

Verbundprojekt "Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ion-Akkumulatoren"

**Abschlußbericht für den Projektzeitraum:
1. Juli 2004 bis 31. Dezember 2007**

Teilvorhaben 2:	Batteriedeaktivierung und Wirtschaftlichkeit
Förderkennzeichen:	01 RW 0405
Kassenzeichen:	810301709563
Bescheid vom:	29.06.2004
Auftragnehmer:	Accurec GmbH, Wiehagen 12-14, 45472 Mülheim
Leiter Auftragnehmer:	Dr. Ing. Reiner Weyhe
Projektpartner:	IME / RWTH Aachen sowie UVR-FIA / Freiberg
Projektbeginn:	1. Juli 2004
Letztes Projekttreffen:	3.6.2008
Projektpartner:	UVR-FIA GmbH, Chemnitzerstr. 40, 09599 Freiberg 01 RW 0406 IME, Intzestr. 3, 52056 Aachen 01 RW 0404

**ACCUREC Recycling GmbH
Wiehagen 12-14
D - 45472 Mülheim / Ruhr
Telefon +49 . 208 . 781173
Telefax +49 . 208 . 781174
e.mail reiner.veyhe@accurec.de**

Inhalt

- 1. Ressourcen, Gewinnung und Verbrauch des Zielproduktes Kobalt**
- 2. Produktionskapazitäten und Mengenstromanalyse von Li-Ion Batterien, weltweit**
- 3. Verkauf von Li-Ion Akkumulatoren, Europa/BRD**
- 4. Anwendungsgebiete von Li-Ion Akkumulatoren**
- 5. Prognose verbrauchter Li-Ion Batterien im Abfallstrom**
- 6. Materialbereitstellung**
- 7. Mechanische Vorbehandlung**
- 8. Vakuum-thermische Behandlung**
 - 8.1 Aufheizverhalten der Charge**
 - 8.2 Elektrolytgewinnung**
- 9. Produktverwertung**
- 10. Wirtschaftlichkeit**
- 11. Literaturverzeichnis**

1. Ressourcen, Gewinnung und Verbrauch des Zielproduktes Kobalt

Kobalt ist ein Metall der Eisengruppe, das bisher überwiegend als Legierungsbestandteil in Stählen, Pigmenten oder Katalysatoren verwendet wurde. Etwa jeweils die Hälfte des gewonnenen Primärkobalts entstammt als Begleitelement dem Nickelerz, bzw. Arsen und Kupfer haltigen Metallkonzentraten. Zu den wesentlichen Förderländern gehören Marokko, Russland, Zambia, Kanada, Kongo, Australien und Südafrika, deren Proportz in Abbildung 1 wiedergegeben ist. Seit über einer Dekade ist die verfügbare Menge raffinierten Kobalts stetig gestiegen und erreichte in 2006 56.200 to [1] per annum.

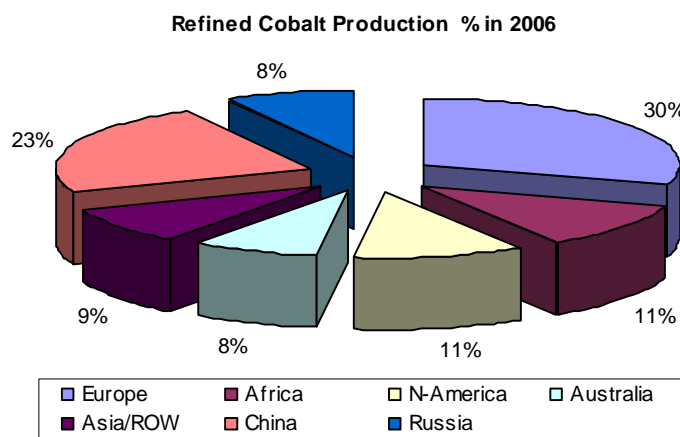


Abbildung 1: Kobalt Produktion, weltweit nach Regionen

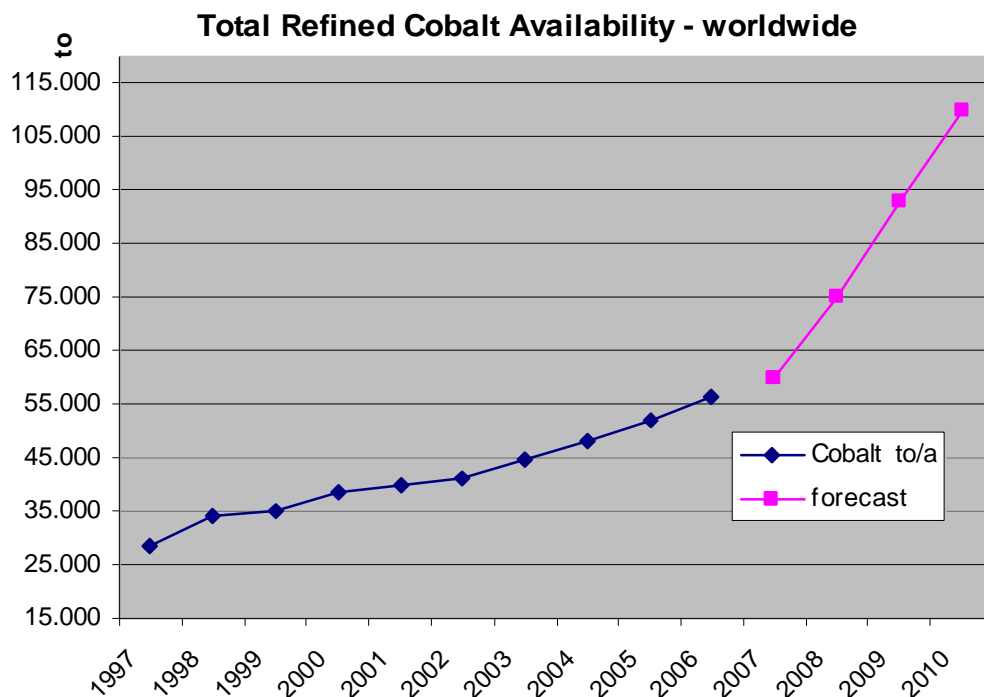


Abbildung 2: Jahresproduktion raffinierten Kobalts, weltweit

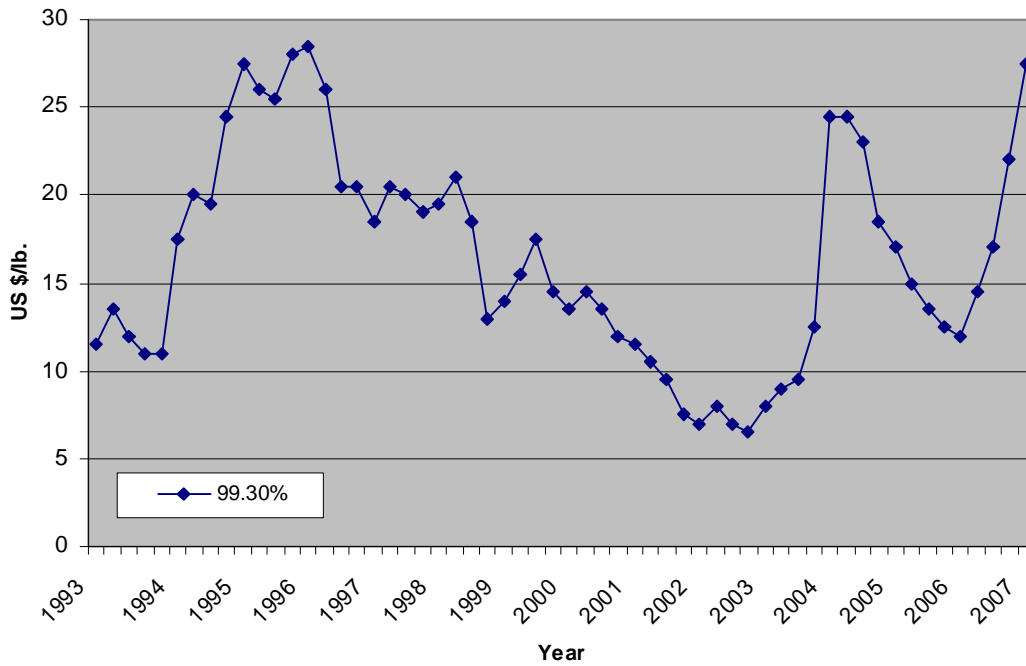


Abbildung 3: Preisentwicklung raffinierten Kobalts [2]

Unterstellt man eine weiterhin moderat wachsende Nachfrage, so ist nach heutigem Kenntnisstand mit einer Erschöpfung der Kobalt-Ressourcen in 60-90 Jahren zu rechnen. Die Faktoren geringer Ressourcen und Jahresproduktion, Gewinnbarkeit sowie steigender Nachfrage bestimmen Kobalt zu einem hochpreisigen Metall. Sein linearer Durchschnittspreis der vergangenen Dekade beträgt 15-20 \$/lb, unterliegt jedoch starken Verbrauchs- und Spekulationsbedingten Schwankungen.

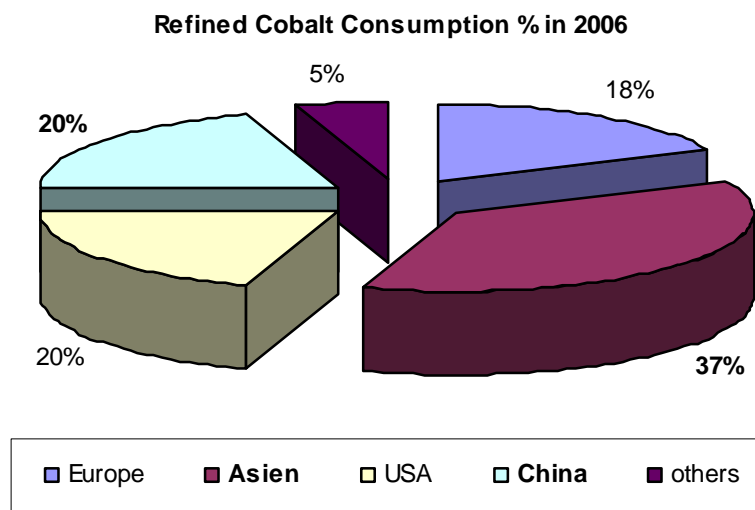


Abbildung 4: Verbrauch Raffiniertes Kobalt weltweit nach Regionen

Die wachsende Nachfrage in Asien und China wird überwiegend durch Kobalt in Batterien und Pigmente getrieben und hat den geänderten Verbrauch des Primärmetalls im Jahr 2006/7 damit bestimmt. Ohne Berücksichtigung wieder exportierter Zwischenprodukte, ist der Verbrauch neben dem Hauptabsorbenten China in den 3 Wirtschaftsregionen Asien, Europa und Amerika ähnlich hoch. Abbildung 5 stellt den weltweiten Verbrauch des Metalls nach Sparten dar. Ihr kann entnommen werden, dass Kobalt zur Materialveredelung als Legierungsbestandteil oder Oberflächenvergütung sowie Katalysatoren die Hälfte des benötigten Kobalts auf sich vereinigt. Der Verbrauch für die Batterieherstellung ist zwischen 1995 und 2006 sprunghaft von 3 auf 23% gestiegen, und avanciert damit zur größten Einzelverbrauchssparte. In einem Verhältnis von 1:5 verteilt sich dieser Verbrauch wiederum auf Nickel-Metallhydrid und Li-Ion-Akkumulatoren [3].

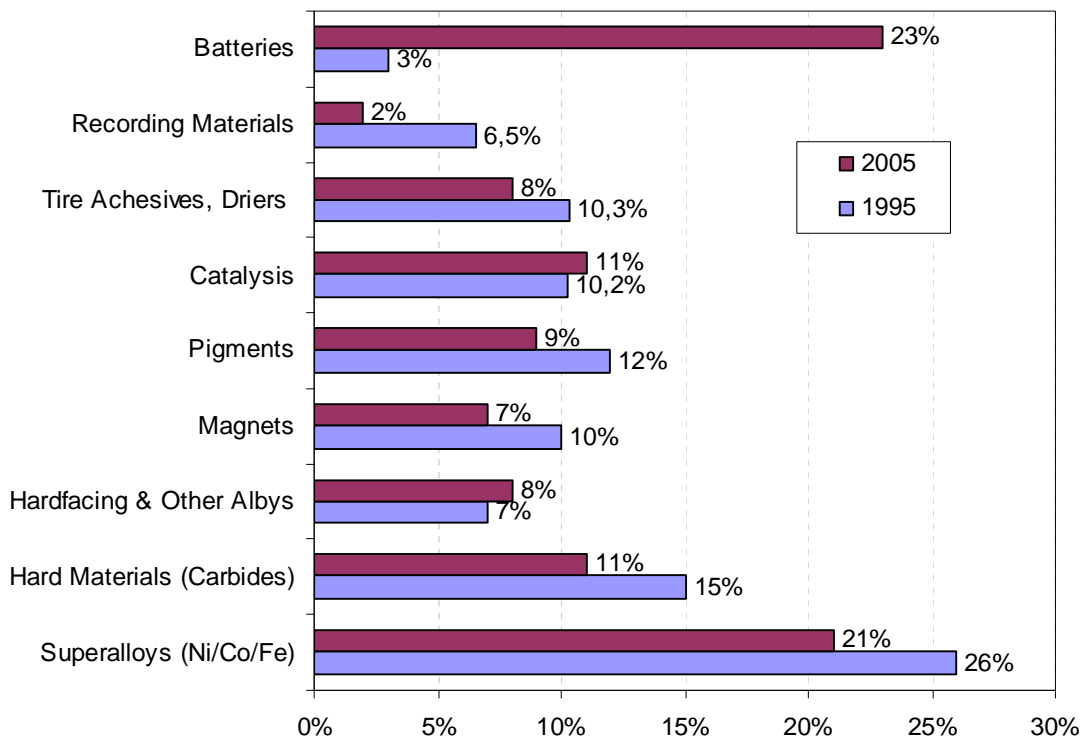


Abbildung 5: Co - Verbraucher nach Sparten, weltweit, 1995 versus 2006

Dieses durch Li-Ion-Batterieherstellung bedingte starke Wachstum des Co-Verbrauches ist vorwiegend auf den Verbraucher VR China zurückzuführen. Sowohl die Verlagerung von Fertigungsstandorten japanischer Unternehmen nach China als auch die Produktverbesserung und Ausweitung der Fertigung chinesischer Unternehmen vervielfachte bis 2005 den inländischen Kobaltverbrauch. Dieser Mehrbedarf konnte jedoch durch die Ausweitung der heimischen Kobaltraffination von Konzentratimporten hauptsächlich aus dem Kongo überkompensiert werden, der in den letzten 5 Jahren um das 18-fache gestiegen ist. Im abgelaufenen Jahr resultierte daraus ein erheblicher Überschuss.

2. Produktionskapazitäten und Mengenstromanalyse von Li-Ion Batterien, ww

Produktionskapazitäten

Die Li-Ion Technologie ist parallel von mehreren japanischen Unternehmen entwickelt und Mitte der 90er Jahre erstmals in den Markt eingeführt worden. Erst zum Wechsel des Jahrtausends erfolgte ein Marktdurchbruch mit sprunghaftem Zuwachs gefertigter und verkaufter Zellen. Nach Überwindung der Asienkrise konnte sich entsprechend Grafik 6 der Absatz zwischen 2001 und 2005 auf 1,75 Milliarden Zellen fast vervierfachen. Obwohl zu Beginn des abgelaufenen Jahres mit einem Rückgang der Verkaufszahlen gerechnet wurde, erweiterten sich die geschätzten Kapazitäten im Jahr 2005 noch einmal um 18,7%. Ergänzend dazu zeigt Abbildung 7 die Menge in Verkehr gebrachter Li-Ion Batterien in Tonnen. Die gefertigten 37.100 to beziehen sich dabei ausschließlich auf die Rohzellen, ohne zusätzlich Gewichtskomponenten wie Gehäuse oder Elektronik zu berücksichtigen, die üblicherweise mit einem Faktor von 1,1-1,2 das Gesamtgewicht des Batteriepacks erhöhen. Setzt man einen einheitlichen Kobaltgehalt von durchschnittlich 21% per Rohzelle voraus, so ergibt sich im linearen Zusammenhang der zur Herstellung notwendige Kobaltverbrauch von 7.806 to. Unter Berücksichtigung von einem auf Kobalt bezogenen Produktionsausschuss von 20%, einem Kobaltgehalt von 3-4% in NiMH-Batterien sowie 1% Co in NiCd-Batterien, so stimmt diese Angabe

