,Probetr REM}}$ der Klasse < 100 µm ermittelt. Die auf dem REM-Probenträger befindliche Masse der freien AM-Partikel dieser Klasse $m_{\text{AM,frei,<100 µm}}$ ist dabei

$$m_{AM,\text{frei,<100 µm}} = n_{\text{AM,frei,<100µm}} \cdot V_{\text{AM,ges,<100µm}} \cdot \bar{\rho}_{\text{AM}} \cdot \frac{A_{<100\mu\text{m,Probentr REM}}}{A_{<100\mu\text{m,Bild REM}}} \tag{38}$$

Durch manuelles Auszählen erhält man die Anzahl der frei in der Probe vorliegenden AM-Partikel $n_{AM,\text{frei,<100µm}}$. Die mittlere Dichte $\bar{\rho}_{\text{AM}}$ der in der jeweiligen FF vorhandenen AMs lässt sich anhand der Dichten der einzelnen AM-Typen (Herstellerdaten, Literatur oder eigene Messwerte) und deren massenmäßiger Anteile berechnen. Je nach Verfügbarkeit können für letzteres ebenfalls Herstellerdaten herangezogen werden oder Literaturwerte. Sind solche nicht vorhanden wird zweckmäßigerweise von einer anteilmäßigen Gleichverteilung ausgegangen. Die Fläche $A_{<100\mu\text{m,Probentr REM}}$ erhält man durch Berechnung der kreisförmigen Fläche des genutzten REM-Probenträgers. Die Fläche $A_{<100\mu\text{m,Bild REM}}$ erhält man durch Ausmessen der Bildkanten und Berechnung mit Hilfe der im Vergrößerungsbild eingeblendeten Skala am unteren Bildrand. Das Volumen der AM-Partikel $V_{\text{AM,ges,<100µm}}$ kann näherungsweise berechnet werden. Dazu wird angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind (jedoch nicht auf alle Typen der AM-Partikel zutreffend).

$$V_{\text{AM,ges,<100µm}} = \frac{\pi}{6} \cdot \bar{x}^3_{\text{AM,ges,FF}} \tag{39}$$

Als Wert für den Durchmesser wird die mittlere AM-Partikelgröße in der FF $\bar{x}_{\text{AM,ges,FF}}$ eingesetzt. Diese ist aus der PGV der AMs erhältlich und kann prinzipiell bspw. über die Auswertung vorhandener REM-Aufnahmen mit Hilfe der Software ImageJ ermittelt werden. Aufgrund der zu geringen Qualität der vorhandenen REM-Aufnahmen (Auflösung, Topographie der Probe, Belichtung) liefert diese Methode hier jedoch keine sinnvollen Ergebnisse. Eine weitere Möglichkeit besteht ggf. in der Ermittlung über die MLA. Da dies u. U. sehr aufwendig und zeitintensiv ist kann bei Vorhandensein auch auf Herstellerangaben oder Literaturangaben zurückgegriffen werden. Ggf. ist dann auch die Berechnung eines Aufschlussgradbereiches sinnvoll. Als $\bar{x}_{\text{AM,ges,FF}}$ wird hier einmal die Primärpartikelgröße und ein weiteres Mal die Sekundärpartikelgröße eingesetzt,

zwischen denen sich die $\bar{x}_{\mathrm{AM,ges,FF}}$ in jedem Fall liegen muss. So lässt sich der Aufschlussgrad zumindest auf einen bestimmten Bereich eingrenzen.
Die Masse der gesamten AMs in der FF $m_{AM,\mathrm{ges,FF}}$ erhält man über den Gehalt der AMs in der FF c_{AM} und die Masse der FF.

$$m_{AM,\mathrm{ges,FF}} = \frac{c_{\mathrm{AM}} \cdot m_{\mathrm{FF}}}{100} \qquad (40)$$

Zur Ermittlung der Anzahl frei vorliegender AM-Partikel $n_{AM,\mathrm{frei},<100\mu\mathrm{m}}$ in der Klasse < 100 µm $m_{AM,\mathrm{frei},<100\ \mu\mathrm{m}}$ wird eine repräsentative Probe dieser Klasse unter dem REM analysiert. Alle AM-haltigen Partikel > 100 µm gelten prinzipiell als nicht aufgeschlossen (aufgrund der Primär- bzw. Sekundärpartikelgröße der AMs). Um einen gleichmäßigen Bedeckungsgrad zu erreichen wird die Probe durch Auftippen des Probenträgers samt Klebefolie in die Probemenge aufgebracht. Anschließend werden nicht anhaftende Partikel mit einer Druckluftspraydose entfernt. Diese Methode wird als nicht optimal betrachtet, da durch das Abpusten ggf. selektiv Partikel vom Probenträger entfernt werden. Für die Auswertung der Aufnahmen werden jedoch Aufnahmen von Proben benötigt in denen sich die Partikel nicht überlagern (Monoschicht). Dies wird durch die Entfernung mittels Druckluftspraydose weitestgehend realisiert und als zweckdienlich erachtet. Es werden drei REM-Aufnahmen (von links oben nach rechts unten) in einer Diagonalen über den Probenträger gemacht. Auf diesen Aufnahmen werden die frei vorliegenden AM-Partikel $n_{\mathrm{AM,frei},<100\mu\mathrm{m}}$ gezählt. Dabei gilt:

- Partikel, die durch den Rand abgeschnitten werden, werden nicht mitgezählt
- Die AM-Partikel, die auf Graphitpartikeln liegen werden als frei vorliegend betrachtet
- Partikel < 1µm werden vernachlässigt (ggf. sind diese nur Staub)

Die Auszählung erfolgt manuell auf Bildausdrucken und Wegstreichen der gezählten Partikel. Es wird ein Mittelwert aus allen gezählten frei vorliegenden AM-Partikeln pro Fläche gebildet.

Anhang F: Berechnung der Gehalte des Kohlenstoffs der Kathoden- und Anodenbeschichtung

Die Ermittlung des Binderfaktors BF erfolgt über den Gehalt der AM-K $c_{\mathrm{AM-K,Kath}}$ und des Kohlenstoffs $c_{\mathrm{C,Kath}}$ in der Kathodenbeschichtung. Innerhalb von Verbunden wird

dabei von einem konstanten Verhältnis zwischen dem Gehalt der AM-K und dem Gehalt des Kohlenstoffs der Kathodenbeschichtung ausgegangen.

$$BF = \frac{c_{\mathrm{C,Kath}}}{c_{\mathrm{AM-K,Kath}}} \qquad (41)$$

Zur Berechnung des Gehalts des Kathodenkohlenstoffs c_{CK} in der FF oder in einem Sortierprodukt wird das Produkt aus Binderfaktor und dem Gehalt der AM-K $c_{\mathrm{AM-K}}$ in der FF oder dem Sortierprodukt gebildet.

$$c_{\mathrm{CK}} = BF \cdot c_{\mathrm{AM-K}} \qquad (42)$$

Die Berechnung des Gehalts des Anodenkohlenstoffs c_{CA} erfolgt durch die Differenzbildung zwischen gesamten ermittelten Kohlenstoffs $c_{C\mathrm{ges}}$ in der FF oder dem Sortierprodukt und dem Gehalt des Kathodenkohlenstoffs.

$$c_{\mathrm{CA}} = c_{\mathrm{Cges}} - c_{\mathrm{CK}} \qquad (43)$$

Beispiel: Berechnung des Binderfaktors sowie der Gehalte des Kathoden- und Anodenkohlenstoffs für den LIB-Typ 1.1

$$BF = \frac{5{,}9\ Ma.-\%}{51{,}5\ Ma.-\%} = 0{,}11$$

$$c_{\mathrm{CK}} = 0{,}11 \cdot 24{,}6\ Ma.-\% = 2{,}7\ Ma.-\% \qquad (44)$$

$$c_{\mathrm{CA}} = 39{,}3\ Ma.-\% - 2{,}7\ Ma.-\% = 36{,}6\ Ma.-\%$$

Anhang G: Ermittlung des Gehalts der AMs in der FF über die Kombination einer Aufschlusszerkleinerung mit einer Schwimm-Sink-Sortierung

Durchführung

Zur Ermittlung des Gehalts der AMs in der FF wurde die Kombination einer Aufschlusszerkleinerung mit einer Schwimm-Sink-Sortierung untersucht. Der Gehalt an Kohlenstoff im Sinkprodukt soll bei vollständig aufgeschlossenem AM bei $c_{\mathrm{C,Sink}} = 0$ Ma.-% liegen. Das Masseausbringen des Schwimmprodukts soll näherungsweise der Summe des Kohlenstoff- und Aluminiumgehalts im Aufgabegut entsprechen (beide Komponenten liegen weitestgehend frei vor). Die Masse und den Gehalt an AM erhält man anschließend über die um den Kupfergehalt (ICP-OES) verminderte Masse

des Sinkprodukts. Für die Versuche galten die in Tabelle 64 angegebenen Parameter. Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

1) Probenahme vom Aufgabegut für EA und ICP-OES
2) Nasszerkleinerung des Aufgabegutes in der FKM
3) Filtration und Trocknung des Mahlguts
4) Sanfte Desagglomeration des Mahlgutes mit Handmörser, Probenteilung und Probenahme mit Riffelteiler
5) Mischen der zerkleinerten Probe mit Schwerflüssigkeit und Desagglomeration im Ultraschallbad (15 min)
6) Zentrifugation* und Abtrennung des Überstandes
7) Filtration, Waschung des Filterkuchens mit Wasser (3x), Trocknung und Wägung

Tabelle 64: Versuchsparameter für die Aufschlusszerkleinerung und die Schwimm-Sink-Sortierung

Parameter	Wert/Typ
Zerkleinerung in der FKM	
Aufgabegut	Klasse < 0,2 mm einer FF des Typs 1
$m_{A,< 200\ \mu m}$ in g	32
x_V in %	≈ 39 (angenommene Dichte von 2,5 g/cm3)
m_{Wasser} in g	20
$\varphi_{Mahlraum}$ in %	ca. 66
$t_{Mahlung}$ in min	10, 20, 30
Mahleinstellungen	Stufe 3, siehe [126]
Schwimm-Sink-Sortierung und Zentrifugation	
Schwerflüssigkeit	Natrium-Polywolframat (Fa. TC-Tungsten Compounds GmbH)
$\rho_{Schwerfl}$ in g/cm^3	2,8
$m_{Schwerfl}$ in ml	≈ 19,5
$m_{A,< 200\ \mu m}$ in g	≈ 10
$t_{VWZ,\ Zentrifuge}$ in min	30
$n_{Zentrifuge}$ in min^{-1}	3500

*Untersuchte Einstellungen

Um die Röhrchen nicht erneut zu beschädigen wurde auf eine Beanspruchung bei n = 4000 min^{-1} und t = 30 min verzichtet.

Drehzahl n in min^{-1}	t in min	Kommentar/Beobachtung
500	1	Keine sichtbare Trennung der Phasen
1000	3	Keine sichtbare Trennung der Phasen
2000	5	leicht hellere Phase (Graphit-Schimmers/Glanz) hat sich oben ausgebildet (ca. 1 cm dick)
3000	10	Siehe n = 2000 und t = 10 min
4000	15	Deutlichere Ausbildung der oberen Phase, aber darunter befindliche noch immer Trübe noch immer vorhanden (schwarz)
5000	20	Beschädigung der Röhrchen

Ergebnisse

In Abbildung 32 zeigt sich, dass der Gehalt an Kohlenstoff im Sinkprodukt mit Zunahme der Zeit konstant verläuft. Das Masseausbringen des Sinkprodukts und das Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs darin verändern sich ebenfalls kaum. Bei einer Beanspruchungsdauer von t = 30 min kommt es, entgegen den Erwartungen, für beide jedoch zu einem leichten Anstieg. Dies kann bspw. auf einen Fehler bei der Probenahme (unsaubere Trennung der Produkte aufgrund schlecht erkennbarer Phasengrenze) oder auch einen Fehler infolge der Probenbeschaffenheit (Inhomogenität, anhaftende Rückstände der Schwerflüssigkeit) zurückzuführen sein.

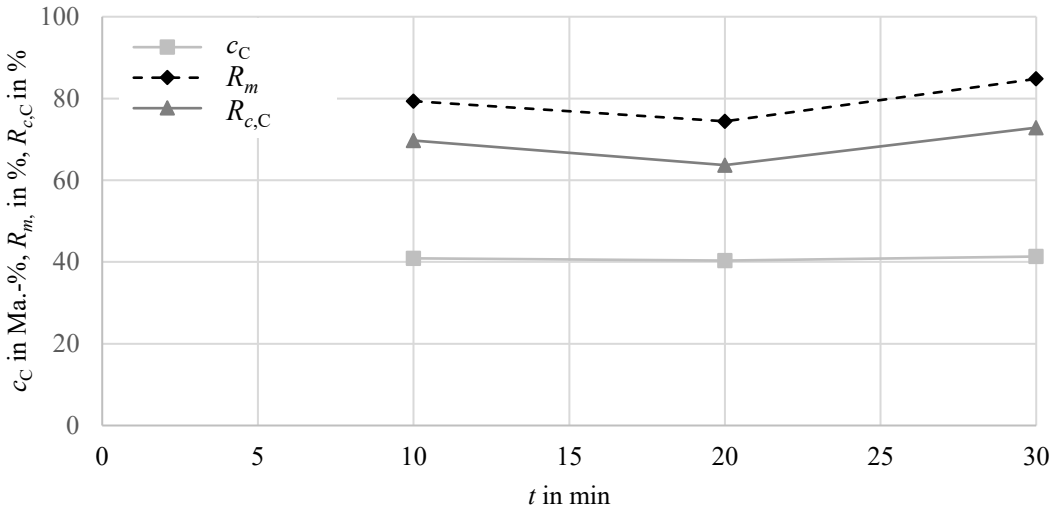


Abbildung 32: Masseausbringen des Sinkgutes sowie Gehalt und Wertstoffausbringen des Kohlenstoffs darin in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer

Die Ergebnisse lassen die Aussage zu, dass innerhalb des untersuchten Beanspruchungszeitraumes kaum bis kein Einfluss der Zeit auf das Zerkleinerungsergebnis vorhanden ist. Es ist jedoch zu prüfen inwieweit eine Beanspruchungszeit von t > 30 min eine

Veränderung, insbesondere des Masseausbringens und Wertstoffausbringens des Kohlenstoffs im Sinkprodukt, hervorruft. Es besteht jedoch auch eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die insgesamt geringen Unterschiede in den Kenngrößen auf einen methodischen Fehler zurückzuführen sind. Innerhalb der in Anhang D beschriebenen Untersuchungen wurde der Einfluss einer Ultraschallbeanspruchung auf die PGV der FF nachgewiesen. Die hohe Beanspruchungsdauer von t = 15 min mittels Ultraschall zur Desagglomeration der Partikel in der Schwerflüssigkeit kann so auch zum (weiteren) Aufschluss der Partikel-verbunde geführt haben. Eine Wiederholung des Versuchs bzw. einzelner Teilversuche wird daher empfohlen.

Nichtsdestotrotz kann wie bereits in Kapitel 5.3.3 eine Anreicherung des Kohlenstoffs im Schwimmprodukt und eine Abreicherung im Sinkprodukt beobachtet werden (Tabelle 65). Ein Vergleich mit den Kenngrößen der Klasse vor der Beanspruchung ist aufgrund nicht vorliegender Analysenwerte für diese Klasse nicht möglich. Es kann daher keine Aussage zum Einfluss der Beanspruchung auf den Aufschlussgrad der AMs getroffen werden. Es ist jedoch zum einen festzuhalten, dass mit Zunahme der Beanspruchungszeit in der FKM und anschließender 15-minütiger Ultraschallbeanspruchung keine nennenswerte Veränderung mehr im Anreicherungsverhalten der Produkte erreicht wird. Zum anderen ist der Kohlenstoffgehalt im Sinkprodukt mit $c_{C,Sink} \approx 41$ Ma.-% noch immer sehr hoch und auch der angenäherte Erwartungswert für das Masseausbringen von $R_{m,Schwimm} = c_{C,0}$ wird nach keiner der Beanspruchungsdauern erreicht.

Tabelle 65: Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Produkte der Schwimm-Sink-Sortierung nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern der FF in der FKM + 15 min Ultraschallbeanspruchung

t in min	$c_{C,0}$ in Ma.-%	$i_{C,Schwimm}$	$i_{C,Sink}$	$R_{m,Schw}$ in %	Δm in %
10	46,5	1,5	0,8	20,7	-7,4
20	48,5	1,6	0,9	25,6	-8,2
30	45,9	1,6	0,9	15,2	-5,6

Es konnte durch Rückbilanzierung der Produktmassen zudem für alle drei Beanspruchungszeiten ein Massezuwachs ermittelt werden. Dieser ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf anhaftende Rückstände der Schwerflüssigkeit an den Partikeln zurückzuführen. Die dreimalige Waschung der Produkte mit destilliertem Wasser muss daher als nicht ausreichend bewertet werden. Als Folge der dadurch fehlerhaften Massen der Produkte sind demnach auch die ermittelten Werte für die Kenngrößen der Produkte als fehlerbehaftet anzusehen.

Die untersuchte Methode in der Art und Weise wird daher nicht als geeignet zur Ermittlung des Aufschlussgrades der AM eingeschätzt. Zur genauen Überprüfung dieser Aussage wird eine Ermittlung der Elementgehalte in den Produkten über ICP-OES empfohlen, worauf aufgrund der bisher gewonnenen Ergebnisse verzichtet wurde. Als eine mögliche Fehlerquelle der Methode kann eine nicht eindeutige Phasengrenze zwischen dem Schwimm- und Sinkprodukt bzw. dem nicht vorhanden/nicht sichtbaren Zwischenprodukt im Probengläschen genannt werden. Eine saubere Trennung der Produkte ohne eine Rückvermischung ist dadurch erschwert bzw. nicht möglich. Bei der Nassmahlung haftet zudem etwas Mahlgut am Deckel des Mahlgefäßes, welches infolgedessen möglicherweise nicht zerkleinert wird. Es ist ggf. möglich eine ähnliche Herangehensweise zur Ermittlung des Aufschlussgrades, mit einer Zerkleinerung der FF mittels Ultraschallbeanspruchung als Alternative zu verfolgen bzw. eine Wiederholung des Versuchs unter Verzicht der 15-min Beanspruchung mittels Ultraschall zur Desagglomeration anzustreben.

Prinzipiell sollte bei beiden Methoden das Masseausbringen des Leichtgutes mit Zunahme der Beanspruchungsdauer in der FKM zunehmen, da ein höherer Anteil des zunächst nicht aufgeschlossenen Kohlenstoffs nun aufgeschlossen vorliegen sollte. Das Schwergut hingegen sollte einen immer geringer werdenden Kohlenstoffgehalt aufweisen. Das Masseausbringen des Schwerguts kann infolge des verminderten Kohlenstoffanteils abnehmen oder auch durch das Ausbringen von Komponenten aus dem Zwischenprodukt (oder sogar auch Schwimmprodukt) zunehmen.

Anhang H: Mineral Liberation Analysis (MLA)

Material und Methoden

Durch die Kombination eines REMs mit einer EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy) können die in der Probe enthaltenen Elemente charakterisiert und quantitativ analysiert werden. Informationen über enthaltene Mineral bzw. Komponentenassoziationen sowie Aufschluss- und Verbindungsverhältnisse können durch die Verwendung einer automatisierten REM-basierten Bildanalyse gewonnen werden, bspw. die Mineral Liberation Analysis. Eine solche kann im Geometallurgie-Labor am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie (Bereich für Lagerstätten Lehre und Petrologie) durchgeführt werden. Das dort genutzte REM ist vom Typ Quanta 650 MLA-FEG der Fa. FEI ist kombiniert mit einem X-Flash EDX Detektor der Fa. Bruker. Die genutzte

Software MLA 2.9 und MLA 3.1 gehört zum FEI Programm. Das Labor nutzt zudem ein Hochvakuum-Kohlenstoff-Beschichtungssystem und ist auch für die Probenpräparation (Einbetten und Polieren) zuständig [138, 162]. Weitere Informationen zum Messprinzip finden sich in [110]. Für die Analyse wurde eine Probe FF < 1,0 mm des Typ 1 genutzt.

Ergebnisse

In Abbildung 33 wird das über MLA erzeugte Bild der eingebetteten Probe der FF gezeigt. Die über die vom Benutzer eingegebenen Dichten ermittelten Gehalte für die einzelnen Komponenten in der FF sowie deren enthaltene Elemente und die ausgemachte Fläche im Bild sind in Tabelle 66 angegeben. Die enthaltenen Elemente sind entsprechend der Höhe ihrer Gehalte in der Komponente in abnehmender Reihenfolge angegeben.

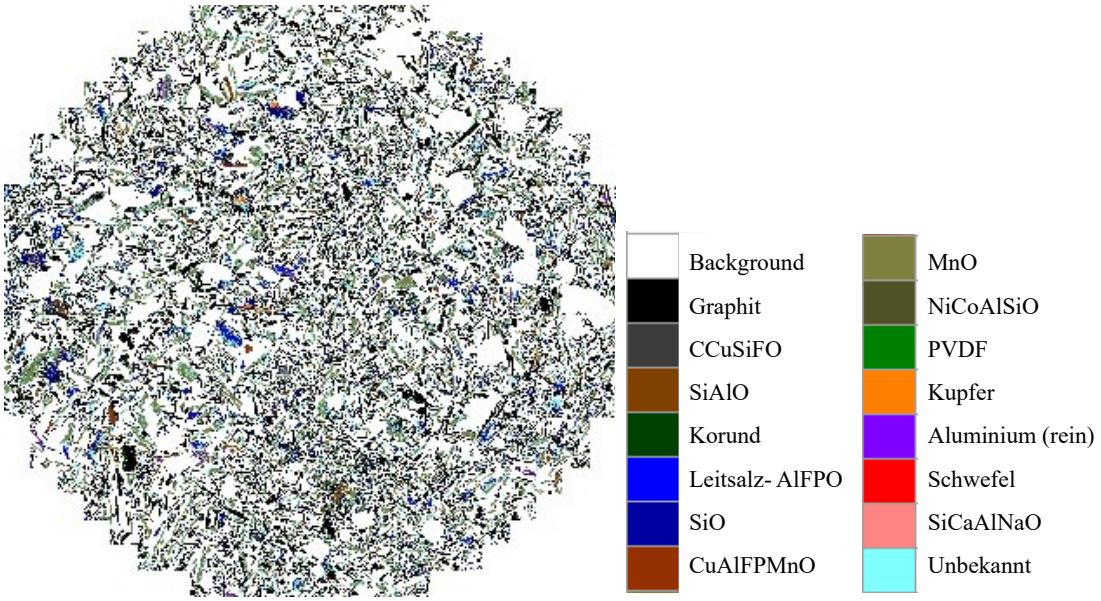


Abbildung 33: Aufnahme der in Carnauberwachs eingebetteten Probe der FF des Typs 1 aus der MLA und identifizierte Komponenten

Für die Untersuchungen bietet sich die Möglichkeit die Komponenten in Gruppen einzuordnen (Tabelle 66). Eine sinnvolle Möglichkeit stellt die folgende dar: Aktivmaterialien/Kathodenbeschichtung (1), PVDF (2), Anodenbeschichtung (3), Kathodenfolie (4), Anodenfolie (5), Verunreinigungen/Rest (6). Der gesamte Gehalt der Gruppe Verunreinigungen/Rest beläuft sich dann auf c = 5,37 Ma.-%. Der für Graphit (auch unter Einbeziehung des Gehaltes an Kohlenstoff mit c = 62,6 Ma.-% in der Komponente CCuSiFO) ermittelte Gehalt ist im Vergleich zu den über ICP-OES (siehe Tabelle 26) ermittelten Werten deutlich geringer. Der Gehalt der Gruppe Aktivmaterialien/Kathodenbeschichtung liegt bei c = 40,0 Ma.-%, und entspricht damit dem über Bilanzierung in Kapitel 5.1.2 ermittelten Wert für die AM.

Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der über MLA ermittelte Wert nicht den Gehalt an Lithium (aufgrund der Stellung im Periodensystem kaum detektierbare charakteristische Strahlungsenergie) in der Verbindung berücksichtigt. Aufgrund des verhältnismäßig geringen Gehalts an Lithium in den AM kann dennoch von einem ähnlich hohen Gehalt der AM gesprochen werden. Der über MLA ermittelte Gehalt an PVDF hingegen ist deutlich höher als der in der Literatur im Allgemeinen für Binder angegebene (siehe Tabelle 1). Die Werte für die AM, das Kupfer sowie auch Aluminium (insbesondere unter Einbeziehung des in der Gruppe Kathodenfolie vorliegende Aluminium mit c = 19,5 Ma.-% darin) liegen in einem ähnlichen Bereich wie die über ICP-OES ermittelten Werte (siehe Tabelle 26).

Zur Berechnung des Aufschlussgrades der AM wird der Gehalt der in der FF aufgeschlossen vorliegenden AM-Partikel benötigt. Für dessen Ermittlung wird die folgende Vorgehensweise vorgeschlagen:

1) Selektierung der Partikel mit Größen zwischen 1 und 20 (Primär- und Sekundärpartikelgröße) durch Filter
2) Selektierung der ausgewählten Partikel mit einem Gehalt von bspw. > 80 % der Gruppe Aktivmaterial/Kathodenbeschichtung durch Filter
3) Ermittlung des Gehalts der verbleibenden (aufgeschlossenen AM-) Partikel

Ist die Ermittlung des Gehaltes der aufgeschlossenen AM-Partikel auf die eben beschriebene Weise möglich, kann aus den Ergebnissen ebenfalls die Anzahl der freien AM-Partikel $n_{AM,frei,<100\mu m}$, wie sie für die in Kapitel 4.2.6 beschriebene Berechnung des Aufschlussgrades benötigt wird, ermittelt werden. Für die Ermittlung einer mittleren AM-Partikelgröße in der FF $\bar{x}_{\mathrm{AM,ges,FF}}$, welche für die dort durchgeführte Berechnung ebenfalls benötigt wird, müssen zunächst alle AM-Partikel erfasst werden und anschließend in Klassen eingeteilt werden. Die Herausforderung stellt in diesem Fall die Erfassung der AM-Partikel dar.

Aufgrund einer sehr hohen Datenmenge muss für die Auswertung mit der MLA-Software zunächst ein Versuch der Datenreduzierung über bspw. ein Datenbankenmanagement-system wie bspw. Microsoft Access unternommen werden. Ratsam sind ebenfalls eine Klassierung der FF und die Analyse der einzelnen Klassen. Interessant für die Ermittlung des Aufschlussgrads ist dann insbesondere die Klasse < 100 µm.

Tabelle 66: Über MLA in der FF des Typ 1 ermittelte Komponenten mit deren enthaltenen Elementen, dem Gehalt der Komponente und der ermittelten Fläche im Bild

Komponente	Elemente	*c* in Ma.-%	Fläche in %	Gruppe
Graphit	C	12,05	12,84	3
CCuSiFO	C, O, Cu*, Si*, F*	7,40	17,03	3
SiAlO	Si, O, Al*	0,25	0,22	6
Korund	O, Al, Si*	8,49	4,89	3
Leitsalz- Al-Folie	F, Al, O, P, Mn*	2,57	1,97	4
SiO	O, Si, Mn*	4,82	2,77	6
CuAlFPMnO	Cu, O, Al, F*, Mn*, P*, S*	0,56	0,22	5
MnO	Mn, O	30,02	17,36	1
NiCoAlSiO	Ni, O, Co, Mn*, Al*, Si*	9,96	5,72	1
PVDF	C, F, Mn, H*, Al*	21,34	28,23	2
Kupfer (rein)	Cu, O	1,82	0,47	5
Aluminium (rein)	Al	0,42	0,35	4
Schwefel	S	0,00	0,01	6
SiCaAlNaO	O, Si, Ca, Al, Na	0,30	0,26	6
Unbekannt	Unbekannt	0,00	7,65	6

* Gehalt in Verbindung < 5 Ma.-%

Anhang I: Reproduzierbarkeit und Fehlerbetrachtung

Es ist zunächst einmal darauf hinzuweisen, dass das Aufgabegut für die verschiedenen Untersuchungen aus verschiedenen Aufbereitungsversuchen der LIBs stammt. Es wurde jeweils auf das Material zurückgegriffen, welches aktuell anfiel bzw. zur Verfügung stand. Dabei wurden mitunter verschiedene Zerkleinerungsaggregate, unterschiedliche Parameter sowie LIB-Versionen eines LIB-Typs genutzt. Dies führt zwangsläufig zu Abweichungen in den Gehalten, der PGV und anderen Charakteristika der FF. Wiederholungsversuche mit ein und demselben Material waren so nur in sehr begrenztem Umfang möglich. Insbesondere auch da jeweils eine ausreichende Menge an Material zur Aufgabe bereitgestellt werden musste um weitestgehend repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Ein primäres Ziel war es jedoch die Methoden auf ihre Eignung zur Sortierung der FF hin zu überprüfen. Dieser Aufgabe konnte dennoch nachgegangen werden.

Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Für die Analyse durch die ICP-OES wurde generell eine Probenteilung mittels Rotationsprobenteiler bis auf die für den Aufschluss eingesetzte Menge durchgeführt.

Von einer Gesamtprobe wurden im Normalfall jeweils 3 Teilproben (aufgrund zeitlicher Limitationen teilweise nur eine Teilprobe) hergestellt und durch die ICP-OES anschließend eine Dreifachbestimmung jeder Teilprobe durchgeführt. Der für die Untersuchungen als akzeptierbarer relativer Fehler festgesetzte Wert belief sich auf max. 15 % (Inhomogenität des Materials, Zielstellung der Eignungsprüfung). Wurde diese Grenze überschritten, wurde die Analyse im Normalfall bzw. nach Möglichkeit wiederholt. Allgemeine Fehler in diesem Zusammenhang konnten u.a. bei der Probenvorbereitung durch eine ungenaue Wägung der Proben, zu inhomogenem Material oder Fehler bei der Vorbereitung der Standards für die ICP-OES, auftreten. Im Einzelnen ist die Probenbeschaffenheit der Produkte der Gegenstromsortierung, des durchlaufenen resultierenden Aufbereitungsverfahrens und der Schwimm Sink-Sortierung hinsichtlich der Partikelgröße teilweise als sehr inhomogen anzunehmen. Auf eine Zerkleinerung der Proben auf Analysenfeinheit wurde dennoch zunächst verzichtet (Vermeidung von Materialverlust, Minimierung des zeitlichen Aufwandes), was als Ursache für diesen hohen relativen Fehler zu sehen ist. Der dem Messgerät inhärente Fehler belief sich auf jeweils < 1 %.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass eine zunächst etablierte Aufschlussmethode mit Salpetersäure (HNO_3) ungeeignet für Proben der FF war, welche aus den zur Verfügung stehenden Fahrzeug-LIBs stammten. Die Methode wurde im Vorfeld für eine FF aus LIBs, welche aus Mobiltelefonen stammten und auf deren Elektroden LCO als AM eingesetzt wurde, entwickelt. Auf den Elektroden der LIBs aus den Elektrofahrzeugen wurde als AM hingegen NMC, LMO, NCA etc. eingesetzt. Für diese AMs erfolgte der Aufschluss mit HNO_3 nur unvollständig. Mit Hilfe dieser Methode erhaltene Analysenergebnisse für Proben sind als zu stark fehlerhaft eingestuft wurden (Abweichungen für Co, Mn, Ni von durchschnittlich > 20 %). Für die Elemente wurden oft zu geringe Gehalte ermittelt. Dies betrifft insbesondere die Proben der Versuche zur Siebklassierung und der Magnetscheidung sowie einige andere (bspw. Aufschlusszerkleinerung). Nachdem dieser Fehler ermittelt und eine neue Aufschlussmethode mit Königswasser (3 HCl: 1 HNO_3) etabliert wurde, konnten zum Ende der Bearbeitungszeit hin die in den Untersuchungen gewonnenen Proben korrekt gemessen werden. Aus Zeitgründen und zur Aufwandsminimierung konnte jedoch nur ein Teil dieser Proben (besonders relevante) erneut und ggf. auch nur durch Einfachbestimmung untersucht werden.

Für die Auswertung wurden die Gehälter der einzelnen Elemente des Aufgabegutes im Normalfall über eine Rückbilanzierung der Massen in den Produkten ermittelt. Zwar wurde das Aufgabegut generell ebenfalls analysiert, jedoch entstanden dabei teilweise hohe Abweichungen (gewöhnlich mindestens > 1 %, Inhomogenität des Materials), so dass die über die Rückbilanzierung erhaltenen Werte als verlässlicher eingestuft wurden. Die Größenordnungen der gemessenen und der über die Rückbilanzierung erhaltenen Werte lagen jedoch prinzipiell, mit wenigen Ausnahmen, welche als fehlerhaft eingestuft wurden, in einem ähnlichen Bereich. Aufgrund der großen Menge an Messwerten wurde auf die Berechnung einer durchschnittlichen Abweichung zwischen den über Rückbilanzierung und ICP-OES ermittelten Werten verzichtet.
Teilweise war es notwendig die Proben für die Analysen auf Analysenfeinheit herunter zu zerkleinern (ab x > 0,315 mm). Dadurch kam es jedoch zu Materialverlusten (vermutlich hauptsächlich Graphit infolge seiner Schmierfähigkeit) an den Gefäßwänden des Mahlbechers der FKM. Dieser Umstand ließe sich zwar durch eine geeignetere Zerkleinerungsmethode wie der Kryogenmahlung umgehen, würde aber einen deutlich höheren zeitlichen und finanziellen Aufwand bedeuten (4 Mahlungen/pro Tag plus Kosten für die Kühlung der Mühle). Untersuchungen zur Zerkleinerung des Materials in einer Schneidmühle haben ebenfalls stattgefunden, mussten aufgrund eines zu hohen Verlustes an Material (insbesondere magnetisches) als nicht geeignet eingestuft werden. Durch die Beanspruchung in der FKM kam es zudem zu keiner Zerkleinerung der in der FF enthaltenen Separatorbestandteile. Diese mussten ggf. abgesiebt, ausgewogen und bei der Messwertübertragung mit beachtet werden. Insgesamt stellt somit keine der genannten Methoden eine optimale Lösung dar. Eine Auswahl und die Entscheidung zur FKM erfolgte daher mit Hinblick auf die Kosten, den zeitlichen Aufwand sowie den tatsächlichen Nutzen (Schwerpunkt: Ermittlung der Eignung verschiedener Prozesse zur Anreicherung von Komponenten).

Elementaranalyse

Für die EA wurden jeweils 3 Proben, entsprechend der vom Hersteller empfohlenen Vorgehensweise, manuell eingewogen und analysiert. Aus den drei Messwerten für den Kohlenstoffgehalt wurde anschließend der Mittelwert gebildet. Der für diese Untersuchungen als akzeptierbarer relativer Fehler festgesetzte Wert belief sich auf max. 5 %. Bei Bedarf wurde die Analyse nach Möglichkeit wiederholt. Im Zuge der Probenvorbereitung kann es hier insbesondere durch unsauberes Arbeiten zu Fehlern

kommen. Die Probenvorbereitung wurde zudem von mehreren verschiedenen Personen vorgenommen, wodurch ebenfalls Abweichungen auftreten können. Insgesamt ist die Analyse an einen gewissen, nicht unerheblichen zeitlichen Aufwand gekoppelt, den es innerhalb der Untersuchungen zu begrenzen galt. Durch häufige Defekte und Reparaturen kam es zudem zu längeren Standzeiten des für die Analyse genutzten Gerätes. Ein aus diesen Umständen resultierender Fehler sollte nicht gegeben sein, kann jedoch nicht komplett ausgeschlossen werden.

Ermittlung des Trennmerkmals (magnetische Suszeptibilität und Dichte)

Der relative Fehler für die mit Hilfe der Suszeptibilitätswaage ermittelten magnetischen Suszeptibilitäten der reinen Stoffe sowie der Elektrodenbeschichtungen liegt mit Ausnahme des PVDF (f_{rel} = 8,2 %) bei < 5 %. Für alle Stoffe wurden zwischen 3 und 6 Messwerte generiert aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Der relative Fehler für die Dichten der reinen Stoffe liegt, mit Ausnahme von LMO (f_{rel} = 11,8 %) bei < 3,5 %. Für alle Stoffe wurden 3 bis 5 Messungen durchgeführt und aus den erhaltenen Messwerten der Mittelwert gebildet. Eine Entscheidung zur Zerkleinerung von Proben ab x > 0,315 mm auf Analysenfeinheit erfolgte entsprechen der oben bereits genannten Randbedingungen.

Ermittlung Aufschlussgrad

Die Ermittlung des Aufschlussgrads erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.2.6 beschriebenen Weise. Dabei wurde angenommen, dass die AM-Partikel als Kugel vorliegen. Das trifft nur auf bestimmte AM-Typen zu. Herstellerangaben zu den Gehalten bestimmter AMs in der Kathodenbeschichtung sind selten zugänglich. Diese sind jedoch zur Berechnung der mittleren Dichte $\bar{\rho}_{AM}$ notwendig. In den meisten Fällen muss hier eine zweckmäßige und/oder sinnvolle Annahme getroffen werden. Der über die trockene Siebanalyse ermittelte massenmäßige Anteil von Partikeln < 100 µm ($Q_3(x < 100\mu m)$) kann aufgrund von Wechselwirkungen (siehe Anhang J) zwischen den Partikeln bereits fehlerhaft sein. Für die Ermittlung einer PGV mit Partikelgrößen x > 5 µm wird, wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, generell eine Nasssiebung empfohlen. Aufgrund eines zu erwartenden deutlich erhöhten Aufwandes bei der Nachbereitung und der Probenvorbereitung für die REM-Aufnahmen wurde darauf verzichtet. Die vorgeschlagene und angewandte manuelle Ermittlung der Anzahl freier AM-Partikel $n_{AM,frei,<100\mu m}$ kann ggf. durch eine Ermittlung über die MLA ersetzt werden. Eine deutliche Verbesserung des Ergebnisses wird dadurch jedoch nicht erwartet. Für die

Genauigkeit der mittleren AM-Partikelgröße $\bar{x}_{AM,ges,FF}$ spielt die Qualität der Analyse bzw. die Genauigkeit vorhandener Hersteller- bzw. Literaturangaben eine entscheidende Rolle. Die Masse der gesamten AM in der FF $m_{AM,ges,FF}$ wird über die Bilanzierung aller sonstigen enthaltenen Komponenten ermittelt. Zum einen ist davon auszugehen, dass nicht alle enthaltenen Komponenten bekannt sind. Zum anderen ist die Quantifizierung teilweise schwierig (Fluorgehalt des Binders, organische Lösungsmittel). Durch mehrere Annahmen sowie zusätzliche Fehler der Analysenmethoden stellt der über diesen Weg ermittelte Wert für den Aufschlussgrad somit lediglich eine in diesem Fall jedoch hinreichende Näherung an den tatsächlichen Wert dar.
Die Annahme des ausschließlichen Vorliegens freier AM-Partikel in einer Partikelklasse in denen Partikel mit der Primär- bzw. Sekundärpartikelgröße der AMs angesiedelt sind, kann jedoch als wenig fehlerbehaftet bewertet werden. Freie AM-Partikel, die bspw. bei der Siebanalyse dennoch in höheren Klassen ausgetragen werden, sind als Fehlaustrag zu sehen (Austrag aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln).

Siebklassierung

Die Reproduzierbarkeit der Siebklassierung wurde mit Hilfe der FF des Typs 1.4 überprüft. Dazu wurde dreimal die PGV mit unabhängigen Einzelproben aus einer Gesamtprobe (Riffelteiler) ermittelt. Die ermittelten Kennwerte und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 67 angegeben.

Tabelle 67: Kennwerte der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Siebklassierung

Kennwert	1. Siebung	2. Siebung	3. Siebung	Mittelwert	σ	f_{rel} in %
S_v in mm²/mm³	48,73	45,07	45,11	46,30	2,11	4,5
x_{mod} in mm	0,150	0,052	0,052	0,0515	0,057	67,4
x_{50} in mm	0,260	0,250	0,242	0,251	0,009	3,6
x_m in mm	0,337	0,323	0,319	0,326	0,010	3,0

Es wird von einer Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie einer Übertragbarkeit auf die restlichen Siebklassierungen ausgegangen. Zwar wurden die PGV für eine Siebdauer von t = 20 min ermittelt (Siebdauer für die Siebklassierung t = 10 min), es wurde jedoch ab $t \geq 10$ min kein Einfluss mehr auf die PGV beobachtet (Abbildung 34).

Eine Analyse der Produkte der Siebklassierung für die FF des Typs 1.1 bezüglich deren Zusammensetzung mittels ICP-OES konnte aufgrund der zunächst ungeeigneten

Aufschlussmethode letztendlich nur über die Analyse einer Teilprobe (und nicht wie zuvor beschrieben über drei) erfolgen.

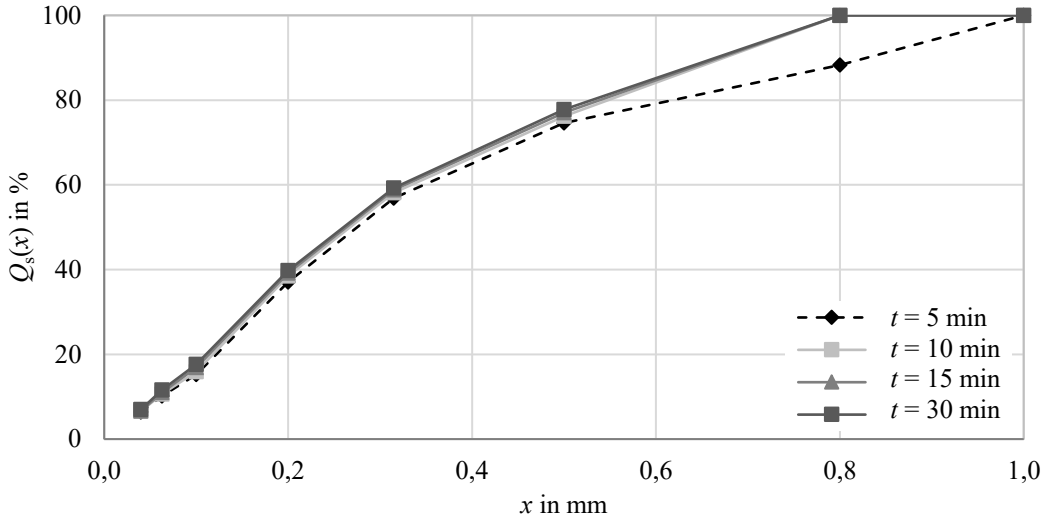


Abbildung 34: Summenverteilungen der FF nach unterschiedlichen Siebdauern

Magnetscheidung

Für die Magnetscheidung einer FF aus Mobiltelefonen wurde ein Wiederholungsversuch durchgeführt dessen Ergebnisse in Abbildung 35 dargestellt sind. Die dafür genutzten Aufgabegüter wurden über Riffelteilung aus einer Gesamtmenge erzeugt. Anhand der Ergebnisse wird von einer, jedoch nicht statistisch abgesicherten, Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit auf die anderen FF ausgegangen.

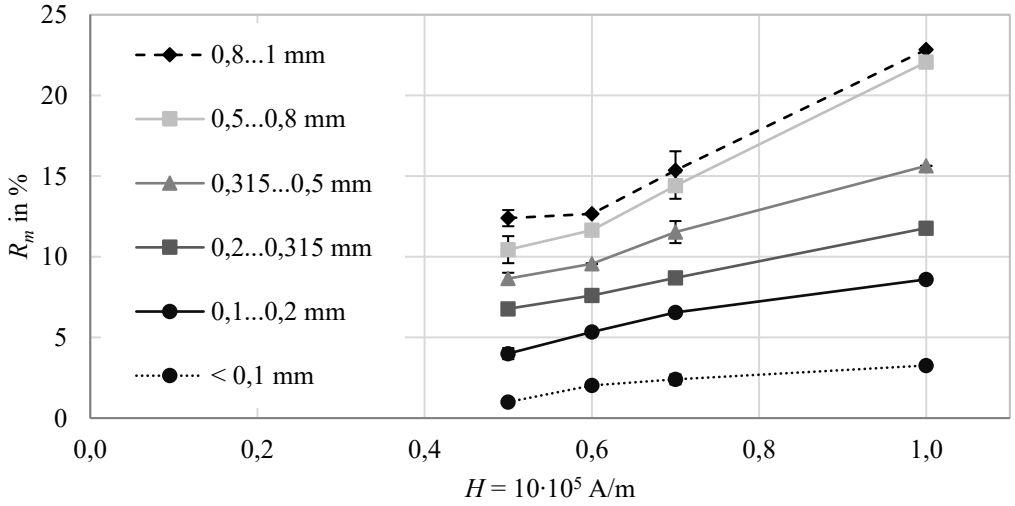


Abbildung 35: Wiederholungsversuch der Magnetscheidung einer FF von LIBs aus Mobiltelefonen

Für die Auswertung wurden zur Aufwandsminimierung lediglich die Produkte der Klassen 0,1…0,2 mmm und 0,5…0,8 mm der FF der Typen 1 bis 3 mittels ICP-OES

analysiert. Aufgrund der zunächst ungeeigneten Aufschlussmethode konnte, wie auch bei der Siebklassierung, diese nur über eine Teilprobe erfolgen. Als Bezugsgröße für die Ermittlung der Kenngrößen für diese beiden Klassen wurden die über ICP-OES ermittelten Werte herangezogen. Typischerweise sind diese auch über eine Bilanzierung der Produkte zugänglich. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der anderen Klassen wurde hier jedoch darauf verzichtet. Dadurch kommt es teilweise jedoch zu Fehlern in der Gesamtbilanz bspw. durch Masseverluste, Fehlern bei der Probenahme und dem Messsystem inhärente Fehler. Als Ausgangsgehalte der Klassen wurden die über ICP-OES und die EA erhaltenen Werte der Siebklassierung herangezogen. Zur Ermittlung des Kohlenstoffgehalts ist eine EA für die NMP aller Klassen erfolgt. Über eine Rückbilanzierung (der Masse im Aufgabegut und im NMP) wurde daraus der Gehalt des Kohlenstoffs im MP bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m ermittelt. Aufgrund der lediglich einmaligen Durchführung der Versuche, der Ermittlung der Elementgehalte über ICP-OES über nur eine Teilprobe sowie der Ermittlung der Ergebnisse für das MP dieser Klasse durch eine Rückbilanzierung sind diese kritisch zu betrachten. Eine Wiederholung und Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Versuchs wird daher dringend empfohlen.

