

# Sachbericht zum Verwendungsnachweis

## Teil 1 – Kurzbericht

<b>Vorhabenbezeichnung:</b> LOWVOLMON – Monitoring schwerflüchtiger Elektrolyte in der mechanischen Recyclingprozesskette	
<b>Zuwendungsempfänger:</b> Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Institut für Partikeltechnik Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade	<b>Förderkennzeichen</b> 03XP0354B
<b>Projektleiter*in</b> TU Bergakademie Freiberg Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker	<b>Laufzeit</b> 01.03.2021 - 31.08.2024

### 1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das Projekt untersucht die mechanische und thermische Aufbereitung von Batteriezellen mit dem Ziel, flüchtige organische Komponenten, schwerflüchtige Elektrolytbestandteile und Binder aus dem Schreddergut zu entfernen. Dafür werden die betrachteten Prozesse bei Temperaturen von 100-520 °C durchgeführt und die Daten umfangreich analysiert, um die Recyclingausbeute und die Reinheit der gewonnenen Schwarzmasse zu optimieren. Eine zentrale Fragestellung ist die Identifikation und Quantifizierung von Emissionen in den verschiedenen Prozessschritten.

### 2. Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um einen Überblick über die Bestandteile von Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyten zu erhalten und die relevanten Komponenten für die Detektion festzulegen. Basierend auf den geplanten Recyclingprozessen und den dabei zu erwartenden Prozessparametern (Druck und Temperatur) wurde ein FTIR-Spektrometer (Fourier-Transform-Infrarot) beschafft.

Im Verlauf des Projekts traten Verzögerungen auf, bedingt durch Herausforderungen im Beschaffungsprozess der Recyclinganlage an der TU Braunschweig (kein Angebot in der ersten Ausschreibungsrunde und lange Lieferzeiten), Probleme bei der Beschaffung und Handhabung des für Hochtemperaturversuche vorgesehenen Pyrolyseofens sowie durch eingeschränkte Laborkapazitäten während der COVID-19-Pandemie. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit der genannten Anlagen während der ursprünglichen Projektlaufzeit, wurde das Projekt kostenneutral um sechs Monate verlängert.

### 3. Wesentliche Ergebnisse

Die Überwachung leichtflüchtiger Bestandteile während der mechanischen Zerkleinerung und Vakuumtrocknung im mechanischen Recycling von LIBs lässt sich gut mittels FTIR durchführen. Mit dieser Methode können verdampfte Komponenten wie DMC, EMC und DEC überwacht werden, wodurch Rückschlüsse auf den Trocknungsgrad des Zerkleinerungsguts gezogen werden können. Im Labormaßstab wurden die Messungen hinter der Vakuumpumpe realisiert, während im Pilotmaßstab entweder direkt hinter der Vakuumpumpe oder nach dem Kondensator gemessen wurde. Aufgrund der hohen Konzentration von Carbonaten und der notwendigen Verdünnung gestaltet sich die Detektion anderer Gasbestandteile jedoch schwieriger. Kleinere Alkane und Fluorwasserstoff können nur qualitativ nachgewiesen werden.

Die Überwachung der schwerflüchtigen Elektrolytbestandteile ist schwieriger, da deren Zersetzungs- und Siedetemperaturen nahe beieinanderliegen. Zudem ist die Abgastemperatur während der Pyrolyse deutlich höher als die gasführenden Komponenten des FTIR-Analysators, was die Kondensation bestimmter Bestandteile vor der Messzelle begünstigt. Trotzdem konnte EC im Abgas der Pyrolyse nachgewiesen werden. Die FTIR-Messung ermöglicht eine Aussage darüber, ob EC oder dessen Zersetzungsprodukte noch im Abgas vorhanden sind, sodass auch hier die Prozesseffektivität beurteilt werden kann.

Die Detektion von Elektrolytkomponenten in der Luft des Windsichters der TU Freiberg gestaltete sich problemlos und ist auch im Vergleich mit mobiler Gaschromatographie aufgrund der höheren messbaren Konzentrationen zu bevorzugen. In Bezug auf Explosionsschutz und Arbeitssicherheit hat sich die FTIR-Messtechnik als einfach in der Handhabung und zuverlässig erwiesen.

Die Variationen im Prozess der mechanischen Vorbehandlung haben gezeigt, dass bereits bei niedrigen Trocknungstemperaturen von 40 °C ein ausreichender Anteil der leichtsiedenden Bestandteile verdampft wird und gleichzeitig die Bildung von HF (Fluorwasserstoff) minimiert werden kann. Eine stärkere mechanische Beanspruchung führt zu einer höheren Ausbeute an Schwarzmasse, verursacht jedoch auch einen höheren Anteil an Verunreinigungen. Durch Pyrolyse kann die Schwarzmassenausbeute weiter gesteigert werden, sodass die neuen Recyclingquoten der EU erfüllt werden können. Zudem wirkt sich die Pyrolyse positiv auf die nachfolgende Flotation und hydrometallurgische Behandlung aus. Die FTIR ist geeignet das Prozessabgas der einzelnen Aufbereitungsschritte auf gasförmige Elektrolytbestandteile und Zersetzungsprodukte hin zu analysieren. Bei hohen Konzentrationen einzelner Gaskomponenten wird eine zusätzliche Verdünnung notwendig, wodurch andere Komponenten unter die fallen.

# Sachbericht zum Verwendungsnachweis

## Teil 2 – Eingehende Darstellung

<b>Vorhabenbezeichnung:</b> LOWVOLMON – Monitoring schwerflüchtiger Elektrolyte in der mechanischen Recyclingprozesskette	
<b>Zuwendungsempfänger:</b> Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Institut für Partikeltechnik Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade	<b>Förderkennzeichen</b> 03XP0354B
<b>Projektleiter*in</b> TU Bergakademie Freiberg Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker	<b>Laufzeit</b> 01.03.2021 - 31.08.2024

### 1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete näher vorgestellt. Das iPAT der TU BS ist an den AP1, 2 sowie 3 beteiligt gewesen und hat Materialproben für weitere APs bereitgestellt.

#### AP 1 Definition und Konzeption der Prozessmesstechnik

Im AP 1 des Projekts wurde in Absprache mit den Projektpartnern und unter Berücksichtigung von Literaturrecherchen ein für das Monitoring von Elektrolytkomponenten geeignetes Messgerät ermittelt und beschafft.

##### UAP 1.1 Elektrolyten im Batterierecycling

Die Prozessmesstechnik soll Elektrolyte bzw. Elektrolytkomponenten im Batterierecycling nachweisen, idealerweise flexibel und direkt im Prozess. Messstellen für Prozessgase sind in verschiedenen Schritten des mechanischen Batterierecyclings vorgesehen, wobei die Konzentrationen der Elektrolytkomponenten mit zunehmendem Prozessfortschritt abnehmen. Die höchsten Konzentrationen werden bei der Zerkleinerung und Vakuumtrocknung erwartet.

Als Leitkomponenten wurden DMC, EMC und EC [Jan Diekmann et al 2017] definiert. Zur Analyse wurden verschiedene Methoden verglichen und bewertet. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der betrachteten Messmethoden.

Tabelle 1: Zusammenfassung der ermittelten Methoden zur Gasanalyse im mechanischen Batterierecycling

	GC-MS	Raman	FTIR	WLD
<b>Aufstellungsart</b>	Stationär	Semi-mobil	Mobil	stationär
<b>Sensitivität</b>	> 1 ppm	1 ppm	1 ppm	ca. 1 ppm
<b>Probennahme: Online/Offline</b>	Einzel / Auto-sampler	Einzel / Auto-sampler / Durchfluss	Online-Durchfluss	Durchfluss
<b>Geschätzte Kosten</b>	++	+	+	0
<b>Kommentare</b>	Keine online Analytik Sehr zeitaufwändig, sehr genau Relativ wenig Proben pro Versuch Anfällig bei Verunreinigungen	Min. 25 s für Gaswechsel in Probenraum Kondensation von EC und Partikelbelastung kein CO und H <sub>2</sub> O	Verdünnung von 1:60 des Messgases online möglich Mischspektren mit bis zu 50 Bestandteilen Kein H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Konzentrationsbestimmung in Mischgasen ist Herausforderung Häufig Kopplung mit GC

In Abbildung 1 ist die im Projekt untersuchte Prozesskette schematisch dargestellt. Davon ausgehend, dass die untersuchten Module/Zellen bei der Tiefentladung und Demontage nicht beschädigt werden, ergeben sich vier sinnvolle Messstellen: während der Zerkleinerung, während der Vakuumtrocknung im Mischer, während der Pyrolyse oder im Windsichter.



Abbildung 1: Recycling-Prozesskette im Projekt LOWVOLMON. Hier: Klassierung vor der Pyrolyse dargestellt.

### UAP 1.2 Evaluierung geeigneter Messtechnik im Labor

Im Rahmen der Arbeiten von UAP 1.2 wurden sowohl die Leitkomponenten DMC, EMC und EC als auch verschiedene Messmethoden untersucht. Das iPAT testete die FTIR-Gasanalytik am Vakuummischer mit Elektrolytproben. Dabei zeigte sich schnell, dass insbesondere während der Vakuumtrocknung hohe Konzentrationen der Leitkomponenten im Infrarotspektrum auftreten, sodass eine Verdünnung des Messgases sinnvoll erscheint. Durch den Einsatz einer Verdünnungseinheit, die das Messgas im Verhältnis von 1:53 mit Stickstoff mischt, konnten die Peaks erfolgreich getrennt und mithilfe der Herstellersoftware qualitativ sowie quantitativ bestimmt werden. In einem weiteren Abstimmungstreffen der Projektpartner wurde die FTIR-Messmethodik daher als geeignet für die Ermittlung der Leitkomponenten in LOWVOLMON festgelegt.