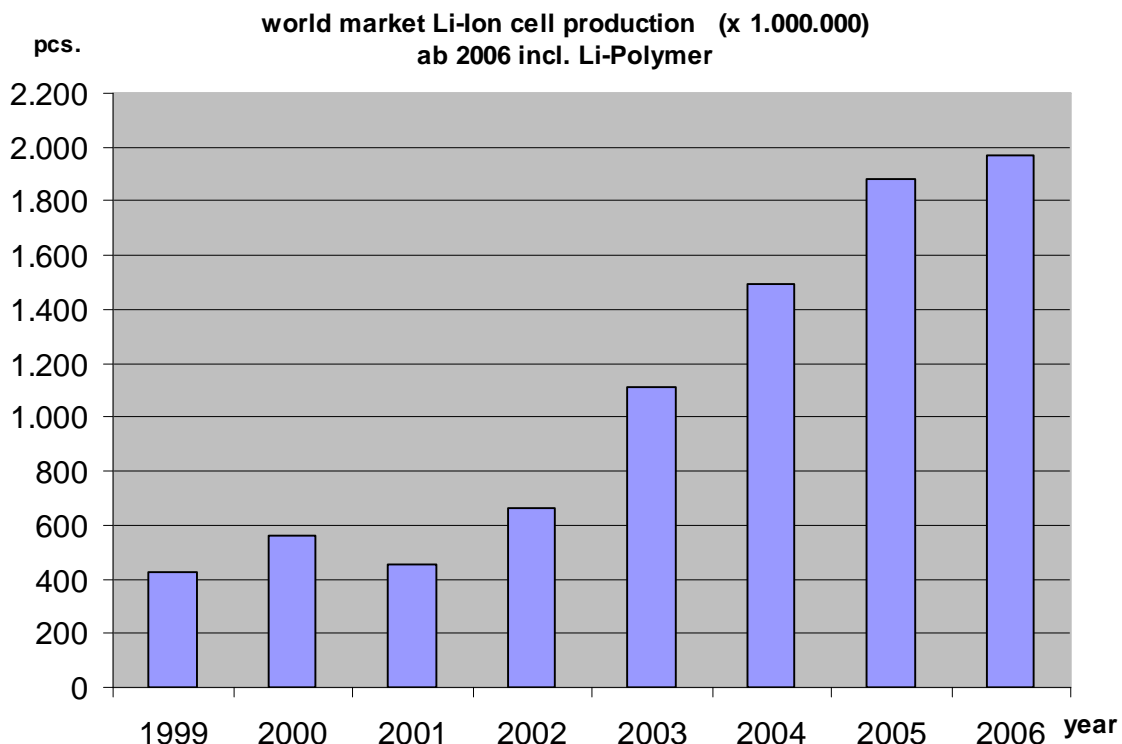


Abbildung 6: Herstellungstückzahlen von Li-Ion-Zellen, weltweit

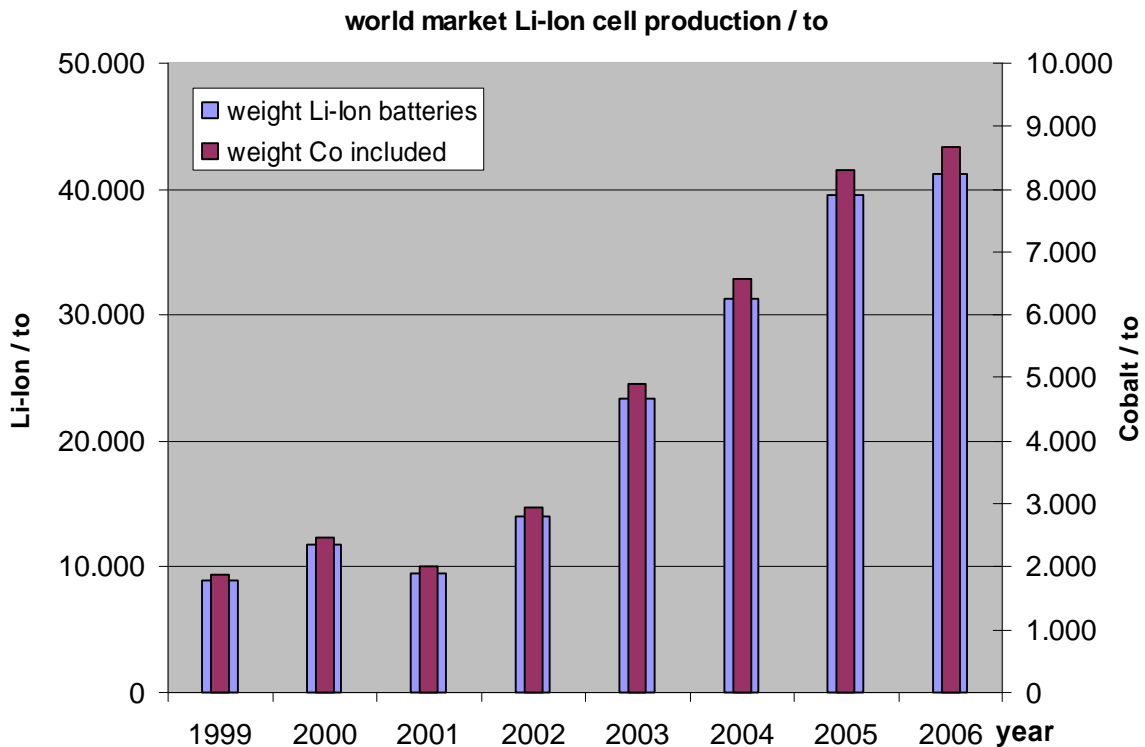


Abbildung 7: Herstellung von Li-Ion-Zellen, to / weltweit

überein mit einer Vergleichsrechnung, die den Kobaltverbrauch aus den Daten der weltweiten Raffinationsmengen und dem prozentualen Spartenverbrauch Batterien in Grafik 5 errechnet.

Fertigungsregionen

Abbildung 8 gibt die ebenfalls dynamische Veränderung der Herstellungsländer wieder. In der Markteinführungsperiode wurde die neue Technologie ausschließlich im Entwicklungsland Japan gefertigt. Mit der Einführung der Li-Ion-Batterie als Massenzelle im mittleren Preissegment der Mobilfunkgeräte wurden zusätzliche Fertigungsstätten japanischer Unternehmen in Niedriglohn-Ländern wie China/Korea/Malaysia aufgenommen. Hinzu kommen Produktionsstätten chinesischer und koreanischer Unternehmen basierend auf erfolgreichen Eigenentwicklungen bzw. Lizenznahmen. Geringfügige Veredlungskapazitäten wurden als Assemblierungslinien in Europa und Nordamerika geschaffen. Hinsichtlich der Fertigungsstätten vereinen süd-ostasiatische Standorte heute bereits 43% aller installierten Kapazitäten auf sich, und führten allein im vergangenen Jahr zur signifikanten, relativen Reduzierung der japanischen Fertigungskapazitäten um 10% auf 55%.

Hersteller

Im Jahr 2005 vereinten die drei größten japanischen Unternehmen Sanyo, Sony und Panasonic (Matsushita) 53,4% aller Herstellungskapazitäten auf sich. Im Jahr 2006 ging dieser Anteil um rund 6% zurück, dem bereits 32% chinesische und 20% koreanische Unternehmenskapazitäten gegenüberstehen. Während japanische Unternehmen ein jährliches Volumenwachstum produzierter Zellen von 20-40% aufwiesen, können

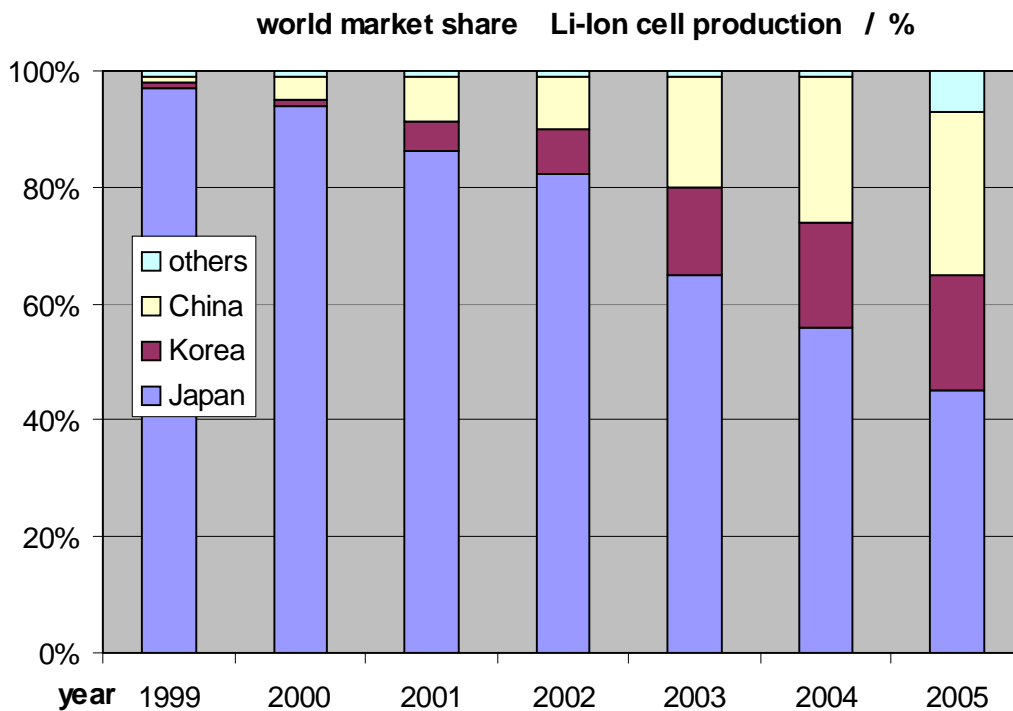


Abbildung 8: regionale Verteilung von Li-Ion Produktionsstandorten

koreanische Unternehmen mit durchschnittlich (SDI, LG) 60-82%% und chinesische (Lishen, BYD, etc.) bis zu 100% ihre Volumenpräsenz erweitern. Diese Differenzierung wird sich in den kommenden Jahr fortsetzen [4] [5]. Insgesamt erwartet man in den kommenden Jahren durch Neugründung insbesondere in China eine Vielzahl aktiver Li-Ion Batteriehersteller in Asien, was den Wettbewerb maßgeblich entzünden wird.

Ranking of Li-Ion Battery producer 2006 / sales US\$		
1	Sanyo	Japan 27,0%
2	Sony	Japan 11,0%
3	Panasonic	Japan 10,0%
4	BYD/BAK/Lishen	China 12,3%
5	LG	South Korea 9,7%
6	SDI (Samsung)	South Korea 15,5%
7	NEC-tokin	Japan 3,5%
8	Hitachi-Maxell	Japan 3,1%
9	others	ww 7,7%

Tabelle 9: Rangordnung der größten Li-Ion Batterie Hersteller in 2006

Verbrauch weltweit

Grafik 10 veranschaulicht neben dem Regionenvergleich von Fertigungskapazitäten ebenso die Zahlenwerte der Mengenstromanalyse aus Tabelle 11. Der pro Kopf bezogene Batterieverbrauch liegt in Japan und Nordamerika auf vergleichbarem Niveau. In der erweiterten EU ist er etwa 25% geringer, was sich mit dem bescheidenerem Konsumverhalten der Beitrittsländer aber demgegenüber auch mit der Technik-Freundlichkeit und hohen Penetration von Mobilgeräten in der Bevölkerung Japans und N-Amerikas erklären lässt [10]. Die immer noch überwiegende Menge produzierter Li-Ion Akkumulatoren aus Japan, wird i.d.R. zunächst in süd-ostasiatische Staaten versandt, wo sie mit Elektronik veredelt oder in weitere technische Geräte verbaut werden, bevor man sie zur Veräußerung in das Zielland des Endkunden ausliefert. Diese Vielzahl intransparenter Handelsstufen erschwert die Mengestromanalyse erheblich und erfordert an verschiedenen Stellen marktplausible Schätzungen. Vergleichbares gilt ebenso für originäre Batterien aus Süd-Korea und China, wobei die in China produzierten Li-Ion Zellen zu erheblichem Anteil für den heimischen Markt gefertigt werden. Größte einzelne Verbraucherregion stellen die Staaten der nordamerikanischen Freihandelszone (NAFTA) dar, knapp gefolgt von den Ländern der Europäischen Union (EU 25). Aber auch der Eigenverbrauch von Li-Ion Akkumulatoren in Süd-Ost Asien ist in den vergangenen Jahren beschleunigt auf nunmehr 17,7% des Weltmarktanteiles gestiegen. So werden allein in China monatlich ca. 6.000.000 neue Mobiltelefonkunden gemeldet, etwa 3-mal mehr als neue Festnetzkunden [11].

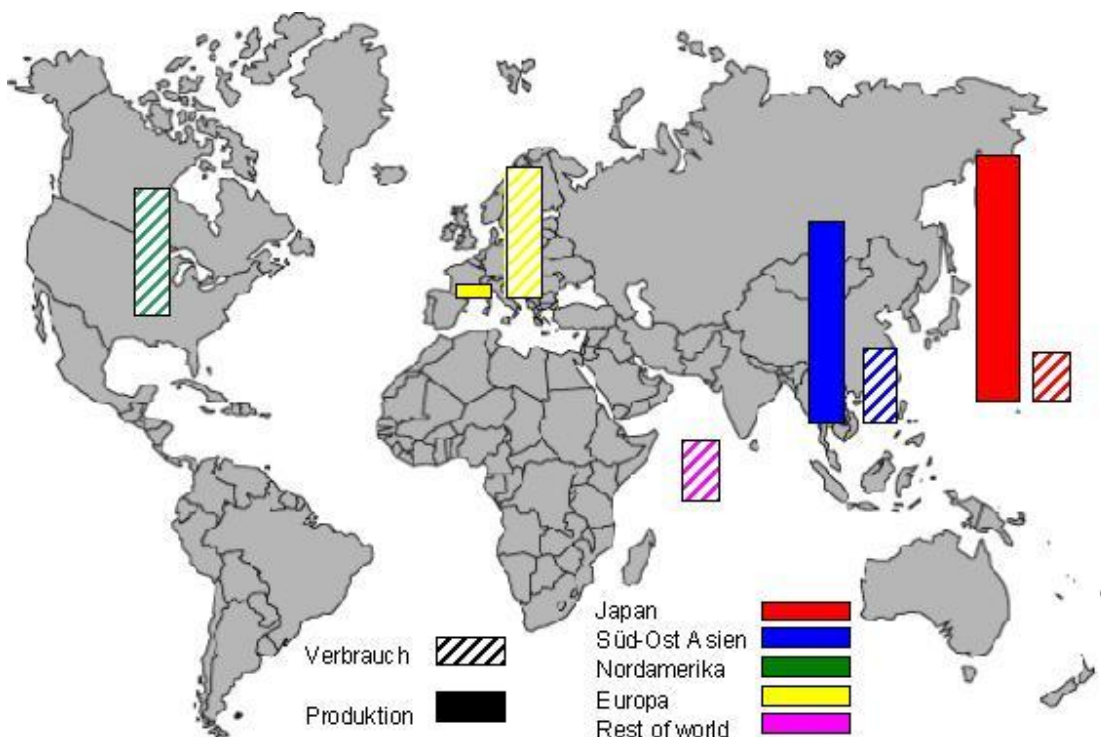


Abbildung 10: Produktion und Verkauf von Li-Ion Batterien nach Regionen

Mengenstromanalyse 2006		
Region / Land	Produktion	Verbrauch
Japan	42,0 %	12,2 %
Europa	2,0 %	27,2 %
Nordamerika	0,4 %	28,4 %
Süd-Ost Asien	53,2 %	17,7 %
Rest of World	3,4 %	14,4 %

Abbildung 11: Weltmarktanteil Produktion und Verbrauch nach Regionen

Preisentwicklung

Entgegen dem ungebremsten Wachstum produzierter Zellen von 390% zwischen 2001 und 2005 konnte der Gesamterlös sich lediglich um 145 % verbessern. Kostendruck durch zunehmende Konkurrenz und Zulieferbedingungen der Mobilfunkanbieter ließen den Erlös per Zelle, dargestellt in Abbildung 12, in nur 5 Jahren um mehr als 50% fallen [6]. Seit 2003 konnte der Erlös pro Zelle jedoch soweit stabilisiert werden, dass der Erlösrückgang 10% p.a. nicht übersteigt.

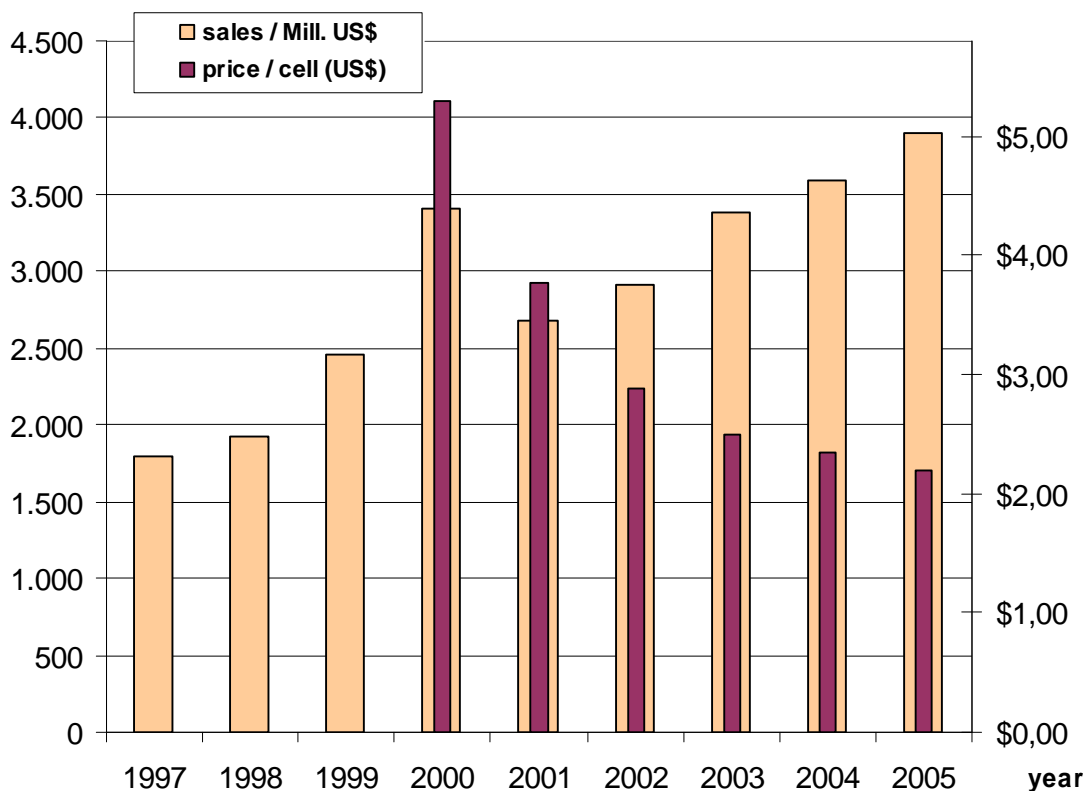


Abbildung 12a: Verkaufserlöse von Li-Ion Batterien, ww

Der fortwährende Kostendruck erfordert von den Herstellern eine kontinuierlich begleitende Analyse der Fertigungskosten um weitere Rationalisierungsmaßnahmen durchführen zu können. Grafik 12b stellt die Kostenstruktur einer Standard-Li-Ion Batterie dar, und verdeutlicht ihre Sensitivität von stark schwankende Metallpreisen. Mit einem Gesamtkostenbeitrag von 12-22% nimmt der Rohstoff Kobalt eine bestimmende Rolle an und wächst in Perioden hohen Co-Preises zu Lasten der Gewinnmarge auf gut 50% aller Materialkosten an.