Schwimm-Sink-Sortierung

Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Methode wurden durchgeführt (Anhang O). Für diese wurden jedoch lediglich die Gehalte des Kohlenstoffs in den Produkten ermittelt. Die Ermittlung der Gehalte der verbleibenden Elemente in den Produkten über die ICP-OES wird zur Komplettierung der Ergebnisse empfohlen.

Gegenstromsortierung:

Die Versuche zur Gegenstromsortierung wurden jeweils nur einmal durchgeführt. Bei der Ermittlung der Elementgehalte in den Produkten über ICP-OES kam es teilweise zu relativen Fehlern von > 5 %, insbesondere für die Folienkomponenten. In den Produkten kam es mitunter zu hohen Wertstoffausbringen (visuelle Beurteilung) der Separatorfolie. Diese wurde vor der Probenahme abgesiebt und ausgewogen. Um weitere mögliche Masseverluste zu vermeiden sowie zur Wahrung der Vergleichbarkeit wurde auf eine zusätzliche Zerkleinerung aller Proben im Vorfeld verzichtet. Die Separatorfolie wurde komplett aus Kohlenstoff-bestehend betrachtet und anschließend dem über EA ermittelten Kohlenstoffgehalt (Analyse von je 3 Teilproben) des jeweiligen Produktes zugerechnet. Die Gehalte für das Aufgabegut der FF < 1,0 mm und der Klasse 0,2…1,0 mm dieser FF wurden über eine Rückbilanzierung der einzelnen Massen in den

jeweiligen Produkten ermittelt. Zur Ermittlung der Gehalte der Klasse < 0,2 mm wurde eine Rückbilanzierung über die Elementmassen der Klasse 0,2…1,0 mm und der FF < 1,0 mm durchgeführt.

Resultierendes Aufbereitungsverfahren

Das vorgeschlagene Verfahrensfließbild wurde einmalig durchlaufen. Die Analyse der Produkte erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.2.2 bzw. Anhang C beschriebenen Vorgehensweise.

Aufschlusszerkleinerung

Die Aufschlusszerkleinerung in der FKM mit einer Beanspruchungsdauer von t = 5 min wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dreimal wiederholt. Für die Produkte der Aufschlusszerkleinerung in der FKM sowie auch mittels Ultraschallbeanspruchung wurde keine ICP-OES-Analyse durchgeführt. Die Gehalte des Kohlenstoffs wurden entsprechend der in Kapitel 4.2.2 Vorgehensweise bestimmt.

Anhang J: Einfluss der Methode auf die Partikelgrößenverteilung der FF

Tabelle 68: Kenngrößen der über verschiedene Methoden erhaltenen PGV der FF des Typs 1.4

Methode	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
Trockene Siebanalyse	251,0	52,0	326,3
Nasse Siebanalyse	241,0	26,0	329,0
Laserbeugung der Klasse < 315 µm	36,9	10,0	80,8

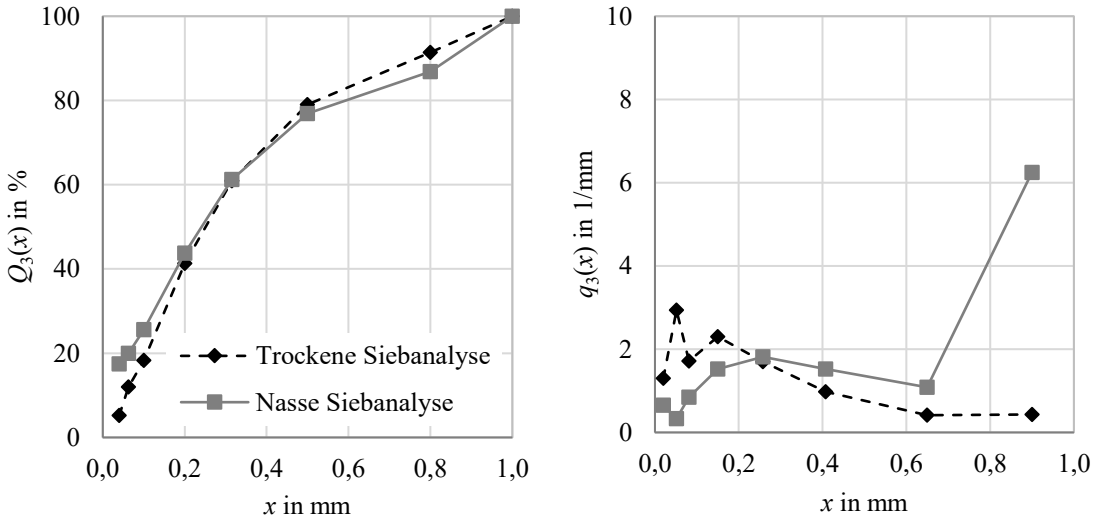


Abbildung 36: Summen- und Dichteverteilungen der Siebturmanalysen (Massenverteilungen)

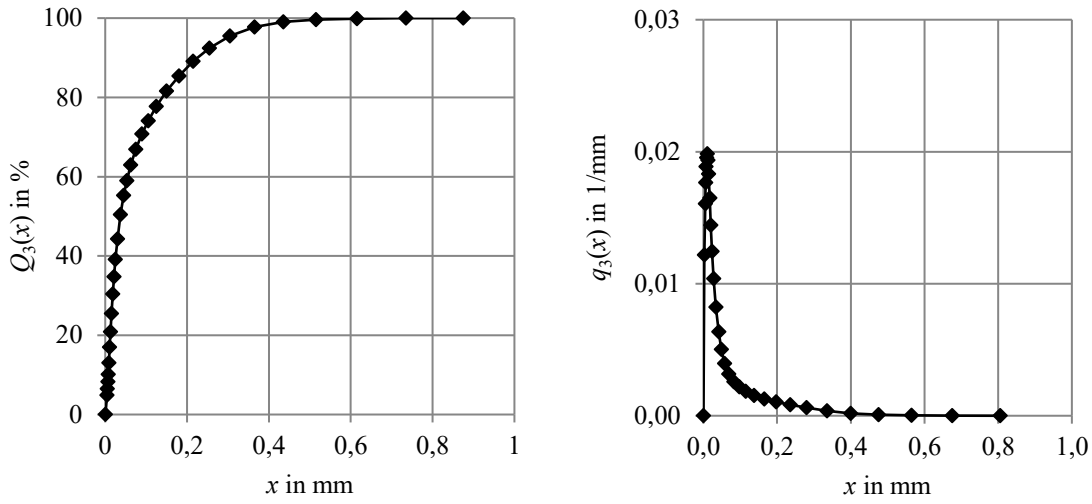


Abbildung 37: Laserbeugungsanalysen der Klasse < 315 µm der FF des Typs 1.4

Anhang K: Ergebnisse der Siebklassierung der FF der Typen 2 und 3

Typ 2 und 3

Das Masseausbringen nimmt auch für die Typen 2 und 3 in Abhängigkeit von der Partikelgröße gleichmäßig zu (Abbildung 38 und Abbildung 39). Lediglich für Typ 3 deutet sich zwischen x = 0,5...0,8 mm ein sehr leichter Abfall an. Die Medianwerte x_{50} sind dem für Typ 1.1 ähnlich. Sie liegen bei 0,41 mm für Typ 2 und 0,42 mm für Typ 3.

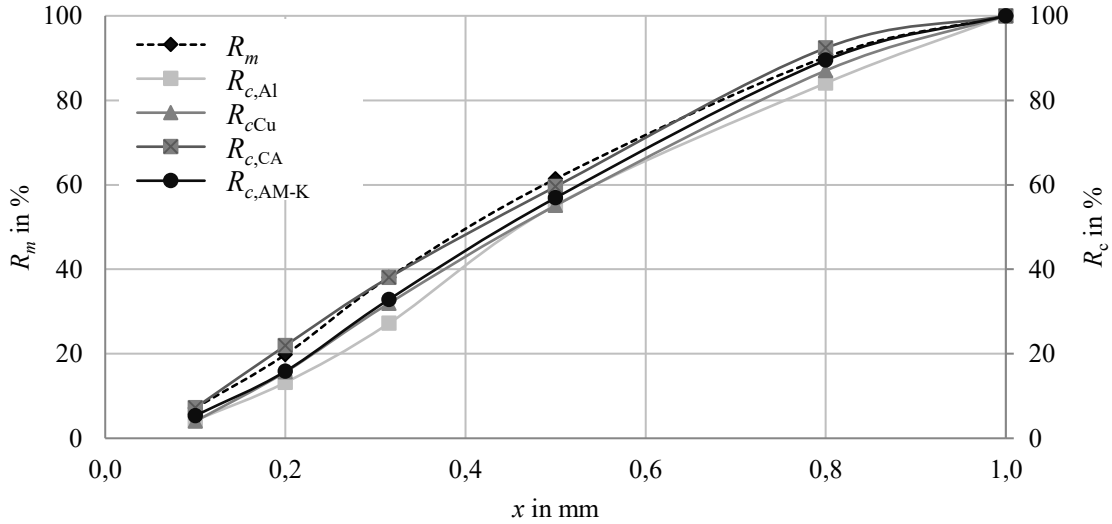


Abbildung 38: Masseausbringen und Wertstoffausbringen für Aluminium, Kupfer, die AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 2

Für Typ 2 haben die Wertstoffausbringen aller betrachteten Komponenten einen nahezu identischen Verlauf. Sie verlaufen entsprechend dem Masseausbringen. Das Zerkleinerungsverhalten der einzelnen Komponenten ist demnach gleich. Es kann

vermutet werden, dass so auch der Aufschlussgrad zwischen Beschichtung und Elektrodenfolie jeweils gleich ist (kein selektives Entschichten) und beide Elektroden noch stark mit dem Graphit bzw. dem AM beschichtet vorliegen. Eine Klassierung zur An- bzw. Abreicherung von Komponenten in der FF des Typs 2 ist nicht zielführend.

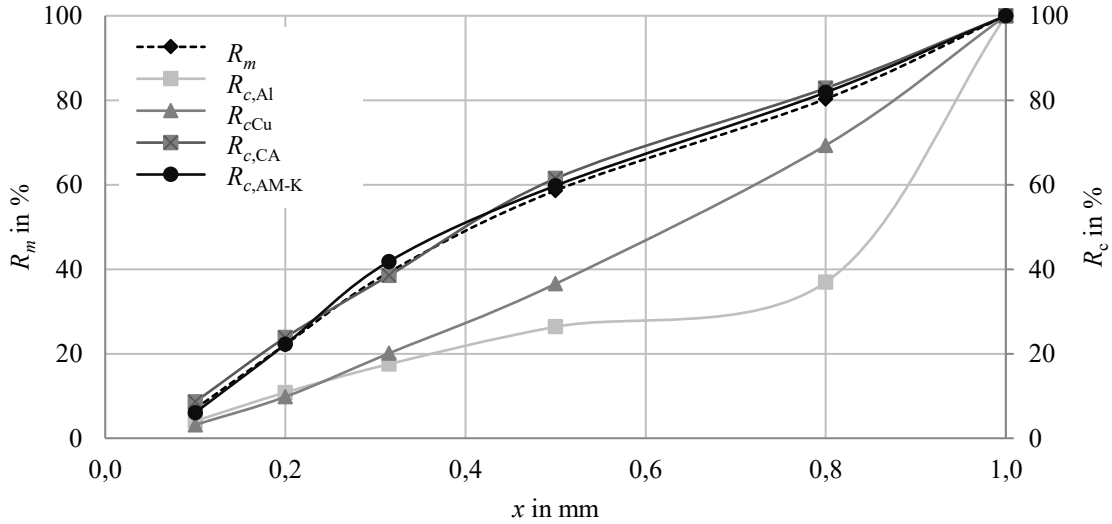


Abbildung 39: Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 3

Das Wertstoffausbringen für die AM-K sowie auch für den Anodenkohlenstoff verläuft bei Typ 3 ebenfalls identisch und entsprechend dem Masseausbringen. Die Wertstoffausbringen des Aluminiums und Kupfers weisen hier zunächst (bis etwa x = 0,5 mm) jedoch einen geringeren Anstieg auf. Zwischen x = 0,8...1,0 mm ist ein sprunghafter Anstieg des Wertstoffausbringen für Aluminium ($\Delta R_m \approx$ 63 %) zu erkennen. Das Zerkleinerungsverhalten der Anoden- und Kathodenbeschichtung ist für diesen LIB-Typ somit gleich. Beide Beschichtungen werden deutlich stärker zerkleinert als die duktileren Elektrodenfolien. Es kann daher vermutet werden, dass diese großflächig entschichtet vorliegen. Der Aufschlussgrad zwischen jeweiliger Beschichtung und Elektrodenfolie ist somit, bereits auch schon im Bereich kleiner Partikelgrößen (< 0,2 mm), ebenfalls hoch. Ab einer Partikelgröße von x > 0,315 mm unterscheiden sich auch das Wertstoffausbringen von Aluminium und Kupfer stärker voneinander. Für Aluminium liegt es hier jeweils deutlich unter dem des Kupfers. Als Ursache dafür kann eine zunehmende Verkugelung der Kupferfolie mit steigender Partikelgröße vermutet werden. Aufgrund eines stärkeren Entschichtens der Kupferfolie neigt diese eher zu einem solchen Verhalten. Dadurch gelangen eigentlich große Kupferfolienpartikel eher in Siebklassen mit geringerer Partikelgröße. Die noch vorhandene Beschichtung auf den Aluminiumfolien schränkt diesen Effekt ein. Ein Großteil des Aluminiums (> 60 %) liegt

noch mit Partikelgrößen zwischen 0,8…1,0 mm in der FF vor. Mit Abnahme der Größe der Folienpartikel vermindert sich die Neigung zum Verkugeln jedoch.
Anhand der Kurvenverläufe wird deutlich, dass eine Klassierung zur Abreicherung des Anodenkohlenstoffs vom AM-K nicht möglich ist. Beide Komponenten werden über gesamten Partikelgrößenbereich zu ähnlichen Anteilen ausgetragen. Lediglich die An- bzw. Abreicherung des Aluminiums und Kupfers in einem bestimmten Partikelgrößenbereich ist möglich. Zur Aufbereitung der FF sind für Typ 3 Siebschnitte bei w = 0,2 mm, w = 0,5 mm und w = 0,8 mm sinnvoll. Diese sind in Abhängigkeit von der Zielstellung zu wählen. Das AM (= LFP) dieses LIB-Typs enthält keine erlösbringenden Komponenten wie Kobalt oder Nickel. Eine Klassierung kann daher zunächst im Hinblick auf die Rückgewinnung bzw. Abtrennung der Elektrodenfolienmaterialien Aluminium und Kupfer erfolgen. Der Fokus kann bei Bedarf jedoch auch auf die Rückgewinnung des enthaltenen AMs gelegt werden. Unter Umständen sind dann andere Siebschnitte von Vorteil. Eine Kombination Zur Rückgewinnung bzw. Abtrennung aller drei Komponenten ist ebenfalls möglich.

Es werden im Folgenden 4 Varianten vorgestellt, durch die man jeweils 2 bis 3 Klassen erhält. Die Varianten werden mit Hilfe der selben Kenngrößen wie für Typ 1.1 miteinander verglichen. Variante 1 für die FF des Typs 3 entspricht der Variante 1 für den Typ 1.1. Variante 2 bis 4 für die FF des Typs 3 entsprechen aufgrund der anders gewählten Siebschnitte keiner der bereits vorgeschlagenen Varianten für den Typ 1.1.

Durch die Siebung bei w = 0,2 mm und w = 0,8 mm (Variante 1) entstehen 3 Klassen (Tabelle 69). Die Klassen < 0,2 mm und 0,8…1,0 mm weisen ähnlich geringe Masseausbringen mit jeweils unter 23 % auf. Das Masseausbringen der Klasse 0,2…0,8 mm ist mit etwa 58 % fast dreimal so hoch. In der Klasse < 0,2 mm werden die AM-K und der Anodenkohlenstoff zu ähnlichen und doppelt so hohen Anteilen (R_c zwischen 22 und 24 %) wie das Aluminium und das Kupfer (R_c zwischen 10 und 11 %) ausgebracht. Beide Elektrodenfolien werden in der Klasse abgereichert. In der Klasse 0,2…0,8 mm liegt lediglich das Aluminium abgereichert (i = 0,5) und mit einem sehr viel geringeren Wertstoffausbringen (R_c = 26 %) als die anderen Komponenten ($R_c \approx$ 59 %) vor. Das Wertstoffausbringen für Aluminium (R_c = 63 %) ist in der Klasse 0,8…1,0 mm dann deutlich höher als das Wertstoffausbringen für Kupfer (R_c = 31 %). Beide liegen ebenfalls deutlich über dem wieder ähnlichen Wertstoffausbringen der AM-

K und des Anodenkohlenstoffs (R_c < 18,5 %) und wurden in dieser Klasse mit einem Anreicherungs-faktor von bis zu i = 3,2 für Aluminium (c = 10,3 Ma.-%) angereichert.

Tabelle 69: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von w = 0,2 mm und w = 0,8 mm für den Typ 3 (Variante 1)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,2 mm		R_m = 22,2 %		
R_c in %	22,2	23,8	10,8	9,8
c in Ma.-%	19,1	35,8	1,6	1,5
i	1,0	1,1	0,5	0,4
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse < 0,2 mm Variante 1 (außer Rückgewinnung der erlösbringenden Wertstoffe Co, Ni)			
Klasse 0,2…0,8 mm		R_m = 58,1 %		
R_c in %	59,7	59,0	26,1	59,5
c in Ma.-%	19,5	33,9	1,4	3,4
i	1,0	1,0	0,5	1,0
Potentielle Anschlussoperationen	Aufbereitung zur Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponente Cu + Hydrometallurgische Aufbereitung, ggf. Anreicherung der AM-K oder weitere Abreicherung Al Positiv: Klasse bereits an hydrometallurgischem Störstoff Al abgereichert.			
Klasse 0,8…1,0 mm		R_m = 19,7 %		
R_c in %	18,1	17,1	63,1	30,7
c in Ma.-%	17,5	29,1	10,3	5,2
i	0,9	0,9	3,2	1,6
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse 0,8…1,0 mm Variante 1 + ggf. weitere Abreicherung Al			

Die Gehalte der AM-K und des Anodenkohlenstoffs unterscheiden sich in den Klassen kaum von denen im Aufgabegut. Insgesamt erhält man hier eine an Aluminium und Kupfer abgereicherte Klasse < 0,2 mm, eine an Aluminium und Kupfer angereicherte Klasse 0,8…1,0 mm und eine Klasse 0,2…0,8 mm, die lediglich an Aluminium abgereichert ist. Aufgrund ihrer Kenngrößen empfehlen sich als potentielle Anschlussoperationen für die Klasse < 0,2 mm zunächst dieselben wie für die Klasse < 0,2 mm des Typs 1.1. Dabei ist der Gehalt des Anodenkohlenstoffs der hier betrachteten Klasse jedoch geringer. Der Gehalt der AM-K ist höher. Positiver Effekt für die Klasse 0,2...0,8 mm ist die Abreicherung an Aluminium, welcher bei der hydrometallurgischen Aufbereitung und einer direkten Synthese neuer AMs als Störstoff wirken kann. Eine weitere Aufbereitung ist hier im Vorfeld jedoch ratsam. Für die Klasse 0,8...1,0 mm

gelten die potentiellen Anschlussoperationen wie für die Klasse 0,8...1,0 mm aus Variante 1 des Typs 1.1.

Variante 2 sieht ebenfalls einen Siebschnitt bei 0,2 mm, einen zweiten jedoch bereits bei 0,5 mm vor (Tabelle 70). Dadurch entstehen ebenfalls 3 Klassen wobei sich die Klasse < 0,2 mm nicht von der aus Variante 1 für diesen LIB-Typ unterscheidet. Als weitere Klassen entstehen eine mit Partikelgrößen zwischen 0,2 und 0,5 mm sowie zwischen 0,5 und 1,0 mm.

Tabelle 70: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von w = 0,2 mm und w = 0,5 mm für den Typ 3 (Variante 2)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,2 mm			R_m = 22,2 %	
R_c in %	22,2	23,8	10,8	9,8
c in Ma.-%	19,1	35,8	1,6	1,5
i	1,0	1,1	0,5	0,4
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse < 0,2 mm Variante 1			
Klasse 0,2…0,5 mm			R_m = 58,1 %	
R_c in %	37,6	37,6	15,6	26,7
c in Ma.-%	19,6	34,5	1,4	2,5
i	1,0	1,0	0,4	0,7
Potentielle Anschlussoperationen	In Abhängigkeit von Durchsatz, geforderter Recyclingquote und/oder Zielstellung weitere Aufbereitung zur Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponente Cu + Hydrometallurgische Aufbereitung, ggf. Anreicherung der AM-K oder weitere Abreicherung Al			
Klasse 0,5…1,0 mm			R_m = 19,7 %	
R_c in %	40,2	38,5	73,6	63,5
c in Ma.-%	18,5	31,1	5,7	5,2
i	1,0	0,9	1,8	1,5
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse 0,8…1,0 mm Variante 1 + ggf. weitere Abreicherung Al			

Das Wertstoffausbringen der AM-K und des Anodenkohlenstoffs ist mit fast 38 % höher als das Wertstoffausbringen für Kupfer ($R_m \approx 27$ %) und Aluminium ($R_m \approx 16$ %). Mit dem höchsten Masseausbringen von $R_m > 41$ % für diese Variante liegt die Klasse 0,5…1,0 mm vor. Der Großteil des Aluminiums ($R_c > 73$ %) und des Kupfers ($R_c > 63$ %) werden in dieser Klasse ausgebracht. Das Wertstoffausbringen für die AM-K und

Anodenkohlenstoff ist mit R_c > 38 % geringer, jedoch ebenfalls hoch. Eine Anreicherung ($i \geq 1{,}5$) findet für Aluminium und Kupfer statt, wodurch sich Gehalte der beiden Komponenten von c ≥ 5,2 Ma.-% in der Klasse ergeben. Für die Klasse < 0,2 mm gelten wieder die potentiellen Anschlussoperationen der Klasse < 0,2 mm des Typs 1.1 als Empfehlungen. Für die Klassen 0,2...0,5 mm und 0,5...1,0 mm ist eine weitere Aufbereitung denkbar. Aufgrund des bereits hohen Wertstoffausbringens an Kupfer in der letzteren Klasse kann sich hier jedoch ggf. auch direkt eine hydrometallurgische Aufbereitung anschließen.