### UAP 1.3 Messtechnik für prozesstechnische Anwendung

In UAP 1.3 wurde die FTIR-Messtechnik basierend auf den Ergebnissen aus UAP 1.1 und UAP 1.2 als geeignete Online-Gasanalysemethode festgelegt. Nach einer Marktrecherche wurde ein Leistungskatalog für die Beschaffung eines geeigneten Messgeräts erstellt, der Anforderungen wie Robustheit gegenüber aggressiven Bestandteilen, einen breiten Konzentrationsbereich (ppm bis %), die Messung komplexer Gasgemische, Kondensationsvermeidung, Mobilität und Partikelschutz umfasste.

Die FTIR-Messtechnik erfüllte die mit den Projektpartnern abgestimmten Kriterien. Durch ein beheizbares Probennahmesystem, Partikelfilter sowie korrosionsbeständige Materialien (Edelstahl, Teflon, Gold), ist die FTIR beständig gegenüber den meisten korrosiven Substanzen und kann für die Analyse von Batteriematerialien genutzt werden. Zudem ermöglicht das Gerät die simultane Analyse von bis zu 25 Einzelkomponenten. Nach einer öffentlichen Ausschreibung wurde ein FTIR-Spektrometer der Firma Gaset Technologies GmbH beschafft, das zusätzlich mit einem O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Analysator gekoppelt werden kann. Der Sauerstoffanalysator ermöglicht die Validierung der Inertisierung des Prozesses und auch die Detektion eventuell freiwerdenden Sauerstoffs. Hinsichtlich der potentiellen Wasserstoffbildung als Nebenreaktion im Prozess wurde zusätzlich ein H<sub>2</sub>-Analysator beschafft. Der Anschluss der FTIR erfolgt über eine 6 mm Rohrverschraubung und kann somit mit allen Teilprozessschritten gekoppelt werden. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der FTIR Komponenten mit Analyse-Laptop auf dem rollbaren Rack.

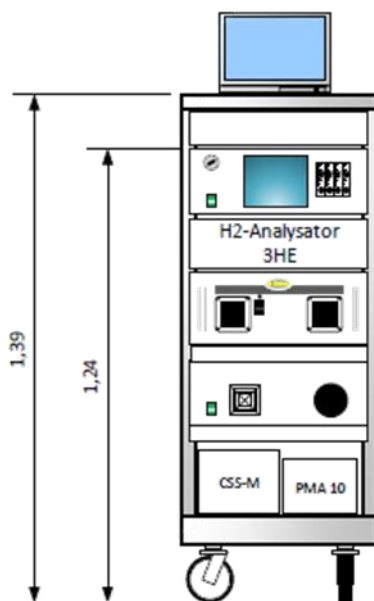


Abbildung 2: FTIR Analysator, mit Verdünnungseinheit und zusätzlichen Analysatoren, sowie dem Probennahme und Auswertungssystem

## AP 2 Aufschluss der Batteriezellen und nachfolgende thermischen Behandlung des Schredderguts

In AP 2 wurde die mechanisch-thermische Prozesskette untersucht und Emissionsmessungen mit der in AP 1 beschafften Messtechnik durchgeführt.

### UAP 2.1 Etablierung mechanischer Aufschluss und thermische Behandlung von Zellen im Labormaßstab

Im Rahmen der Arbeiten des UAP 2.1 wurde eine Prozesskette bestehend aus Entladung, Zerkleinerung und Vakuumtrocknung eingerichtet, die sich an der Prozesskette des LithoRec-Prozesses orientiert. Die Entladung erfolgt durch einen Zyklisierer, gefolgt von einem externen Kurzschluss. Zur Aufschlusszerkleinerung wird eine Schneidmühle (Modell SM300, Retsch GmbH) eingesetzt, die durch den Austausch von Bodensieben variabel einstellbare Fragmentgrößen zwischen 6 und 20 mm ermöglicht. Die anschließende Vakuumtrocknung findet in einem unterdruckfähigen Hochintensivmischer (Labormischer FML 10, Zeppelin AG) statt. Hier können Werkzeuggeschwindigkeiten von 2 bis 20 m/s und Temperaturen von 20 bis 80 °C eingestellt werden, um bei einem Vakuum von etwa 25 mbar die Verdampfung von Elektrolytbestandteilen zu fördern.

Abbildung 3 zeigt beispielhaft das Prozessfließbild des Vakuumtrocknungsaufbaus im Projekt LOWVOLMON. Dieser Aufbau umfasst einen wandbeheizten Hochintensivmischer (FML10, Zeppelin AG) sowie eine Vakuummembranpumpe, die einen Mindestdruck von ca. 10 mbar im leeren Mischer erzeugen kann. Vor und hinter der Pumpe sind Abscheider installiert, die durch Druckänderung verflüssigte Lösemittel auffangen. Weiterhin ist die FTIR in die Prozesskette integriert, welche das Messgas ansaugt und rückführt. Als Trägergas dient Stickstoff (N<sub>2</sub>). Nach der Rückführung des Messgases wird der Strom mithilfe eines Kaltwassersatzes bei 5 °C gekühlt, um verbleibende gasförmige Bestandteile vor der Abgaswäsche zu kondensieren.

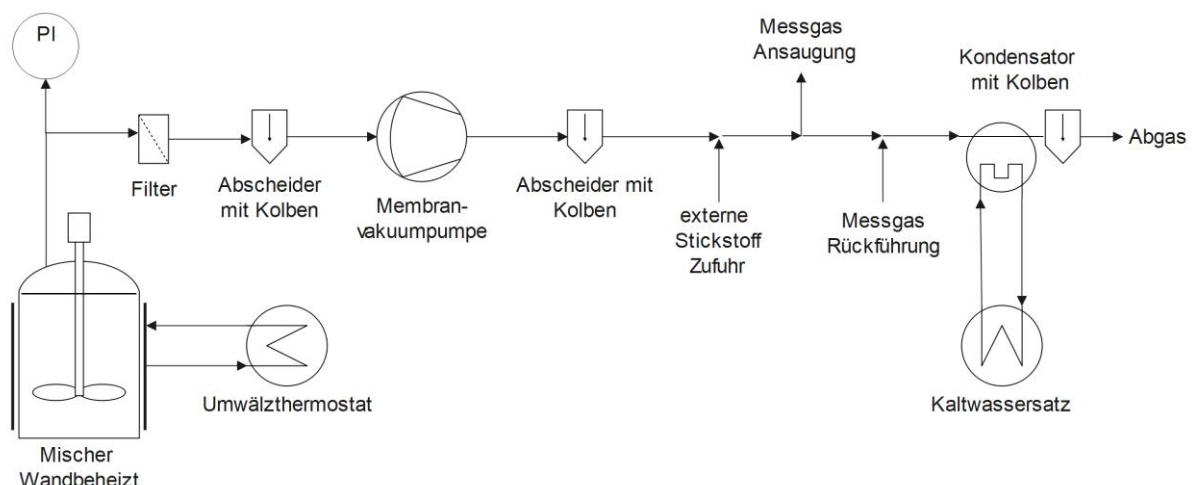


Abbildung 3: Prozessfließbild des entwickelten und angewandten Vakuumtrocknungsaufbaus zur Entfernung von leichtsiedenden Elektrolytkomponenten aus dem Batteriezerkleinerungsgut.

Analog zu diesem Aufbau erfolgt die thermische Behandlung zur Entfernung von schwer siedenden Bestandteilen und Binderückständen im Zerkleinerungsgut. Die thermische Behandlung (Pyrolyse) in inerter Stickstoffatmosphäre wurde in einem Laborhorizontaltrockner (BHS

Sonthofen GmbH) durchgeführt. Zur Messung der flüchtigen Bestandteile wurde der Abgasstrom mithilfe eines Massendurchflussreglers auf die für die FTIR nötigen 5 l/min eingestellt. Gleichzeitig konnte so die Inertisierung sichergestellt werden. Dank des verbauten Sauerstoffanalysators konnte die Inertisierung überprüft werden.

### UAP 2.2 Prozessuntersuchung der mechanisch-thermischen Aufbereitung im Labormaßstab unter Variation von Prozesstemperatur und -druck

In diesem UAP wird die Zerkleinerung und Vakuumtrocknung im Labormaßstab unter Variation der Prozessparameter umfangreich untersucht.

Um die Schwarzmassenausbeute bestimmen zu können muss die theoretisch maximale Ausbeute an Schwarzmasse ermittelt werden. Diese setzt sich aus den kumulierten Massen der Anode und Kathode zusammen: Die Aktivmaterialien der Elektroden (NMC, NCA oder LFP und Graphit), Leitadditive, Binder und Elektrolytbestandteile. Die Leichtflüchtigen Elektrolytbestandteile werden bei der Zerkleinerung und Vakuumtrocknung frei, die schwerflüchtigen und das Leitsatz verbleiben in der Schwarzmasse. Abbildung 4 zeigt die Zellanalyse für die im Labormaßstab genutzten Batteriezellen.