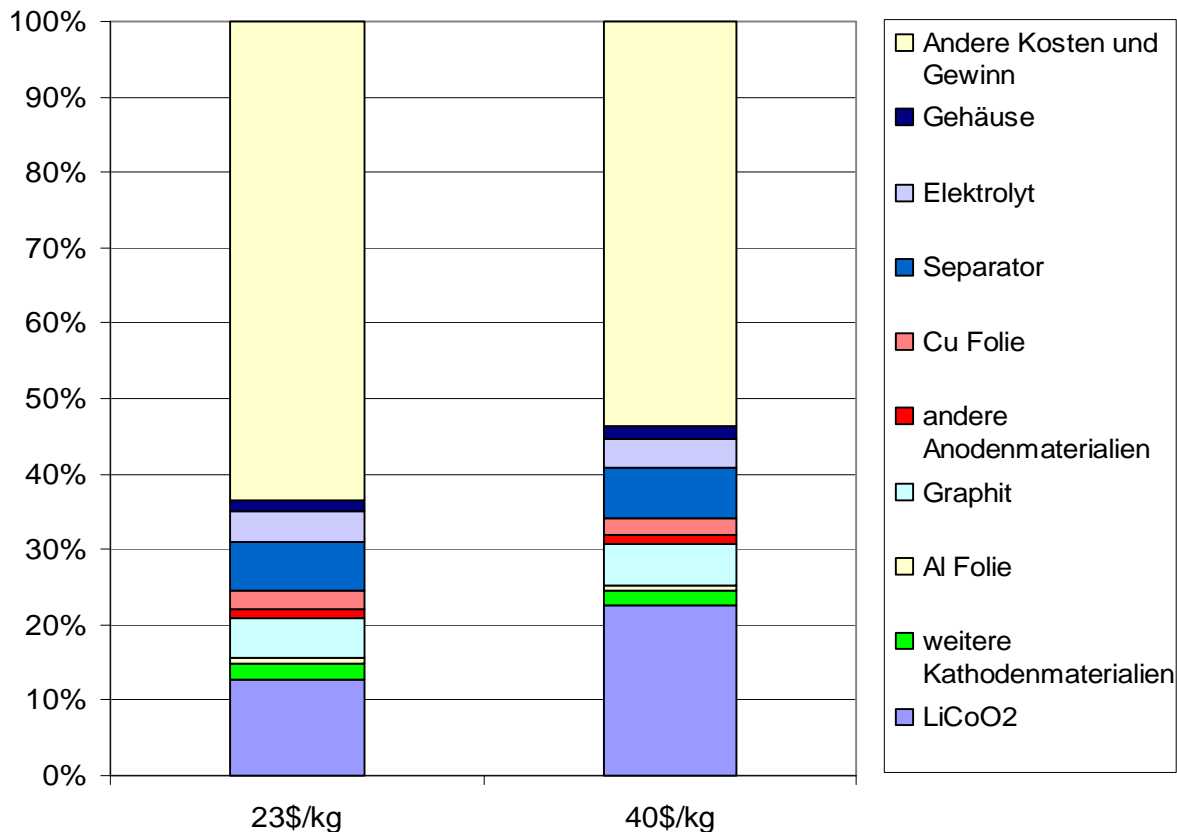


Abbildung 12b: Kostenverteilung einer Li-Ion Zelle in Abhängigkeit des Co-Preises

Dies veranlasste die Hersteller verschiedene Nickel- bzw. Mangan-haltige Li-Ion Prototypzellen zu fertigen und zu Testzwecken auszuliefern. Auf diese technische Entwicklungen und Ihre Auswirkungen auf die Projektarbeit gehen wir ein, sobald eine Markteinführung erfolgt ist. Da jedoch der Kobaltpreis sich nicht parallel wie andere NE-Metalle (Ni/Cu, etc) explosionsartig in 2005/2006 verteuert hat, sondern sich unterhalb eines 10-Jahresdurchschnitt stabilisierte, ist mit einer Einführung von alternativen Elektrodenmaterialien zunächst nicht zu rechnen.

Die anhaltend notwendigen Rationalisierungsmaßnahmen bedingen auch, dass von allen marktaktiven Herstellern lediglich Sanyo, Byd und Sony eine ausreichend Profitabilität aufweisen. Ihre Standorte erreichen durch einen hohen Automatisierungsgrad Kostenvorteile durch verbesserte Massenproduktion.

3. Verkauf von Li-Ion Akkumulatoren, Europa/BRD

Die verkaufte Menge Li-Ion Batterien in den Ländern der Europäischen Union ausschließlich ihrer neuen Beitrittsländer stützt sich auf Angaben und Informationen marktdominanter Hersteller, in Verbindung kumulierter Einzelwerte von halbstaatlichen oder privatunternehmerischen Rücknahmesystemen für Altbatterien. Sie erfassen in guter Näherung die Menge verkaufter Akkumulatoren und Primärbatterien, auf deren Basis die Hersteller eine Gebühr an das Rücknahmesystem entrichten, die zur Deckung der Kosten für Sammlung, Entsorgung und Werbung in einem EU-Staat anfallen. Eine erfahrungsbasierende Extrapolation der bevölkerungsbezogenen Verkaufszahlen erfolgte für die Staaten, die bisher noch nicht zielgerichtet die verkauften Stückzahlen durch Verbände oder Rücknahmesysteme veröffentlichen. Demnach wurden in den 18 EU-Ländern in 2006 10.200 to Li-Ion Akkumulatoren in Verkehr gebracht [7].

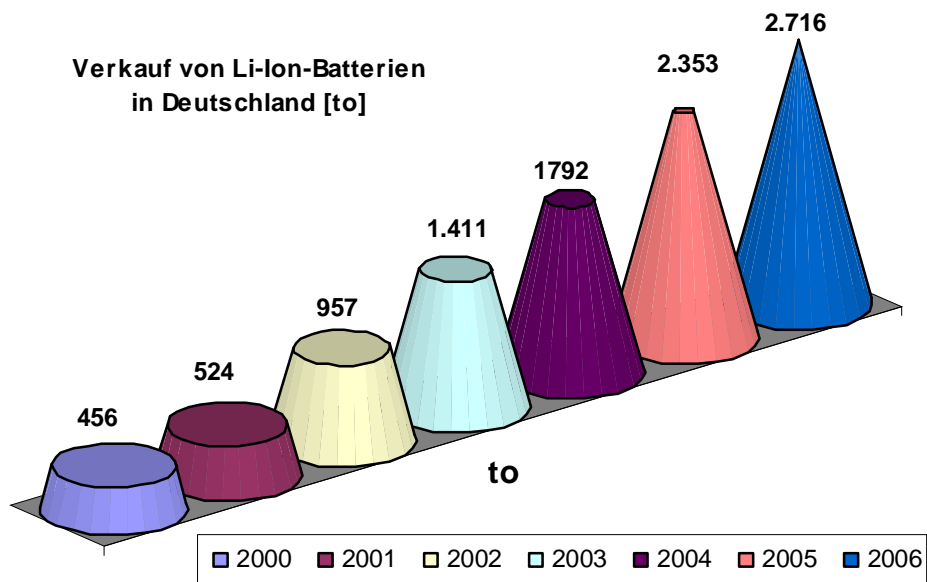


Abbildung 13 : Verkauf von Li-Ion Akkumulatoren in der BRD, 2000 – 2006

In der Bundesrepublik Deutschland kann das Marktwachstum dieses Batterietyps anhand der nachfolgenden Grafik verdeutlicht werden. Mit jährlichen Zuwächsen von bis zu 25% hat sich der Absatz von Li-Ion Batterien seit 2000 in 7 Jahren auf 2.600 to vergrößert [8]. Für 2007/8 rechnet die Batterieindustrie ebenfalls mit zweistelligen Zuwachsraten.

4. Anwendungsgebiete von Li-Ion Akkumulatoren

Mit Beginn der Markteinführung wurde der Li-Ion Akkumulator ausschließlich für Anwendungen konfektioniert, in denen hohe Speicherkapazität bei geringer Leistungsentnahme benötigt wurde. Technisch gefragte Eigenschaften wie Schnellladungsfähigkeit, geringer Innenwiderstand oder Temperaturunempfindlichkeit konnte das Zellendesign der ersten Massengeneration nicht bieten. Auch war die Bauformvielfalt gering, die Zellenabmessungen größer als moderne NiMH-Zellen, sodass sich ihre Anwendung zunächst überwiegend auf tragbare Computer beschränkte. Mit fortschreitender Entwicklung von Zellendesign und technologischer Performance erweiterte sich das Anwendungsspektrum rasch, wobei die Nachfrage nach Li-Ion Batterien für den Mobilfunksektor weitere Nutzungen zunehmend überflügelte. Der beschleunigte Bedarf in den Jahren 2000 bis 2004 drückt sich in Abhängigkeit der 4 Hauptgruppierungen Mobilfunk, Notebooks, Video, und Sonstige exemplarisch in Abbildung 16 aus. Demnach konnte bereits im Jahr 2004 die Mobilfunkindustrie 850 Mio Stk. bzw. 58% des weitweiten Zellenbedarfs auf sich vereinen. 30% aller Li-Ion Zellen wurden in tragbaren Computern verbaut, während 6% auf Video-Kameras, bzw. 7% auf eine Vielzahl kleinerer Anwendungen entfiel [12].

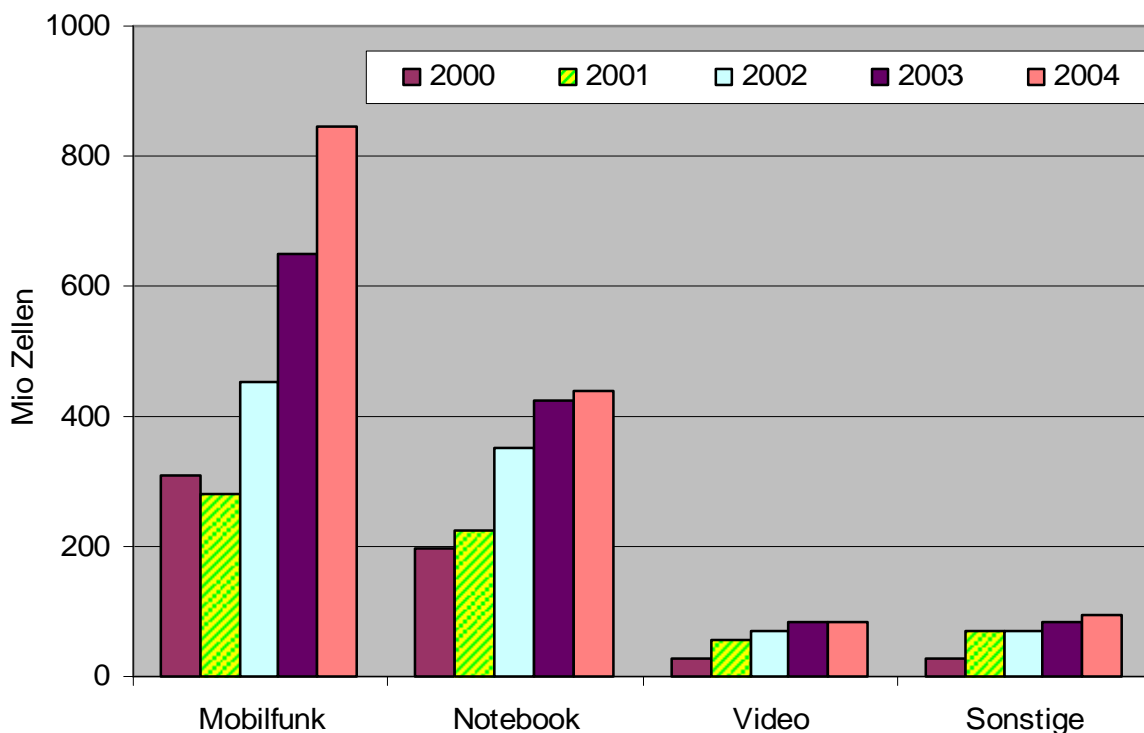


Abbildung 14 : Hauptanwendungsgebiete von Li-Ion Batterien, ww , 2000 – 2004

Einen detaillierteren Einblick in die Bedeutung technischer Nutzungsgebiete im Vergleich der konkurrierenden Sekundärbatterien gibt Grafik 15. Für das Jahr 2006 wurden im Spartenvergleich wiederaufladbarer Batterien nach NiCd, NiMH und Li-ion bzw. Polymerzellen hinsichtlich ihrer Nachfrage in den USA unterschieden. Hilfsgeräte mit hohem Stromstärkebedarf (Power Tools) werden nach wie vor in großen Stückzahlen durch die klassische NiCd-Batterie dominiert. Demgegenüber sind Anwendungen die

Ende der 90er Jahre durch die NiMH Batterie beherrscht wurden schon wieder durch den leistungsfähigeren Li-ion Akku verdrängt. Zusätzliche Absatzchancen bieten in Zukunft Li-Polymer-Zellen, die durch ihren semiflexiblen Aufbau neue Einbaumöglichkeiten erschließen. Funktionsweise und Inhaltsstoffe sind bis auf die aluminisierte Folienhülle und einem geelartigen Elektrolyten vergleichbar.

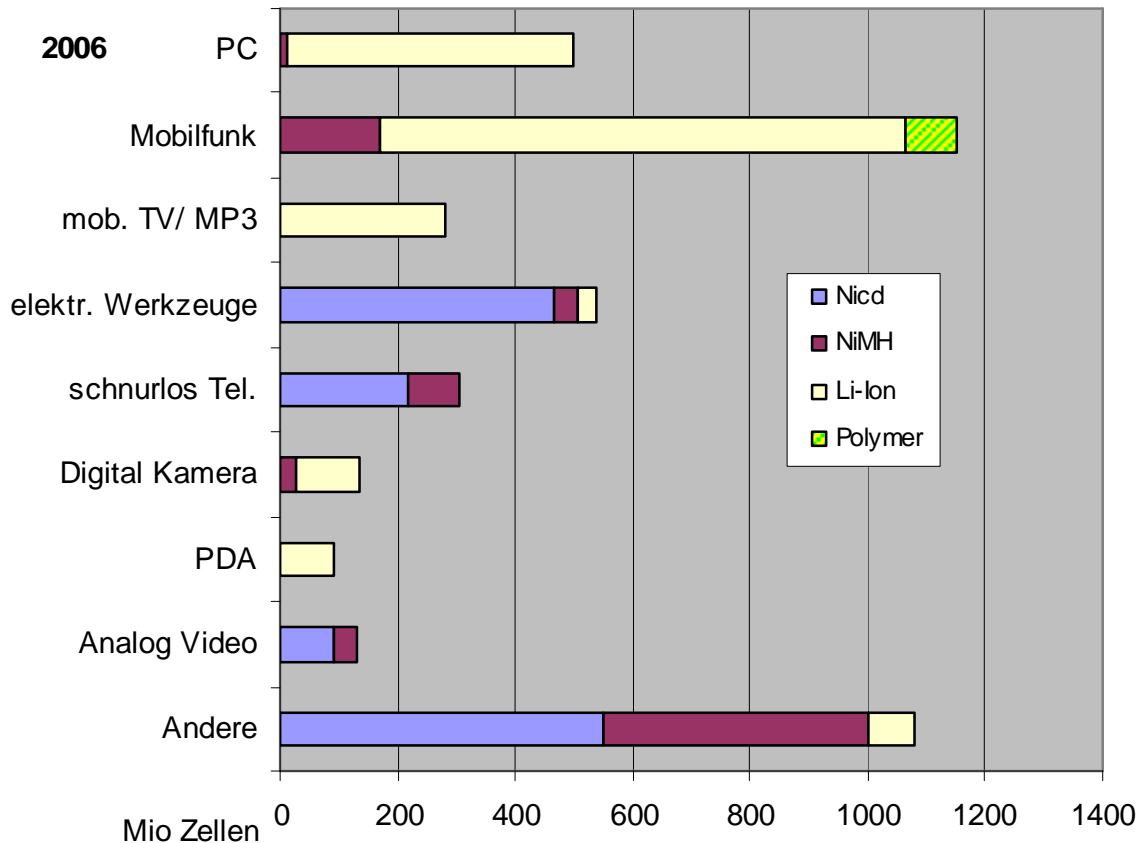


Abbildung 15 : Hauptanwendungsgebiete von Sekundärbatterien: Stückzahlen in 2006

Jedes Anwendungsgebiet definierte durch die technischen Geräte in denen die Zellen zu Batterieeinheiten verbaut werden individuelle Leistungsprofile wie Kapazität, Gewicht oder Spannung. Diese Merkmale bestimmen den verwendeten:

- a) Bautyp, wie z.B. Stahlgehäuse mit Wickelelektrode oder Aluminiumgehäuse mit Schichtelektroden
- b) sowie Bauform und Abmessungen

und damit maßgeblich das Zellengewicht. Die technischen Leistungsanforderungen sind innerhalb einer Hauptgruppe dabei soweit ähnlich, dass ein einheitlicher Zellen/Gewicht-Umrechnungsfaktor in guter Näherung angenommen werden kann. Mit dieser Datenkonvertierung lässt sich die gewichtsbezogene Bedeutung der Anwendungsegmente generieren und ist exemplarisch in Grafik 16 wiedergegeben. Mit 57 Masse-

prozent aller in den USA verkauften Li-Ion Batterien verfügt der PC-Akku über den signifikantesten Marktanteil. Li-Ion Batterien aus Mobilfunkgeräten beteiligen sich mit 30% am Massenaufkommen, wobei alle weiteren Anwendungsgebiete eher eine untergeordnete Rolle spielen.