Es ist ebenfalls möglich einen einzigen Siebschnitt bei 0,5 mm anzusetzen (Variante 3). Dadurch entstehen die zwei Klassen < 0,5 mm und 0,5…1,0 mm, deren Kenngrößen und potentielle Anschlussoperationen in Tabelle 71 aufgezeigt sind. Letztere Klasse entspricht der dritten Klasse aus Variante 2. Die Klasse < 0,5 mm weist ein hohes Masseausbringen von fast 59 % auf. In ihr wird der Großteil der Komponenten der Elektrodenbeschichtungen (AM-K und Anodenkohlenstoff) ausgebracht ($R_c \approx 60$ %) sowie die Elektrodenfolien Aluminium und Kupfer abgereichert ($i \geq 0{,}6$). Man erhält eine an Elektrodenfolien arme Klasse < 0,5 mm mit Gehalten an Aluminium und Kupfer von $c \leq 2{,}1$ Ma.-% und eine an Elektrodenfolien reiche Klasse 0,5…1,0 mm mit Gehalten von $c \geq 5{,}2$ Ma. %. Für die um Aluminium und Kupfer abgereicherte, und in dieser Variante erstmalig erzeugte Klasse < 0,5 mm sind die potentiellen Anschlussoperationen abhängig von der Recyclingquote, dem Durchsatz und der Zielstellung.

Eine weitere Möglichkeit zur Aufbereitung der FF des Typs 3 durch eine Klassierung stellt die alleinige Siebung bei 0,8 mm dar (Variante 4). Das Masseausbringen der dadurch erzeugten Klasse < 0,8 mm liegt bei über 80 %. In dieser Klasse werden außer für Aluminium ($R_c = 37$ %) das höchste Wertstoffausbringen für alle Komponenten erzielt ($R_c > 69$ %). Eine Abreicherung findet wieder für Aluminium (ggf. Störstoff bei Synthese neuer AMs) statt ($i = 0{,}5$). Die Klasse 0,8…1,0 mm entspricht in ihren Kenngrößen und potentiellen Anschlussoperationen der dritten Klasse aus Variante 1 desselben LIB-Typs. Die Klasse < 0,8 mm sollte weiter aufbereitet werden.

Der jeweils maximal erreichte Anreicherungsfaktor liegt für Aluminium und Kupfer auch bei diesem LIB-Typ weit unterhalb dem maximal erreichbaren. Der höchste Wert für Aluminium und Kupfer liegt in der Klasse 0,8...1,0 mm ($i_{Al} = 3{,}2$ und $i_{Cu} = 1{,}6$). Für die AM-K und den Anodenkohlenstoff hat zudem in keiner der Klassen überhaupt eine Anreicherung stattgefunden.

Tabelle 71: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit einer Siebmaschenweite von w = 0,5 mm für den Typ 3 (Variante 3)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,5 mm			R_m = 58,6 %	
R_c in %	59,8	61,5	26,4	36,6
c in Ma.-%	19,4	35,0	1,4	2,1
i	1,0	1,1	0,5	0,6
Potentielle Anschlussoperationen	Bei geringer geforderter Recyclingquote, geringen Durchsätzen und Zielstellung nach Option 1: 1) Deponierung 2) Verwendung als Reduktionsmittel 3) Thermische Verwertung Bei hoher geforderter Recyclingquote und/oder hohen Durchsätzen: Aufbereitung zur Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponente Cu + Hydrometallurgische Aufbereitung, ggf. Anreicherung der AM-K oder weitere Abreicherung Al			
Klasse 0,5…1,0 mm			R_m = 41,4 %	
R_c in %	40,2	38,5	73,6	63,5
c in Ma.-%	18,5	31,1	5,7	5,2
i	1,0	0,9	1,8	1,5
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse 0,8…1,0 mm Variante 1 + ggf. weitere Abreicherung Al			

Tabelle 72: Kenngrößen der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit einer Siebmaschenweite von w = 0,8 mm für den Typ 3 (Variante 4)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,8 mm			R_m = 80,3 %	
R_c in %	81,9	82,9	37,0	69,3
c in Ma.-%	19,4	34,4	1,5	2,9
i	1,0	1,0	0,5	0,9
Potentielle Anschlussoperationen	Aufbereitung zur Anreicherung der erlösbringenden Wertkomponente Cu + Hydrometallurgische Aufbereitung, ggf. Anreicherung der AM-K oder weitere Abreicherung Al Positiv: Klasse bereits an für hydrometallurgischem Störstoff Al abgereichert.			
Klasse 0,8…1,0 mm			R_m = 19,7 %	
R_c in %	18,1	17,1	63,1	30,7
c in Ma.-%	17,5	29,1	10,3	5,2
i	0,9	0,9	3,2	1,6
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Typ 1.1 Klasse 0,8…1,0 mm Variante 1 + ggf. weitere Abreicherung Al			

Liegt die Zielstellung bei Option 1 (Rückgewinnung erlösbringender Komponenten) sind für diesen LIB-Typ Variante 1 und 2 vorzuziehen. Aufgrund des (um fast 33 %) höheren Wertstoffausbringens des Kupfers in Klasse der 0,5...1,0 mm ist jedoch die Variante 2 die sinnvollere Lösung. Im Fall einer alleinigen Aufbereitung der FF des Typs 3 sowie zum Erreichen einer hohen Recyclingquote bieten sich zur Anreicherung der AM-K hingegen Variante 3 und 4, jedoch auch wieder Variante 1 an. Versucht man die Verluste an Kupfer gering zu halten (Verlust in Klasse < 0,8 mm um 33 % höher als in Klasse < 0,5 mm) ist Variante 3 zu empfehlen. Andernfalls ist Variante 4 vorzuziehen. Bei beiden Varianten hat bei einem hohen Masseausbringen (R_m > 58 bzw. 80 %) eine gute Abreicherung an Aluminium stattgefunden (i = 0,5). Das Wertstoffausbringen der AM-K in den Klassen mit geringerer Partikelgröße (< 0,5 bzw. 0,8 mm) ist zudem hoch (> 59 bzw. 81 %). In Variante 1 ist das Wertstoffausbringen der AM-K in den Klassen < 0,2 mm und 0,8...1,0 mm (R_c jeweils ≤ 22,2 %) relativ gering. Sollte keine weitere Aufbereitung einer oder beider Klassen zur Rückgewinnung der AM-K angestrebt werden, liegen die Verluste demnach bei maximal knapp 40 % in Summe. In der Klasse 0,2...0,8 mm liegt dann bereits ein am Störstoff Aluminium abgereichertes Gemisch mit einem Wertstoffausbringen der AM-K von fast 70 % zur weiteren Aufbereitung vor.

Anhang L: Ergebnisse der trockenen Magnetscheidung der FF der Typen 2 und 3

Typ 2

Die Masseausbringen für die MP der FF des Typs 2 verlaufen prinzipiell ähnlich denen des Typs 1. Die Feldstärke hat aufgrund der höheren magnetischen Suszeptibilität der Kathodenbeschichtung für die Klassen zwischen 0,2…1,0 mm jedoch einen geringeren Einfluss auf das Masseausbringen des MP als bei Typ 1. Sie liegen bereits ab Klasse 0,2…0,315 mm bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m bei R_m > 60 % (Abbildung 40). Dabei ist das Masseausbringen für das MP der Klasse 0,8…1,0 mm aufgrund des geringeren Gehaltes an gesamten bzw. Anodenkohlenstoff im Aufgabegut jedoch geringer als das der Klassen zwischen 0,2…0,8 mm. Die prinzipielle Abnahme des Masseausbringens mit Abnahme der Partikelgröße innerhalb der Klassen ist wie bei Typ 1 auf die konstante Spaltweite und/oder auch die geringer werdenden Gehalte der AM-K im Aufgabegut mit Abnahme der Partikelgröße zurückzuführen.

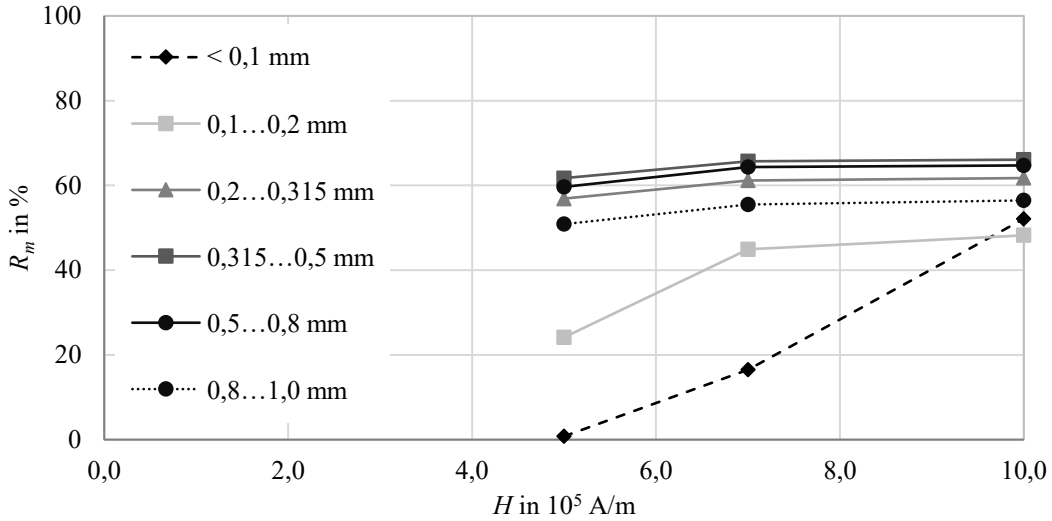


Abbildung 40: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 2 in Abhängigkeit von der Feldstärke

Die Wertstoffausbringen für die einzelnen Komponenten in der Klasse 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm verlaufen in Abhängigkeit von der Feldstärke (Abbildung 41) ebenfalls ähnlich wie für den Typ 1. Das Wertstoffausbringen für Aluminium und die AM-K ist in der Klasse 0,1…0,2 mm jedoch höher (R_c > 60 %) als in derselben Klasse bei Typ 1. Als Ursache dafür kann wieder die höhere magnetische Suszeptibilität der Kathodenbeschichtung angeführt werden. In der Klasse 0,5…0,8 mm übersteigt das Wertstoffausbringen des Aluminiums ab $H = 10 \cdot 10^5$ A/m, wie in der des Typs 1, das der AM-K.

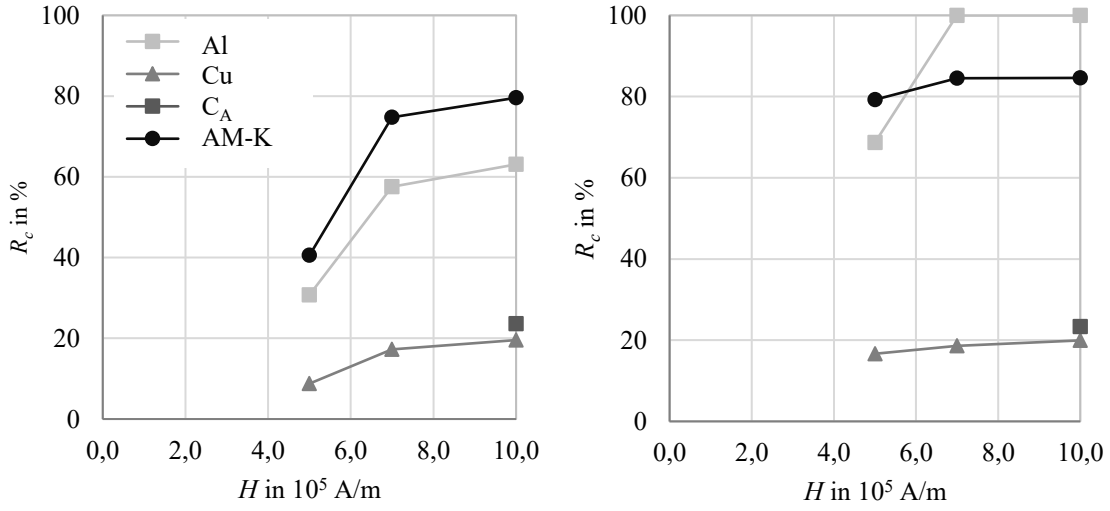


Abbildung 41: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MP des Typs 2

Wie für Typ 1 hat durch die Magnetscheidung in den Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm eine Anreicherung der AM-K in den MP stattgefunden (Abbildung 42).

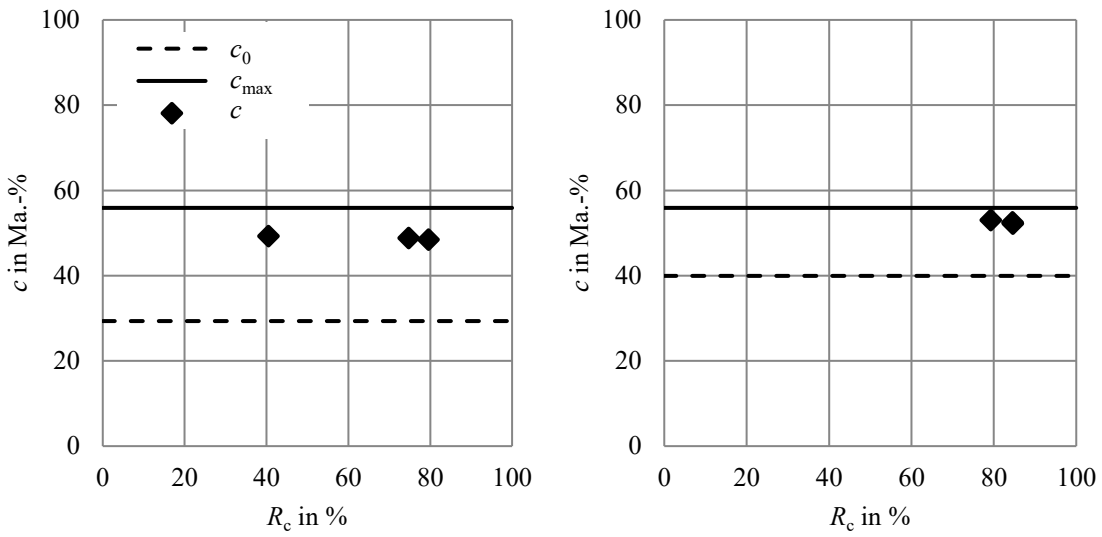


Abbildung 42: Anreicherungsverhalten der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und in der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MP des Typs 2

In beiden Fällen liegen die Gehalte jedoch auch hier unterhalb der maximal erreichbaren Gehalte. Dabei liegen jedoch auch bei Typ 2 die Gehalte der AM-K in den MP der Klasse 0,5…0,8 mm näher an den maximal erreichbaren Gehalten als in der Klasse 0,1…0,2 mm.

Die Gehalte des Aluminiums in den MP der Klasse 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm liegen wie für Typ 1 höher als im Aufgabegut (Abbildung 43). In beiden Klassen hat auch hier eine Anreicherung stattgefunden.

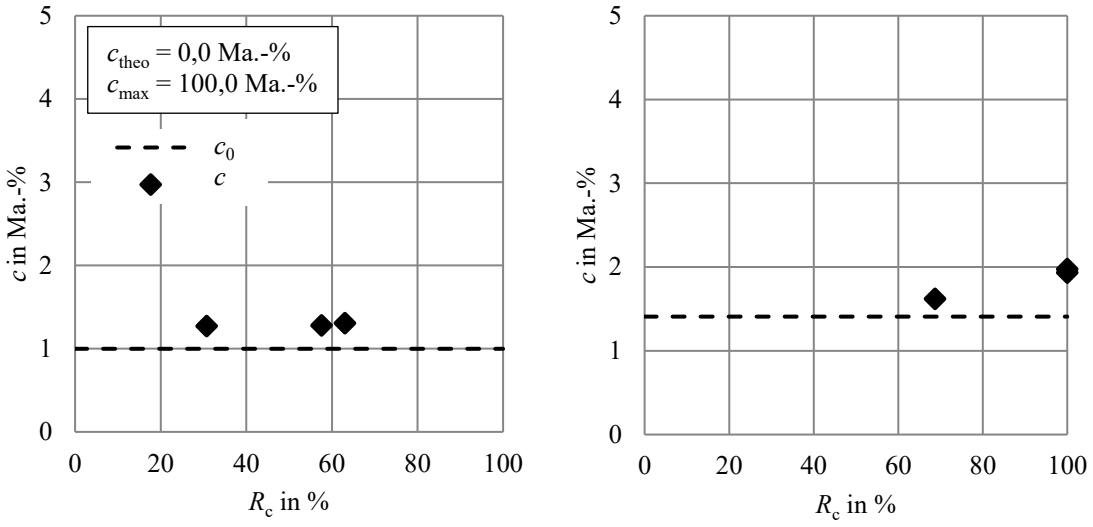


Abbildung 43: Anreicherungsverhalten des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und in der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MP des Typs 2

Insgesamt liegen die Anreicherungsfaktoren für die AM-K sowie auch das Aluminium in den MP beider Klassen unterhalb denen des Typs 1 in denselben Klassen (Tabelle 73).

Die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren für die AM-K in beiden Klassen des Typs 2 hingegen, sind ebenfalls geringer.

Tabelle 73: Anreicherungsfaktoren für die AM-K und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2

Klasse	$i_{AM\text{-}K}$	i_{Al}
0,1…0,2 mm	1,7	1,3
0,5…0,8 mm	1,3	1,4

Die Anreicherungsfaktoren für den Kathodenkohlenstoff, das Kupfer und den Anodenkohlenstoff sind in den zwei betrachteten Klassen des Typs 2 prinzipiell geringer oder gleich denen des Typs 1 in den selben Klassen (Tabelle 74). Lediglich für den Anodenkohlenstoff in der Klasse 0,1…0,2 mm wurde ein höherer Anreicherungsfaktor erreicht. Die Gehalte des Kupfers sind im Aufgabegut in beiden Klassen jeweils deutlich höher als in den Klassen des Typs 1. Als Ursache dafür können die höheren Gehalte bzw. ein höheres Vorhandensein von Verbunden und auch ein möglicher höherer Austrag des Kupfers infolge von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln angeführt werden.

Tabelle 74: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2

	C_K		Cu		C_A	
Klasse	c in Ma.-%	i	c in Ma.-%	i	c in Ma.-%	i
0,1…0,2 mm	3,9	1,7	3,4	0,4	15,0	0,5
0,5…0,8 mm	4,2	1,3	19,7	0,3	10,8	0,4

Im NMP der Klasse 0,1…0,2 mm des Typ 2 ist der Anreicherungsfaktor für Kupfer und den Anodenkohlenstoff höher als im NMP derselben Klasse des Typs 1 (Tabelle 75). Dies ist auf das höhere Wertstoffausbringen der AM-K und des Aluminiums in den MP zurückzuführen. In der Klasse 0,5…0,8 mm ist der Anreicherungsfaktor für Kupfer geringer und für den Anodenkohlenstoff gleich. Daher sowie aufgrund der höheren Gehalte im Aufgabegut sind die Gehalte des Kupfers in den NMP höher. Dasselbe gilt für den Anreicherungsfaktor des Anodenkohlenstoffs in der Klasse 0,1…0,2 mm.

In Abbildung 44 zeigt sich, dass das Masseausbringen für die NMP des Typs 2 in Abhängigkeit von der Partikelgröße, im Gegensatz zu dem des Typs 1, konstant verläuft (R_m = 30,6…36,6 Ma.-%). Als Ursache dafür können die relativ konstanten Gehalte des gesamten Kohlenstoffs im Aufgabegut angeführt werden.

Tabelle 75: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 2

	Cu		C_A	
Klasse	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*
0,1…0,2 mm	8,8	1,8	65,8	2,1
0,5…0,8 mm	15,0	2,6	70,5	2,4

Der Gehalt des Anodenkohlenstoffs ist im Bereich zwischen x = 0,2…1,0 mm ebenfalls konstant (c = 66…70,5 Ma.-%). In der Klasse < 0,1 mm ist er wie bei Typ 1 etwas geringer (c = 46,3 Ma.-%). Die Kurven des Wertstoffausbringens und der Anreicherungsfaktoren verlaufen ähnlich. Sie steigen in den Bereichen x < 0,315 mm und 0,8…1,0 mm an und sinken zwischen x = 0,315…0,8 mm ab. Das Wertstoffausbringen verläuft demnach ähnlich wie bei Typ 1. Für den Bereich 0,8…1,0 mm entspricht auch der Verlauf der Kurve für den Anreicherungsfaktor der des Typs 1. Die Ursache für das abweichende Verhalten sind wieder die im Aufgabegut konstanten Gehalte des gesamten Kohlenstoffs bei jedoch ähnlichem Verlauf des Wertstoffausbringens.

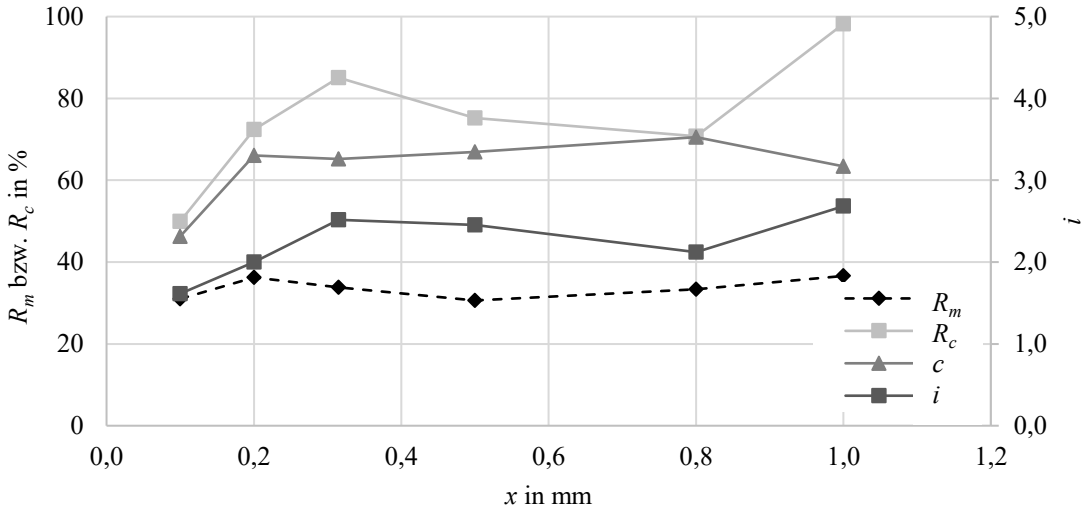


Abbildung 44: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Typ 2)

Typ 3

Das Masseausbringen der FF des Typs 3 nimmt mit Zunahme der Feldstärke wie auch bei Typ 1 zu (Abbildung 45). Wie bei den Typen 1 und 2 ist die prinzipielle Abnahme des Masseausbringens mit Abnahme der Partikelgröße in den Klassen auf die konstante Spaltweite zurückzuführen.