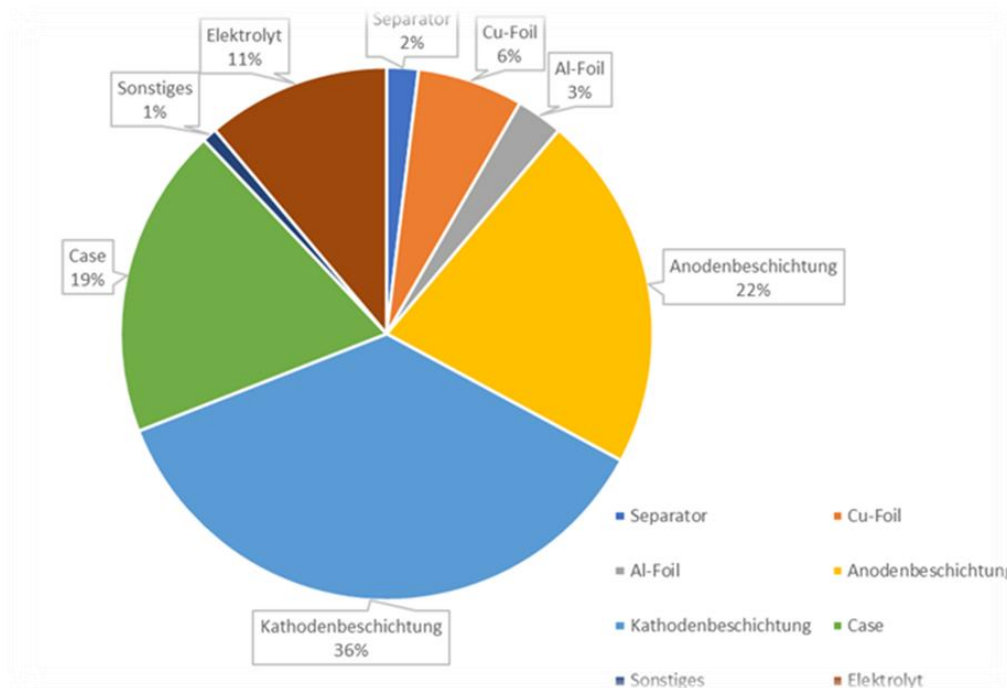


Abbildung 4: Zusammensetzung einer 21700 Batteriezelle (experimentell ermittelt)

Da eine genaue Bestimmung der flüchtigen Bestandteile nicht in allen Prozessschritten möglich ist und Massenverluste eher in feineren als größeren Fraktionen auftreten, kann der Anteil der Schwarzmasse sinnvoll über die Differenz der Gesamtmasse der Batterie und den erhaltenen Fraktionen, welche größer als die Schwarzmasse sind erhalten werden. Am iPAT wird die Fraktion kleiner als 500 µm als Schwarzmasse bezeichnet. Mit zunehmender Prozesszielung nimmt die Gesamtmasse der Schwarzmasse ab, da flüchtige Bestandteile abgetrennt werden. Die Qualität der Schwarzmasse steigt jedoch an.

Im Labormaßstab wurde der Einfluss der mechanischen Aufbereitung in der Schneidmühle mit Rundzellen vom Typ 21700 und 18650 untersucht.

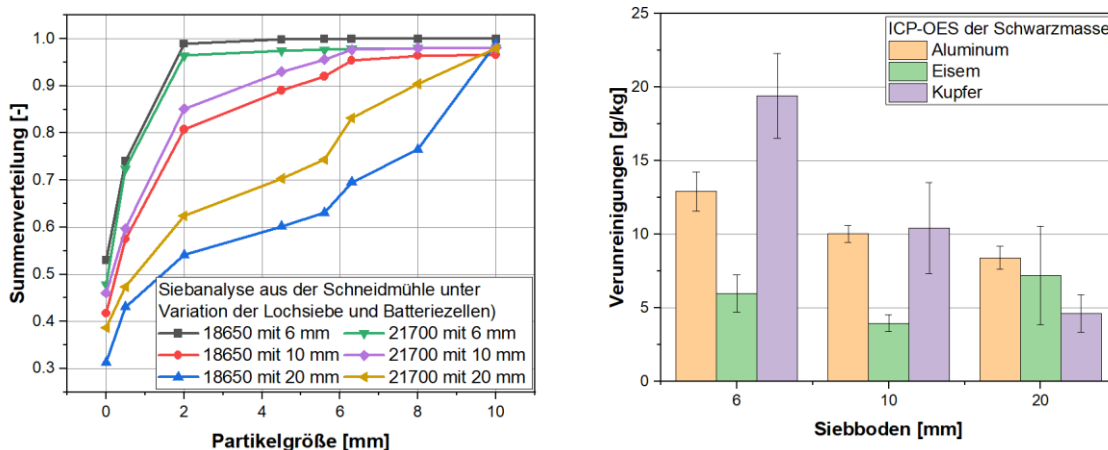


Abbildung 5: Siebschnitte nach dem Aufschluss in der Schneidmühle unter Variation des Lochsiebs und der Zellbauform

Abbildung 5 zeigt den Einfluss der Bauform der Rundzelle auf den mechanischen Aufschluss in der Schneidmühle. Bei den kleineren Lochsiebgrößen von 6 und 10 mm ist der Unterschied zwischen den Siebquerschnitten der beiden Rundzellentypen sehr gering. Beim größten Lochsieb mit einer Maschenweite von 20 mm sind die Rundzellen des Typs 18650 deutlich größer aufgeschlossen, was damit zu begründen ist, dass der Durchmesser dieser Rundzellen 2 mm kleiner als die Siebmaschenweite ist, so dass Teile dieser Zellen das Lochsieb unzerkleinert passieren können. Mit abnehmender Lochsiebmaschenweite nimmt der Massenanteil der erzeugten Schwarzmasse zu. Gleichzeitig nehmen die Verunreinigungen in der Schwarzmasse zu. Die Verunreinigungen, insbesondere mit Kupfer- und Aluminiumpartikeln, nehmen mit sinkender Lochsiebgröße zu. Bei gleichzeitiger Erhöhung der Schwarzmassenausbeute muss hier in Abstimmung mit den nachfolgenden Prozessschritten, insbesondere der Hydrometallurgie, festgelegt werden, welche Verunreinigungsmenge noch akzeptabel ist und den weiteren Prozess nicht negativ beeinflusst.

Im Rahmen von UAP 2.2 wurde ebenfalls die Auswirkung verschiedener Prozessparameter auf die Vakuumtrocknung untersucht. In Abhängigkeit von den variierten Parametern Temperatur, Trocknungsdauer und Drehzahl wurde die Schwarzmassenausbeute und die Verunreinigungen mit Eisen, Kupfer und Aluminium mittels ICP-OES ermittelt. Die Abbildung 6 zeigt die Ausbeuten und Verunreinigungen in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern.

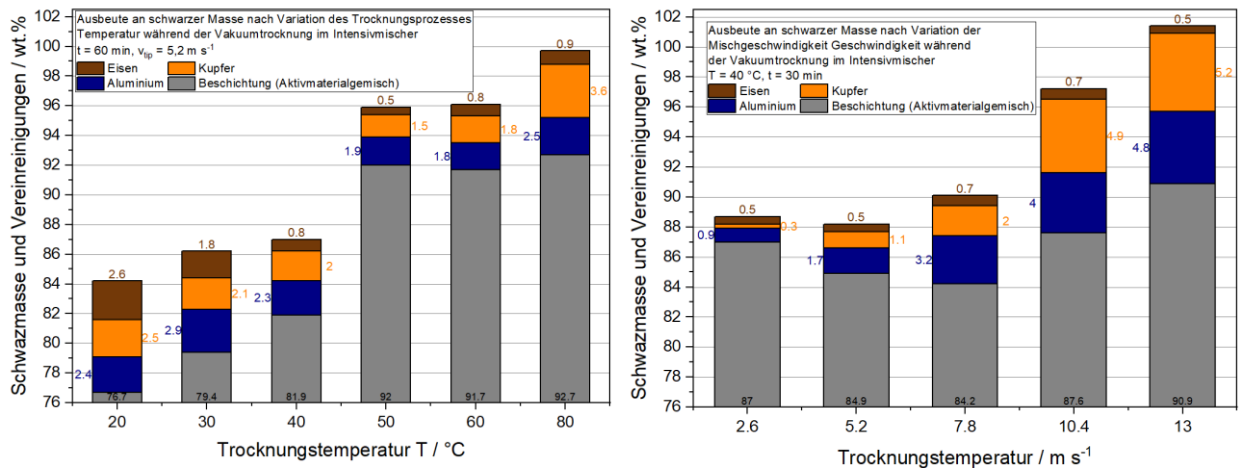


Abbildung 6: Vakuumtrocknung von batteriezerkleinerungsgut unter Variation der Temperatur und des mechanischen Energieeintrags

Während die Variation der Trocknungsdauer nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeute und die Verunreinigungen zeigt, hat eine Drehzahlerhöhung eine höhere Ausbeute bei gleichzeitig steigender Verunreinigung zur Folge. Bei der Temperaturvariation zeigt sich bei Temperaturen über 50 °C eine deutlich gesteigerte Schwarzmassenausbeute. Die Partikelgröße der Schwarzmasse wurde ebenfalls analysiert, weißt aber, bis auf die der Drehzahlvariation, nur geringfügige Unterschiede auf. In Abbildung 7 a) ist die Summenverteilung der Drehzahlvariation dargestellt. Als Referenzgrößen wurden die Kathodenmaterialien NCA und NMC, sowie Graphit und das Leitruß C65 ebenfalls vermessen.

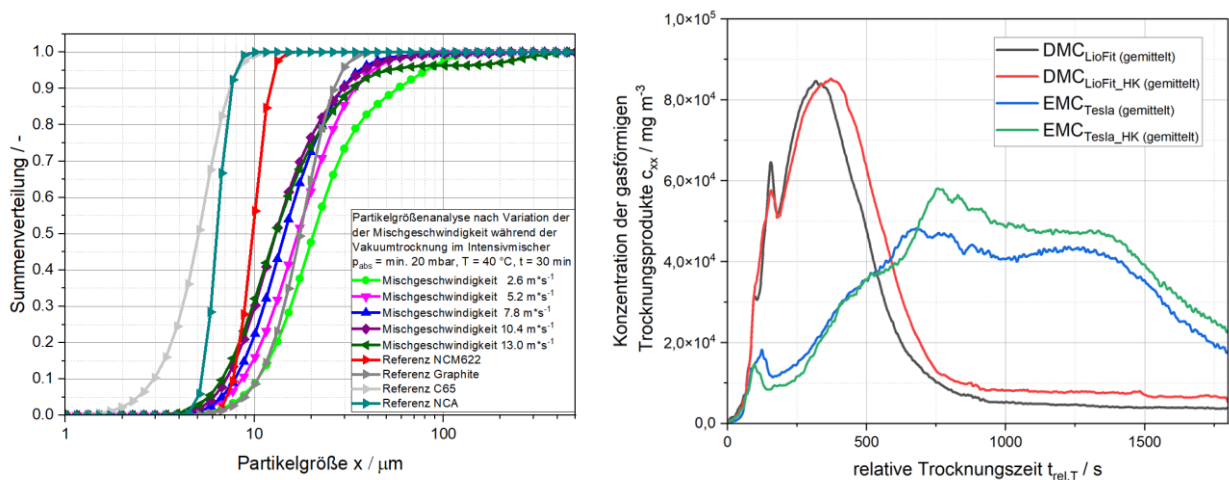


Abbildung 7: a) Partikelgrößenverteilung der Schwarzmasse und verschiedener Primärmaterialien. b) Konzentration der leichtflüchtigen Elektrolytbestandteile im Prozessabgas mit und ohne Kolbenheizung.