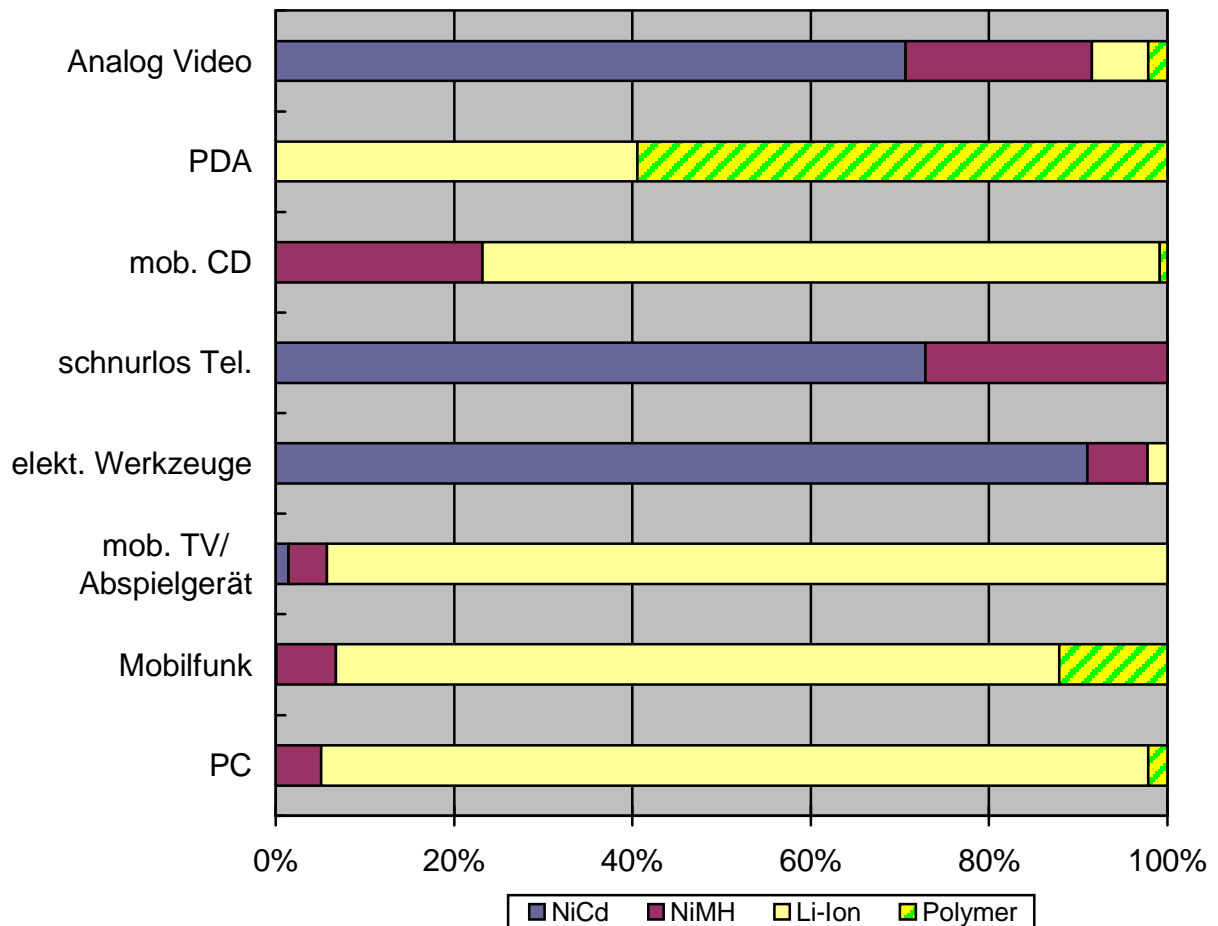


Abbildung 16 : Hauptanwendungsgebiete von Sekundärbatterien nach Gewichtsanteil

5. Prognose verbrauchter Li-Ion Batterien im Abfallstrom

Eine Prognose zu erwartender Mengeströme gebrauchter Li-Ion Batterien soll sich zum einen an den Produktions- und Verkaufszahlen der Vergangenheit und zum anderen an dem Nutzungs- und Entledigungsverhalten von Konsumenten orientieren. Die gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Sammel- und Entsorgungsergebnissen europäischer Altbatterierücknahmesysteme verglichen und korrigiert. Sie dienen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Investitionsentscheidung zur Grundlage.

Die technische Funktionszeit einer wieder aufladbaren Li-Ion Batterie wird mit Ladungszyklen in einer Typ-bedingten Bandbreite von 500-2000 Zyklen angegeben. Wie auch bei konkurrierenden Akku-Systemen führt eine Fehlbehandlung, wie z.B. Microladungszyklen zu einer deutlichen Reduzierung der Lebensdauer. Jedoch verringert die grundsätzlich eingebaute Ladeelektronik eine massive Misshandlung (Überladung / Tiefentladung) mit der Folge verfrühten Defekts. Bei regelgerechter Nutzung wird die Lebenszeit je nach Anwendung und Nutzungsgrad auf 1,5 – 5 Jahre geschätzt. Über die technische Funktionsfähigkeit hinaus bestimmt heutzutage immer häufiger auch die Aktualität des Produktes den Zeitpunkt ab dem die Produkte nicht mehr genutzt werden. So ist beispielsweise im Mobilfunksektor die Ersatzbeschaffung eines neuen Handymodelles bei voller Funktionsfähigkeit des Alten durchschnittliche geringer als drei Jahre, da aus Gründen der Kundenbindung und –Werbung die Endgeräte durch die Mobilfunkbetreiber subventioniert werden. Ob sich aus der Nicht-Nutzung des Gerätes auch ein Entledigungswille des Konsumenten ergibt, hängt vom individuellen Charakter des Konsumenten ab. Statistisch gesehen wird das Batterie betriebene Gerät jedoch erst dann vom Endkunden abgegeben, wenn seine ideelle Werthaltigkeit aus unterschiedlichsten Gründen wie lagerungsbedingtem Totaldefekt, fortschrittsbedingter Inkompatibilität oder schlichtem Platzbedarf aufgehoben ist. Die Verzögerungszeit zwischen der letzten Nutzung und dem tatsächlichen Entledigungsvorgang wird auch als „Hoarding Effect“ bezeichnet.

Um trotz des Hoarding Effektes eine Mengestromprognose gebrauchter Li-Ion Batterien zu quantifizieren, wird an dieser Stelle eine repräsentative Marktuntersuchung des japanischen Verbands der Batteriehersteller eingebunden. Sie umfasst 1.250 Haushalten, mit insgesamt 3.414 Personen und berücksichtigt hinreichend die Divergenzen zwischen urbanen und ländlichen Gebieten [13]. Die Untersuchung betrachtet einen Zeitraum von 15 Jahren, in denen diese Haushalte 5.352 mit wiederaufladbaren Batterien betriebene Geräte anschafften und entsorgten. Die prozentuale Stückzahlverteilung gibt Grafik 17 wieder. Sie werden überwiegend von Mobilfunkgeräten, drahtlosen Festnetztelefonen und Rasieren dominiert. Verknüpft man diese Daten nun mit der statistisch bekannten Aufteilung von Sekundarbatteriesysteme auf ihr Anwendungsgebiete (Grafik 15/16), so drückt sich in Grafik 18 die, auf Li-Ion Akkumulatoren reduzierte, prozentuale Gewichtsverteilung der Li-Ion Batterien in den untersuchten Haushalten aus. In Summe werden 92 Gewichtsprozent % aller Li-Ion Akkumulatoren nur durch 4 Gerätekategorien bestimmt. Erwartungsgemäß nehmen Mobilfunkgeräte mit 49% die wichtigste Stellung ein, während die Anwendungen Laptop, PDA/MP3 und Videokamera mit 9-18% ähnlich stark vertreten sind.

Im folgenden Schritt konnte für jedes Haushaltsgerät der Zeitraum zwischen der Anschaffung und des Zeitpunktes der Entledigung bestimmt werden. Grafik 19 gibt diese, als „disposal rate %“ bezeichnete Kumulationskurve für alle Gerätekategorien wieder. Prinzipiell bestätigt sie einerseits die kurze Nutzungs- und Verweildauer von Handys und andererseits den durch Hoarding stark verzögerten Entledigungszeitpunkt von Power Tools.

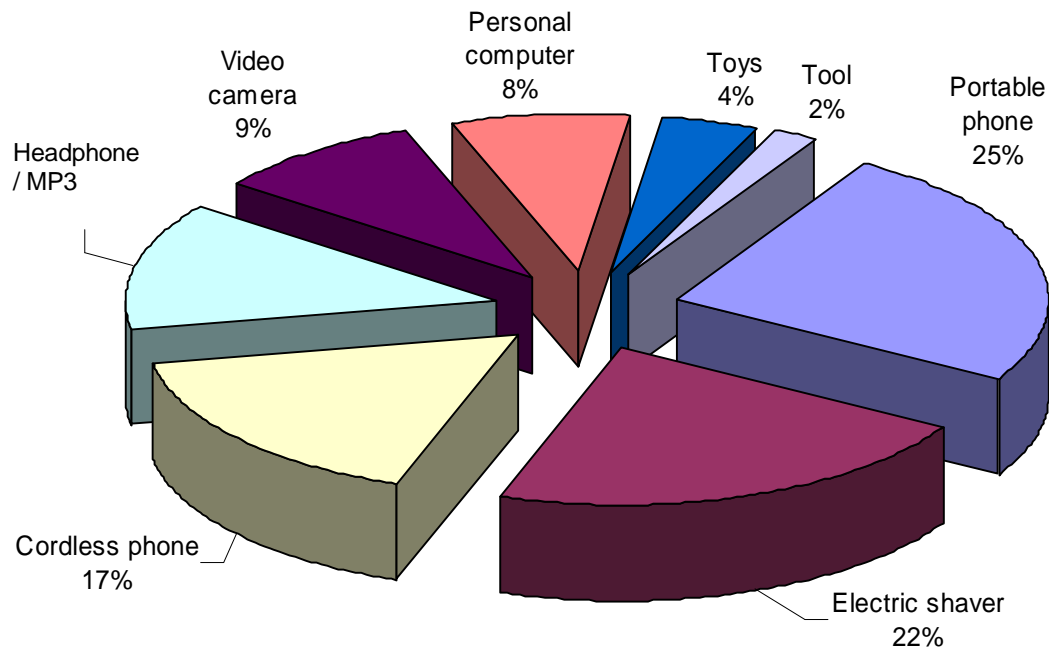


Abbildung 17 : Verteilung wiederaufladbarer Konsumergeräte in 5.352 Haushalten nach Stückzahlen

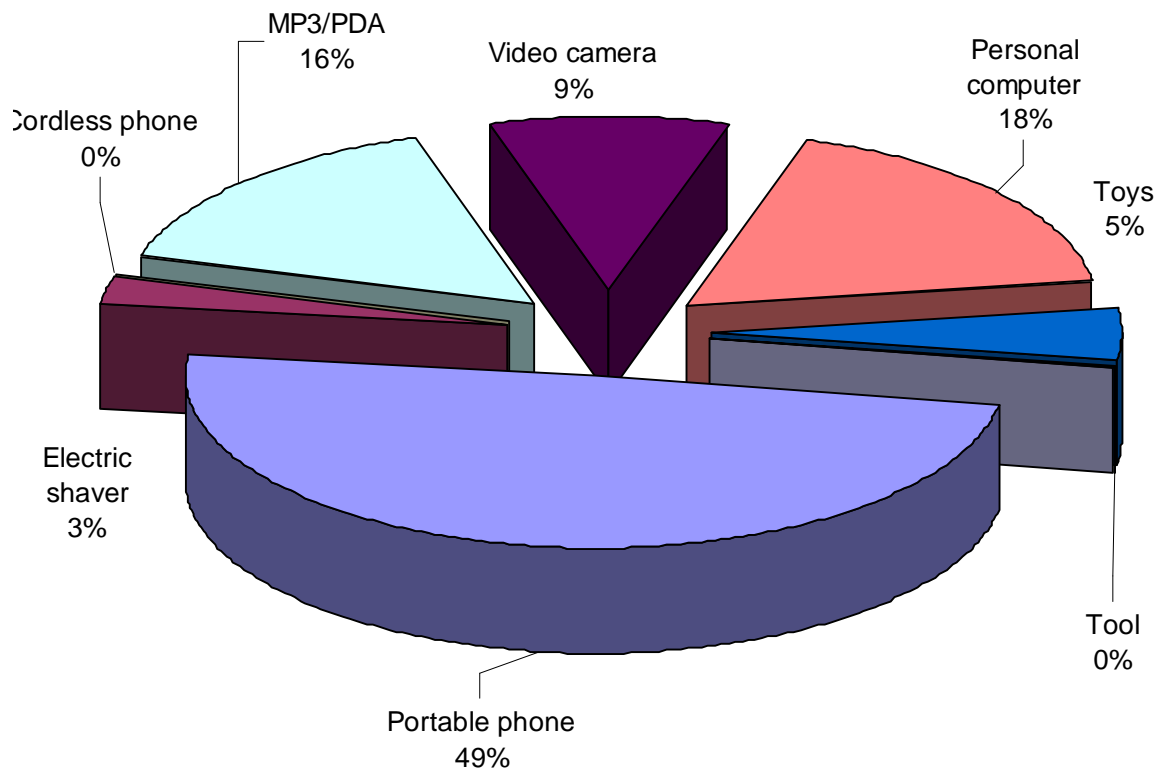


Abbildung 18 : Gewichtsverteilung von Li-Ion Akkumulatoren in 5.352 Haushalten

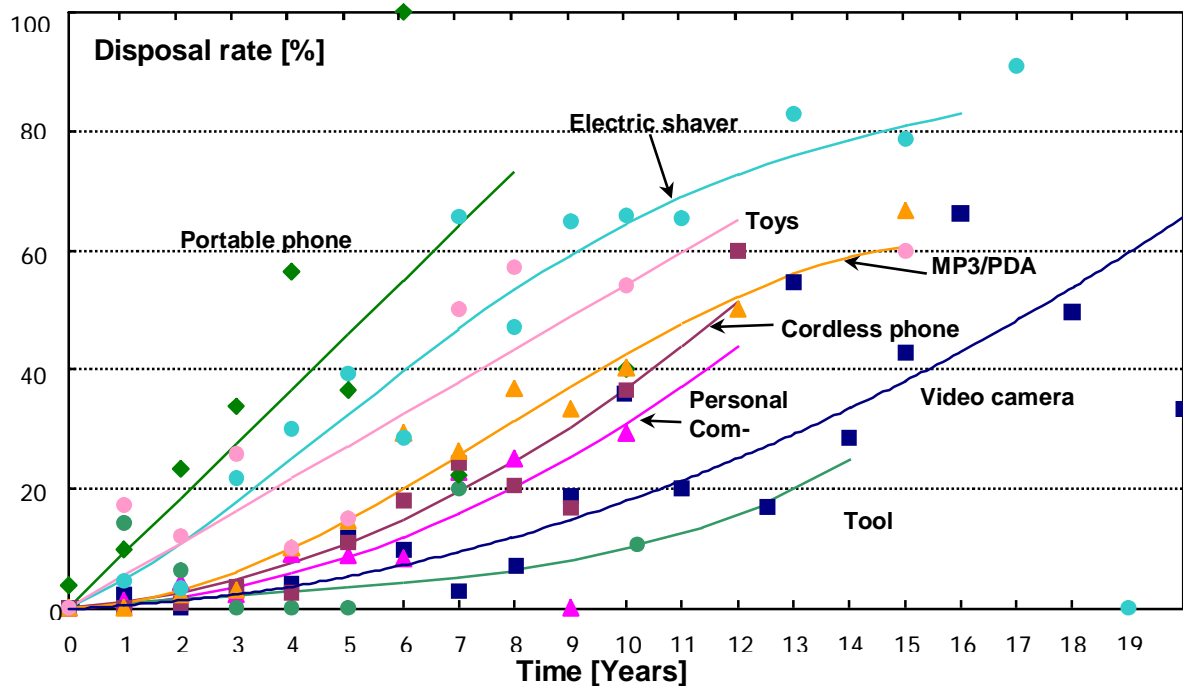


Abbildung 19 : zeitabhängige Entledigungsrate aller erfassten Haushaltsgeräte

Da die Aussagen einer Abfallprognose in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des projektbezogenen Recyclingprozesses mit Standort in Deutschland einfließen, und zudem die dichtesten Marktdaten für den deutschen Handelsraum zur Verfügung stehen, beschränken sich die folgenden Markt Betrachtungen auf die Bundesrepublik.