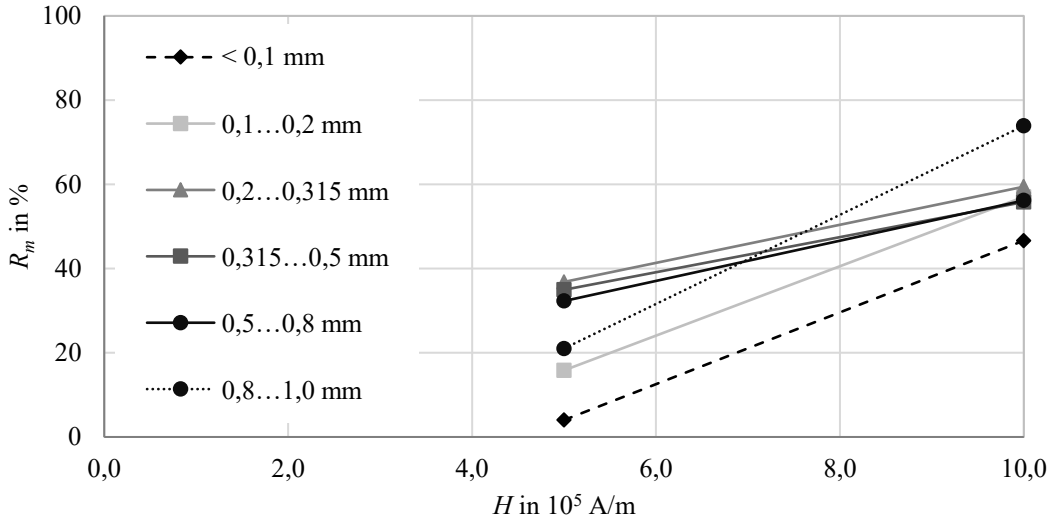


Abbildung 45: Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 3 in Abhängigkeit von der Feldstärke

Die Wertstoffausbringen der verschiedenen Komponenten in der Klasse 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm verlaufen in Abhängigkeit von der Feldstärke ebenfalls ähnlich wie für die Typen 1 und 2 (Abbildung 46). Aufgrund der höheren magnetischen Suszeptibilität der Kathodenbeschichtung ist das Wertstoffausbringen für die AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m jedoch höher ($R_c > 40$ %) als in derselben Klasse bei Typ 1. Als Ursache für das hohe Wertstoffausbringen des Aluminiums und Kupfers in der Klasse 0,1…0,2 mm können die Verbundbildung bzw. Wechselwirkungen zwischen den Partikeln angeführt werden. In der Klasse 0,5…0,8 mm ist das Wertstoffausbringen des Kupfers geringer. Das Aluminium wird infolge der Verbundbildung jedoch wieder mit der Kathodenbeschichtung zu einem großen Teil mit ausgebracht.

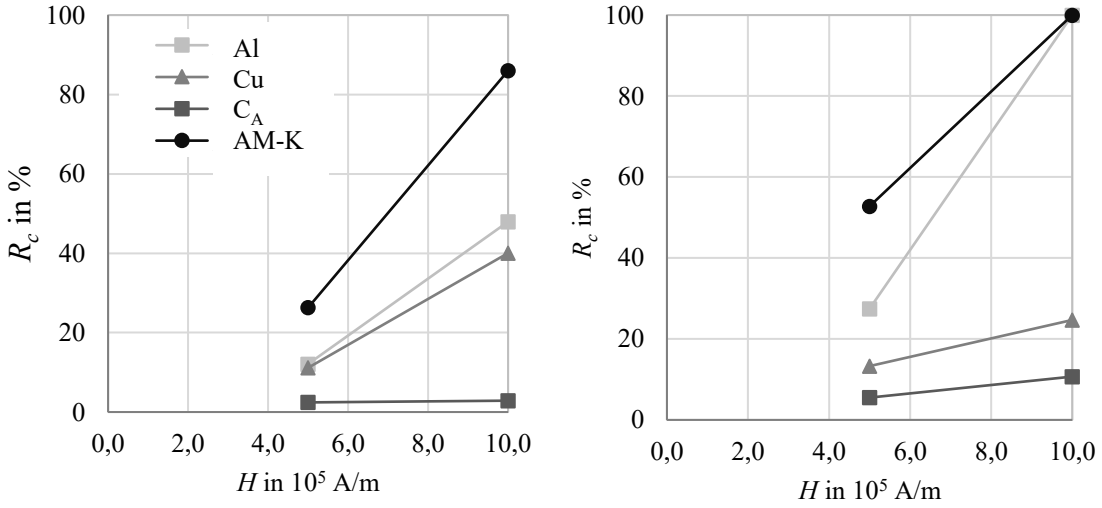


Abbildung 46: Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MP des Typs 3

Das Anreicherungsverhalten der AM-K ähnelt dem Anreicherungsverhalten der AM-K der Typen 1 und 2 (Abbildung 47). Es hat eine Anreicherung in den MP stattgefunden, die Gehalte liegen in beiden Klassen jedoch auch unterhalb der maximal erreichbaren Gehalte. Die Gehalte des Aluminiums in den MP liegen im Gegensatz zu den Gehalten für die Typen 1 und 2 lediglich in der Klasse 0,5…0,8 mm höher als im Aufgabegut (Abbildung 47). In Klasse 0,1…0,2 mm hat infolge des gleichzeitig hohen Wertstoffausbringens des Kupfers daher keine Anreicherung stattgefunden.

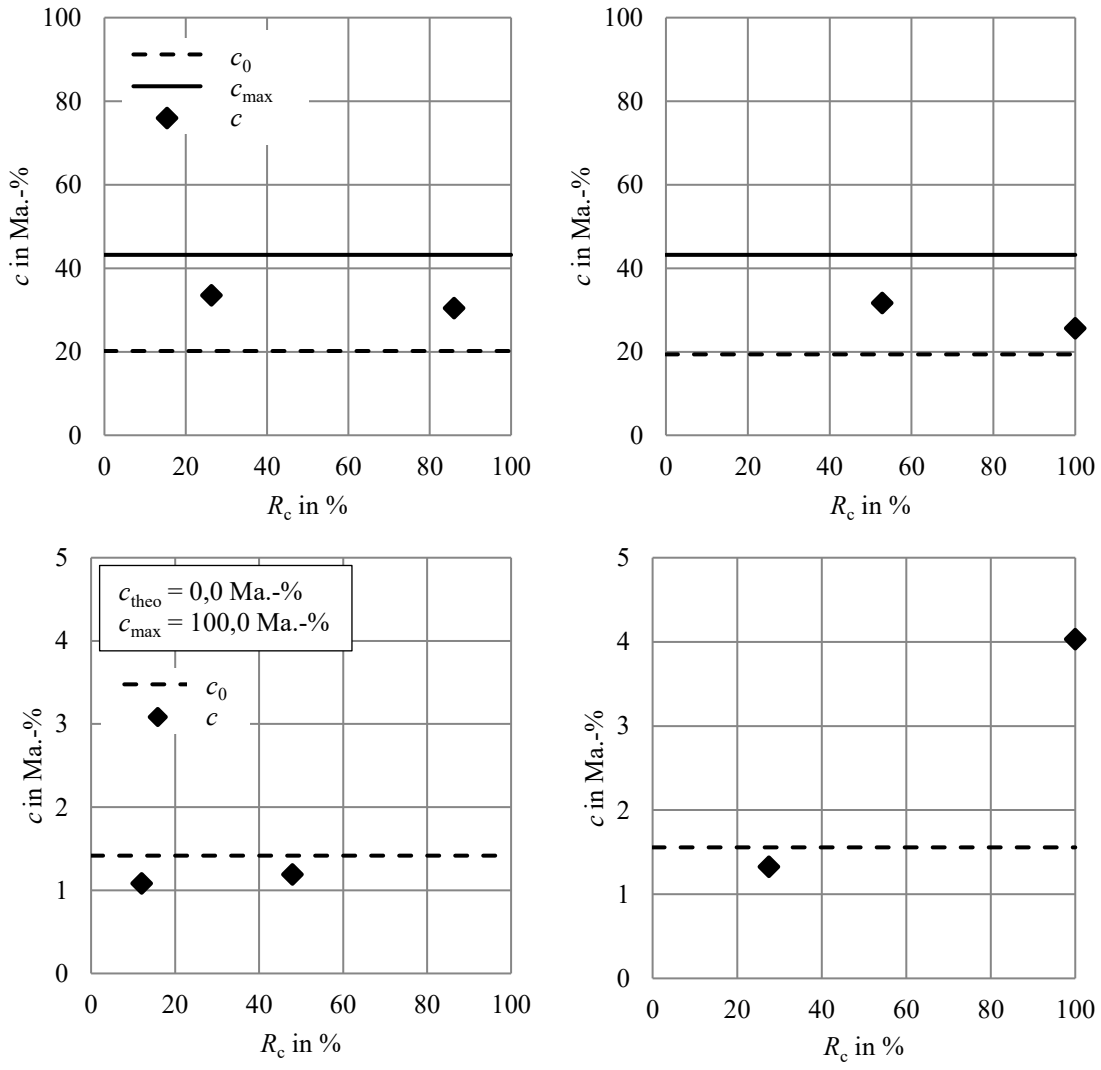


Abbildung 47: Anreicherungsverhalten der AM-K (oben) und des Aluminiums (unten) in der Klasse 0,1…0,2 mm (links) und in der Klasse 0,5…0,8 mm (rechts) in den MP des Typs 3

Die Anreicherungsfaktoren für die AM-K sowie auch das Aluminium in den MP liegen somit, außer für das Aluminium in Klasse 0,5…0,8 mm unterhalb der Anreicherungsfaktoren des Typs 1 (Tabelle 76). Die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren für die AM-K sind in beiden Klassen wie für Typ 2 geringer.

Tabelle 76: Anreicherungsfaktoren für die AM-K und Aluminium in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 3

Klasse	$i_{AM\text{-}K}$	i_{Al}
0,1…0,2 mm	1,5	0,8
0,5…0,8 mm	1,3	3,1

Die Anreicherungsfaktoren für den Kathoden- und Anodenkohlenstoff sind in den zwei betrachteten Klassen des Typs 3 jeweils geringer als in den selben Klassen des Typs 1 (Tabelle 77). Höhere Gehalte im Aufgabegut bzw. ein geringeres Vorhandensein von Verbunden und auch ein geringerer Austrag infolge von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (Anhaftungen) können als Ursachen angeführt werden. Für das Kupfer sind sie gleich oder höher. Der Gehalt des Kupfers ist aufgrund des höheren Gehalts im Aufgabegut, stärkerer Verbundbildung und/oder höheren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln der Klasse 0,5…0,8 mm des Typs 3 höher als bei Typ 1. Die deutlich geringen Gehalte des Anodenkohlenstoffs sind wiederum eine Folge verminderter Verbundbildung oder Wechselwirkungen.

Tabelle 77: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kathodenkohlenstoffs, des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten MPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm (des Typs 3)

	C_K		Cu		C_A	
Klasse	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*
0,1…0,2 mm	4,9	1,5	1,0	0,7	1,7	0,1
0,5…0,8 mm	4,1	1,3	2,2	0,7	6,3	0,2

Die Anreicherungsfaktoren des Kupfers und Anodenkohlenstoff im NMP sind in der Klasse 0,1…0,2 mm jeweils höher, und in der Klasse 0,5…0,8 mm jeweils geringer als für Typ 1 (Tabelle 78). Begründet werden kann das, wie bei Typ 2, durch das höhere Wertstoffausbringen der AM-K und des Aluminiums im MP der Klasse 0,1…0,2 mm. Die Gehalte beider Komponenten im NMP sind stets höher als bei Typ 1.

Das Masseausbringen des NMP für Typ 3 verläuft in Abhängigkeit von der Partikelgröße im Bereich 0,2…0,8 mm konstant (R_m = 40,6…43,8 Ma.-%) und weicht damit teilweise von dem der Typen 2 bzw. 1 ab (Abbildung 48). Die Gehalte des gesamten Kohlenstoffs sind im Aufgabegut in diesem Bereich ebenfalls konstant.

Tabelle 78: Gehalte und Anreicherungsfaktoren des Kupfers sowie des Anodenkohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm des Typs 3

	Cu		C_A	
Klasse	*c* in Ma.-%	*i*	*c* in Ma.-%	*i*
0,1…0,2 mm	1,8	1,2	76,0	2,3
0,5…0,8 mm	11,9	2,4	68,5	2,1

Für den gesamten Kohlenstoffgehalt in den NMP liegen lediglich die Analysenergebnisse für die Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm vor. Eine sinnvolle Aussage zum Verlauf der Graphen des Gehaltes des gesamten Kohlenstoffs, dessen Wertstoffausbringen und Anreicherungsfaktor im NMP kann nicht getroffen werden.

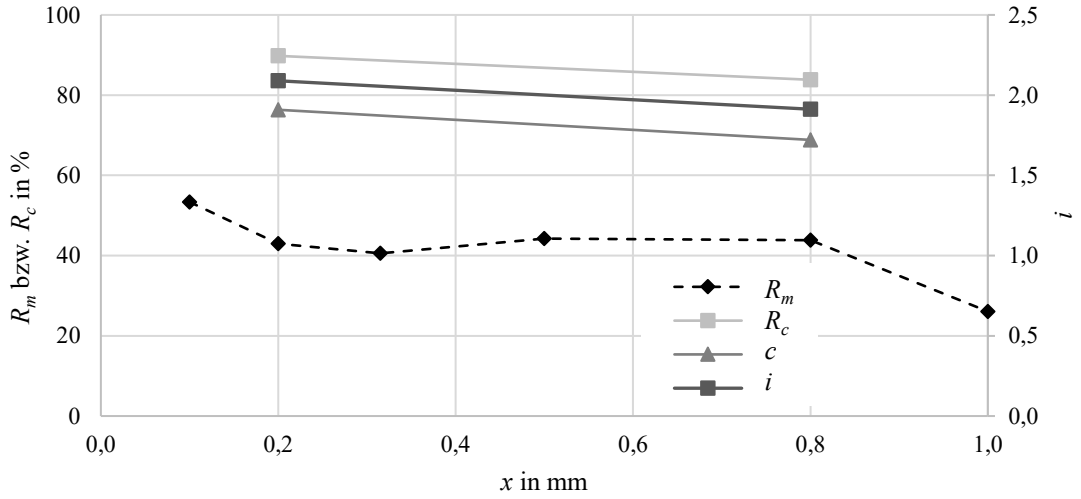


Abbildung 48: Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 3 in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Anhang M: Nasse Magnetscheidung des Aktivmaterials NMC

Tabelle 79: Angaben zu Material und Methoden der nassen Magnetscheidung

Nasse Magnetscheidung	
Magnetscheider	Diskontinuierlich arbeitender Labor-Kanister-Elektromagnetscheider (FIA-Eigenentwicklung) –Rückhaltung des MP an elektro-magnetisierten Matrixelementen
Filter-Matrizen:	HI, FEX-Meshes, Pol: 40x200 mm (BxH)
Material	reines NMC (x = 5…20 µm)
Parameter	I = 3…9 A (B = 420…720 T), m_A = 30,9 g

Tabelle 80: Masseausbringen der Produkte der nassen Magnetscheidung (ZP – Zwischenprodukt)

	MP	NMP	ZP
R_m in %	84,2	11,9	3,9

Anhang N: Aufbereitung der Klasse < 0,2 mm

Nasse Magnetscheidung

Eine denkbare Möglichkeit zur Anreicherung von Komponenten der Klasse < 200 µm stellt die nasse Magnetscheidung dar. Untersuchungen hierzu wurden, abgesehen von dem in Anhang M beschriebenen Orientierungsversuch noch nicht vorgenommen.

Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Prozess mittels Falcon Concentrator)

Tabelle 81: Material und Methoden der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld

Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld	
Sortiergerät	Falcon Semi-Batch Concentrator Laboratory Model L40
Material	Klasse 40…90 µm und Klasse 160…200 µm einer FF des Typs 1
Parameter	n_{Rotor} = 750 min^{-1}, f = 25 Hz, $\dot{V}$ = 0,58 l/min, V_{H2O} = 10 l

Tabelle 82: Gehalte der für die Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld als Aufgabegut dienenden Klasse 40…90 µm und der Klasse 160…200 µm

Element	Klasse 40…90 µm	Klasse 160…200 µm (1)	Klasse 160…200 µm (2)
Al	0,8	0,7	0,7
Co	1,2	1,2	1,2
Cu	1,7	1,7	1,8
Fe	0,2	0,1	0,1
Li	1,3	1,3	1,3
Mn	10,3	11,5	11,5
Ni	3,7	4,0	4,0
C_{ges}	62,0	55,2	58,5
C_K	1,7	1,8	1,8
C_A	60,4	53,4	56,7
Rest (O, H, F, ...)	32,0	24,3	20,8
AM-K (AM)	15,2 (24,3)	16,7 (26,7)	16,7 (26,7)

Tabelle 83: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 40...90 µm)

40…90 µm	Al	Cu	AM-K (AM)	C_A
Konzentrat			R_m = 23,0 %	
c in Ma.-%	0,6	1,6	24,1 (38,6)	44,7
R_c in %	19,7	22,1	36,6	17,1
i	0,9	1,0	1,6	0,7
Berge			R_m = 61,6 %	
c in Ma.-%	0,7	1,5	9,8 (15,7)	60,8
R_c in %	54,6	52,9	39,8	62,0
i	0,9	0,9	0,7	1,0
Verlust			R_m = 14,3 %	
c in Ma.-%	0,6	1,5	13,4 (21,5)	62,7
R_c in %	11,7	12,2	12,6	14,8
i	0,8	0,9	0,9	1,0
Zwischenprodukt			R_m = 1,1 %	
c in Ma.-%	0,7	1,5	11,7 (18,7)	25,9
R_c in %	13,9	12,9	11,0	6,1
i	1,0	0,9	0,8	0,4

Tabelle 84: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 160...200 µm (1))

160…200 µm (1)	Al	Cu	AM-K (AM)	C_A
Konzentrat			R_m = 53,3 %	
c in Ma.-%	0,9	2,0	25,0 (40,0)	36,1
R_c in %	66,7	61,3	79,9	36,0
i	1,3	1,2	1,5	0,7
Berge			R_m = 5,3 %	
c in Ma.-%	0,4	1,0	1,9 (3,0)	79,8
R_c in %	2,8	3,2	0,6	7,9
i	0,5	0,6	0,1	1,5
Verlust			R_m = 41,5 %	
c in Ma.-%	0,5	1,5	7,8 (12,5)	72,3
R_c in %	30,6	35,5	19,5	56,1
i	0,7	0,9	0,5	1,4

Tabelle 85: Kenngrößen der Produkte der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld (Klasse 160...200 µm (2))

160…200 µm (2)	Al	Cu	AM-K (AM)	C_A
Konzentrat			R_m = 54,1 %	
c in Ma.-%	0,9	2,1	25,0 (39,9)	44,8
R_c in %	68,0	61,6	80,8	42,8
i	1,3	1,1	1,5	0,8
Berge			R_m = 7,7 %	
c in Ma.-%	0,4	1,1	2,4 (3,8)	77,5
R_c in %	4,5	4,7	1,1	10,5
i	0,6	0,6	0,1	1,4
Verlust			R_m = 38,3 %	
c in Ma.-%	0,5	1,6	7,9 (12,6)	69,3
R_c in %	27,5	33,8	18,1	46,7
i	0,7	0,9	0,5	1,2

Tabelle 86: Interpretation der Ergebnisse der Dichtesortierung im Zentrifugalkraftfeld

Interpretation	
Klasse 40…90 µm	- AM-K: Anreicherung in Konzentrat, Abreicherung in Berge und Zwischenprodukt - C_A: Anreicherung in Konzentrat und Zwischenprodukt - Höchste Masse- und Wertstoffausbringen in Berge
Klasse 160...200 µm	- AM-K, Cu, Al: Anreicherung im Konzentrat (Annahme: durch Verbundbildung), Abreicherung in Berge und Verlust - C_A: Anreicherung in Berge u. Verlust, Abreicherung in Konzentrat - Hohe Masseausbringen in Verlust und Konzentrat - Hohe Wertstoffausbringen für Al, Cu und AM-K im Konzentrat, hohe Wertstoffausbringen für C_A in Verlust - Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestätigt

Klassierung und Gegenstromsortierung mittels Zickzack-Sichter

Als weiterer Aufbereitungsweg der Klasse < 200 µm ist nach vorgeschalteter Klassierung auch eine Gegenstromsortierung denkbar. Als mögliche Siebschnitte können bspw. 50 und 125 µm gewählt werden. In den Klassen 50…125 µm und 125…200 µm ist dann kein gleichfälliges Verhalten der Partikel der Anodenbeschichtung und Kathodenbeschichtung zu erwarten. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in

diesem Größenbereich, ist als Klassiermethode die Luftstrahlsiebung zu wählen. Die Klasse < 50 µm ist dann verlustig. Von einer nassen Siebklassierung ist zur Reduzierung des Aufwandes in diesem Fall abzuraten. Untersuchungen hierzu haben bisher nicht stattgefunden.

Flotation

Innerhalb von Grundlagenuntersuchungen zur Flotation der FF des Typs 1.4 bzw. der Klasse < 200 µm der FF des Typs 1.4 wurden Versuche unter Variation des Reagenzregimes, einige weiterführende Tests und Versuche zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in einer Flotationszelle durchgeführt. Zusätzlich dazu wurden ausgewählte Versuche in Test-Tube-Flotation-Tests wiederholt um eine weniger zeitaufwendige und materialsparende Methode zur Überprüfung der Eignung der Flotation zu etablieren. Es hat sich gezeigt, dass eine Anreicherung des AM dieses LIB-Typs durch Flotation prinzipiell möglich ist. Eine Optimierung der Methode und somit weiterführende Untersuchungen sind jedoch unbedingt notwendig. Genauere Angaben und Ergebnisse dazu sind in [126] zu finden.