Es zeigt sich ein deutlicher Trend hin zu kleineren Partikelgrößen bei steigender Drehzahl des Mischwerkzeugs. Insgesamt ist die Partikelgröße nah an der Primärpartikelgröße des als Referenz gewählten Graphits.

Im Rahmen von UAP 2.2 wurden neben den bereits untersuchten Rundzellen des Typs 21700 auch Rundzellen vom Typ 18650 betrachtet. In Letzteren wurde DMC als leichtsiedende Komponente eingesetzt, im Unterschied zu den untersuchten 21700 Zellen. Aufgrund des höheren Siededruckes von DMC im Vergleich zu EMC können diese in kürzerer Zeit vollständig getrocknet werden. Abbildung 7 b) zeigt den gemittelten Trocknungsverlauf für beide Zelltypen. Zu-

sätzlich wurde eine Kolbenheizung am nachgeschalteten Abscheidekolben der Vakuumpumpe installiert, um die dortige Kondensatbildung zu reduzieren. In der Abbildung 6 sind diese Trocknungsverläufe mit dem Zusatz HK gekennzeichnet. Durch den Einsatz der Kolbenheizung konnte die Konzentration der Leichtsieder im Prozessgas leicht erhöht werden, da weniger Kondensat gebildet wurde und folglich mehr Leichtsieder von der FTIR erfasst wurde. Zudem wurde das gebildete Kondensat erwärmt und auch über die abgeschlossene Trocknung hinaus weiter verdampft. Dies erhöht zwar die mittels FTIR erfassbare Gesamtemissionsmenge, spiegelt aber den realen Prozess nicht wider. Eine Messung vor dem Abscheidekolben war im Labormaßstab leider nicht realisierbar. Im Pilotmaßstab (vgl. UAP 2.4) konnte dies umgesetzt werden.

Des Weiteren wurde die erzeugte Schwarzmasse mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Es konnte jedoch kein signifikanter Einfluss der variierten Parameter auf die Schwarzmasse in der TGA nachgewiesen werden, sodass diese Analysen hier nicht aufgeführt sind.

### UAP 2.3 Übertragung der mechanisch-thermischen Aufarbeitungsprozesse in den Pilotmaßstab

Der Prozess der mechanisch-thermischen Aufbereitung konnte erfolgreich in den Pilotmaßstab überführt werden. Durch Versuche beim Anlagenhersteller (No Canary GmbH) konnte bereits früh in der Anlagenentwicklung sichergestellt werden, dass Abgasmessungen mittels FTIR an der Recyclinganlage realisiert werden können. In Abbildung 7 ist die betriebsbereite Recyclinganlage am iPAT zu sehen.



Abbildung 8: Recyclinganlage des iPAT an der TU Braunschweig (November 2023)

Auf der linken Seite des Bildes befindet sich die Vakuumpumpe mit nachgeschalteter Kondensation sowie den Messpunkten für die FTIR-Analyse. Messungen können an verschiedenen Stellen durchgeführt werden: direkt nach der Vakuumpumpe, vor der Kondensation, nach der Kondensation vor dem Aktivkohlefilter und nach dem Aktivkohlefilter.

Im Zentrum des Bildes befindet sich das sogenannte „Vormodul“, das aus einer vier-Wellen-Rotorschere und einem doppelwandig beheizten Hochintensivmischer besteht. Die Batteriezuführung erfolgt von oben über eine Luftschleuse. Das zerkleinerte Material wird pneumatisch entweder in ein Sammfass oder direkt in den nächsten Anlagenteil transportiert.

Dieser nachfolgende Anlagenteil, das „Produktmodul“, umfasst einen Zig-Zag-Windsichter sowie ein Luftstrahltaumelsieb zur mechanischen Aufbereitung des getrockneten Zerkleinerungsguts. Die Lochsiebe im Vormodul sind austauschbar und können – ähnlich wie in einer Schneidmühle – an das jeweilige Inputmaterial angepasst werden. Der Hochintensivmischer ist eine größere Version des im Labormaßstab eingesetzten Mixers und verfügt über ein Fassungsvermögen von 250 Litern. Er ermöglicht die Anpassung der Drehzahl des Mischwerkzeugs sowie verschiedene Manteltemperaturen von bis zu 95 °C.

Auch das Luftstrahltaumelsieb kann flexibel konfiguriert werden: Es stehen verschiedene Siebeinsätze zur Verfügung, und die Anzahl der eingesetzten Siebe ist variierbar. Im Labormaßstab wird dieser Prozessschritt durch einen Siebturm dargestellt. Eine schematische der Recyclinganlage ist in Abbildung 8 zu sehen.

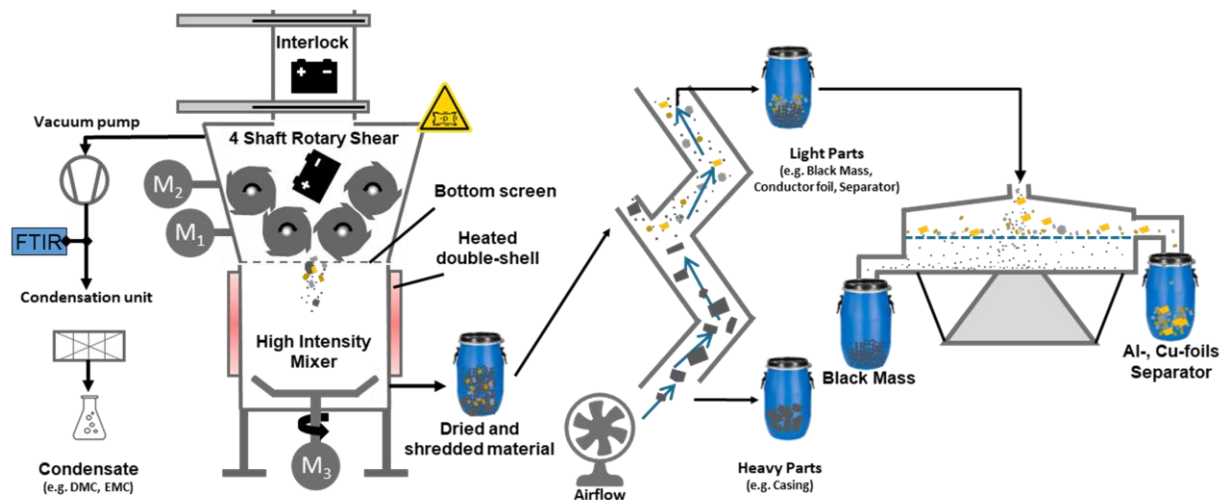


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Recyclinganlage am iPAT

Als Referenzprozess für den Forschungsbetrieb der Anlage wurde eine automatische Zerkleinerung nach Anlagenherstellerparametern mit 20 mm Lochsieb und dem Betrieb der Rotorschere bei Netzfrequenz (50 Hz) gewählt. Die Trocknungsparameter wurden auf 40 °C Manteltemperatur bei variabler Mischerintensität festgelegt. Die Trocknung wird bei einer dauerhaften Unterschreitung eines Absolutdrucks von 20 mbar als abgeschlossen betrachtet. Im Luftstrahltaumelsieb wird ein 2 mm Sieb zur Abtrennung größerer Fraktionen und ein 500 µm Sieb zur Separation der Schwarzmasse gewählt.

#### UAP 2.4 Prozessuntersuchung der mechanisch-thermischen Aufbereitung im Pilotmaßstab unter Variation von Prozesstemperatur und -druck

Untersuchungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass eine Variation des Prozessdrucks keinen wesentlichen Vorteil bei der Vakuumtrocknung des Zerkleinerungsguts bietet. Die Recyclinganlage kann einen Absolutdruck von unter 10 mbar erreichen, was ihre Dichtigkeit und Sicherheit bestätigt. Während der Zerkleinerung kommt es zwangsläufig zu leichten Druckanstiegen, da weiterer Elektrolyt verdampft. Um den Explosionsschutz zu gewährleisten, wird die

Anlage so gesteuert, dass der Absolutdruck 50 mbar nicht überschreitet. Sollte dieser Wert überschritten werden, wird der Zerkleinerungsprozess gestoppt. Den Grenzwert von 50 mbar hat der Anlagenhersteller definiert, um die sichere Handhabung der potenziell explosionsfähigen LIB zu gewährleisten. Bei Überschreitung dieses Drucks und einer Leckage kann es zur Bildung eines Explosionsfähigen Gemisches kommen. LIB können auch unter Sauerstoffabschluss und sogar unter Wasser brennen, sodass entsprechende Sicherheitsmechanismen eingehalten werden müssen.

Aufgrund der Dampfdruckkurven von DMC und EMC behindern höhere Drücke die effiziente Abtrennung der Leichtsieder, insbesondere bei möglichst niedrigen Trocknungstemperaturen. Temperaturen über 40 °C sollten aus energetischen Gründen sowie zur Vermeidung der Zersetzung des Leitsalzes unter Freisetzung von Fluorwasserstoff vermieden werden. Die Erkenntnisse aus UAP 2.2 zeigen, dass eine Kombination aus möglichst niedrigem Druck und einer moderaten, aber ausreichenden Temperatur von etwa 40 °C optimal für die Trocknungsparameter ist. Zusätzlich kann durch Anpassung der Drehzahl des Mischwerkzeugs gezielt Energie in das System eingebracht und die Ausbeute an Schwarzsasse erhöht werden. Eine Variation von Prozess-temperatur und -druck ist daher nur innerhalb bestimmter Grenzen und in Abhängigkeit voneinander sinnvoll.