Verteilt man die Verkaufszahlen von Li-Ion Akkumulatoren der vergangenen Jahre (Grafik 13) auf die Gerätekategorien (Grafik 16+17) und verknüpft diese mit der gerätespezifischen Entledigungsrate in Abhängigkeit der Nutzungszeit/Verweilzeit (Grafik 19), so ergibt sich ein in Grafik 20 berechnetes Abfallaufkommen für D. Dies ist in den nächsten 10 Jahren nahezu ausschließlich durch den Rücklauf gebrauchter Mobilfunkbatterien dominiert. Dem berechneten, kumulierten Abfallaufkommen ist in Abbildung 21 nun das tatsächliche Sammel- und Recyclingergebnis der deutschen Rücknahmesysteme gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine fundamentale Unterschreitung der Prognose, die auf Basis aktueller Sortiererergebnisse haushaltsüblicher Batteriegemische erklärt werden kann. Steht das Gewichtsverhältnis von Handy-Akkus zu sonstigen Li-Ion Akkumulatoren in der Prognose im Verhältnis 4:1, so weist das Gewichtsverhältnis in landestypischen Mischungen lediglich ein Verhältnis von max. 0,8:1 auf. Die Ursache dafür ist überwiegend darin zu finden, dass für Mobilfunkgeräte ein lebhafter Sekundärmarkt existiert. Die meist noch intakten Geräte werden über den Hoarding-Effect hinaus i.d.R. an Verwandtschafts- und Freundschafskreisen vergeben, oder mit geringen Vergütungen in Schwellenländer wie China oder Afrika weiterverkauft.

In Folge ergibt sich ein korrigiertes Abfallszenario, dass ein Anwachsen der gesammelten Li-Ion Akkumulatoren von heute 175t/a auf 500 t/a in 2010 erwarten lässt.

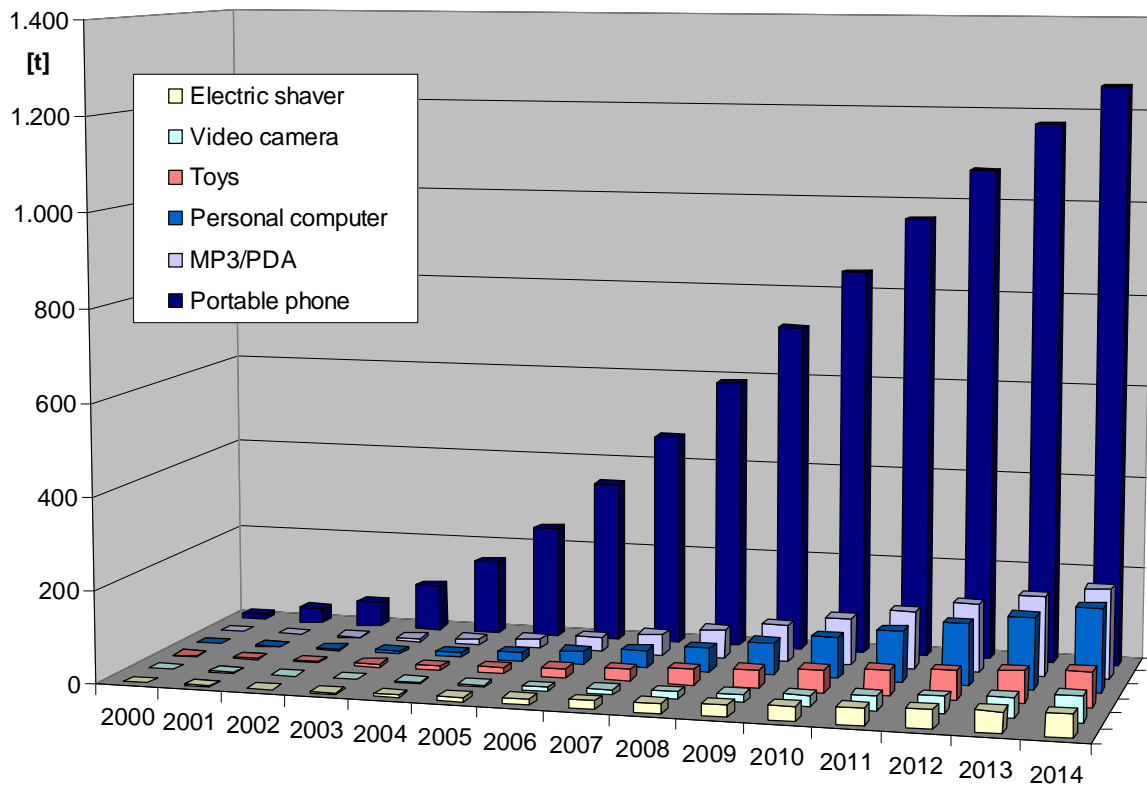


Abbildung 20 : berechnetes Abfallaufkommen von Li-Ion Akkumulatoren in D

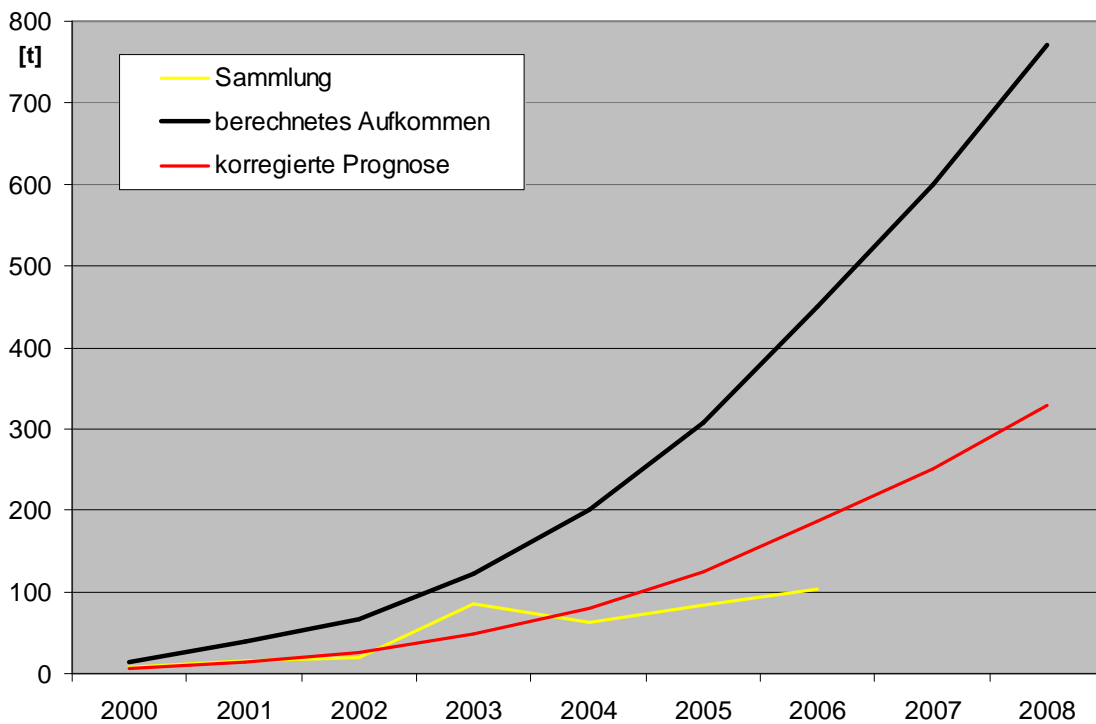


Abbildung 21 : Vergleich Abfallprognose und tatsächliches Aufkommen in D

6. Materialbereitstellung

In der gesamten Projektlaufzeit wurden zwei Arten von Akkumulatorentypen bereitgestellt werden:

- a. Sortenreine Li-Ion Zellen, ohne technische Zusatzausstattung wie Kunststoffgehäuse oder anwendungsspezifischer Elektronik. Im gegebenen Fall entstammen die Zellen der Serienfertigung für digitale Mobilgeräte und wurden aus qualitätssichernden Maßnahmen dem Fertigungsprozess entzogen. In ihrer Zusammensetzung sind sie jedoch mit positiv geprüften Zellen identisch. Ihre definierte Zusammensetzung sollte in einer ersten technischen Prozessrealisierung die Interpretation der Messergebnisse erleichtern.
- b. Verbrauchte Li-Ion Zellen einschließlich ihrer anwendungsspezifischen An- und Umbauten. Ihre Zusammensetzung, Form, Zustand und Herstellerherkunft ist wahllos, und sollte das Aufkommen von Li-Ion Batterien in einer haushaltsnahen Altbatteriensammlung repräsentieren.
- c. Verbrauchte Li-Ion Zellen, die gezielt mit Störstoffen im Sinne von Fremdbatterien in die Versuchschargen eingebracht wurden. Sie müssen den späteren Recyclingalltag repräsentieren, in dem mit einer Menge von 1-3% Fehlsortierung zu rechnen ist. Die Auswirkungen in der Prozesskette und auf die Werthaltigkeit der Produkte sollten die Sensitivität des entworfenen Recyclingverfahrens exkulpierten.

Entsprechend dem Projektfortgang wurden im Ausführungszeitraum ausreichend Versuchsmaterial der Kategorie a. bis c. zeitnah bereitgestellt.

7. Mechanische Vorbehandlung

Li-Ion Zellen neigen wegen ihrer hohen Energiedichte bei äußerem Kurzschluss der Rohzelle zur starken Erwärmung, bzw. bei unkontrollierter Ladung zum inneren Kurzschluss, in deren Folge sie sich selber entzünden oder explodieren können. Um dies zu verhindern ist der genutzte Akkumulator mit umfangreicher Elektronik und Kabeln verbunden und in einem anwendungsspezifischen Gehäuse eingebaut. Diese zusätzlichen Materialien stören den Vakuum-thermischen Prozess durch Bildung großer Mengen Chlor- und Fluor-belasteter Kohlenwasserstoffemissionen, bzw. beeinflussen die Prozessparameter der nachfolgenden hydro- und pyrometallurgischen Behandlungsschritte, sowie deren Produktgüte. Bis zu 20 Gewichtsprozent des Akkumulators müssen deshalb im Vorfeld abgetrennt werden, ohne die Zelle selber zu zerstören bzw. kurzzuschließen [9].

Dazu wurde ein Prallmühlenverfahren ausgewählt, das unabhängig von der Batteriegroße die Störstoffe sicher abtrennt. Ein zusätzlicher Stator (Prallblech) wird die Anzahl einstellbarer Spaltgrößen zwischen Rotorblechen und den Statoren auf drei erhöhen, um in Drehrichtung mit jeweils abnehmenden Statorspalt die unterschiedlichen Baugrößen der Akkumulatoren zu berücksichtigen und selektiv zu erfassen.

Diese Statoren sind beweglich verankert und werden bei zu hohen Mengenströmen bzw. Verstopfungen ausgehoben. In diesem Fall wird der Spalt reversibel freigegeben und unbehandelte Akkumulatoren können unkontrolliert diesen Behandlungsschritt passieren. Deshalb ist eine dosierte Mengenzuführung Voraussetzung, die durch eine Vibrationsrinne mit Vorlagebunker gewährleistet werden sollte (Abbildung 17). Gebrauchte, aus haushaltsüblichem Batteriemisch aussortierte Li-Ion-Packs haben nahezu beliebig unterschiedliche Bauformen, sind teilweise beschädigt oder liegen als kettenförmig verlötete Einzelzellen vor. Dieses diffuse Haufwerk verhakte sich trotz Vibrationen im Vorlagebunker regelmäßig und verhinderte eine gleichmäßige Einspeisung in die Prallmühle.

Abhilfe konnte eine eigenentwickelte Schwingungssteuerung schaffen. Während konventionelle Schwingungsförderer bei einer konstanten Frequenz arbeiten, kann die eingeführte Steuerung eine kontinuierliche Frequenz- und Amplitudenänderung durchführen. Wie in Abbildung 18 schematisch dargestellt, bildet die dynamische Schwingung dadurch eine Unterwelle, bzw. Hüllkurve aus. Während die niederfrequente Hüllkurve das Nachrutschen des groben Haufwerks im Vorlagebunker bewirkt, regelt die höherfrequente Schwingung die Mengenstromzufuhr zur Mühle.



Abbildung 17: Prallwerk mit Vibrationsförderer, Auswurf und Magnetabscheider

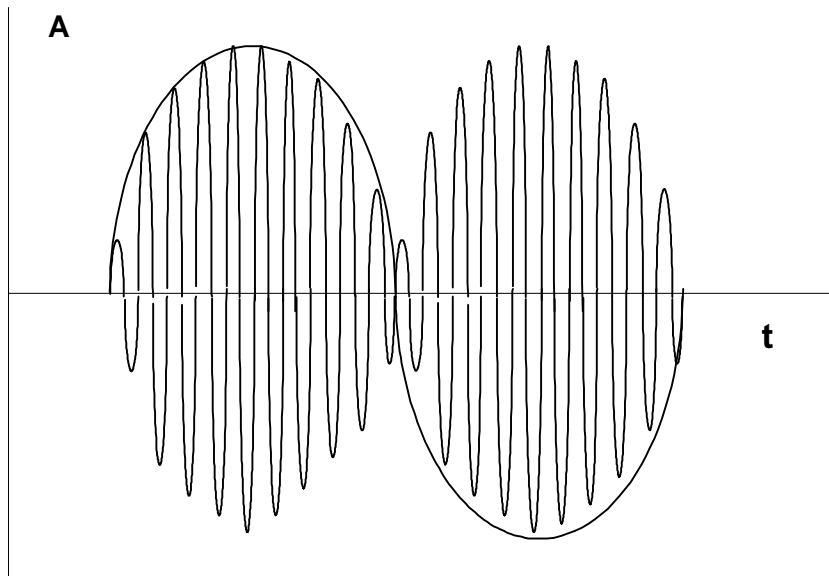


Abbildung 18: Dynamische Schwingungssteuerung des Vibrationsförderers

Die Erfolgsquote mit der der Kunststoffmantel von der Li-Ion Zelle getrennt wird, kann als Aufschlussgrad in Prozent bezeichnet werden. Erste Versuchsreihen konnten einen Aufschlussgrad bis zu 85 Masseprozent nachweisen. Dabei ist abhängig von dem

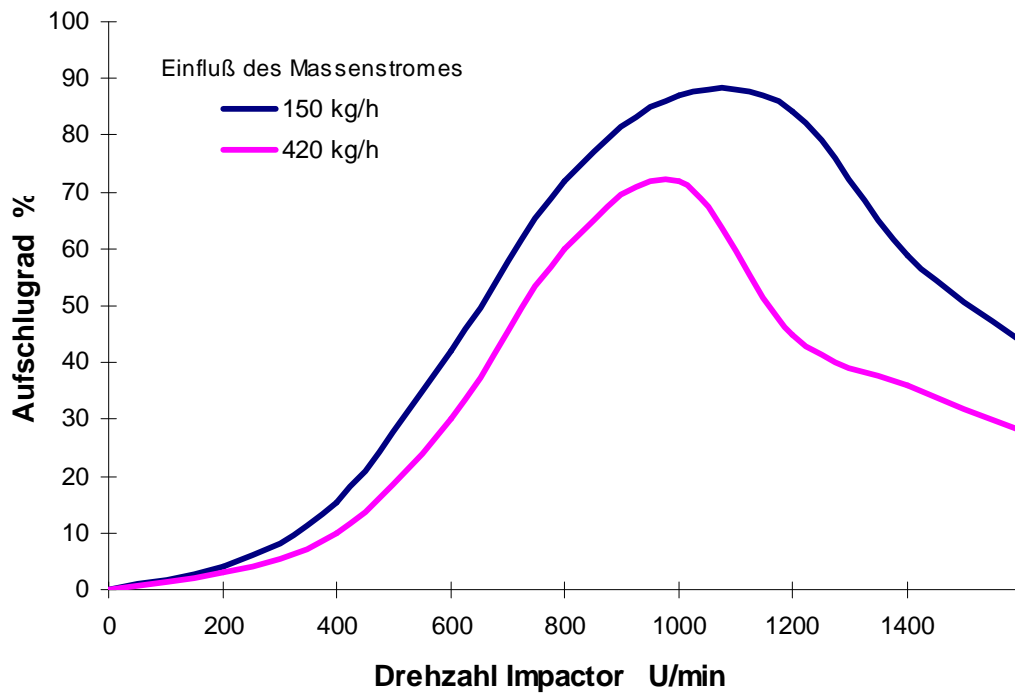


Abbildung 19: Aufschlussgrad als Funktion von Rotordrehzahl und Massenstrom

zugelassenen Massenstrom ein bestmöglicher Betriebspunkt zwischen 970 und 1100 U/min zu finden. Prinzipiell senkt ein über 150 kg/h hinausgehender Massenstrom das Aufschlussresultat, da nahezu proportional die Anzahl der Statorblockaden steigen. Sie bewirken die kurzzeitige Freigabe des Spaltes und erhöhen den Schlupf. Die Ursache der mindestens verbleibenden 15% erneut zu behandelnder Akkumulatoren liegt hauptsächlich daran das:

- insbesondere Li-Ion Akkumulatoren der 1. Generation flächig mit dem Gehäuse verklebt wurden
- massive Lötfläden eine stabile Verbindung zwischen Zelle und einer mit dem Gehäuse vergossener Elektronik.

Akku-Gehäuse mit Li-Polymer-Batterien, die in geringer Menge im Abfallstrom bereits zu finden sind, weisen eine weitere Behandlungsproblematik auf. Obwohl die Zellen i.d.R. nicht mit dem umgebenden Gehäuse verklebt sind, und gut voneinander trennbar sind, wird durch die Prallkraft der eingestellten Rotordrehzahl auch die aluminisierte Zellenhülle zerrissen, und die Elektroden teilweise pulverisiert. Dies führt zu einer Arbeitssicherheit relevanten Staubentwicklung und muss durch passive Maßnahmen wie absaugen und filtern begleitet werden. Darüber hinaus kann dieser Zellentyp ebenso wie Li-Ion Zellen mit unmagnetischem Aluminium-Gehäuse nicht im folgenden Separationsschritt mittels permanenten Überbandmagnet von den Kunststoffresten getrennt werden. Diese problematischen Zelltypen wurden in Folge einer der Prallmühlenbehandlung vorgeschalteten Größensortierung unterzogen, wodurch zwei spezifische Fraktionen entstehen:

- a) unmagnetische, mit Kunststoff ummantelte prismatische Einzelzellen, überwiegend aus dem Mobilfunksektor stammend
- b) Akkupacks mit mehreren miteinander verschalteten, magnetischen, prismatischen bzw. runden Li-Ion Zellen, die überwiegend aus Laptops stammen.