Anhang O: Vorgehensweise und Ergebnisse der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Methode der Schwimm-Sink-Sortierung zur Anreicherung von Komponenten aus der FF des Typs 1

Vorgehensweise

1) Herstellen der Suspensionen entsprechend den in Tabelle 87 angegebenen Parametern
2) Nach Ablauf der Verweilzeit t_{VWZ} Abschöpfen der Schichten in folgenden Schritten
    a. Schichten mit Edding am Glas markieren
    b. Vorsichtiges Abschöpfen der oberen schaumartigen Schicht mit Spatel (jedes Mal mit destilliertem Wasser abspülen und abtrocknen) im Uhrzeigersinn (außen beginnend)
    c. Vor dem Abschöpfen der zweiten Schicht (Zwischenprodukt) 10 min warten, damit aufgewirbelte Partikel Zeit haben sich wieder abzusetzen
    d. Partikel am Rand des Glases in die Flüssigkeit reinschaben und Verluste an FF beim Umgang mit dem Spatel geringhalten
3) Filtrieren, Waschen und Trocknen der Proben
    a. Schwimmprodukt und Zwischenprodukt 3x mit je 40 ml waschen

b. Sinkprodukt zur Rückgewinnung der Schwerflüssigkeit filtrieren und Schwerflüssigkeit entnehmen, anschließend 3x mit 40 ml waschen
c. Filterkuchen und Filter über Nacht in Trockenschrank trocknen und anschließend auswägen (bis zur Massekonstanz), Filtrat verwerfen

Tabelle 87: Parameter zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Schwimm-Sink-Sortierung

Parameter	Wert/Typ
Schwerflüssigkeit	Natrium-Polywolframat (Fa. TC-Tungsten Compounds GmbH)
$\rho_{Schwerfl}$ in g/cm³	2,8
$V_{Schwerfl}$ in ml	50
FF	Typ 1 (aus Granulator UG300, Rostlochweite = 16 mm)
$m_{A,FF}$ in g	≈ 10
t_{VWZ} in h	24

Ergebnisse

Es wurden 3 Widerholungsversuche mit einer nicht näher charakterisierten FF des Typs 1 durchgeführt. Aus den berechneten Kenngrößen für die Einzelversuche wurde ein Mittelwert für die jeweilige Kenngröße ermittelt (Tabelle 88). Der relative Fehler für die Kenngrößen des Zwischenproduktes ist aufgrund der in den Versuchen gewonnenen sehr geringen Masse des Produktes hoch. Für das Schwimm- und das Sinkprodukt liegen die relativen Fehler mit < 6 % in einem für das verfolgte Ziel noch vertretbaren Rahmen.

Tabelle 88: Kenngrößen für die Produkte der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Schwimm-Sink-Sortierung

Kenngröße	Produkt	Mittelwert	σ	f_{rel} in %
	Schwimmprodukt	60,8	1,8	3,0
R_m in %	Zwischenprodukt	1,3	0,5	35,8
	Sinkprodukt	37,9	1,7	4,5
	Schwimmprodukt	80,1	0,3	0,4
$R_{c,C}$ in %	Zwischenprodukt	1,3	0,6	44,7
	Sinkprodukt	18,6	0,9	4,7
	Schwimmprodukt	28,5	4,1	14,5
c_C in Ma.-%	Zwischenprodukt	20,6	2,4	11,7
	Sinkprodukt	10,6	1,1	10,8
	Schwimmprodukt	1,3	0,04	3,1
i_C	Zwischenprodukt	1,0	0,2	19,7
	Sinkprodukt	0,5	0,03	5,9

Eine Ausnahme bilden hier jedoch die relativen Fehler der über EA ermittelten Gehalte des Kohlenstoffs. Hier liegen die relativen Fehler für die beiden Produkte bei $f_{rel} < 15$ %. Als Ursache dafür werden noch anhaftende Rückstände der Schwerflüssigkeit an den Partikeln der FF vermutet. Durch eine noch sorgfältigere Waschung der Produkte kann dem aller Wahrscheinlichkeit nach entgegengewirkt werden. Ein nennenswerter Einfluss auf die Genauigkeit des Anreicherungsfaktors ist dadurch nicht erkennbar. Es kann von einer Reproduzierbarkeit der Methode gesprochen werden. Zur Minimierung des relativen Fehlers wird eine höhere Masse für das Aufgabegut als die in den Versuchen eingesetzten $m_A \approx 10$ g empfohlen.

Anhang P: Reproduzierbarkeit der Aufschlusszerkleinerung in der FKM und Ergebnisse der Luftstrahlsiebung

Reproduzierbarkeit der Aufschlusszerkleinerung in der FKM

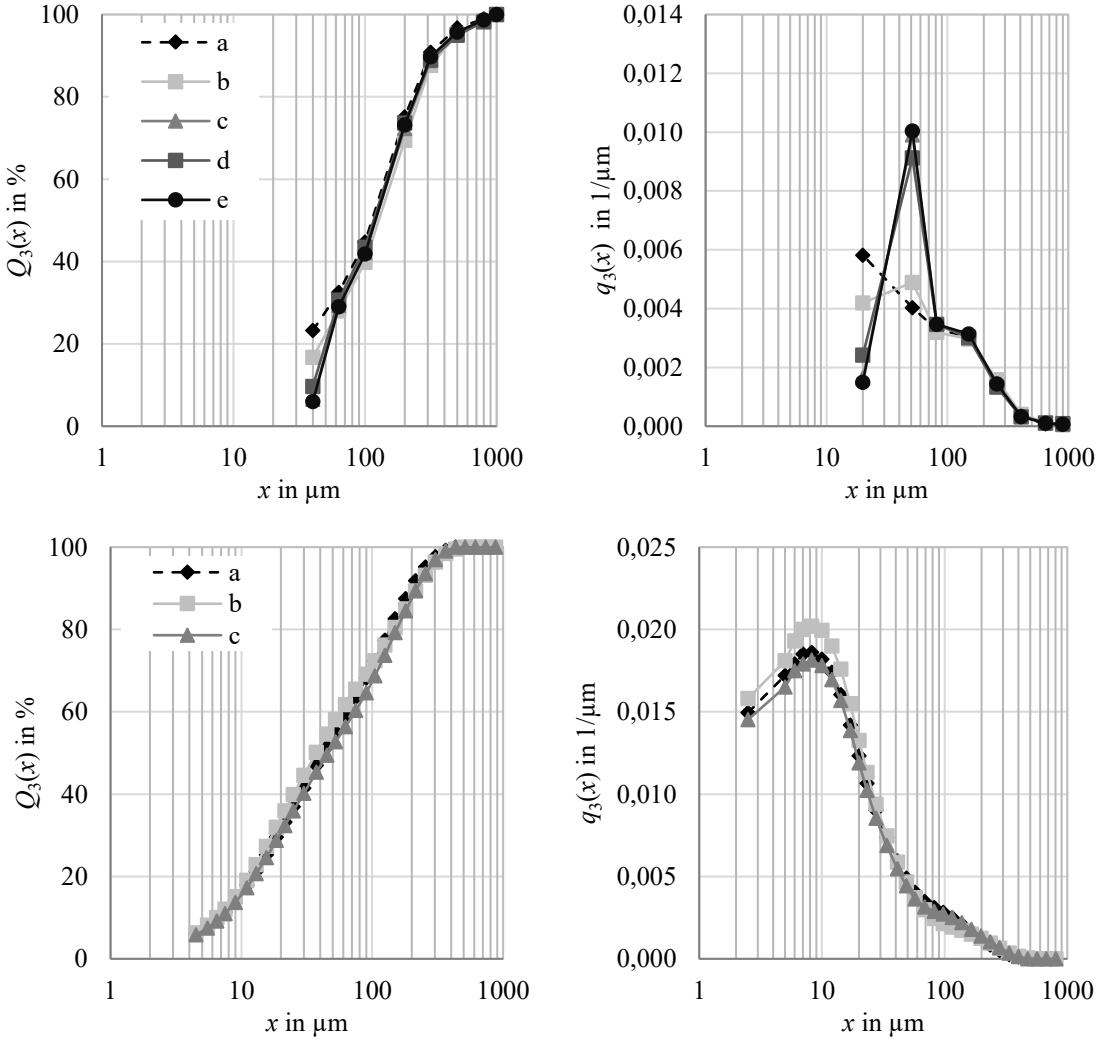


Abbildung 49: Massen- (oben) und Volumenverteilungen (unten) der Wiederholungsversuche bei einer Beanspruchungsdauer in der FKM von $t = 5$ min

Tabelle 89: Kenngrößen der Massen- und Volumenverteilungen der Wiederholungsversuche bei t = 5 min

	Trockene Siebanalyse			Laserbeugung		
Messung	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
a	117,4	20	153,3	42,6	8,25	77,2
b	134,4	51,5	175,6	46,3	8,25	84,6
c	125,9	51,5	170,4	37,3	8,25	80,1
d	121,7	51,5	169,4	-	-	-
e	125,9	51,5	168,5	-	-	-
Mittelwert	125,1	45,2	167,5	41,9	8,25	80,6

Ergebnisse der Luftstrahlsiebung

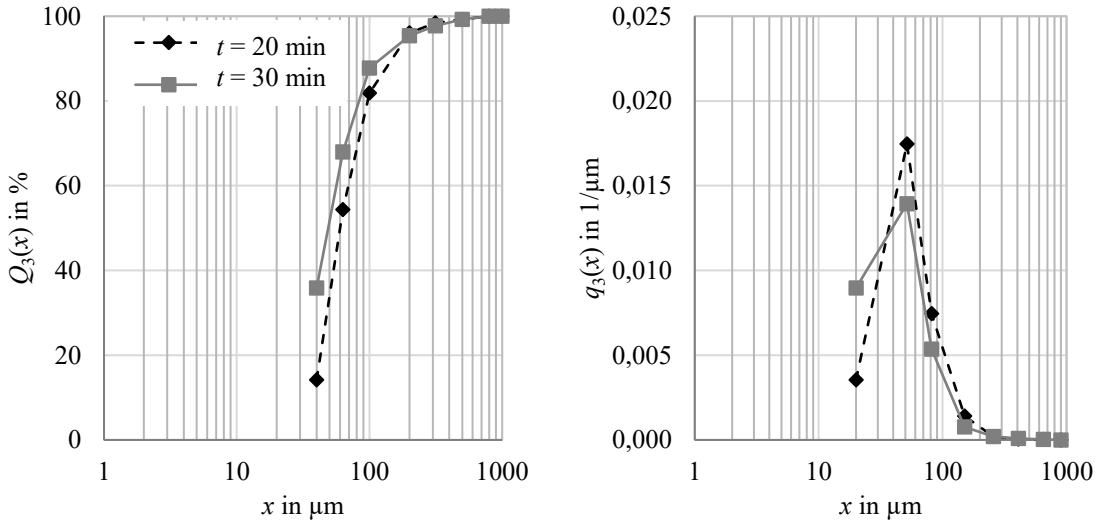


Abbildung 50: Summen- und Dichteverteilungen der Luftstrahlsiebung in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer

Die Kennwerte der Luftstrahl- und Trockensiebung bei t = 20 min liegen in der gleichen Größenordnung. Die PGV der Trockensiebung bei t = 30 min zeigt jedoch ein von den über Laserbeugungsanalyse und Luftstrahlsiebung ermittelten Tendenzen abweichendes Verhalten.

Tabelle 90: Kennwerte der Luftstrahlsiebung

t in min	x_{50} in µm	x_{mod} in µm	x_m in µm
20	60,5	51,5	81,7
30	50,13	51,5	68,4

Anhang Q: Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Feinfraktionen

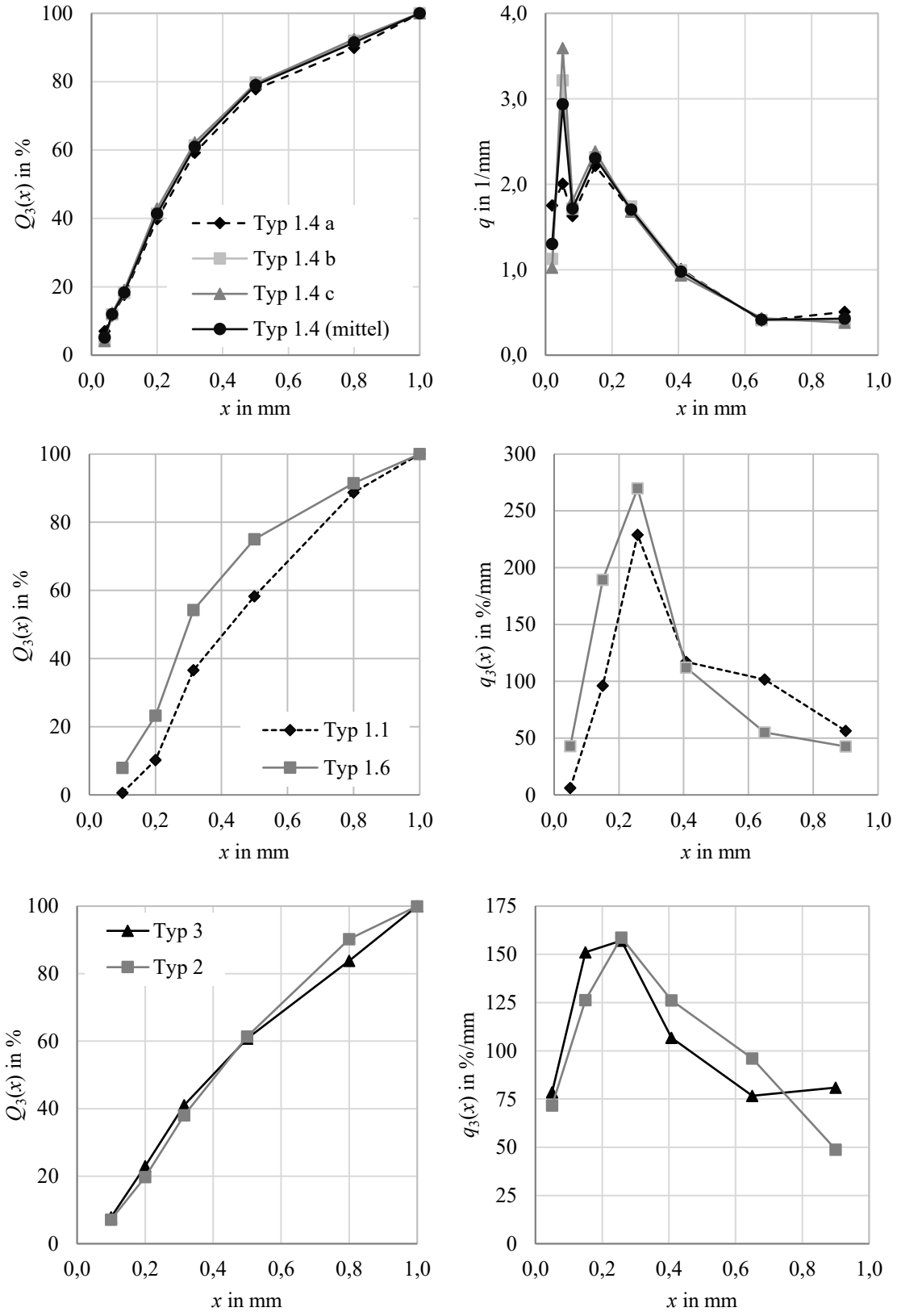


Abbildung 51: Summen- und Dichteverteilung der FF des Typs 1.4 (oben), der Typen 1.1 und 1.6 (Mitte) und der Typen 2 und 3 (unten)

Anhang R: Betrachtungen Eisen

Die Sortierung der Komponente Eisen wurde bei den Untersuchungen zur Aufbereitung der FF nicht mit einbezogen. Das Eisen liegt in der FF im Normalfall aufgrund des Abriebs der Zerkleinerungswerkzeuge oder der LIB-Gehäuse mit vor. Mit Ausnahme für die FF des Typs 3, in der das Eisen ein Bestandteil des AM ist, liegen dessen Gehalte bei $c \leq 0{,}4$ Ma.-% und können im Zuge der hier durchgeführten Untersuchungen als vernachlässigbar gering betrachtet werden. Im Zusammenhang mit den Vorbetrachtungen zur Dichtesortierung sowie der Magnetscheidung ist eine Einordnung des Eisens in die zu erwartende Produktklasse erfolgt. Sollte der für die FF ermittelte Gehalt grenzwertig für einen der nachfolgenden Aufbereitungsschritte sein bzw. die Qualität eines der erzeugten Produkte deutlich mindern, ist eine Abtrennung des Eisens in Betracht zu ziehen. Die Kenngrößen des Eisens in den Produkten der einzelnen durchgeführten Sortierprozesse für die verschiedenen FF des Typs 1, welche in den Kapiteln 5.3.1, 5.3.2 und 5.3.3 (Fe-Gehalte für Schwimm-Sink-Sortierung nicht ermittelt) dargestellt sind, werden in Tabelle 91 bis Tabelle 94 gezeigt. Aufgrund der geringen Gehalte des Eisens führen bereits kleine Messabweichungen zu hohen relativen Fehlern. Auf eine Bewertung der Ergebnisse wird daher verzichtet. Tabelle 95 zeigt die Kenngrößen des Eisens in den Produkten des resultierenden Aufbereitungsverfahrens für die FF des Typs 1.

Tabelle 91: Kenngrößen des Eisens in den Klassen der Siebklassierung (Typ 1.1)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
< 0,1 mm	0,6	0,2	0,5	0,8
0,1…0,2 mm	9,6	0,2	6,9	0,7
0,2…0,315 mm	26,3	0,3	26,2	1,0
0,315…0,5 mm	21,7	0,4	31,4	1,5
0,5…0,8 mm	30,5	0,2	21,4	0,7
0,8…1,0 mm	11,3	0,3	13,6	1,2

Tabelle 92: Kenngrößen des Eisens in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten Produkten der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm der Magnetscheidung (Typ 1.1)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
MP 0,1…0,2 mm	8,8	0,9	38,9	4,4
NMP 0,1…0,2 mm	87,1	0,2	86,6	1,0
MP 0,5…0,8 mm	58,9	0,2	50,9	0,9
NMP 0,5…0,8 mm	32,7	0,1	100,0	0,5

Tabelle 93: Kenngrößen des Eisens in den Produkten der Gegenstromsortierung (FF < 1,0 mm des Typs 1.2)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
Leichtgut 1. Sichtung	31,3	0,4	51,2	1,6
Leichtgut 2. Sichtung	62,1	0,2	46,9	0,8
Schwergut 2. Sichtung	6,6	0,1	1,9	0,3

Tabelle 94: Kenngrößen des Eisens in den Produkten der Gegenstromsortierung (FF 0,2…1,0 mm des Typs 1.2)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
Leichtgut 1. Sichtung	49,4	0,2	56,8	1,2
Leichtgut 2. Sichtung	40,3	0,1	28,0	0,7
Schwergut 2. Sichtung	10,3	0,2	15,2	1,5

Tabelle 95: Kenngrößen des Eisens in den Produkten des resultierenden Aufbereitungsverfahrens (Typ 1.3)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
Klasse < 0,2 mm	37,0	0,2	57,6	1,6
MP	53,3	0,03	6,9	0,3
NMP	2,7	0,1	0,9	0,7
Leichtgut	7,1	0,1	1,8	0,6
Schwergut	48,9	0,03	6,1	0,3
Klasse 0,8…1,0 mm	7,0	0,1	34,6	0,9

Die Kenngrößen des Eisens für die durch Siebklassierung erzeugten Klassen sowie für die Produkte der Magnetscheidung der Klasse 0,1…0,2 und Klasse 0,5…0,8 mm für die FF des Typs 2 sind in Tabelle 96 und Tabelle 97 dargestellt.

Tabelle 96: Kenngrößen des Eisens in den Klassen der Siebklassierung (Typ 2)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
< 0,1 mm	7,2	1,0	17,6	2,5
0,1…0,2 mm	12,6	0,7	23,8	1,9
0,2…0,315 mm	18,3	0,2	9,9	0,5
0,315…0,5 mm	23,3	0,6	35,7	1,5
0,5…0,8 mm	28,8	0,1	4,3	0,2
0,8…1,0 mm	9,8	0,4	8,7	0,9

Tabelle 97: Kenngrößen des Eisens in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten Produkten der Klassen 0,1…0,2 mm und 0,5…0,8 mm der Magnetscheidung (Typ 2)

Klasse	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
MP 0,1…0,2 mm	48,2	0,5	61,0	1,3
NMP 0,1…0,2 mm	36,2	0,3	15,8	0,4
MP 0,5…0,8 mm	64,7	0,6	100,0	4,4
NMP 0,5…0,8 mm	33,4	0,2	100,0	4,2

Für den Typ 3 sind aufgrund des ebenfalls im AM enthaltenen Eisens keine Aussagen möglich. Der dem AM zuzuschreibende Gehalt an Eisen ist über die molaren Verhältnisse sowie die ermittelten Gehalte des Phosphors in der FF nicht zugänglich. Die ebenfalls im AM enthaltenen Elemente Lithium und Phosphor sind zeitgleich Bestandteil des an den Partikeln anhaftenden Leitsalzes $LiPF_6$, so dass eine quantitative Zuordnung nicht erfolgen kann.