Statt der ursprünglich vorgesehenen Variationen des Prozessdrucks und -temperatur wurde die Auswirkung der Mischerdrehzahl (Umfangsgeschwindigkeit) auf das Zerkleinerungsgut untersucht. Abbildung 10 zeigt die erhaltenen Massen aus Vormodul (VM) und Produktmodul (PM) in Abhängigkeit der gewählten Mischer-Umfangsgeschwindigkeit des Hochintensivmischers des Vormoduls. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Umfangsgeschwindigkeit eine feinere Zerkleinerung erreicht wird und die Schwarzsassenausbeute erhöht wird. Zu beachten ist, dass die Versuchsreihe bei 6,64 m/s hohe Verluste im Produktmodul erzielt und daher eine geringere Aussagekraft aufweist – dennoch ist ein Trend hin zu einer höheren Schwarzsassenausbeute mit steigender Umfangsgeschwindigkeit erkennbar.

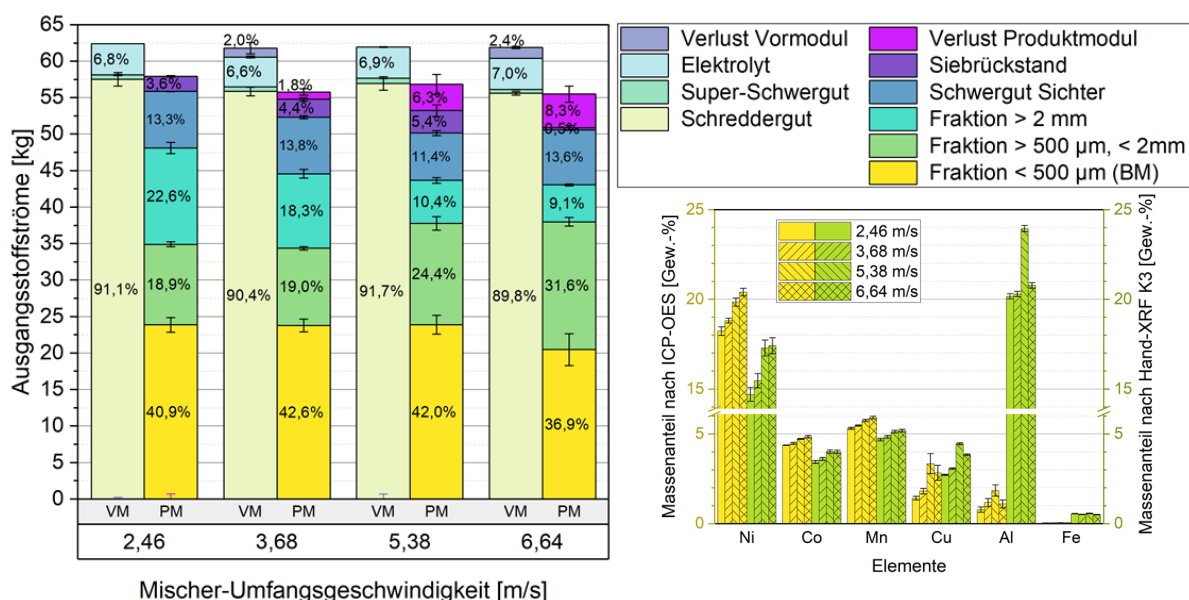


Abbildung 10: Variation der Mischer-Umfangsgeschwindigkeit und deren Auswirkung auf die Eigenschaften des erhaltenen Zerkleinerungsguts und der Schwarzsasse

Ebenfalls in Abbildung 10 dargestellt ist die Elementanalyse der Schwarzsasse mittels ICP-OES und Hand-XRF. Analysiert wurden dabei die wichtigsten Kathodenmaterialien und die

typischen Verunreinigungen. Deutlich wird die Diskrepanz zwischen dem Aluminiumgehalt der Schwarzmasse der beiden Analyseverfahren. Als wahrscheinlichste Ursache hierfür kommt ein unvollständiger Aufschluss der des Aluminiums in Königswasser als Probenpräparation für die ICP-OES in Frage. Initiiert durch die TUBAF fand in Rücksprache mit den Projektpartnern eine Vergleichsmessung verschiedener Schwarzmassen statt. Die Analysen bestätigte, dass die Bestimmung des Aluminiumgehalts fehleranfällig ist. Übereinstimmend mit den Versuchen des Labormaßstabs zeigt sich ein, dass die Verunreinigungen mit höherer Umfangsgeschwindigkeit zunehmen. Zusätzlich zu den Analysen in der ICP-OES wurde im Rahmen des Projekts OptiMaL beschaffte Hand-XRF genutzt. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass die ICP-OES eine höhere Genauigkeit bietet. Nachteilig, ist die aufwendige Probenvorbereitung inklusive Aufschluss der Proben und die damit verbundenen Kosten. Vorteile des Hand-XRFs sind die schnelle - vor Ort mögliche - Analyse der Proben. Analog zu den Untersuchungen im Labormaßstab hat sich gezeigt, dass unter Variation der Prozessparameter im Vormodul in der TGA kein Einfluss auf die Eigenschaften der Schwarzmasse nachgewiesen werden konnte.

Zwecks Bilanzierung der freigesetzten Gaskomponenten wurde mittels FTIR Messung der Gehalt von Elektrolytkomponenten im Abgas der einzelnen Prozessschritte gemessen. Die gemessene Konzentration der Leichtsieder DMC und EMC im Abgasstrang der Pilotanlage, nach der Vakuumpumpe vor der Kondensation, ist in Abbildung 11 dargestellt.

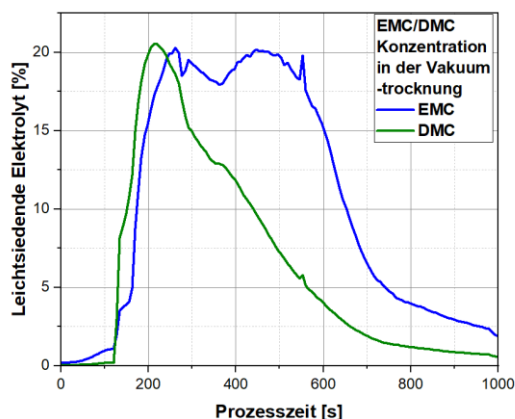


Abbildung 11: Konzentration der leichtsiedenden Elektrolytbestandteile im Abgas der Pilotanlage während der Zerkleinerung und Trocknung.

Mit beginnender Zerkleinerung steigt die Konzentration der Leichtsieder (DMC und EMC) sprunghaft an und erreicht nach kurzer Zeit ein Maximum. Währenddessen fällt die Konzentration von DMC merklich ab, was auf die bereits erwähnte geringere Siedetemperatur im Vergleich zu EMC zurückzuführen ist und somit zu einer stärkeren Verdampfung führt. Zudem lässt sich aus der kleineren Fläche unter der DMC-Konzentrationskurve schließen, dass im Elektrolytgemisch weniger DMC als EMC vorhanden ist. Mit dem Beginn des Mischprozesses und dem damit verbundenen Energieeintrag (Wärme und Mechanik) steigt die Konzentration von EMC erneut messbar an. Im Gegensatz dazu ändert sich die DMC-Konzentration nur minimal. Daraus lässt sich schließen, dass die Trocknungsbedingungen während der Zerkleinerung für die Trocknung des vorhandenen DMC bereits ausreichend waren.

## UAP 2.5 Prozessuntersuchung der nachgeschalteten thermischen Behandlung des Schredderguts bei hohen Temperaturen

Das in der Pilotanlage erzeugte und vakuumgetrocknete Zerkleinerungsgut wurde mit Hilfe eines Probenteilers (an der TUBAF) in ca. 1,9 kg schwere, repräsentative Proben geteilt. Diese Proben wurden anschließend bei Temperaturen zwischen 150 °C und 550 °C pyrolysiert. Bei einer Temperatur von 150 °C traten im Pyrolyseofen starke Anhaftungen auf, die nur mit erheblichem Reinigungsaufwand und unter Verwendung einer höheren Temperatur entfernt werden konnten. Als Ursache kann vermutet werden, dass bei dieser Temperatur der Separator (bestehend aus PE und PP) zwar aufgeschmolzen, aber nicht zersetzt wird. Außerdem ist eine Reaktivierung des Bindemittels durch die Temperatur möglich. Die Versuche bei höheren Temperaturen wurden jeweils in dreifach durchgeführt. Vor und nach den Versuchen wurde eine Schwarzmasseprobe entnommen und mittels TGA, ICP-OES und Partikelgrößenanalyse untersucht. Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der TGA-Analyse (linke Y-Achse). Zusätzlich ist der Gesamtmassenverlust durch Pyrolyse als Balkendiagramm (rechte Y-Achse) und die Partikelgrößenverteilung der Schwarzmasse dargestellt.