Mit der separaten Behandlung der metallischen Fraktion a) konnte der Aufschlussgrad noch einmal um 7% erhöht werden. Zudem reduzierte sich die Anzahl stark gequetschter Rundzellen, die vorher häufiger zur kurzschlußbedingten Erhitzung, ggfs. Selbstentzündung neigten. Eine Verbesserung des Behandlungsergebnisse für die unmagnetische Fraktion b) wird in den folgenden 2 Quartalen untersucht.

Es erwies sich als zweckmäßig, die getrennten Li-Ion Zellen nach der Überbandseparation und der visuellen Sichtkontrolle in ein wassergefülltes Becken fallen zu lassen, um sie Arbeitsschicht-übergreifend sicher lagern zu können. Eine Selbstentzündung behandelter Li-Ion Batterien nach einer 1-2 tägigen Flüssigkeitslagerung könnte nicht beobachtet werden. Eine Sichtkontrolle als qualitätssichernder Beitrag ist auch deswegen empfehlenswert, weil in der Praxis in nennenswertem Maß auch Nickel-Metallhydrid Zellen in Li-Ion deklarierten Akkupacks gefunden wurden.

8. Vakuum-thermische Behandlung

Ziel der vakuumthermischen Behandlung ist als vorbereitender Verfahrensschritt für die Kooperationspartner die thermische Deaktivierung der hochenergetischen Li-Ion Zelle, die Entfernung möglicher Prozess-Störstoffe, sowie die vakuum-destillative Gewinnung des beinhaltenen Elektrolyten.

8.1 Aufheizverhalten der Charge

Erste Untersuchungsreihen von Li-Ion Zellen zur Deaktivierung und Vakuumbehandlung im *labortechnischen Maßstab* zeigten keine grundsätzliche Verfahrenshindernisse, sodass unmittelbar sich die Versuche im halbertechnischen Maßstab anschließen konnten. Da zunächst kein Untersuchungsschwerpunkt auf der Rückgewinnung des Elektrolyten bzw. des Leitsalzes lag, sind die Zellen in dem nachfolgend dokumentiertem Prozess bei relativ hoher Behandlungstemperatur deaktiviert und von Kohlenwasserstoffen befreit worden.

Arbeits-Schritt	Druck / mbar	Atmosphäre	Temperatur / °C	Dauer / h
1 Deaktivierung	700	reduzierend	250	3
2 Pyrolyse	650	oxidierend	450	6
3 Abkühlung	900	oxidierend	abnehmend	6

Tabelle 20: Prozessschritte Vakuum-thermischer Behandlung von Zellenschrott

Als erstes Versuchsgerät wurde ein MRT Spezialdestillator Typ 1200 mit Nachverbrennung eingesetzt. Insbesondere in der Deaktivierungsphase wurden bei Einstellung einer zu steilen Aufheizkurve zahlreiche Explosionen beobachtet. Sie weisen darauf hin, dass die Zellen nicht über das Sicherheitsventil öffnen um verdampfenden organischen Elektrolyten kontinuierlich abzublasen, sondern durch Schmelzen des Separators im Inneren sich kurz schließen und ihre verbliebene elektrische Energie spontan entfalten. In Folge der hohen Energiedichte vergasen alle zersetzbaren Produkte und bringen die Zelle zum Bersten. Eine reduzierte Aufheizgeschwindigkeit konnte die Beobachtung zufriedenstellend reduzieren. Durch die vakuum-thermische Behandlung wurde ein Gewichtsverlust von 42,5 % ermittelt. In Folge wurden insgesamt 1000 kg dem Projektpartner UVR-FIA in Freiberg zur weiteren mechanischen Aufarbeitung ausgeliefert.

Ziel der geplanten Umbaumaßnahmen an einer bestehenden vakuum-thermischen Behandlungsanlage Typ Tera 200 für Versuche im *halbertechnischen Maßstab* war die Annäherung an ein quasi-isothermes Aufheizverhalten der Batterieschüttung. Sie ermöglicht einheitliche Destillationsbedingungen in der gesamten Charge, eine hohe Produktqualität der Destillate und verhindert die örtliche Überhitzung mit der Folge einer explosionsartigen Selbsterstörung der Batterie durch inneren Kurzschluß. Der geplante mechanische Umbau, insbesondere der Einbau eines Vakuum-Heißgas-Umwälzgebläses, dargestellt in Abbildung 22, konnte erfolgreich umgesetzt werden. Kernstück ist ein rechteckiger, offener Leitzylinder, an dessen offenseitigem Ende ein

Lüftungsrads aus CFC (Carbon Fibered Carbon) die Umluftzirkulation ermöglicht. Die Lüfterwelle ist über eine Vakuump-Drehdurchführung mit einem außenliegenden, frequenzgesteuerten Elektromotor verbunden. In den Leitblechzylinder können 3-5-etagig hitzbeständige Chargierkörbe eingeschoben werden. Grafik 21 erläutert schematisch das Funktionsprinzip und das Temperaturmessfeld zur Bestimmung der Temperaturgleichmäßigkeit. Eine homogenere Erwärmung lässt sich erzielen, wenn erzwungene Konvektion statt Strahlung erfolgt, und die Schütthöhe der Batterien möglichst niedrig gehalten wird. Als Wärmetransportmedium wird das Edelgas Argon gewählt, da es sich nicht an Reaktionen beteiligt und hohe Wärmeübergangsraten erzielt. Es wird mittels CFC-Laufrad durch die Charge hindurch angesaugt und radial nach außen geblasen. Von dort strömt das Argon über die Heizstäbe an der Ofenwand nach vorne, erwärmt sich, bevor es am Eintritt des Gasleitsystems um 180 ° umgelenkt wird und erneut die Batterien durchströmt. Das aufgeheizte Argon gibt seine Energie konvektiv an die Batterien ab und wird erneut abgesaugt.

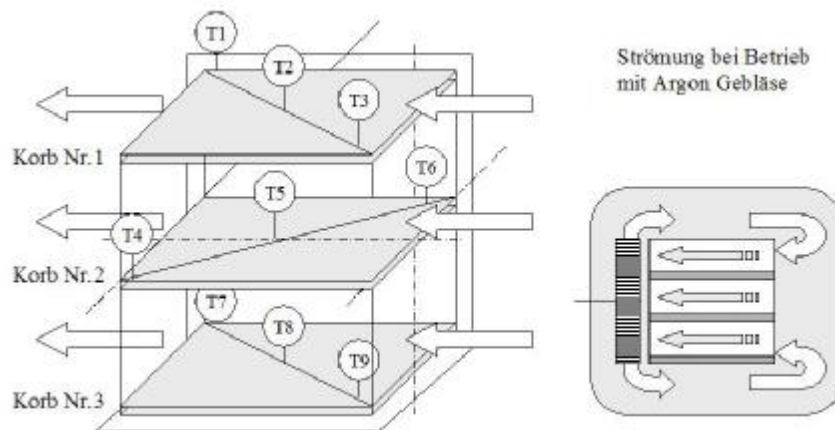


Abbildung 21: Temperaturmessfeld Charge / Funktionsprinzip der Heißgasumwälzung



Abbildung 22: Retortenofen mit CFC Lüfterrad und Gasleitzyliner

Das Versuchsprogramm im widerstandsbeheizten Vakuum-Retortenofen ist in Tabelle 23 dargestellt und soll die Temperaturunterschiede der Batterie-Charge in Abhängigkeit der Aufheizbedingungen in der Deaktivierungsphase bis 250 °C ermitteln. Die Thermoelemente wurden dabei direkt an der Batterieoberfläche angebracht.

Versuchsnummer	Druck / mbar	Gewicht Charge	Temperatur Soll. / °C	Dauer / h
1V-St/10	0,1	30	250	5
2V-St/10	1	30	250	5
3V-St/10	10	30	250	5
4V-St/10	100	30	250	5
5V-St/10	950	30	250	5
6V-ArK/10	0,1	30	250	3
7V-ArK/10	1	30	250	3
8V-ArK/10	10	30	250	3
9V-ArK/10	100	30	250	3
10V-ArK/10	950	30	250	3

Tabelle 23: Auszug Versuchsparameter Aufheizverhalten Batteriecharge

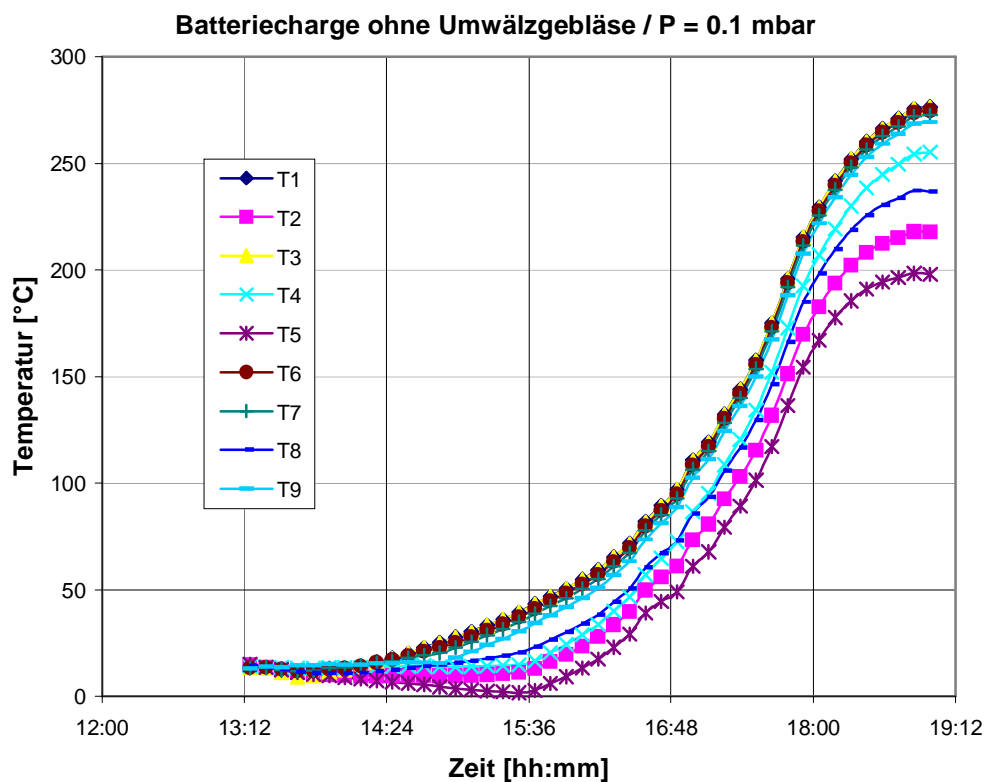


Abbildung 24: Versuch 1V-St/10: Temperaturmessfeld ohne Vakuum-Heißgasgebläse

Exemplarisch ist die Aufheizkurve bei 0,1 mbar ohne Umwälzgebläse und Einbauten in Grafik 24 wiedergegeben. Bereits zu Beginn werden die in der Schüttung oben liegenden Batterien schneller erwärmt als die darunter liegenden. Die bis auf 70 °C zunehmenden Temperaturdifferenzen erklären sich durch die direkte Wärmestrahlung der Heizungsflächen auf die oberste Batterieschicht, während darunterliegende nur durch Streustrahlung und Wärmeleitung erhitzt werden. Keinen nennenswerten Beitrag leistet wegen des niedrigen Druckniveaus der Wärmeübertragungsmechanismus der Konvektion.

Demgegenüber stellt Grafik 25 exemplarisch einen Aufheizversuch mit Einbauten und Vakuum-Umwälzgebläse dar. Der Retortenofen wurde nach der Beladung zunächst auf 0.1 mbar evakuiert, um den Luftsauerstoff zu entfernen und anschließend mit Argon auf 950 mbar geflutet. Bereits während der Aufheizphase bewegen sich die Temperaturdifferenz innerhalb einer sehr kleinen Toleranz von wenigen °C und erreichen bereits zu Beginn der Haltephase einheitlich die Zieltemperatur von 250°C. Die größte Abweichung von +/- 5 °C wird durch Energieentzug des verdampfenden Elektrolyten aus den Batterien verursacht, was jedoch nicht weiter durch höhere Umwälzgeschwindigkeit reduziert werden kann. Mit steigendem Systemdruck (hier Argon) nimmt die Wärmeübergangszahl zu und überwiegt schließlich die Wärmeübertragungsmechanismen der Strahlung und Wärmeleitung. Dadurch verkürzt sich ebenso signifikant die Aufheizdauer um bis 30%.

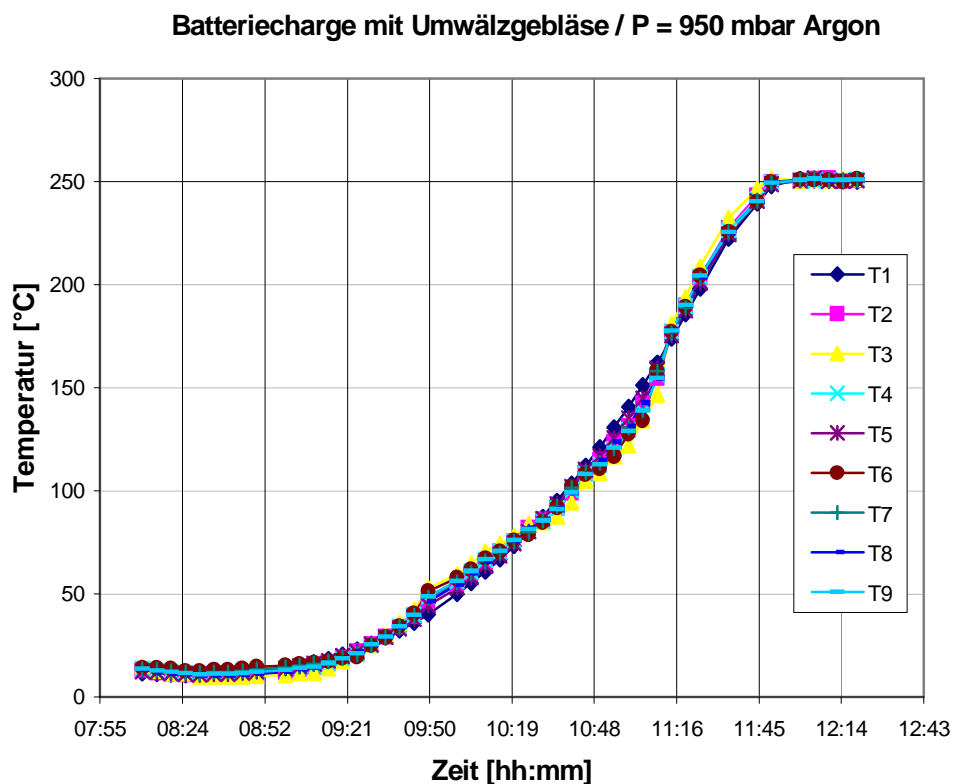


Abbildung 25: Versuch 10V-ArK/10: Temperaturmessfeld mit Vakuum-Heißgasgebläse

Die weiteren Versuchsreihen werden daher unter Argon Schutzgas unterhalb des Atmosphärendruckes durchgeführt. Die Schütthöhe sollte dabei ca. 3 cm nicht überschreiten.

Elektrolytgewinnung

Die Elektrolytlösungen der Li-Ion Batterien bestehen aus hochreinen, wasserfreien, organischen Lösemitteln wie z.B. Propylencarbonat (PC, $C_4H_6O_3$), Ethylencarbonat (EC, C_3H_4O) oder γ -Butyrolacton ($C_4H_6O_2$) in denen Leitsalze wie $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$ (Triflat) gelöst sind. Zusätze von niedrigviskosen Lösungsmitteln wie 1,2-Dimethoxyethan (DME, $C_4H_{10}O_2$), Dimethylcarbonat (DMC, $C_6H_6O_3$) oder Diethylcarbonat (DEC) erhöhen die Ionenbeweglichkeit und entsprechend die Leitfähigkeit.

Die temperaturabhängigen Dampfdrücke dieser Elektrolytlösungen sind einschließlich ihrer Lösungsmittelzusätze in Abbildung 26 dargestellt.