Anhang S: Ermittlung der Schüttdichte

$V = 100$ ml

Tabelle 98: Ergebnisse der Schüttdichtebestimmung

Messung	1	2	3	4	5	Mittelwert	σ
m_{Probe} in g	75,4	75,2	73,4	74,4	74,5	74,58	0,79
$\rho_{\text{Schütt}}$ in g/cm³	0,75	0,75	0,73	0,74	0,75	0,75	0,01

Anhang T: Berechnungen zur Ermittlung des Gehaltes an AM in der FF

<u>Gehalt an Sauerstoff $c_{\text{O,organik}}$ in den organischen Lösungsmitteln</u>:

$$c_{\text{O,organik}} = \frac{\bar{c}_{\text{O,mol}} \cdot c_{\text{Organik,FF}}}{100} = \frac{48{,}4\ Ma.-\% \cdot 4{,}5 Ma.-\%}{100\ Ma.-\%} = 2{,}18\ Ma.-\%$$

<u>Gehalt an Fluor im PVDF-Binder der FF $c_{\text{F,PVDF}}$</u>:

$$c_{\text{F,PVDF}} = \frac{c_{\text{F,PVDF,mol}} \cdot c_{\text{C,PVDF}}}{c_{C,\text{PVDF,mol}}} = \frac{59{,}4\ Ma,-\% \cdot 1{,}77\ Ma.-\%}{37{,}5\ Ma.-\%} = 2{,}81\ Ma.-\%$$

$c_{\text{F,PVDF,mol}} = 59{,}4\ Ma.-\%$ und $c_{\text{F,PVDF,mol}} = 37{,}5\ Ma.-\%$

$$c_{C,\text{PVDF}} = \frac{c_{\text{Ck}}}{\frac{c_{\text{c,PVDF,Kathode}}}{c_{\text{c,Ruß,Kathode}}} + 1} = \frac{3{,}49\ Ma.-\%}{0{,}97 + 1} = 1{,}77\ Ma.-\%$$

$c_{\mathrm{Ck}} = 3{,}49\ Ma.-\%$

$$\frac{\mathrm{c_{c,PVDF}}}{\mathrm{c_{c,Ruß}}} = \mathrm{konst.} = \frac{2{,}9\ Ma.-\%}{3\ Ma.-\%} = 0{,}97$$

Mit $c_{\mathrm{Ck}} = c_{\mathrm{c,PVDF,K}} + c_{\mathrm{c,Ruß,K}} = 5{,}9\ Ma.-\%$

$c_{\mathrm{c,Ruß,K}} = \frac{1+5}{2} = 3$ Ma.-% und $c_{c,\mathrm{PVDF,K}} = 2{,}9$ Ma.-%

<u>Gehalt des Leitsalzes $LIPF_6$ in der FF c_{LiPF6}</u>:

$$c_{\mathrm{LiPF6}} = \frac{100 \cdot c_{\mathrm{P}}}{c_{\mathrm{P,LiPF6,mol}}} = \frac{100\ Ma.-\% \cdot 0{,}69\ Ma.-\%}{20{,}4\ Ma.-\%} = 3{,}38\ Ma.-\%$$

<u>Gehalt der AMs c_{AM}:</u>

$$c_{AM} = 100 - c_{\mathrm{C}} - c_{\mathrm{Al}} - c_{\mathrm{Cu}} - c_{\mathrm{LiPF6}} - c_{\mathrm{H}} - c_{\mathrm{Fe}} - c_{\mathrm{F},PVDF} - \mathrm{c_{O,Organik}} - X$$

$$c_{\mathrm{AM}} = 100 - 36{,}0{,}5\ Ma.-\% - 2{,}26\ Ma.-\% - 1{,}10\ Ma.-\% - 3{,}38\ Ma.-\% - 0{,}18\ Ma.-\% - 0{,}37\ Ma.-\% - 2{,}81\ Ma.-\% - 2{,}18\ Ma.-\% - X$$

$$c_{\mathrm{AM}} = 51{,}68\ Ma.-\% - X$$

Anhang U: Daten zu den Ergebnissen der Siebklassierung des Typs 1.1

Tabelle 99: Daten der Masseausbringen und Wertstoffausbringen der Komponenten Aluminium, Kupfer, AM-K und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die FF des Typs 1

x_o in mm	R_m in %	$R_{c,\mathrm{Al}}$ in %	$R_{c,\mathrm{Cu}}$ in %	$R_{c,\mathrm{CA}}$ in %	$R_{c,\mathrm{AM\text{-}K}}$ in %
0,1	0,6	0,3	0,4	0,8	0,3
0,2	10,2	5,4	6,9	16,1	4,7
0,315	36,6	21,3	24,4	52,1	23,3
0,5	58,3	39,7	38,4	72,0	46,0
0,8	88,7	73,0	64,2	96,0	83,1
1,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Anhang V: Variante 2 und 3 für die Aufbereitung der FF des Typs 1.1 mit Hilfe der Siebklassierung

Anstatt wie bei Variante 1 wird der Siebschnitt bei Variante 2 nicht bei 0,2 mm, sondern bei 0,315 mm gesetzt. Dadurch erhält man eine Klasse < 0,315 mm, eine Klasse mit Partikelgrößen von 0,315…0,8 mm und ebenfalls die Klasse 0,8…1,0 mm.

Das Masseausbringen für die Klasse < 0,315 mm beträgt dann $R_m \approx 37$ %. Es werden hier $R_c > 52$ % des enthaltenen Anodenkohlenstoffs bei einem Anreicherungsfaktor von $i = 1{,}4$ ausgebracht. Das Wertstoffausbringen der anderen Komponenten verbleibt jedoch bei $R_c < 25$ %. Als potentielle Anschlussoperationen bieten sich hier die der Klasse < 0,2 mm aus Variante 1 an. Dabei muss jedoch auf das deutlich höhere Masseausbringen dieser Klasse verwiesen werden sowie auf das höhere Wertstoffausbringen enthaltener Wertstoffe. Eine weitere Aufbereitung der Klasse rückt damit stärker in den Vordergrund. Diese umfasst unter Umständen jedoch eine zusätzliche Klassierung (Sortierung im Feinkornbereich) und / oder Beanspruchung (Aufschlusszerkleinerung) und entspräche schließlich der weiter unten beschriebenen Variante 3.

Tabelle 100: Kenngröße der erzeugten Klassen bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von $w = 0{,}315$ mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 2)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse < 0,315 mm		$R_m = 36{,}6$ %		
R_c in %	23,3	52,1	21,3	24,4
c in Ma.-%	15,7 (25,1)	51,1	0,7 (0,7)	1,4
i	0,6	1,4	0,6	0,7
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Klasse < 0,2 mm Variante 1 Beachte: Wahrscheinlichkeit einer notwendigen weiteren Aufbereitung aufgrund des hohen Masseausbringens und Wertstoffausbringens für Al, Cu und AM-K höher als für Klasse < 0,2 mm der Variante 1			
Klasse 0,315…0,8 mm		$R_m = 52{,}2$ %		
R_c in %	59,8	43,9	51,6	39,8
c in Ma.-%	28,2 (45,1)	30,2	1,1 (1,1)	1,7
i	1,2	0,8	1,0	0,8
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Klasse 0,2…0,8 mm Variante 1			
Klasse 0,8…1,0 mm		$R_m = 11{,}3$ %		
R_c in %	16,9	4,0	27,0	35,8
c in Ma.-%	36,9 (59,0)	12,6	2,8 (1,6)	6,9
i	1,5	0,4	2,4	3,2
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Klasse 0,8…1,0 mm Variante 1			

In der Klasse 0,315…0,8 mm erhält man bei einem Masseausbringen von $R_m \approx 52$ % Wertstoffausbringen zwischen $R_c = 39$ % (Kupfer) und $R_c \approx 60$ % (AM-K) für alle

Komponenten. Der Großteil an Kupfer, Aluminium und besonders der AM-K wird demnach in dieser Klasse ausgebracht, jedoch auch noch ein erheblicher Anteil des Anodenkohlenstoffs ($R_c \approx 44$ %). Die Zusammensetzung der Klasse unterscheidet sich ebenfalls (wie die Klasse 0,2…0,8 mm aus Variante 1) wenig von der der FF < 1,0 mm vor der Siebklassierung. Es liegt demnach ebenfalls keine nennenswerte An- oder Abreicherung einer der Komponenten vor. Die Kenngrößen der Klasse 0,8…1,0 mm entsprechen denen aus Variante 1. Als potentielle Anschlussoperationen für die letzten beiden Klassen können die der Klasse 0,2…0,8 mm bzw. die der Klasse 0,8…1,0 mm aus Variante 1 vorgeschlagen werden.

Variante 3 stellt eine Kombination aus Variante 1 und 2 dar. Hier wird wie bei Variante 2 ein Siebschnitt bei 0,315 mm und 0,8 mm angesetzt. Zusätzlich dazu ist ein weiterer Siebschnitt bei 0,2 mm vorgesehen. Dadurch erhält man 4 Klassen. Eine Klasse < 0,2 mm (wie bei Variante 1), eine zusätzliche Klasse mit Partikelgrößen von 0,2…0,315 mm, die Klasse mit Partikelgrößen von 0,315…0,8 mm der Variante 2 und ebenfalls die Klasse 0,8…1,0 mm (Varianten 1 und 2). Die Kenngröße sowie die potentiellen Anschlussoperationen der bereits in Variante 1 und 2 betrachteten Klassen entsprechen diesen. Die Kenngrößen für die zusätzlich erzeugte Klasse 0,2…0,315 mm sind in Tabelle 101 aufgezeigt. Das Masseausbringen der Klasse 0,2…0,315 mm liegt bei $R_m > 26$ %, was etwa einem Viertel der aufgegebenen Materialmenge (FF < 1,0 mm) entspricht. Der Anodenkohlenstoff wird in der Klasse mit $R_c = 36$ % stärker ausgebracht als die AM-K sowie Aluminium und Kupfer. Die 3 Komponenten weisen ein ähnliches Wertstoffausbringen zwischen $R_c \approx 16$ und 19 % auf. Der Gehalt an Anodenkohlenstoff ist mit $c = 49$ Ma.-% hoch. Es hat eine Anreicherung ($i = 1{,}4$) in der Klasse stattgefunden. Die drei anderen Komponenten wurden abgereichert. Der Gehalt der AM-K (AM) liegt jedoch noch bei $c > 17$ Ma.-% ($c > 27$ Ma.-%). Aluminium und Kupfer sind ebenfalls noch mit $c = 0{,}7$ bzw. 1,4 Ma.-% in der Klasse enthalten. Als potentielle Anschlussoperationen bieten sich die der Klasse < 0,2 mm aus Variante 1 an. Ein Vorteil dieser Variante ist die Reduzierung der insgesamt aufzubereitenden Massenströme oder die Massenströme einzelner Teilprozesse. Eine sich dadurch ergebende separate Aufbereitung der Klassen 0,2…0,315 mm und 0,315…0,8 mm ist jedoch nur bedingt sinnvoll. Eine enge Klassierung wirkt sich bei einer anschließenden Sortierung (Magnetscheidung, Dichtesortierung) im Hinblick auf den Anreicherungserfolg zunächst größtenteils positiv aus. Dabei muss jedoch der verfahrenstechnische Mehraufwand gerechtfertigt sowie auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben sein.

Tabelle 101: Kenngröße der zusätzlich erzeugten Klasse 0,2…0,315 bei einer Siebung mit Siebmaschenweiten von 0,2 mm, 0,315 mm und 0,8 mm für den Typ 1.1 (Variante 3)

	AM-K	C_A	Al (Al_{AM})	Cu
Klasse 0,2…0,315 mm			R_m = 26,3 %	
R_c in %	18,7	36,0	15,9	17,5
c in Ma.-%	17,4 (27,8)	49,0	0,7 (0,7)	1,4
i	0,7	1,4	0,6	0,7
Potentielle Anschlussoperationen	Siehe Klasse < 0,2 mm Variante 1			

Anhang W: Maximal erreichbare Masseausbringen und Anreicherungsfaktoren für die Produkte der trockenen Magnetscheidung

Tabelle 102: Maximal erreichbare Masseausbringen und Anreicherungsfaktoren

LIB-Typ	Typ 1.1		Typ 2	Typ 3
Klasse	$i_{max,AM-K}$	$R_{m,max,MS}$	$i_{max,AM-K}$	$i_{max,AM-K}$
< 0,1 mm	4,2	19,9	2,1	2,6
0,2…0,315 mm	3,0	27,9	1,7	2,0
0,315…0,5 mm	2,0	41,1	1,5	2,5
0,8…1,0 mm	1,4	59,0	1,5	2,5

Anhang X: Daten zu den Ergebnissen der trockenen Magnetscheidung des Typs 1.1

Tabelle 103: Daten der Masseausbringen für die MPs der einzelnen Klassen des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Feldstärke

Klasse	$H = 5{,}0 \cdot 10^5$ A/m	$H = 7{,}0 \cdot 10^5$ A/m	$H = 10{,}0 \cdot 10^5$ A/m
< 0,1 mm	-	-	28,9
0,1…0,2 mm	0,4	4,2	8,8
0,2…0,315 mm	4,4	20,7	25,2
0,315…0,5 mm	16,9	43,8	45,6
0,5…0,8 mm	42,7	57,9	58,9
0,8…1,0 mm	50,4	63,0	69,9

Tabelle 104: Daten des Verhältnisses der Gewichtskraft zu magnetischer Kraft in Abhängigkeit von der magnetischen Suszeptibilität des Verbundes

		F_G/F_M in 10^{-4} N			
		Plattenförmig	Nicht-plattenförmig		
$c_{Al,Verbund}$ in Ma.-%	$\chi_{Verbund}$ in 10^{-9} m^3/kg	x = 0,01 cm / 0,05 cm / 0,1 cm	x = 0,01 cm	x = 0,05 cm	x = 0,1 cm
0	475,8	0,87	0,87	0,81	0,74
10	429,0	0,96	0,97	0,90	0,82
20	382,2	1,08	1,09	1,01	0,92
30	335,4	1,23	1,24	1,15	1,05
40	288,6	1,43	1,44	1,33	1,22
50	241,8	1,71	1,72	1,59	1,45
60	195,0	2,12	2,13	1,97	1,80
70	148,2	2,79	2,81	2,60	2,37
80	101,4	4,07	4,10	3,79	3,47
90	54,6	7,57	7,62	7,05	6,44
100	7,8	52,97	53,33	49,33	45,06

Tabelle 105: Daten der Wertstoffausbringen in Abhängigkeit von der Feldstärke der Klasse 0,1…0,2 mm und der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1

Klasse	H in 10^5 A/m	$R_{c,Al}$	$R_{c,Cu}$	$R_{c,CA}$	$R_{c,AM\text{-}K}$
0,1…0,2 mm	5,0	0,73	0,29	0,14	1,13
	7,0	7,92	2,78	0,83	15,40
	10,0	17,19	5,87	2,07	32,91
0,5…0,8 mm	5,0	57,73	8,53	-	66,21
	7,0	91,77	17,30	-	87,74
	10,0	95,95	20,20	21,72	88,81

Tabelle 106: Gehalte und Wertstoffausbringen der AM-K in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1

Klasse 0,1…0,2 mm		Klasse 0,5…0,8 mm	
$c_{AM\text{-}K}$ in Ma.-%	$R_{c,AM\text{-}K}$	$c_{AM\text{-}K}$ in Ma.-%	$R_{c,AM\text{-}K}$
30,00	1,13	46,45	66,21
41,24	15,40	45,37	87,74
41,94	32,91	45,11	88,81

Tabelle 107: Gehalte und Wertstoffausbringen des Aluminiums in der Klasse 0,1…0,2 mm und in der Klasse 0,5…0,8 mm in den MPs des Typs 1.1

Klasse 0,1…0,2 mm		Klasse 0,5…0,8 mm	
c_{Al} in Ma.-%	$R_{c,Al}$	c_{Al} in Ma.-%	$R_{c,Al}$
1,06	0,73	1,70	57,73
1,16	7,92	1,99	91,77
1,20	17,19	2,05	95,95

Tabelle 108: Daten der Masseausbringen sowie Wertstoffausbringen, Gehalte und Anreicherungsfaktoren des gesamten Kohlenstoffs in den bei $H = 10 \cdot 10^5$ A/m erzeugten NMPs des Typs 1.1 in Abhängigkeit von der Partikelgröße

x_o in mm	$R_{m,NMP}$ in %	$R_{c,Cges}$ in %	c_{Cges} in Ma.-%	i_{Cges}
0,1	71,08	84,93	56,98	1,19
0,2	87,07	97,20	65,15	1,12
0,315	69,49	92,51	67,81	1,33
0,5	49,41	94,66	68,68	1,92
0,8	32,74	70,34	67,60	2,15
1,0	25,04	89,14	59,39	3,56

Anhang Y: Daten der Ergebnisse der Gegenstromsortierung des Typs 1.2

Tabelle 109: Daten der Sinkgeschwindigkeitsverteilungen der FF < 1,0 mm und der Klasse 0,2...1,0 mm der FF

Klasse	v_s in m/s	$R_{c,Al}$	$R_{c,Cu}$	$R_{c,CA}$	$R_{c,AM-K}$	V_{tat} *in %*
FF < 1,0 mm	0,4	1,50	2,27	5,85	1,25	21,7
	0,79	4,25	6,98	17,27	3,51	32,3
	1,19	13,04	25,28	46,96	13,81	33,9
	1,59	43,50	70,54	88,55	66,23	24,4
	1,98	59,27	93,35	100,00	93,46	20,0
0,2…0,1 mm	0,4	0,10	0,13	0,65	0,12	4,1
	0,79	21,97	45,00	79,49	33,96	10,1
	1,19	22,33	45,87	80,23	34,56	10,0
	1,59	37,91	64,36	88,81	69,91	4,3
	1,98	50,91	86,47	91,66	91,98	2,7

Anhang Z: Ermittlung der Sortierkennzahlen für die Gegenstromsortierung

FF < 1,0 mm des Typs 1.2:

$$\mathrm{B} = \frac{\mathrm{A_T}}{\mathrm{A_{id}}} \cdot 100\% = \frac{941{,}22}{2907{,}19} \cdot 100\% = 32{,}38\%$$

$$A_{\mathrm{T}} = A_{\mathrm{Teil}} - \frac{\int_{0\%}^{100\%} f(x)\, dx}{\%^2}$$

$$A_{\mathrm{id}} = A_{\mathrm{Teil}} - \frac{100\% \cdot c_{0,\mathrm{C_A}}}{2 \cdot \% \cdot Ma.-\%}$$

$$A_{\mathrm{Teil}} = \frac{100\% \cdot 100\%}{2 \cdot \%^2} = 5000$$

$$c_{0,\mathrm{C_A}} = 41{,}86\ Ma.-\%$$

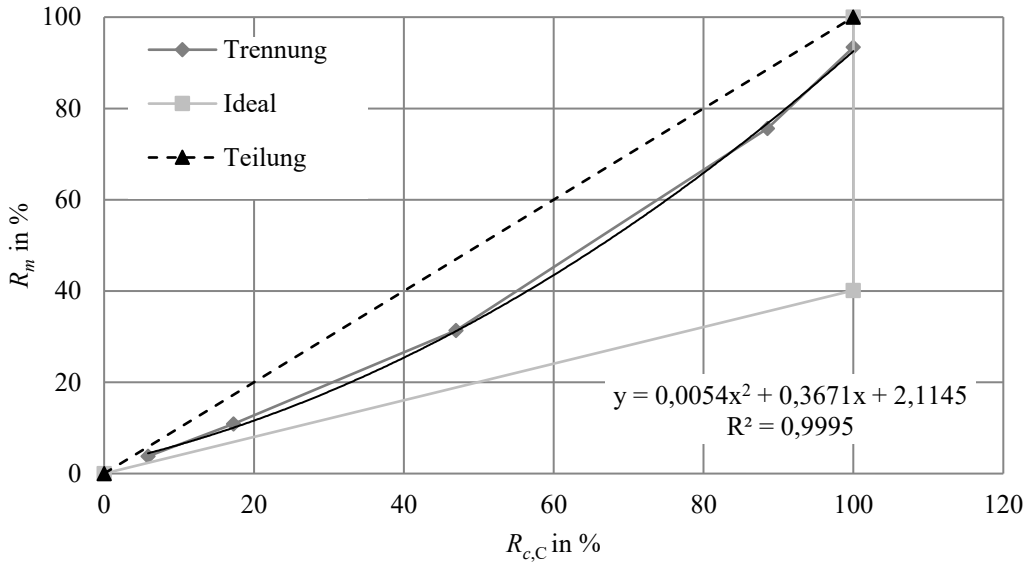


Abbildung 52: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (FF < 1,0 mm des Typs 1.2)

Klasse 0,2…1,0 mm der FF < 1,0 mm des Typs 1.2:

$$\mathrm{B} = \frac{\mathrm{A_T}}{\mathrm{A_{id}}} \cdot 100\% = \frac{2290{,}36}{3524{,}53} \cdot 100\% = 64{,}98\%$$

$$A_{\mathrm{T}} = A_{\mathrm{Teil}} - \frac{\int_{0\%}^{79{,}49\%} f(x)_1\, dx}{\%^2} - \frac{\int_{79{,}49\%}^{91{,}66\%} f(x)_2\, dx}{\%^2}$$

$$A_{\mathrm{id}} = A_{\mathrm{Teil}} - \frac{100\% \cdot c_{0,C_A}}{2 \cdot \% \cdot Ma.-\%}$$

$$A_{\text{Teil}} = \frac{100\% \cdot 100\%}{2 \cdot \%^2} = 5000$$

$$c_{0,\text{C}_\text{A}} = 29{,}51\ Ma.-\%$$

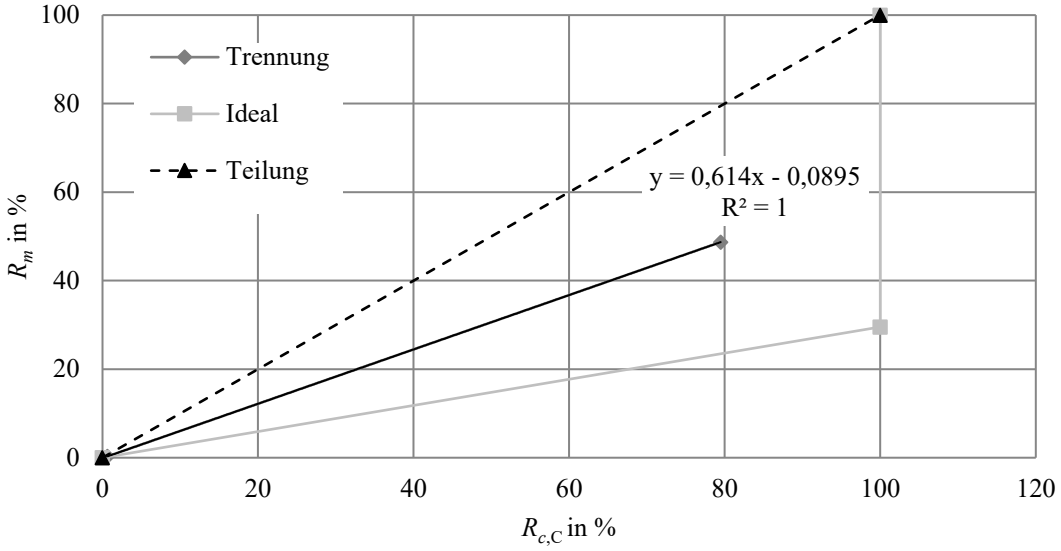


Abbildung 53: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (Klasse 0,2…1,0 mm der FF des Typs 1.2) – Ermittlung über $f(x)_1$

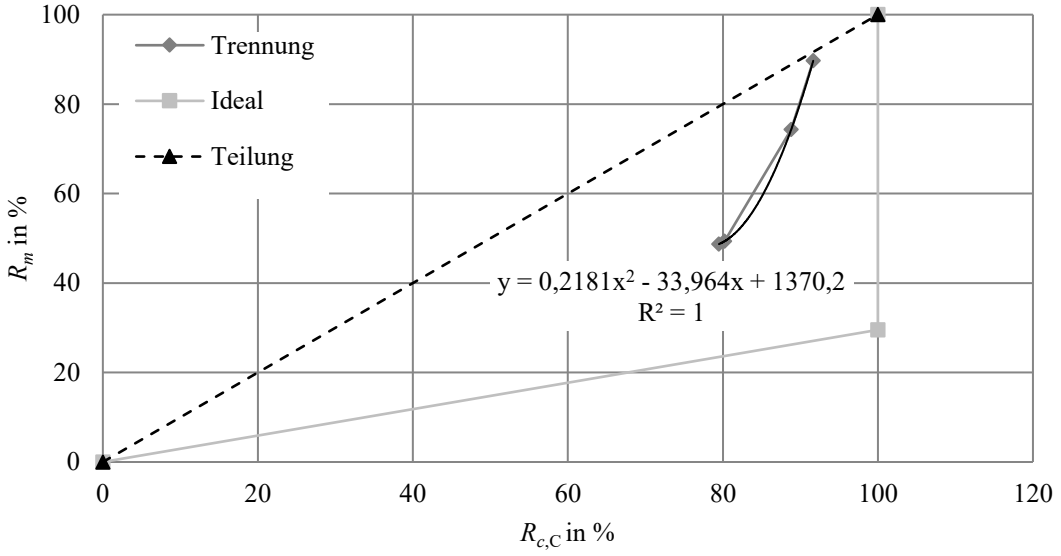


Abbildung 54: R_m-R_c-Diagramm zur Ermittlung der Sortierkennzahl über die unter den Kurven der Teilung, Trennung und idealen Trennung aufgespannten Flächen (Klasse 0,2…1,0 mm der FF des Typs 1.2) – Ermittlung über $f(x)_2$

Anhang AA: Kenngrößen der Produkte für die Magnetscheidung und die Gegenstromklassierung mit vorgeschalteter Klassierung mit Bezug auf die FF der Typen 1.1 bzw. 1.2

Ergebnisse der Magnetscheidung mit Bezug auf die FF des Typs 1.1

Eine generelle Veränderung der Ergebnisse für die Magnetscheidung tritt infolge des Bezugs auf die FF des Typs 1.1 nicht auf. Die Kenngrößen der Klasse < 0,2 mm und der Klasse 0,8…1,0 mm sind unverändert. Die Masseausbringen des MP und NMP sind erwartungsgemäß geringer. Das Masseausbringen des NMP liegt dabei mit R_m > 39,0 % ebenfalls etwas höher als das des MP (R_m < 35,0 %). Während des Prozesses tritt ein Masseverlust von R_m = 5 % auf. Im NMP wird immer noch zum Großteil der gesamte Kohlenstoff ausgetragen ($R_{c,\mathrm{Cges}} \approx$ 68,8 %) und dort angereichert (i = 1,8). Der Gehalt des gesamten Kohlenstoffs im NMP und MP verändert sich durch die neue Bezugsgröße kaum ($c_{Cges,\ 0,2...0,8\ mm}$ = 68 Ma.-% und $c_{Cges,\ FF}$ = 67,5 Ma.-%). Im MP hat ebenfalls eine starke Abreicherung (i = 0,3) stattgefunden.