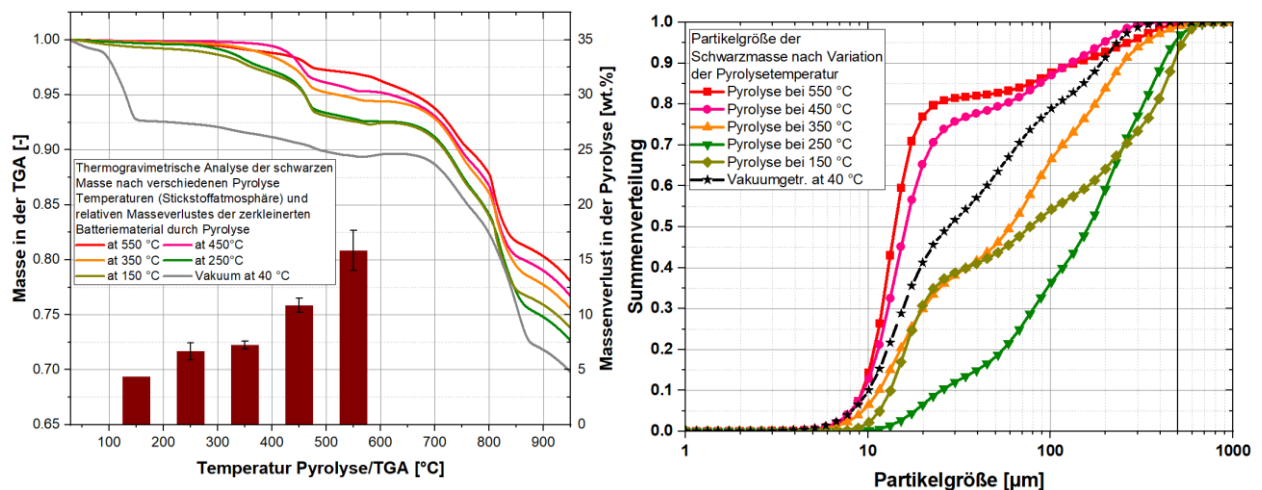


Abbildung 12: Links: TGA der Schwarzmasse in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und der mittlere Massenverlust des Zerkleinerungsguts über die Pyrolyse. Rechts: Partikelgrößenverteilung der Schwarzmasse

Der Masseverlust bei der Pyrolyse nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu. Ab Temperaturen von 250 °C ist die Separatorfolie vollständig zersetzt. Dies kann optisch nach dem Versuch bestätigt werden. Insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 500 °C ist ein deutlicher Anstieg des Masseverlustes zu beobachten. Dieses Verhalten kann auf die Zersetzung der verwendeten Bindemittel (PVDF, SBR und CMC) zurückgeführt werden. Bestätigt werden kann diese Vermutung durch die erhöhte Anzahl kleinerer Partikel in der Schwarzmasse, welche mit steigender Prozesstemperatur ebenfalls zunimmt. Bis 350 °C nimmt die Anzahl der Partikelagglomerate im Vergleich zur Ausgangsprobe - Partikelgröße der Schwarzmasse vor der Pyrolyse (vakuumgetrocknet) - zu. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten darauf zurückzuführen ist, dass das Bindemittel, insbesondere PVDF, bei diesen Temperaturen schmilzt und reaktiviert wird, wodurch neue Agglomerate gebildet werden. Nach Rücksprache mit den Projektpartnern hat eine Pyrolyse bis 350 °C keinen signifikanten Einfluss auf die Schwarzmasseneigenschaften. Bei der Flotation und Hydrometallurgie konnten für die Schwarzmassen, welche mit Temperaturen oberhalb von 450 °C behandelt wurden, höhere Ausbeuten erreicht werden.

Neben der TGA und Partikelgrößenanalyse wurde die Schwarzmasse auch auf ihre Bestandteile hin untersucht. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt der NMC Gehalt in der resultierenden Schwarzmasse zu, während sich der Anteil organischer Bestandteile reduziert. Nach der Pyrolyse sind weiterhin organischen Bestandteile in der Schwarzmasse enthalten, was als Erfolg zu werten ist, da das Graphit über die thermische Behandlung hinaus erhalten geblieben ist.

In Zusammenarbeit mit der TU BAF wurde der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Schwarzmassenausbeute und deren Zusammensetzung untersucht. Die Schwarzmassenausbeute konnte bei 550 °C um 26,5 % gesteigert werden, wobei bereits ab 450 °C eine gesteigerte Ausbeute zu verzeichnen ist und der Gehalt an Kathodenaktivmaterial in der Schwarzmasse zunimmt. Nachfolgende Abbildung stellt dies graphisch dar (vgl. Abschlussbericht LOWVOLMON der TU BAF)

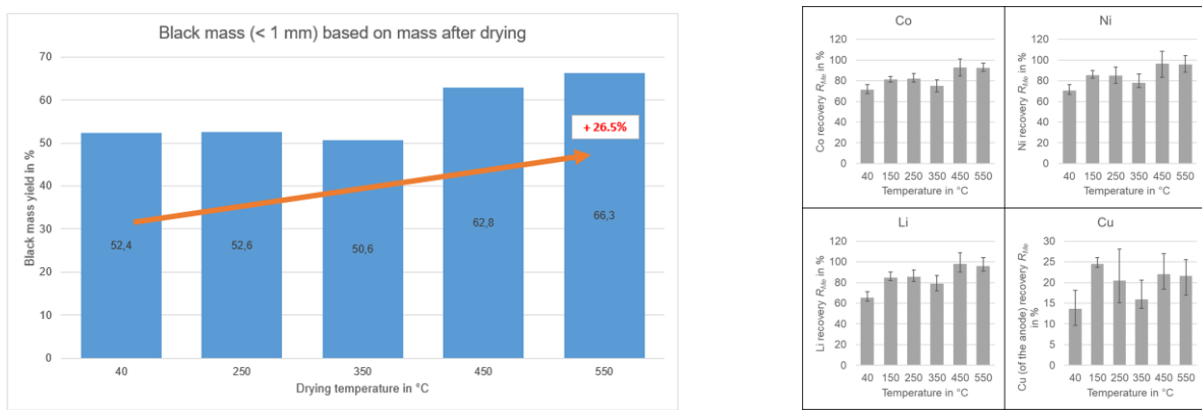


Abbildung 13: Schwarzmassenausbeute bezogen auf das Zerkleinerungsgut und die Zusammensetzung der erhaltenen Schwarzmassen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Während der Pyrolyse des Zerkleinerungsguts bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Konzentration der schwersiedenden Elektrolytkomponente EC gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt.

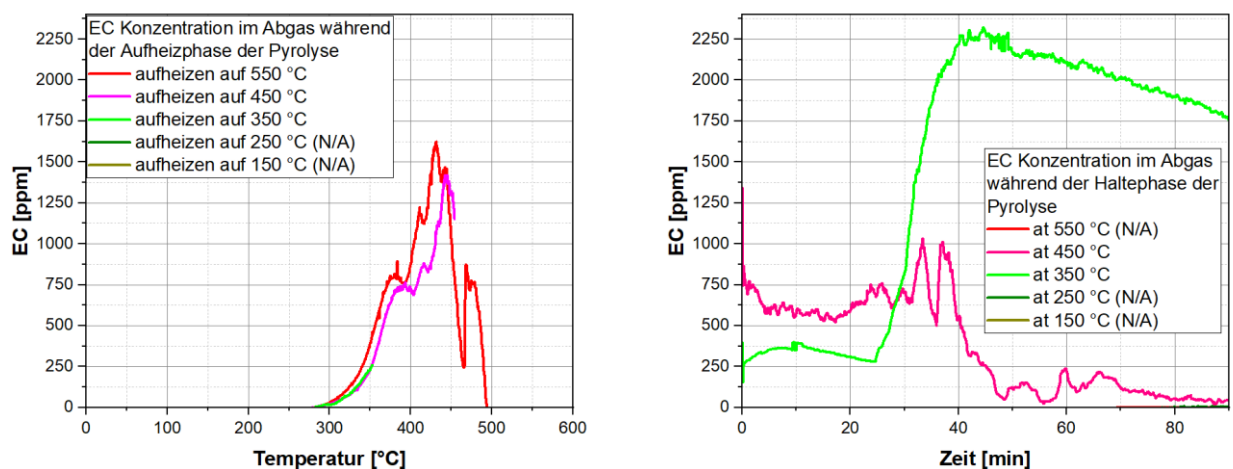


Abbildung 14: Konzentration des Schwersieders EC im Abgas der thermischen Behandlung

Die Pyrolyseversuche haben gezeigt, dass ab Ofenwandtemperaturen von über 250 °C messbares EC im Abgas entsteht. Bis einschließlich 250 °C konnte unter den gegebenen Messbedingungen (Messung verdünnt mit Stickstoff) kein EC nachgewiesen werden. Bei einer Temperatur von 350 °C konnte das EC in der Haltezeit von 90 min nicht vollständig verdampft werden. Bei 450 °C hingegen wurde das EC über die Haltezeit vollständig verdampft, sodass nach 90 min nur noch sehr geringe Konzentrationen messbar waren. Bei den Versuchen mit 550 °C wurde das vorhandene EC bereits in der Aufwärmphase vollständig verdampft oder zersetzt. Da Zersetzungs- und Verdampfungstemperatur von EC nahezu identisch sind, kann eine Zersetzung nicht ausgeschlossen werden. Durch die Komplexität des Stoffgemisches der Schwarzmasse und die daraus resultierenden zahlreichen Zersetzungsreaktionen, welche bei den eingesetzten Temperaturen gleichzeitig stattfinden, kann nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, ob eine Zersetzung von EC stattgefunden hat oder nicht. Die rasche Abnahme der EC Konzentration ab einer Temperatur von 450 °C legt dies jedoch nahe.

Aus den durchgeführten Versuchen lässt sich ableiten, dass bereits eine Wandtemperatur von 350 °C ausreicht, um EC zu verdampfen, wenn die Haltezeit ausreichend lang ist. Oberhalb von 450 °C sinkt die EC-Konzentration im Abgas wieder, was auf die Zersetzung von EC schließen lässt.

#### UAP 2.6 Entwicklung einer optimierten Prozessstrategie zur Zerkleinerung und thermischen Behandlung im Pilotmaßstab

Die Untersuchungen in den vorherigen UAPs haben gezeigt, dass die Abtrennung der schwer-siedenden Komponenten während der Zerkleinerung aufgrund zu niedriger Temperaturen nicht möglich ist. Ebenso erweist sich die Abscheidung dieser Komponenten in der Vakuum-trocknung, in welcher lediglich der Leichtsieder zurückgewonnen wird, zum Schutz der Anlagentechnik als nicht sinnvoll. Bereits während der Zerkleinerung der Batterien verdampft ein Teil des leichtflüchtigen Elektrolyten.

Durch das Design der Recyclinganlage am iPAT, das Zerkleinerung und Trocknung in einem gemeinsamen Vakuumstrang kombiniert, können die flüchtigen Bestandteile aus beiden Prozessschritten gemeinsam abgesaugt werden. Dies verhindert Materialverluste beim Übergang vom Zerkleinerungs- zum Trocknungsschritt. Diese Integration ist entscheidend für eine hohe Rückgewinnungsquote der leichtflüchtigen Komponenten und trägt zur Sicherheit bei, da unnötige Umfüllprozesse vermieden und die Exposition des Anlagenpersonals gegenüber flüchtigen Bestandteilen reduziert werden.