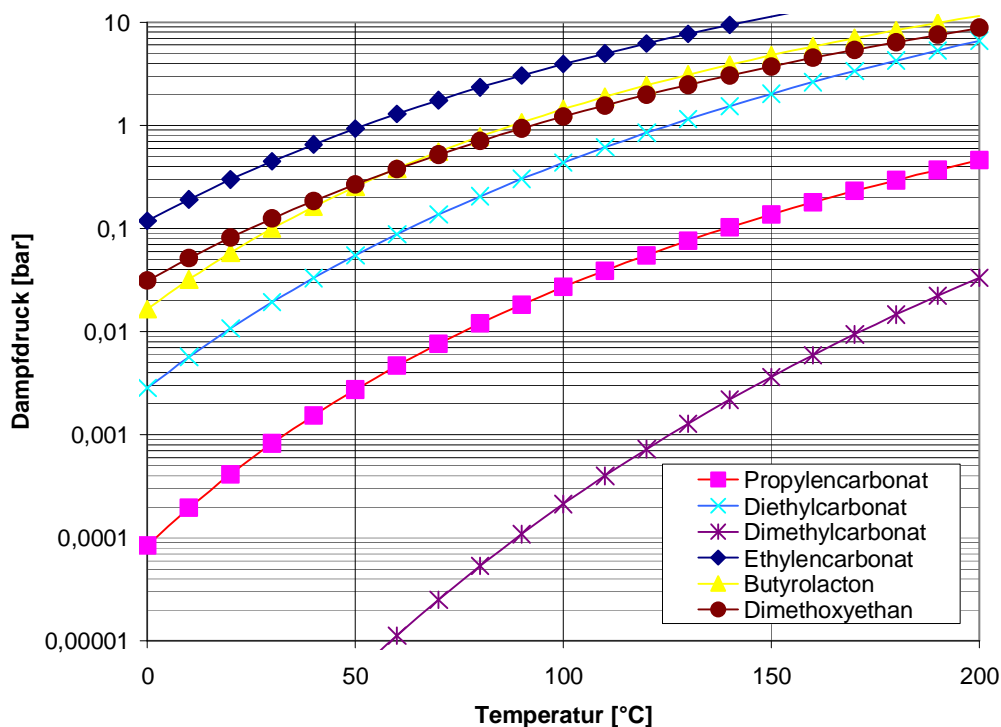


Abbildung 26: Dampfdruckkurven von Li-Ion Elektrolytlösungen

Den Dampfdruckkurven ist zu entnehmen, dass Ethylencarbonat, Butyrolacton und Dimethoxyethan bereits bei Raumtemperatur einen signifikanten Dampfdruck von 100 - 300 mbar besitzen. Zur weitest gehenden Kondensation der Elektrolyte muss daher ein mit Kältemittel betriebener Kondensator eingesetzt werden. Zur Kälteerzeugung wurde eine Umgebungsluft betriebene Kompressionskältemaschine installiert. Sekundärseitig ermöglicht ein Glykol-Wasser Gemisch Betriebstemperatur des Kondensators bis -20

°C. Eine weitere Absenkung der Kühltemperatur erwies sich nicht als sinnvoll, da die Prozesskondensate sonst zähflüssig die Wärmetauscherflächen verklebten und ihren Wirkungsgrad deutlich senken.



Abbildung 27: Elektrolytkondensator mit Kältemaschine

In ersten Versuchsreihen wurden teilgeladene Zellen unter Argon aufgeheizt. Bis zu einer Temperatur von 200 °C folgte die Chargentemperatur den Sollwerten der Ofensteuerung. Trotz Abschalten der Heizung konnte jedoch häufig der jeweils avisierte Haltepunkt oberhalb von 250 °C nicht stabil eingestellt werden. In einer Vielzahl dieser Versuche weist die Schalentemperatur eine in Abbildung 28 wiedergegebenen, atypischen Verlauf auf.

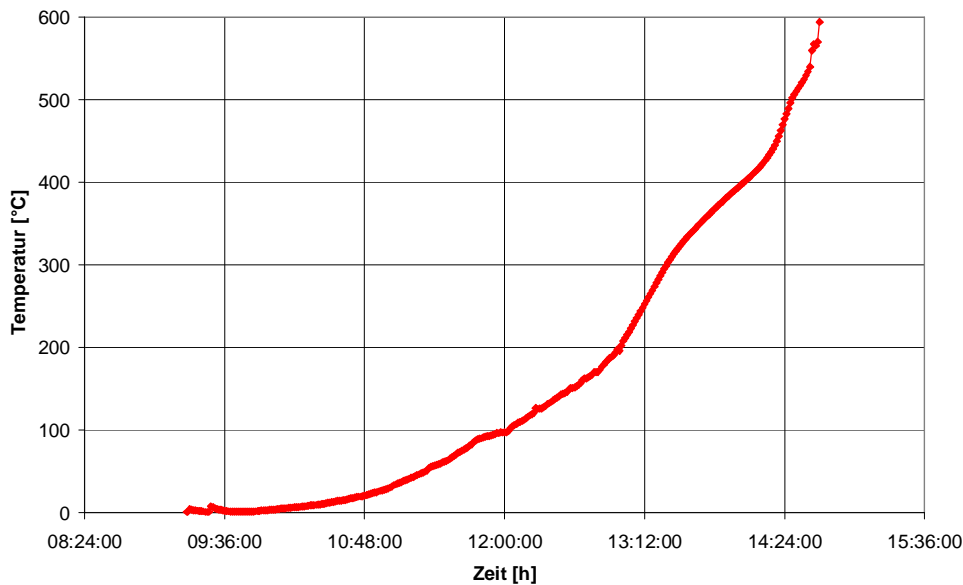


Abbildung 28: autothermes Aufheizverhalten teilgeladener Li-Ion Zellen

Die Temperatur erhöhte sich auf über 600 °C, das heißt die teilgeladenen Batterien erhitzen sich autotherm auf über 600 °C, wodurch die Aluminiumgehäuse der Batterien aufschmelzen. Durch die thermische Zersetzung der Separatorfolie verliert die Zelle ihren Innenwiderstand und wird kurzgeschlossen. Die spontan freiwerdende Energie wird in Wärme umgesetzt und führt je nach Ladungszustand zur unkontrollierten Überhitzung der Zellen. Aus diesem Grund wurden für Folgeversuche ausschließlich entladene Zellen verwendet.

Die im Wärmetauscher kondensierten Elektrolytprodukte haben in der Aufheizphase mit Beginn der Destillation noch ein klares, farbloses Aussehen und verfärben sich mit zunehmender Erwärmung oberhalb 250 °C hellbraun. Jenseits 350 °C überwiegt dann ein optisch dunkelbraunes bis schwarzes Kondensat. Dies ist zum einen auf eine thermische Zersetzung des Elektrolyten und zum anderen auf die überlagerte Zersetzung der beinhalteten Kunststoffe und der Bindermasse PVDF (Polyvinylidichlorid) über 250 °C zurück zu führen. Die Crackprodukte sind für eine Rückgewinnung des Elektrolyten nicht erwünscht, weshalb für die Folgeuntersuchungen die Prozesstemperatur auf max. 250 °C begrenzt wurde.

Mittels Gaschromatographie und entsprechenden Referenzproben wurde der zurück gewonnene Elektrolyt aus einem in der Temperatur begrenzten Versuch analysiert. Die in Abbildung 29 dargestellte Zusammensetzung quantifizierte in ihrer Hauptsache (81,22%)

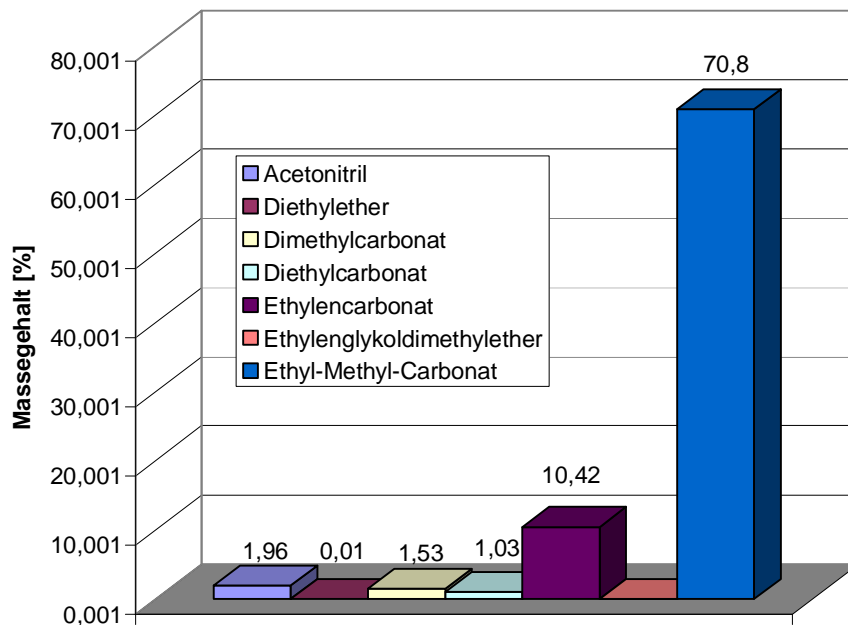


Abbildung 29: Kondensatanalyse aus 61V-Ark/10

Ethylen-Methyl- und Ethylencarbonat. Weitere 4,5 % diverse Elektrolytkomponenten konnten identifiziert werden. Die Dominanz des Elektrolyten MEC ließ sich durch Herstellerangaben nicht belegen, ist aber nach Literaturangaben [14] durch thermisch bedingte Umlagerungsprozesse von DEC zu EMC erklärbar. Mit insgesamt 18,78% wurden im Kondensat weitere 30 unterschiedliche organische Verbindungen gefunden, die undefinierten Zersetzungsprodukten zugeordnet werden müssen.

Eine begleitende Recherche zu organischen Elektrolyten bei unterschiedlichen Herstellern führte zu der Erkenntnis, dass aus Gründen der Produktdifferenzierung und Produktverbesserung die Elektrolytzusammensetzung und Zusätze häufig variieren. Die Gewinnung einer kontinuierlichen Kondensatrezeptur ist im Prozess nicht zu rechnen. Die Wiederverwendung von Teilelektrolytkomponenten ist damit eingeschränkt auf gut differenzierbare Basiskomponenten. So könnte beispielsweise der Hauptbestandteil Ethylen-Carbonate (EC) in einem optimierten Versuchsaufbau gesondert abgeschieden werden.

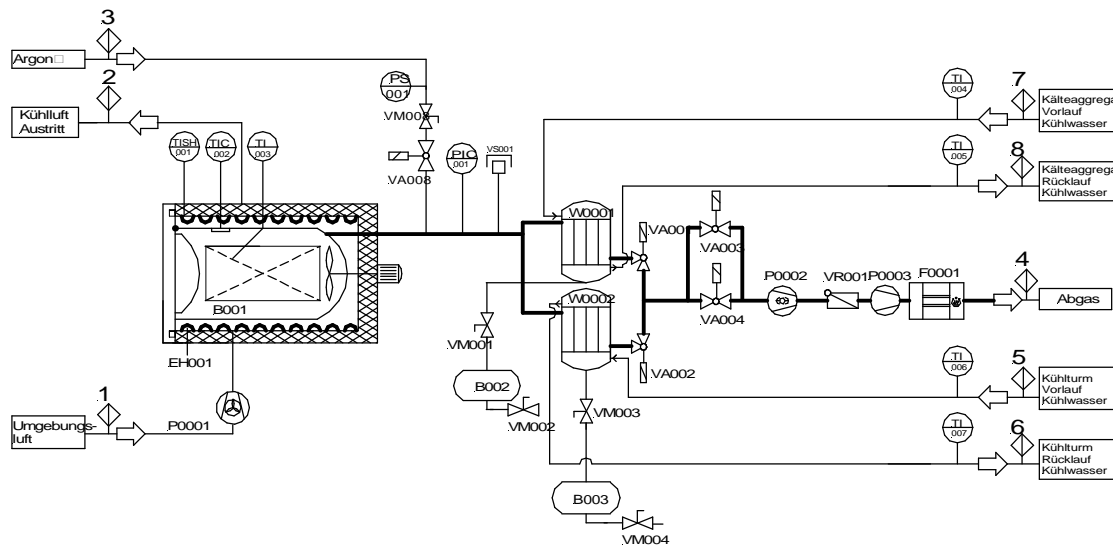


Abbildung 29: optimierter Versuchsaufbau zur Elektrolytgewinnung

Das in Abbildung 29 modifizierte Prozessschema weist zwei parallele Kondensatoren auf. Sie werden mit bis zu 80 °C unterschiedlichen Kühltemperaturen betrieben und können die tief- bzw. hochsiedenden Komponenten in den zeitlich aufeinander folgenden Heizphasen aufnehmen. Der tiefgekühlte Kondensator wird nur unterhalb von 150°C genutzt, anschließend im Wechsel mit dem zweiten Schmutzkondensator abgesperrt und ermöglicht damit eine deutlich verbesserte Elektrolytqualität.

Weiterhin zeigten die Versuche, dass die Anhebung der Prozesstemperatur von 250 auf 500 °C eine zusätzliche Gewichtsreduzierung der Zellen von ursprünglich 10 % auf durchschnittliche 16 % erwirkte. Anscheinend können erst bei erhöhten Temperaturen alle verbliebenen Kunststoffreste aus Lackierung, Dichtung o.ä. pyrolysiert werden. Dies vermindert in der nachfolgenden, hydrometallurgischen Behandlung des Projektpartners den nasschemischen Aufwand.

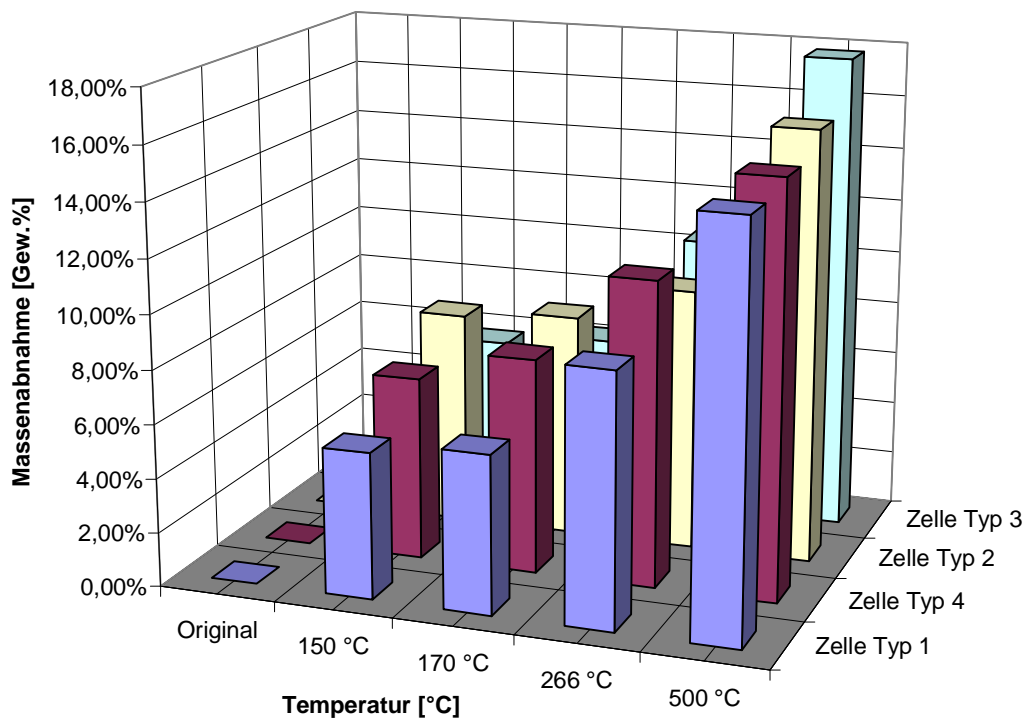


Abbildung 30: Gewichtsverlust als Funktion der Behandlungstemperatur

9. Produktverwertung

Mit der gesamten Prozesskette des entworfenen Verfahrens lassen sich insgesamt 6 Stoffgruppen definieren. Ihre Zusammensetzung schwankte nach Teiloptimierung des Verfahrens lediglich in tolerierbarem Umfang, sodass sich zur Bewertung repräsentative Muster extrahieren ließen. Folgende Stoffgruppen werden demnach unterschieden und entsprechend ihrer Einsatzmöglichkeiten und maximalen Werthaltigkeit in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung integriert:

Elektrolyt	Gewinnung durch quasi-isotherme Vakuumdestillation
Hauptbestandteile	Ethyl-Methyl-Carbonat 71-80%
Vermarktungsbedingungen	Hochrein 99,99%
Produktbewertung	Produkt nicht für ursprünglichen Verwendungszweck einsetzbar, alternative Verwendung unwahrscheinlich
Ökonomische Bewertung	-0,15 €/kg

Co-Legierung	Gewinnung durch Schmelzmetallurgie im Lichtbogenofen
Hauptbestandteile	Cobalt, Nebenbestandteile:
Vermarktungsbedingungen	Reinheit ca. 55%
Produktbewertung	Sehr gut verwertbar
Ökonomische Bewertung	70% LMB

Al-Konzentrat	Gewinnung durch Schmelzmetallurgie im widerstandsbeheizten Ofen
Hauptbestandteile	Aluminium, Nebenbestandteile: Eisen
Vermarktungsbedingungen	Reinheit ca. 97-98%
Produktbewertung	Einsatz als Knetlegierung in der Aluminiumindustrie gut realisierbar
Ökonomische Bewertung	0,12 €/kg

Li-Konzentrat	Gewinnung aus der Hydrometallurgie
Hauptbestandteile	Reines Lithiumkarbonat
Vermarktungsbedingungen	Reinheit ca. 99,5%
Produktbewertung	Einsatz als Vorprodukt in der Glasindustrie
Ökonomische Bewertung	6,50 €/kg

Kunststoffe	Gewinnung durch Abtrennung in mechanischer Prallmühle
Hauptbestandteile	PP, PE
Vermarktungsbedingungen	Mischkunststoff
Produktbewertung	Einsatz bedingt im Kunststoffrecycling; Ersatzbrennstoff
Ökonomische Bewertung	-0,1 €/kg

Stahlschrott	Gewinnung durch mechanischen Aufschluss und Abtrennung
Hauptbestandteile	Eisen, Nickel
Vermarktungsbedingungen	Sauber ca. 1,7% Ni, Rest Fe
Produktbewertung	Einsatz als Ni-haltiger Basisschrott in der Giesserei-/Stahlindustrie
Ökonomische Bewertung	0,3 €/kg

10. Wirtschaftlichkeit

Der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung liegt die vollständige Erfassung und Dokumentation aller Batteriekomponenten in der Prozesskette zugrunde, und ermöglicht damit die Abbildung eines Stoffstromes für die geplanten Durchsatzszenarien 500 bzw. 1.000 t/a. Im folgenden wird die Struktur, Voreinstellung der ökonomischen Daten zum Zeitpunkt der Berichtserstellung und Schlussfolgerung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erläutert.