Tabelle 110: Kenngrößen des gesamten Kohlenstoffs C_{ges} in den Produkten der Magnetscheidung für die FF des Typs 1.1

Produkt	R_m in %	c in Ma.-%	R_c in %	i
Klasse < 0,2 mm*	10,2	57,7	15,3	1,5
MP der Klasse 0,2…0,8 mm	34,5	12,5	11,0	0,3
NMP der Klasse 0,2…0,8 mm	39,0	67,5	68,8	1,8
Klasse 0,8…1,0 mm*	11,3	16,7	4,9	0,4
Verlust in %	5,0	-	-	-

* Kenngrößen der Komponenten Cu, Al, AM-K und C_A siehe Tabelle 34

Ergebnisse der Gegenstromsortierung mit Bezug auf FF des Typs 1.2

Als Produkte mit den jeweiligen Kenngrößen für die Gegenstromsortierung ergeben sich bezogen auf die FF des Typs 1.2 die in Tabelle 111 gezeigten. Das Masseausbringen der Klasse < 0,2 mm (R_m > 35 %) der für die Gegenstromsortierung aufgegebenen FF ist höher als das Masseausbringen der FF des Typs 1.1, welche für die Magnetscheidung aufgegeben wurde ($R_m \approx$ 10 %). Dadurch kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Masseausbringen, insbesondere für das Leichtgut der 1. und 2. Sichtung. Die Ursache dafür kann, wie bereits in 5.1.1 beschrieben, u. a. eine stärkere Beanspruchung der LIB sein. Durch die Verschiebung der Masseausbringen kommt es ebenfalls zu einer teilweise deutlichen Verschiebung der Wertstoffausbringen der Komponenten. Eine Veränderung

in den Anreicherungsfaktoren findet zudem teilweise statt. Die Wertstoffausbringen des Aluminiums in den Produkten verändern sich nur gering. Die Anreicherung im Schwergut ist jedoch deutlich stärker (i = 8,0). Zusätzlich hat eine Anreicherung im 2. Leichtgut stattgefunden. Die Summe der Wertstoffausbringen des Aluminiums ist mit $R_{c,\mathrm{Al}}$ = 108 % > 100 %. Als Ursache dafür sind Fehler bei der Ermittlung der einzelnen Gehalte in den Produkten zu sehen (Probenahme, Probenbeschaffenheit, Messfehler der ICP-OES, …). Nähere Informationen dazu befinden sich in Anhang I. Es wird davon ausgegangen, dass sich die ermittelten Ergebnisse dadurch nicht grundsätzlich verändern. Im Leichtgut der 1. und 2. Sichtung werden weniger der erlösbringenden Komponenten bzw. des Anodenkohlenstoffs ausgebracht. Die Anreicherungsfaktoren der Komponenten im Leichtgut der 1.Sichtung verschieben sich in Richtung i = 1,0. Im Leichtgut der 2. Sichtung wird neben den AM-K nun auch Kupfer und, wie bereits festgestellt, Aluminium angereichert. Die Wertstoffausbringen des Kupfers, der AM-K und des Anodenkohlenstoffs verringern sich im Schwergut noch einmal auf R_c < 11 %. Das Kupfer wird dort etwas stärker angereichert, der Anodenkohlenstoff abgereichert.

Prinzipiell erhält man so, wie bereits unter 5.3.3 beschrieben, vier Produkte von denen zwei weiter aufbereitet werden sollten (Klasse < 0,2 mm und Leichtgut 1. Sichtung) um die andernfalls verlustigen erlösbringenden Komponenten zurückzugewinnen, ein Produkt welches verworfen (Schwergut 2. Sichtung) und eines (Leichtgut 2. Sichtung), welches direkt einer hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden kann. Nichtsdestotrotz weist das Produkt, welches direkt der hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden kann ein eher geringes Masseausbringen auf. Die Produkte, welche weiter aufbereitet werden sollten hingegen, weisen bereits einzeln ein höheres und somit auch in Summe ein hohes Masseausbringen (R_m = 67,4 %) auf. Die Methode der zweistufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung mit Bezug auf die FF < 1,0 mm ist daher schlechter zu bewerten als diese mit Bezug auf die Klasse 0,2…1,0 mm.

Durch die Vereinigung der Produkte Leichtgut 2. Sichtung und Schwergut 2. Sichtung erhält man ggf. ein sinnvolleres Sortierergebnis. Dies ist möglich sobald die Abreicherung des Aluminiums bzw. die Höhe des Aluminiumgehalts im Produkt, welches der hydrometallurgischen Aufbereitung zugeführt werden soll keine Rolle spielt bzw. akzeptabel ist. Aufgrund des im AM eingesetzten, zwar geringen Anteils an Aluminium ist ein gewisses Wertstoffausbringen unvermeidbar. Man verzichtet so in erster Linie auf den zweiten Sichtschritt, was einen Vorteil hinsichtlich des apparativen

Aufwandes und der Prozessdauer spielt. Zudem erhält man ein Produkt weniger, dessen Anschlussoperation sichergestellt werden muss.

Tabelle 111: Kenngrößen der Komponenten in den Produkten der zweistufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung bei x = 0,2 mm bezogen auf die FF des Typs 1.2

	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Klasse < 0,2 mm			R_m = 35,6 %	
c in Ma.-%	0,0 (0,0)	1,4	29,6 (47,4)	64,2
R_c in %	0,0	22,0	35,6	54,6
i	0,0	0,6	1,0	1,5
Leichtgut 1. Sichtung			R_m = 31,8 %	
c in Ma.-%	0,9 (0,9)	2,6	20,8 (33,3)	48,0
R_c in %	24,1	35,8	22,3	36,5
i	0,8	1,1	0,7	1,2
Leichtgut 2. Sichtung			R_m = 26,0 %	
c in Ma.-%	1,4 (1,4)	2,8	42,2 (67,5)	8,4
R_c in %	30,9	31,7	37,0	5,2
i	1,2	1,2	1,4	0,2
Schwergut 2. Sichtung			R_m = 6,6 %	
c in Ma.-%	9,2 (1,0)	3,6	23,1 (37,0)	23,9
R_c in %	53,0	10,6	5,2	3,8
i	8,0	1,6	0,8	0,6

Es ergeben sich so 3 Produkte von denen eines die Klasse < 0,2 mm darstellt, ein weiteres das Leichtgut und ein drittes das Schwergut. Die Kenngrößen der Klasse < 0,2 mm und des Leichtgutes entsprechen denen der Klasse < 0,2 mm bzw. des Leichtguts 1. Sichtung in Tabelle 111. Als Produkt für die hydrometallurgische Aufbereitung erhält man ein Schwergut mit den in Tabelle 112 aufgezeigten Kenngrößen. Es entspricht prinzipiell dem Leichtgut 2. Sichtung der zweistufigen Gegenstromsortierung (Anreicherung und akzeptable Wertstoffausbringen der erlösbringenden Komponenten, starke Abreicherung des Anodenkohlenstoffs). Der Gehalt und Anreicherungsfaktor für die AM-K ist jedoch etwas geringer. Für Kupfer liegen beide Werte geringfügig höher. Das Wertstoffausbringen beider Komponenten im Produkt ist allerdings ebenfalls höher, wie auch das Masseausbringen des Produktes. Dasselbe trifft auf den Gehalt, das Wertstoffausbringen und den Anreicherungsfaktor für den Anodenkohlenstoff hin. Aluminium liegt weniger stark angereichert und mit sehr hohem Wertstoffausbringen im Produkt vor. Nachteil

dieser Variante ist der bei gleichbleibendem Durchsatz vermehrte Anfall an Abfall- und/oder Nebenprodukten sowie die geringere Ausbeute an erlösbringenden Komponenten bei der hydrometallurgischen Aufbereitung.

Tabelle 112: Kenngrößen der Komponenten im Schwergut der einstufigen Gegenstromsortierung mit vorgeschalteter Klassierung bei x = 0,2 mm bezogen auf die FF des Typs 1.2

	Al (Al_{AM})	Cu	AM-K (AM)	C_A
Schwergut		R_m = 32,6 %		
c in Ma.-%	3,0 (1,6)	2,9	38,3 (61,3)	11,5
R_c in %	83,9	42,2	42,2	9,4
i	2,6	1,3	1,3	0,3

Ein direkter Vergleich mit dem Ergebnis der trockenen Magnetscheidung ist aufgrund der unterschiedlichen FF, welche als Aufgabegut dienten sowie der nicht vorliegenden Kenngrößen für die restlichen Komponenten der Produkte der trockenen Magnetscheidung nicht möglich.

Anhang BB: Überschlägige Gesamt-Aufbereitungskosten für eine mechanische Aufbereitung der FF des Typs 1 entsprechend dem erarbeiteten Verfahrensfließbild

Anlage zur Aufbereitung der FF der LIBs (Magnetscheidung)

Nr.	**Position**	**Einheit**	**Betrag** *in €*	*in €/t*	**Leistung** *in kW*
I.	***Investitionen***				
	Mechanische Aufbereitung				
	a) Hauptaggregate				
1	KWS-Siebmaschine (0,2-1 mm)	€	30.000,00		5,0
2	Magnetscheider (HGS 100 40 S15 1 inkl. Steuerung - einstufig)	€	62.000,00		1,55
	Summe b)	**€**	**92.000,00**		**6,6**
	b) Fördertechnik				
1	Band zur Siebmaschine	€	6.000,00		3,0
2	Band Produkt 1 Siebklassierung (< 0,2 mm)	€	6.000,00		3,0
3	Band Produkt 2 Siebklassierung (0,2…0,8 mm)	€	6.000,00		3,0
4	Band Produkt 1 Siebklassierung (0,8…1,0 mm)	€	6.000,00		3,0
5	Bunker Produkt 1 Siebklassierung (< 0,2 mm)	€	6.000,00		2,0
6	Bunker Produkt 2 Siebklassierung (0,2…0,8 mm)	€	6.000,00		2,0
7	Bunker Produkt 1 Siebklassierung (0,8…1,0 mm)	€	6.000,00		2,0
8	Band Produkt 2 Siebung zu MS/ZZS	€	6.000,00		3,0
9	Band Produkt 1 MS/ZZS (MP/Schwergut)	€	6.000,00		3,0
10	Band Produkt 2 MS/ZZS (NMP/Leichtgut)	€	6.000,00		3,0

11	Bunker Produkt 1 MS/ZZS (MP/Schwergut)	€	6.000,00		2,0
12	Bunker Produkt 2 MS/ZZS (NMP/Leichtgut)	€	6.000,00		2,0
	Summe c)	**€**	**72.000,00**		**31,00**
	78,3 %				
	Summe Geräteinvestition a + b	**€**	**164.000,00**		
	c) Periphere Einrichtungen und Verkettung der Aggregate				
1	Entstaubung (25% von a+b)	€	41.000,00		
2	Stahlbau/Montage (30% von a+b)	€	49.200,00		
3	Meß- u. Automatisierungstechnik/Analysentechnik (30% von a+b)	€	49.200,00		
	Summe c)	**€**	**139.400,00**		
S	**Gesamtsumme Investition**	**€**	**303.400,00**		**49**
II.	***Verfahrenstechnische und Betriebsparameter***	***Einheit***	***Wert***	***€/t***	
	Abschreibung	Jahre	5		
	Schichten	Anzahl	2		
	Stunden pro Schicht	h	8		
	Arbeitstage pro Jahr	d	220		
	Arbeitsstunden pro Jahr	h/a	3.520		
	Auslastung	-	0,85		
	Durchsatz, t/h	t/h	**0,25**		
	Durchsatz, t/Monat	t/mon	**62**		
	Kapazität, t/Jahr	t/a	**748**		
	Leiter pro Schicht	Anzahl	0		
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	60,00		
	Arbeiter pro Schicht	Anzahl	1		
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	40,00		
	Hilfskräfte pro Schicht	Anzahl	1		
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	20,00		
	Installierte Leistung	kW	49		
	Kosten pro kWh	€	0,30		
	Verschleißkosten Fördertechnik pro t	€	0,50		
	Verschleißkosten Zerkleinerungstechnik pro t	€	0,00		
III.	***Direkte Betriebskosten pro Jahr:***				
	Arbeitskraft	€	211.200,00	282,35	
	Stromkosten	€	43.816,34	58,58	
	Verschleißkosten	€	374,00	0,50	
	Instandhaltung, Wartung (5% von a+b+c)	€	15.170,00	20,28	
	Direkte Kosten Gesamt	€	270.560,34		
	Direkte Kosten pro t Aufgabegut	**€**	**361,71**	**361,71**	
IV.	***Finanzierungskosten pro Jahr:***				
	Abschreibung	€	60.680,00	81,12	
	Zinsen effektiv	%	8		
	Zinsen €/Jahr (HAW)	€	12.136,00	16,22	
	Gesamtkosten Finanzierung	€	72.816,00		
	Finanzierung pro t Aufgabegut	**€/t**	**97,35**	**97,35**	
	Gesamtkosten pro Jahr	**€**	**343.376,34**	**459,06**	
	Gesamt-Aufbereitungskosten pro t Aufgabegut	**€/t**	**459,06**	**459,06**	

Anlage zur Aufbereitung der FF der LIBs (Gegenstromsortierung)

Nr.	Position	Einheit	Betrag in €	in €/t	Leistung in kW
I.	***Investitionen***				
	Mechanische Aufbereitung				
	a) Hauptaggregate				
1	KWS-Siebmaschine (0,2-1 mm)	€	30.000,00		5,0
3	Zickzack-Sichter (ALPINE Multi-Plex ZickZack Sichter MZM inkl. elektr. Steuerung und Abluftfilter)	€	60.000,00		10,0
4	Dosiervorrichtung Zickzack-Sichter	€	6.000,00		5,0
	Summe b)	**€**	**96.000,00**		**20,0**
	b) Fördertechnik				
1	Band zur Siebmaschine	€	6.000,00		3,0
2	Band Produkt 1 Siebklassierung (< 0,2 mm)	€	6.000,00		3,0
3	Band Produkt 2 Siebklassierung (0,2…0,8 mm)	€	6.000,00		3,0
4	Band Produkt 1 Siebklassierung (0,8…1,0 mm)	€	6.000,00		3,0
5	Bunker Produkt 1 Siebklassierung (< 0,2 mm)	€	6.000,00		2,0
6	Bunker Produkt 2 Siebklassierung (0,2…0,8 mm)	€	6.000,00		2,0
7	Bunker Produkt 1 Siebklassierung (0,8…1,0 mm)	€	6.000,00		2,0
8	Band Produkt 2 Siebung zu MS/ZZS	€	6.000,00		3,0
9	Band Produkt 1 MS/ZZS (MP/Schwergut)	€	6.000,00		3,0
10	Band Produkt 2 MS/ZZS (NMP/Leichtgut)	€	6.000,00		3,0
11	Bunker Produkt 1 MS/ZZS (MP/Schwergut)	€	6.000,00		2,0
12	Bunker Produkt 2 MS/ZZS (NMP/Leichtgut)	€	6.000,00		2,0
	Summe c)	**€**	**72.000,00**		**31,00**
	75,0	**%**			
	Summe Geräteinvestition a + b	**€**	**168.000,00**		
	c) Periphere Einrichtungen und Verkettung der Aggregate				
1	Entstaubung (25% von a+b)	€	42.000,00		
2	Stahlbau/Montage (30% von a+b)	€	50.400,00		
3	Meß- u. Automatisierungstechnik/Analysentechnik (30% von a+b)	€	50.400,00		
	Summe c)	**€**	**142.800,00**		
S	**Gesamtsumme Investition**	**€**	**310.800,00**		**66**
II.	***Verfahrenstechnische und Betriebsparameter***	***Einheit***	***Wert***	***€/t***	
	Abschreibung	Jahre	5		
	Schichten	Anzahl	2		
	Stunden pro Schicht	h	8		
	Arbeitstage pro Jahr	d	220		
	Arbeitsstunden pro Jahr	h/a	3.520		
	Auslastung	-	0,85		
	Durchsatz, t/h	t/h	**0,25**		
	Durchsatz, t/Monat	t/mon	**62**		
	Kapazität, t/Jahr	t/a	**748**		
	Leiter pro Schicht	Anzahl	0		
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	60,00		
	Arbeiter pro Schicht	Anzahl	1		
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	40,00		

	Hilfskräfte pro Schicht	Anzahl	1	
	Kosten pro Arbeitsstunde	€	20,00	
	Installierte Leistung	kW	66	
	Kosten pro kWh	€	0,30	
	Verschleißkosten Fördertechnik pro t	€	0,50	
	Verschleißkosten Zerkleinerungstechnik pro t	€	0,00	
III.	***Direkte Betriebskosten pro Jahr:***			
	Arbeitskraft	€	211.200,00	282,35
	Stromkosten	€	59.510,88	79,56
	Verschleißkosten	€	374,00	0,50
	Instandhaltung, Wartung (5% von a+b+c)	€	15.540,00	20,78
	Direkte Kosten Gesamt	€	286.624,88	
	Direkte Kosten pro t Aufgabegut	**€**	**383,19**	**383,19**
IV.	***Finanzierungskosten pro Jahr:***			
	Abschreibung	€	62.160,00	83,10
	Zinsen effektiv	%	8	
	Zinsen €/Jahr (HAW)	€	12.432,00	16,62
	Gesamtkosten Finanzierung	€	74.592,00	
	Finanzierung pro t Aufgabegut	**€/t**	**99,72**	**99,72**
	Gesamtkosten pro Jahr	**€**	**361.216,88**	**482,91**
	Gesamt-Aufbereitungskosten pro t Aufgabegut	**€/t**	**482,91**	**482,91**

Anhang CC: Daten der Aufschlusszerkleinerung in der FKM und mittels Ultraschall

Tabelle 113: Werte der Summenverteilungen für die Siebanalyse nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern der FF des Typs 1.4 in der FKM

	$Q_3(x)$ in %				
x_o in µm	t = 0 min	t = 5 min	t = 10 min	t = 20 min	t = 30 min
40	7,00	23,28	28,73	29,22	7,39
63	11,62	32,54	43,24	56,54	21,72
100	17,64	44,70	57,40	73,34	34,69
200	39,79	75,17	88,26	94,08	59,81
315	59,23	90,81	96,23	97,52	86,46
500	77,80	96,74	98,44	99,05	98,70
800	89,89	98,96	99,50	99,93	99,86
1000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 114: Masseausbringen und Kenngrößen des Kohlenstoffs für die Klassen der FF des Typs 1.4 nach unterschiedlichen Beanspruchungsdauern in der FKM

	t in min	0	5	*10*	*20*
	R_m in %	7,00	23,28	28,73	29,22
Klasse < 0,04 mm	c in Ma.-%	52,53	51,55	47,78	45,14
	R_c in %	10,20	33,29	38,08	36,58
	R_m in %	4,61	9,27	14,51	27,32
Klasse 0,04…0,063 mm	c in Ma.-%	44,17	42,10	33,94	30,50
	R_c in %	5,65	10,82	13,66	23,11
	R_m in %	6,03	12,16	14,15	16,80
Klasse 0,063…0,1 mm	c in Ma.-%	51,25	33,82	20,83	15,21
	R_c in %	8,57	11,40	8,18	7,09
	R_m in %	82,36	55,30	42,60	26,66
Klasse 0,1…1,0 mm	c in Ma.-%	33,08	29,00	33,92	44,91
	R_c in %	75,58	44,49	40,08	33,22

Tabelle 115: Werte der Summen- und Dichteverteilungen für die nasse Siebanalyse nach 30 min Beanspruchungsdauer der FF des Typs 1.4 mittels Ultraschall

	t = 0 min		t = 30 min	
x_o in µm	$Q_3(x)$ in %	$q_3(x)$ in 1/µm	$Q_3(x)$ in %	$q_3(x)$ in 1/µm
40	17,50	0,0062	36,96	0,0132
63	20,00	0,0011	38,59	0,0007
100	25,62	0,0015	40,76	0,0006
200	43,75	0,0018	50,00	0,0009
315	61,25	0,0015	65,22	0,0013
500	76,87	0,0008	80,43	0,0008
800	86,87	0,0003	6,20	0,0005
1000	100,00	0,0007	100,00	0,0002