Die Messungen am Sichter der TUBAF bestätigten, dass feuchte Schwarzmasse erwartungsgemäß die höchsten Elektrolytemissionen während der Handhabung verursacht. Durch die Trocknung lassen sich diese Emissionen deutlich reduzieren, während eine nachfolgende Pyrolyse zu einer weiteren Minimierung führt (vgl. AP3). Eine vollständige Pyrolyse des gesamten Zerkleinerungsguts hat sich im Projektverlauf jedoch als nicht zielführend erwiesen (vgl. UAP 2.5). Stattdessen ist es sinnvoll, nach der Zerkleinerung und Vakuumtrocknung eine Separationsstufe einzufügen, um die Materialmenge in der Pyrolyse zu reduzieren. Gehäuseteile, Separator- und Substratfolien können so von der Schwarzmasse getrennt werden und müssen keiner thermischen Behandlung unterzogen werden.

Eine Pyrolyse verbessert zudem die Eignung der Schwarzmasse für nachfolgende Aufbereitungsschritte wie Flotation und Hydrometallurgie. In Zusammenarbeit mit der TU Clausthal konnte nachgewiesen werden, dass beide Prozesse von einer thermischen Vorbehandlung

profitieren und die Ausbeuten dadurch steigen. Temperaturen um 450 °C sind ausreichend, um den typischerweise eingesetzten Kathodenbinder PVDF sowie schwerflüchtige Bestandteile in der Schwarzmasse zu zersetzen. Temperaturen über 600 °C sollten jedoch vermieden werden, da die Schmelztemperatur von Aluminium überschritten werden kann.

Abschließend sei erwähnt, dass vor Durchführung der Untersuchungen zur Pyrolyse im Labormaßstab unter Stickstoff eine alternative Prozessführung mittels einer thermischen Behandlung in Vakuumatmosphäre realisiert wurde, ähnlich wie die Vakuumtrocknung in der Pilotanlage. Ein Vorteil einer solchen Prozessführung liegt in der Herabsetzung der Verdampfungstemperatur von EC, sodass die Möglichkeit besteht EC zu verdampfen ohne es zu zersetzen, sodass eine Rückgewinnung möglich ist. EC konnte auch in gesteigerter Menge im Kondensat in der Vakuumpumpe nachgewiesen werden, jedoch zusammen mit einer Vielzahl weiterer teilweise unbekannter Substanzen, sodass eine Rückgewinnung nicht wirtschaftlich erscheint. Zudem wird die Wärmeübertragung im Vakuum deutlich reduziert und die so erzeugte Schwarzmasse erreicht nicht die Qualität der unter Stickstoff pyrolysierten Schwarzmasse.

#### UAP 2.7 Bilanzierung der freigesetzten Gaskomponenten und Bewertung des Trocknungsgrads des Schredderguts

Die Bilanzierung der freigesetzten Gaskomponenten erwies sich als herausfordernd. Im Labormaßstab konnten die während der Zerkleinerung freigesetzten flüchtigen Bestandteile nicht vollständig erfasst werden. Zudem führte die Kondensation eines Teils der Komponenten hinter der Vakuumpumpe dazu, dass eine vollständige Erfassung mittels FTIR während der Trocknung nicht möglich war. Im Pilotmaßstab stellte die große Menge an freigesetzten Komponenten die Messtechnik vor Herausforderungen. Für eine Konzentrationsmessung und Analyse der Leichtsieder im Abgas, war eine starke Verdünnung des Abgasstroms mit Stickstoff erforderlich. Dadurch fielen jedoch Komponenten mit geringerer Konzentration unter die Nachweisgrenze der FTIR und konnten messtechnisch nicht mehr erfasst werden. Eine präzise quantitative Bestimmung der freigesetzten Gaskomponenten war daher nur eingeschränkt möglich.

Die durchgeführten Versuche zeigten, dass Temperaturen von etwa 40 °C bei niedrigen Drücken um 10 mbar ausreichen, um die flüchtigen Bestandteile zu verdampfen, ohne andere Bestandteile zu zersetzen. Diese können durch Kondensation zurückgewonnen und anschließend mittels Rektifikation weiter aufbereitet werden. Entsprechende Untersuchungen werden derzeit am ICTV der TU Braunschweig durchgeführt, wofür bereits Kondensatproben übergeben wurden. Höhere Temperaturen verschlechtern die Qualität des Kondensats, da sie die Zersetzung des Leitsalzes begünstigen und zur Bildung von Fluorwasserstoff führen können. Zudem kann die Verdampfung von EC problematisch für die Vakuumtechnik sein, da EC zur Kondensation und Kristallisation in der Vakuumpumpe oder im Kondensator neigt und damit die Leitungen verstopfen kann.

Für die Pyrolyse wird eine Temperatur zwischen 450 °C und 550 °C unter Stickstoffatmosphäre empfohlen. In diesem Bereich konnte eine signifikante Konzentration von EC im Abgas nachgewiesen werden. Zudem zeigen sowohl die TGA-Daten als auch die gesteigerten Ausbeuten aus Flotation und Hydrometallurgie, dass die Binder in diesem Temperaturbereich zersetzt werden. Temperaturen über 600 °C sollten hingegen vermieden werden, da die Schmelztemperatur von Aluminium überschritten wird. Laut Literatur schmilzt Aluminium bei 660 °C, es konnten jedoch schon bei einer Prozesstemperatur von 600 °C geschmolzenes

Aluminium am Filter gefunden werden, vermutlich kann dies auf lokale Temperaturhotspots oder eine ungenaue Regelung zurückgeführt werden.

### **AP 3 Klassier- und Sortierschritte im Pilotmaßstab**

In AP3 wurde die mechanische Aufbereitung im Pilotmaßstab untersucht. Diese Versuche wurden an einer eigens für diesen Zweck beschafften Windsichtanlage an der TUBAF durchgeführt. An zwei UAPs hat das iPAT in Form von Emissionsmessungen an dieser Anlage partizipiert.

#### UAP 3.3 Elektrolyt-Emissionen aus dem ursprünglichen Schredderprodukt im Windsichtprozess

Die Bewertung der Elektrolytemissionen wurde mithilfe der FTIR-Technik durchgeführt. Dazu wurde ein Teilgasstrom aus der Rohrleitung zwischen Zyklon und Sichtkanal entnommen, durch die Messzelle der FTIR geleitet und anschließend in die Rohrleitung zurückgeführt, um die Systemkonzentration nicht zu beeinflussen. Die Entnahmeposition wurde gezielt so gewählt, dass die Staubbelastung der Sichtluft möglichst gering bleibt, da Feststoffe bereits im Zyklon abgeschieden wurden. Dadurch wird der Filter der FTIR entlastet. Zudem ist an dieser Stelle eine maximale Konzentration der Leitkomponenten zu erwarten, da keine weiteren Feststoffe mehr vorhanden sind, aus denen nachträglich Lösemittel ausgasen könnten.

Zur Erbringung des Meilensteinnachweises wurden insgesamt vier Versuche durchgeführt: zwei mit Leichtsiedern, einer mit einem Schwersieder und einer mit Realmaterial. Als Realmaterial wurden drei 21700-Zellen im Universalgranulator zerkleinert und unmittelbar nach der Zerkleinerung dem Windsichter zugeführt. Laut Datenblatt der 21700-Zellen enthalten diese Ethylacetat (EA), DMC und EC, jedoch wurden weder die Konzentration noch das Verhältnis der Lösemittel zueinander spezifiziert. Wie in Abbildung 16 dargestellt, wurde eine maximale DMC-Konzentration von ca. 500 ppm nach 300 Sekunden sowie eine maximale EMC-Konzentration von ca. 220 ppm nach 7 Minuten gemessen. Nach Erreichen dieser Spitzenwerte sanken die Konzentrationen bis zum Versuchsende nach 45 Minuten auf jeweils etwa 30 ppm ab. Fluorwasserstoff (HF) konnte in der Sichterluft nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass sich das Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) bei Raumtemperatur nicht oder nur in sehr geringem Maße zersetzt, sodass die Nachweisgrenze der FTIR von 1 ppm nicht überschritten wurde und kein HF detektiert werden konnte.

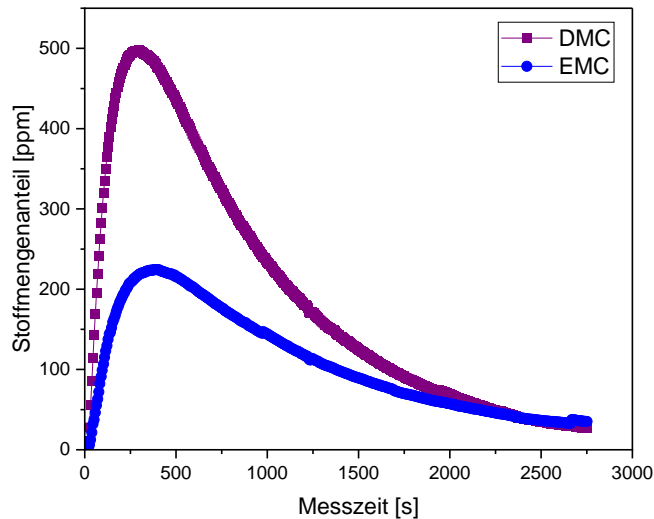


Abbildung 15: EMC- und DMC-Konzentration im Windsichter aus thermisch unbehandeltem Schredderprodukt von 21700 Rundzellen

Die Versuche belegen, dass sowohl Leicht- als auch Schwersieder sowie deren Mischungen in der Sichteranlage nachgewiesen und quantitativ erfasst werden können. Im weiteren Projektverlauf kann daher untersucht werden, welchen Einfluss eine thermische Vorbehandlung auf die Ausgasung der Lösemittel während des Sichtprozesses hat.