Struktur

Die ökonomische Betrachtung basiert auf den abschließenden technischen Ergebnissen und realitätsnahen Annahmen eines neu errichteten Betriebes. Die angenommenen Daten wurden durch verfahrenstechnische Erfahrungswerte oder Angebotsanfragen hinterlegt. Die Kalkulation konnte mittels Excel-Datenbank für die zwei möglichen Szenarien 500 und 1.000 Jahrestonnen erstellt werden. Die Kalkulationsdatei ist wie folgt strukturiert:

- Blatt 1: Projektdaten aller Partner
- Blatt 2: Übersicht Prozessschema
Alle Prozessschritte wurden gegliedert und nummeriert. Diese Nummern finden sich in allen Kalkulationsschritten als Querverbindung wieder.
- Blatt 3: Komponenten
Sie enthält in den Spalten A-I für jeweils jede Prozessstufe den prozentualen Mengenstromeingang, die relativen Zugaben (Hilfsstoffe) und Abgaben (Behandlungsreste/Nebenprodukte) und den prozentualen Mengenstromausgang zur nächsten Stufe. Sie ermöglichen die Auslegung technischer Anlagen für jede beliebige Durchsatzkapazität. In Zeile 60 – 77 findet sich ein Produkterlösrechner, der eine zusammenfassende Übersicht über Input und Outputmengen des Modells bei frei wählbarer Durchsatzmengen zur Verfügung stellt. Zudem sind dort die marktüblichen Preise für Metall-erlöse, Betriebsstoffe sowie Entsorgungspreise hinterlegt.
- Blatt 4: Zusammenfassung BWA (Betriebswirtschaftliche Auswertungsbogen)
Für die Szenarien 500 und 1.000 Jahrestonnen wird das Ergebnis vor Steuern (EBT) als Neuinvestition ohne Nutzung bestehender Infrastruktur kalkuliert. Für die jeweiligen Kostenstellen werden die Daten aus allen Teilprozessschritten der nachgeordneten Blätter 5-13 zusammengetragen. Es ergeben sich in den Zeilen bzw. Spalten die Gesamtkosten pro Kostenstelle bzw. Gesamtkosten pro Prozessschritt (Kostenträger). Mit der Abfrage in Zeile 11 bzw. 53 kann die Nutzung bzw. Umgehung eines Prozessschrittes simuliert werden. Den Kosten stehen die Erlöse einschl. Einkaufspreis der Batterien entgegen. Mit der Eingabe von Kostenfaktoren (C 2-4 bzw. C 45-46) kann dem sich verändernden Marktzins und Kostenniveau der Infrastruktur (z.B. D-West bzw. Ost, ausländischer Produktionsstandort) Rechnung getragen werden.
- Blatt 5-13: jeweils für jeden Prozessteilschritt stehen 3 Blätter unabhängig von der Durchsatzmenge zur Verfügung:
- a) dem Flow Chart Prozessteilschritt, jeweils mit den absoluten (gelb) und relativen (blau) Prozentangaben der Massenströme
 - b) der Investitionsaufstellung aller technischen Detailschritte für jeweils beide Durchsatzszenarien
 - c) den veranschlagten Betriebskosten für jeweils beide Durchsatzszenarien
- Zwischen den 3 Blättern besteht über die Gliederung durch Nummern eine Querverbindung. Aus den Daten der Komponentenliste (Blatt 3) lässt sich für jede Verarbeitungsstufe der notwendige Durchsatz ermittelt. Darüber

hinaus ist der mit der Investition verbundene maximal mögliche Durchsatz pro technischer Einheit ebenfalls berechnet, sodass sich aus diesen Angaben Kostenreduzierungen bei Durchsatzerhöhung ableiten lassen.

Voreinstellung der BWA

In der vorliegenden Darstellung der betriebswirtschaftlichen Einstellung sind folgende Hauptverarbeitungs-schritte berücksichtigt:

- a) Vorbehandlung (Sortierung / vakuum-therm. Behandlung)
- b) Mechanische Aufbereitung
- c) Pyrometallurgie
- d) Hydrometallurgische des Li-Konzentrats

Die Preise die für die Prozessprodukte erzielt werden können entsprechen einem durchschnittlichen Marktpreis 6/07 – 7/08 und werden als stabil für einen Prognosezeitraum von ca. 2 Jahren (Blatt Komponenten) angenommen. Auf der Seite der Kosten wurde der Preisindex des Jahres 2006 angesetzt. Dieser Preisindex kann, nach Infrastrukturkosten und Löhnen/Gehältern unterschieden, proportional verändert werden. Ebenfalls kann an dieser Stelle der Zinssatz verändert werden, der den Kapitaldienst für die Investitionen bestimmt. Er wurde mit 5% voreingestellt. Die Abschreibungszeiten wurden an den niedrigsten, fiskalisch zulässigen Zeiten orientiert.

Ergebnisbetrachtung

Das Betriebsergebnis der kaufmännischen Betrachtung ist primär abhängig vom Metallpreisniveau, hier insbesondere Cobalt. Da den Erlösen ein Ankaufspreis für das Edukt Li-Ion-Alt-Batterien gegenübersteht, der sich ebenfalls am Preisniveau des Cobalts orientiert, ist die Abhängigkeit der BWA vom volatilen Cobaltpreis geringfügig gedämpft. Eine deutlich geringere Abhängigkeit besteht vom Preisniveau der Li-Carbonats. Geht man von einer Marktpreiserhöhung der beiden Prozessprodukte von 20% aus, so ergibt sich für die beiden Mengenstromszenarien 500 t / 1.000 t bei Cobalt eine signifikant höhere Hebelwirkung von 1,9 / 1,6 während der Faktor sich für Li-Carbonat mit 1,3 / 1,17 deutlich geringer auswirkt.

Prinzipiell sind die zwei hauptsächlichen Wertkomponenten nicht im Marktpreisverlauf aneinander gekoppelt, man kann allerdings davon ausgehen, dass sich in ihrer Tendenz die Metallpreise abhängig von der gesamtwirtschaftlichen Situation parallel entwickelt. Unter der Voraussetzung gleich bleibenden Li-Carbonat Preises ergeben sich bei moderaten Alt-Batterievergütungen an den Lieferanten folgende grafische Zusammenhänge in Abbildung 31 und 32.

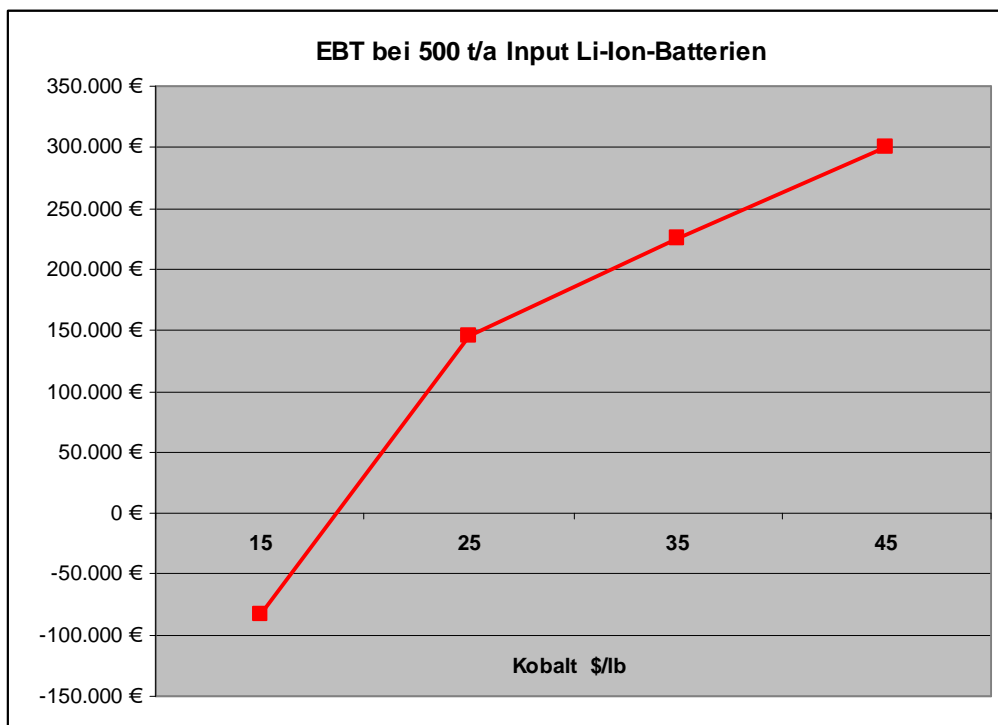


Abbildung 31: Betriebsergebnis als Funktion des Metallpreises (500 t/a)

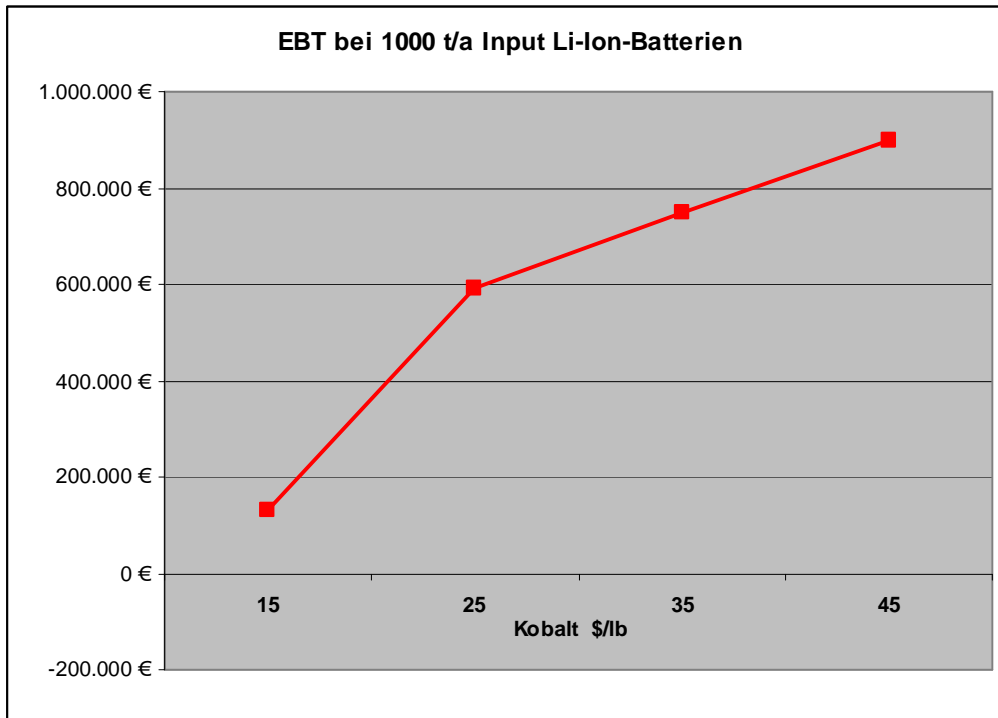


Abbildung 32: Betriebsergebnis als Funktion des Metallpreises (1.000 t/a)

Für die dargestellten Szenarien mit einem minimalen Mengendurchsatz von 500 bzw. 1.000 Jahrestonnen kann der break even bei einem Kobaltpreis von ca. 18\$/lb bzw. 12 \$/lb angesetzt werden. In Anbetracht der historischen Preisentwicklung entsprechend Abbildung 3 [2] ist anzunehmen, dass zyklisch der Kobaltpreis die 18\$-Marke unterschreiten wird, jedoch unter den gegebenen Voraussetzungen oberhalb von 1.000 Jahrestonnen immer ein positives Betriebsergebnis zu erwirtschaften sein müsste.

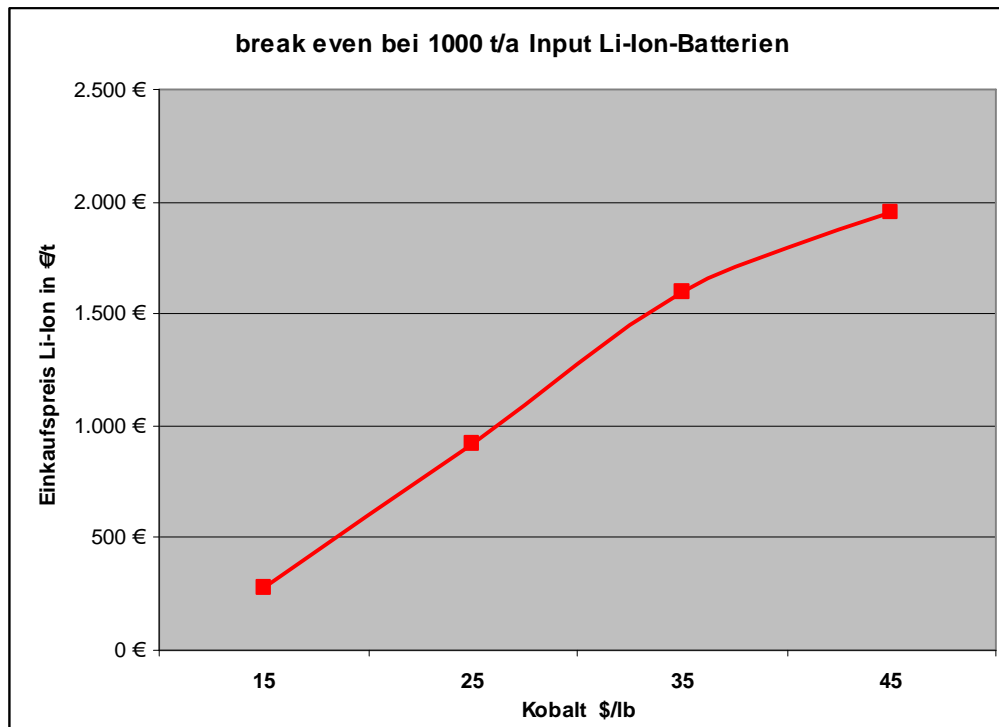


Abbildung 33: Zusammenhang Kobalt- und Einkaufspreises im break even

Grafik 33 gibt im break even, d.h. einem gerade ausgeglichenen Ergebnis, den Zusammenhang zwischen Kobaltpreis und der maximal auszahlbaren Vergütung an den Lieferanten wieder. Basierend auf dem vorteilhafteren 1.000 t Szenario zeigt sich, dass im Vergleich zu sogenannten Non-Dedicated-Plants (das sind Metallhütten die nicht ausschließlich für die Behandlung von Batterien ausgerichtet ist, sondern größere Mengenströme Primär- und Sekundärrohstoffe mit teilweise gleichen Inhaltskomponenten verarbeiten) insbesondere bei Kobaltpreisen oberhalb von 18 \$/lb das vorgestellte Verfahren deutlich geringere Vergütungen den Lieferanten von Li-Ion Schrotten anbieten kann. Mit i.d.R. 60% höheren Einkaufsvergütungen zeigt das Verfahren noch signifikante Wettbewerbsschwächen auf. Aus der Analyse der Kostenträger lässt sich schlussfolgern, dass

- a) die diskontinuierliche Vakuum-thermische Vorbehandlung zugunsten einer zu entwickelnden, deutlich günstigeren, kontinuierlichen Anlagentechnik ersetzt werden sollte

- b) in der LBO-Metallurgie die Co und Li-Verluste via Flugstaub und Schlacke deutlich verringert werden müssen, um eine kostenaufwendige Nachbehandlung zu vermeiden, und die Summe verkaufsfähiger Produkte zu erhöhen.

Im Hinblick auf die ökologischen Stärken geringster Emissionen und der hohen sicherheitsrelevanter Akzeptanz des Verfahrens ist eine Optimierung des Verfahrens in einem Anschlussprojekt empfehlenswert und aussichtsreich.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Hawkins, M.; Porri, I.: Statistic Review of Kobalt Production 05/01 ISSN 1353-5587 and The Cobalt Institute, publishing: http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/cobalt_news_jan08.pdf
- [2] BHP Billiton LTD, Internetauftritt des Unternehmens unter URL: <http://www.bhpbilliton.com>, www.thecdi.com
- [3] Kapusta, Jöel P.T., Cobalt Production and Markets, published in: Cobalt News 07/01, Cobalt Developing Institute, Guildford, Surrey/UK
- [4] Takao, Mike; Sanyo Component Europe GmbH: Worldwide Li-Ion Battery Produktion, Tokyo 2006
- [5] Tae-gya, Kim; Korea Times: Korea's Rechargeable Battery Market, Seoul, 1.11.2004
- [6] Pillot, Chr.: The Rechargeable Battery Market Euroforum France, Battery News, 13th edition, 2004
- [7] Wiaux, Jean-Pol, Recharge, Rechargeable Battery Association, Brussels.: The Impact of the EU, Regulation on the Collection and Recycling of Rechargeable Batteries, Brüssel July 2004, updated 2007
- [8] Fricke, J.: GRS Batterien, Hamburg/BRD: Jahresberichte über den Verkauf von Batterien und die Rücknahme von Altbatterien in der BRD, 2000 - 2003
- [9] Georgi, T.; Friedrich, B.; Müller, T.: Aufbau einer Versuchsanlage für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. Studienarbeit am IME Aachen 2003
- [10] Battery Association of Japan, BAJ, Tokyo 105-0011/ Japan, Veröffentlichung statistischer Produktions-, Import- und Exportdaten, <http://www.baj.org.jp>
- [11] Li, H.: Short Update on chinese mobile market, Batteries News, °1, November 2006, Euroforum France, Paris
- [12] Takeshita, H.: Update of worldwide rechargeable battery market, Institute of Information Technology Ltd, °8, March 2004, 21st International Seminar and Exhibition on Primary and Secondary Batteries, Florida
- [13] Takao, M.: Consumer survey on hoarded appliances with rechargeable batteries; Battery Association of Japan BAJ; Tokyo, Japan