#### UAP 3.4 Wirkung der thermischen Vorbehandlung auf die Elektrolyt-Emissionen im Windsichtprozess

Zur Bewertung der thermischen Vorbehandlung auf die Elektrolytemissionen im Windsichter wurden Versuche mit 2 kg schweren prismatischen Zellen durchgeführt. Abbildung 16 zeigt die gemessenen DMC-Konzentrationen, welches der Hauptbestandteil des Elektrolyten war. Bei frisch zerkleinertem Material wurde eine maximale Konzentration von 10.000 ppm gemessen. Durch Verdünnung und gleichmäßigere Verteilung in der Sichterluft nahm diese über die Zeit wieder ab. Eine Trennung der Schwarzmasse von der Grobfraktion durch Siebung führte zu keiner Verringerung der maximalen Konzentration, da auch in der anschließend untersuchten Grobfraktion signifikante Mengen Elektrolyt verbleiben. Ursache hierfür sind die in der Grobfraktion enthaltenen und noch beschichteten Elektrodenfolien. Die Abnahme über die Zeit war nicht auswertbar, da Probenahmen für weitere Gasmessungen die FTIR-Messung störten.

Die Trocknung führte zu einer deutlich geringeren maximalen DMC-Konzentration im Verfahrensraum des Sichters während des simulierten geschlossenen Betriebs. Das bei 40 °C getrocknete Material verursachte eine maximale Konzentration von 80 ppm. Eine 14-tägige Trocknung bei Raumtemperatur (Raumtemperatur in Abbildung 15) bringt theoretisch eine noch geringere Konzentration, ist aber industriell nicht darstellbar. Das bei 250 °C pyrolysierte Material zeigte keinen nennenswerten Ausgasungen mehr (Kurve nah an der Abszisse schwer zu erkennen).

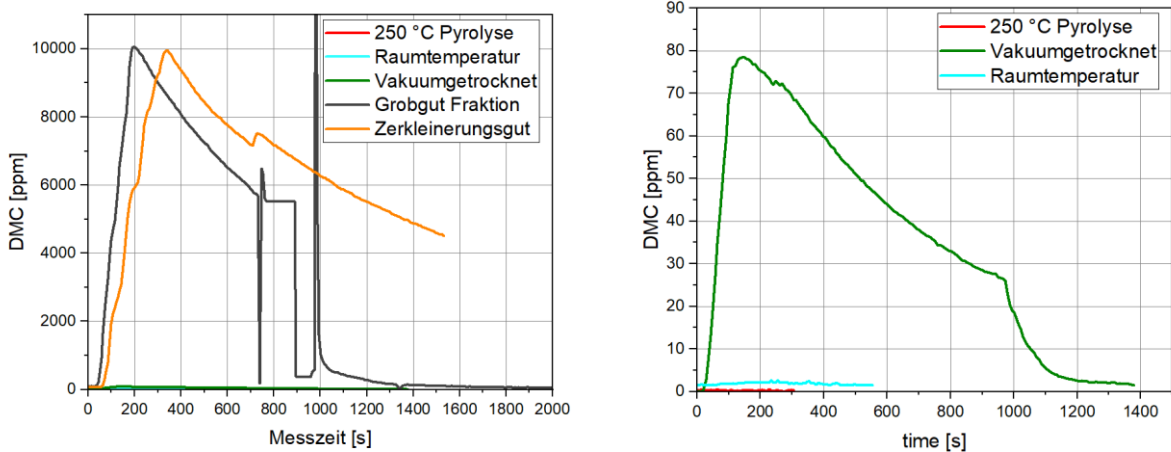


Abbildung 16: DMC Konzentration im Windsichter bei nicht und verschieden thermisch vorbehandeltem Material. Rechts vergrößerte Aufnahme der thermisch vorbehandelten Materialien.

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die im Projektzeitraum (01.01.2021 - 31.08.2024) entstandenen Aufwendungen den Plankosten aus dem Projektantrag gegenübergestellt und für die einzelnen Positionen aufgeschlüsselt.

Tabelle 2 Tabellarische Gegenüberstellung der im Projektantrag geplanten und im Projektverlauf benötigten Finanzmittel

Pos.	Bezeichnung	Projektantrag	Ist-Ausgaben	Differenz Soll ↔ Ist
F0812	Beschäftigte E12-E15	213 146,28 €	209 610,61 €	3 535,67 €
F0817	Beschäftigte E1-E11	54 669,73 €	52 789,11 €	1 880,62 €
F0822	Beschäftigungsentgelte	1 070,10 €	11 307,16 €	-597,16 €
F0843	Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	13 000,00 €	14 145,61 €	-1 145,61 €
F0846	Dienstreisen	7 456,68 €	7 131,14 €	325,54 €
F0850	Investitionen	152 594,89 €	157 779,87 €	-5 184,98 €
<b>Gesamt</b>		<b>451 577,58 €</b>	<b>452 763,50 €</b>	<b>-1 185,92 €</b>

Insgesamt traten nahezu die geplanten Ausgaben auf, da sich Mehr- und Minderbedarfe zwischen den Positionen kompensierten.

Personalkosten: Am iPAT fielen die Personalkosten weitestgehend wie beantragt aus. Da das Projekt von einem neuen Mitarbeiter auf Stufe 1 übernommen wurde verbleibt insgesamt ein leichtes Plus in der Position F0812, obwohl gegen Projektende teilweise mehrere Mitarbeiter das Projekt bearbeiteten, um den entstandenen Verzug aufzuholen. Die Position F0822 wurde leicht überzogen, da über die gesamte Projektlaufzeit hinweg Hilfswissenschaftler angestellt waren und die kostenneutrale Verlängerung hier nicht berücksichtigt wurde.

Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben: Die Verwaltungsausgaben wurden wie im Projektantrag vorgesehen für persönliche Schutzausrüstung der Mitarbeiter, Proben- und Analysebehältnisse sowie Ersatzteile und Bauteile für eigene Konstruktionen verwendet. Zu beachten ist, dass teilweise für die Anlagen ungünstige Prozessbedingungen ebenfalls untersucht wurden, um alle Projektziele zu erreichen, wodurch sich außergewöhnlich hoher Verschleiß an einigen Anlagenteilen, insbesondere bei den eingesetzten Vakuumfiltern gezeigt hat. So ergibt sich eine Überschreibung der allgemeinen Verwaltungsausgaben zu Projektende.

Reisekosten: Die Reisemittel wurden genutzt um an dem International Congress for Battery Recycling ICBR 2022 teilzunehmen und dort Einblicke in die aktuell gängigen Recyclingprozesse und neue Entwicklungen im Bereich Batterierecycling zu erlangen. Die Übrigen Mittel wurden für die Teilnahme an Konferenzen mit Posterbeiträgen, den Projekttreffen und Besuchen zwecks Abgasmessungen bei den Projektpartnern verwendet.

Investitionen: Die Investitionsmittel wurden im Projekt überschritten, da die ursprünglich eingeholten Angebote aufgrund der während der Corona-Pandemie gesenkten Mehrwertsteuer günstiger ausfielen, als die tatsächlichen Anschaffungskosten mit der regulären Mehrwertsteuer. Des Weiteren musste ergänzend zu der FTIR ein Massendurchflussregler beschafft werden, da der Gasmassenstrom aus den Vakuumpumpen nicht ausreichend für die Messungen mit der FTIR waren.

### **3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die im Projekt erlangten Erkenntnisse können genutzt werden um den Prozess des LIB Recyclings zu verbessern, die Emissionen zu reduzieren und die Arbeitssicherheit zu gewährleisten. Es konnte gezeigt werden, dass bereits niedrige Prozesstemperaturen ausreichend sind um den Großteil flüchtiger Bestandteile zu trocknen und somit die Sicherheit im Umgang mit Batteriezerkleinerungsgut deutlich zu steigern. Nach Abtrennung dieser flüchtigen Bestandteile ist die Gefahr der Bildung explosionsfähiger Atmosphären stark reduziert und alle nachfolgenden Aufbereitungsschritte können ohne die Gefahr einer lösungsmittelbedingten Entzündung durchgeführt werden. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass die schwerflüchtigen Bestandteile in den nachfolgenden Prozessschritten ohne zusätzliche Temperaturbehandlung nicht freigesetzt werden und somit kein Risiko für den Anwender darstellen. Im Gegensatz zu gängigen thermischen Verfahren ist eine Pyrolyse geeignet die schwer-siedenden Bestandteile abzutrennen und die Aufbereitung der Schwarzmasse zu erleichtern ohne, dass das Graphit aus der Batterie oxidiert wird.

### **4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter**

Es sind keine relevanten FE-Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden.

### **5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen**

Während der Projektlaufzeit sind von Seiten des iPATs keine alleinigen Veröffentlichungen entstanden. Dies liegt an unvorhergesehenen Verzögerungen in der Material und Anlagenbeschaffung sowie Fragestellungen zur Geheimhaltung. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Abschlussberichtes befindet sich eine Veröffentlichung zusammen mit der TU Freiberg im Prozess der Veröffentlichung und zwei Veröffentlichungen des iPATs im Entstehungsprozess.

## Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	DOI	Datum
1	Authors: Christian Wilke, Jannik G. Born, Alexandra Kaas, Marco Ahuis, Arno Kwade, Urs A. Peuker	Influence of a pyrolysis at different temperatures on the mechanical recycling efficiency of Li-ion batteries	n.a	n.a	Na.a
2	Jannik G. Born, Stefan Doose, Arno Kwade	Thema: Zerkleinerung und Vakuumtrocknung von LIBs	tba	tba	tba
	Jannik G. Born, Marco Ahuis, Arno Kwade	Thema: Hochtemperaturbehandlung von LIB-Zerkleinerungsgut	tba	tba	tba

## Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Jannik Born, Harald Zetzener, Christian Wilke, Urs Peuker, Arno Kwade	Influence of comminution and drying parameters on the properties of lithium ion battery black mass	Poster	Partec	26.-28.09.2023
2	Jannik Born, Harald Zetzener, Arno Kwade	Influence of comminution and drying parameters on the properties of lithium ion battery black mass	Poster	IBPC	07.-09-11-2023