

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart Schlussbericht	
3a. Titel des Berichts Mobile elektrische Energieversorgung für Fahrzeuge mit großer Reichweite und hoher Beschleunigung (EFRB) – Speichermaterial und Recycling für Boosterbatterien		
3b. Titel der Publikation wie 3a.		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Dr. Scherzberg, Heinz Dr. Schultheis, Bernd	Dipl.-Phys. Bach, Jürgen	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2003
	Dipl.-Ing. Reichel, Wolfgang	6. Veröffentlichungsdatum 01.10.2004
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) wie 4a.		7. Form der Publikation www.kutec.de
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Kali-Umwelttechnik GmbH Am Petersenschacht 7  99706 Sondershausen		9. Ber.Nr. Durchführende Institution -
		10. Förderkennzeichen 0327 301 E
		11a. Seitenzahl Bericht 219
		11b. Seitenzahl Publikation -
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)  53107 Bonn		12. Literaturangaben 54
		14. Tabellen 47
		15. Abbildungen 31
16. Zusätzliche Angaben zusätzl. Anlagenband Anlage 1 – 11 (vertraulich)		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Forschungszentrum Jülich, PtJ – ERG, 30.06.2004		
18. Kurzfassung  Das F/E-Projekt „Speichermaterial und Recycling für Nickel-Metallhydrid-Boosterbatterien“ ist Teil des Leitprojektes „Mobile elektrische Energieversorgung für Fahrzeuge mit großer Reichweite und hoher Beschleunigung (EFRB). Im Projekt wurde ein Herstellungsverfahren für hochkapazitives Speichermaterial Nickelhydroxid entwickelt und in verschiedenen Maßstäben 20 l-, 100 l-, 400 l-Reaktorgröße erprobt. Das Speichermaterial zeichnet sich durch eine fast theoretische Speicherkapazität, eine extrem hohe Belastungsfähigkeit und eine niedrige Selbstentladungsrate aus und erlaubt die Herstellung von Höchstleistungs-Boosterbatterien. Eine Technologie einer industriellen Speichermaterialherstellung wurde entwickelt und der Prototyp eines 10 m <sup>3</sup> -Fällreaktors erprobt. Weiterer Schwerpunkt war die Entwicklung eines Recyclingverfahrens für gebrauchsunfähige Ni-MH-Boosterbatterien. Das entwickelte Konzept umfasst mechanische, thermische und nasschemische Prozessschritte und gestattet ein vollständiges „closed-loop-recycling“ einerseits zu Vormaterial für die Ni(OH) <sub>2</sub> -Speichermaterialherstellung, andererseits zu Vormaterial der Herstellung von Wasserstoffspeicherlegierung. Durch ein neues Verfahren der Nickel-Kobalt-Trennung über Doppelsalze gelingt die direkte Speichermaterialherstellung aus Nickel-Recyclat. Als Abprodukt beider Verfahren fällt nur eine neutrale Natriumsulfatlösung an, für die verschiedene Verwertungsmöglichkeiten untersucht und bewertet wurden.		
19. Schlagwörter Nickel-Metallhydridbatterien, sphärisches Nickelhydroxid, Batterierecycling, Nickel-Kobalt-Trennung, Speichermaterial, Natriumsulfat		
20. Verlag	21. Preis	

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN scheduled	2. Type of Report <p style="text-align: center;">Final Report</p>
3a. Report Title Mobile electric energy supply for vehicles of high acceleration and high cruising range [EFRB] – storage material and recycling of Booster-Batteries	
3b. Title of Publication see 3a.	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Dr. Scherzberg, Heinz;                      Dipl.-Phys. Bach, Jürgen Dr. Schultheis, Bernd;                      Dipl.-Ing. Reichel, Wolfgang	5. End of Project 31.12.2003
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s)) see 4a.	6. Publication Date 01.10.2004
8. Performing Organization(s) (Name, Address)  Kali-Umwelttechnik Sondershausen GmbH Am Petersenschacht 7  99706 Sondershausen	7. Form of Publication www.kutec.de
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)  53107 Bonn	9. Originator's Report No. -
	10. Reference No. 0327 301 E
	11a. No. of Pages Report 219
	11b. No. of Pages Publication -
	12. No. of References 54
	14. No. of Tables 47
	15. No. of Figures 31
16. Supplementary Notes inclusive Appendix, Annex 1 – 11 (confidential)	
17. Presented at (Title, Place, Date) Forschungszentrum Jülich, PtJ – ERG                      30.06.2004	
18. Abstract  The R&D-project "storage material and recycling of Booster-Batteries" is a part of the guiding project "Mobile electric energy supply for vehicles of high acceleration and high cruising range [EFRB]". A manufacturing process of a high performance Ni(OH) <sub>2</sub> -storage material has been developed and tested in a pilot scale of a 20 l, 100 l and 400 l reactor volume. The storage material is characterised by a storage capacity that is quasi equivalent to the theoretical value, by an extremely high utilization factor and by a low tendency for self-discharge, thus it can be used for the manufacture of high performance Booster-Batteries. A 10 m <sup>3</sup> reactor that fits to the developed technology of an industrial manufacture of storage material has been tested. The development of a recycling process for Booster-Batteries has been an additional focus of the project. The developed concept covers mechanic, thermal and hydrometallurgical process steps and allows a closed loop recycling of precursor materials for the manufacture of the hydrogen storage alloy at the one hand and active material for the positive electrode at the other hand. The manufacture of a high performance Ni(OH) <sub>2</sub> -storage material that bases on a generated precursor material is successful because of a new process for the separation of Nickel and Cobalt by means of the precipitation of double salts. Only a sodium sulphate solution as a waste product will be formed by the two described processes. Different recycling possibilities have been examined and evaluated for this solution.	
19. Keywords nickel metal hydride batteries , spherical nickel hydroxide, battery recycling, separation of nickel and cobalt, storage material, sodium sulphate	
20. Publisher	21. Price



Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit unter dem Förderkennzeichen 0327 301 E gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung .....	9
2	Bearbeitungsablauf und Randbedingungen .....	13
2.1	Voraussetzungen .....	13
2.2	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	15
2.3	Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation .....	22
2.3.1	Herstellung hochkapazitiver Speichermaterialien für Ni-MH-Batterien .....	22
2.3.2	Recycling von Ni-MH-Boosterbatterien .....	23
2.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	24
3	Ergebnisse und Ergebnisbewertung .....	25
3.1	Ergebnisse der Entwicklung von hochkapazitiven Speichermaterialien für Ni-MH-Batterien .....	25
3.1.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise .....	25
3.1.2	Verfahrensentwicklung des Fällverfahrens im Technikumsmaßstab (20 l-Reaktor) .....	28
3.1.2.1	Standortwahl der Versuchsanlage .....	28
3.1.2.2	Konfiguration und Aufbau der Versuchsanlage .....	29
3.1.2.3	Dosierung der Reaktanten und Prozesssteuerung .....	30
3.1.2.4	Fällreaktor mit integrierter Klärzone .....	32
3.1.2.5	Produktgewinnung, Produktbehandlung und Untersuchungsmethoden .....	33
3.1.2.6	Produktqualität der Versuchsprodukte .....	34
3.1.2.6.1	Versuchsserien und Versuchsbedingungen .....	34
3.1.2.6.2	Chemische Qualität der Produkte .....	35
3.1.2.6.3	Kristallstruktur .....	37
3.1.2.6.4	Stampfdichte .....	38
3.1.2.6.5	Partikelverteilung und Pulvermorphologie .....	39
3.1.2.6.6	Form und Oberflächengestalt der Partikel .....	40
3.1.2.6.7	Innere Oberfläche und Porosität .....	40
3.1.2.7	Verarbeitbarkeit des Speichermaterials .....	42
3.1.2.8	Prozessstabilität und Steuerungsverhalten .....	46
3.1.2.8.1	Anfahrverhalten .....	46
3.1.2.8.2	Beharrungsverhalten .....	49
3.1.2.8.3	Klärverhalten .....	51
3.1.2.8.4	Verkrustungen .....	52
3.1.2.8.5	Steuer- und Regelbarkeit des Prozesses .....	54
3.1.2.9	Waschen der Produkte .....	55
3.1.2.10	Produkteigenschaften und Verfahrensparameter .....	56
3.1.2.10.1	Diskussion der verfahrensrelevanten Parameter .....	56
3.1.2.10.2	Produkteigenschaften .....	58
3.1.2.10.2.1	Sedimentationsgeschwindigkeit .....	58
3.1.2.10.2.2	Filtratdurchsatz .....	58
3.1.2.10.2.3	Median $D_{50\%}$ der Partikelgrößenverteilung .....	59
3.1.2.10.2.4	Stampfdichte .....	60
3.1.2.10.2.5	BET-Oberfläche .....	61
3.1.2.10.2.6	Elektrochemische Speicherkapazität .....	62
3.1.2.10.3	Chemische Zusammensetzung des Produktes .....	63
3.1.2.10.4	Diskussion der Ergebnisse im Bezug auf die Zielstellung des Projektes .....	64
3.1.3	Erprobung weiterer Verfahrensvarianten .....	66
3.1.3.1	Fällverfahren mit KOH .....	66
3.1.3.2	Fällverfahren ohne Ammoniak .....	66
3.1.3.3	Schlussfolgerungen .....	67

3.1.4	Verfahrensentwicklung des Fällverfahrens im halbindustriellen Maßstab und Untersuchungen zur Maßstabsübertragung.....	68
3.1.4.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise.....	68
3.1.4.2	Konfiguration und Aufbau der Versuchsanlagen im 100 l- und 400 l-Maßstab.....	69
3.1.4.3	Aufbau und Funktionsweise des Fällungsreaktors.....	70
3.1.4.4	Ergebnisse der Untersuchungen im 100 l-Reaktor .....	72
3.1.4.4.1	Aufgabenstellung und Versuchsdurchführung .....	72
3.1.4.4.2	Versuchsergebnisse, Produktqualität und elektrochemisches Verhalten .....	72
3.1.4.5	Ergebnisse der Untersuchungen 400 l-Reaktor .....	73
3.1.4.5.1	Aufgabenstellung und Versuchsdurchführung .....	73
3.1.4.5.2	Versuchsergebnisse, Produktqualität und elektrochemisches Verhalten .....	73
3.1.4.6	Ergebnisse der Funktionserprobung des 10 m <sup>3</sup> -Reaktors.....	74
3.1.4.6.1	Daten des Betriebsversuches .....	74
3.1.4.6.2	Bewertung des Erprobungsergebnisses .....	74
3.1.4.7	Untersuchungen zur Maßstabsübertragung (scale up).....	76
3.1.4.7.1	Theoretische Grundlagen.....	76
3.1.4.7.2	Übertragung der Reaktorgeometrie auf einen industriellen Reaktor.....	78
3.1.4.7.3	Übertragbarkeit der Produkteigenschaften .....	79
3.2	Ergebnisse zur Entwicklung eines Recyclingverfahrens für Ni-MH-Boosterbatterien .....	80
3.2.1	Aufbau von Ni-MH-Zellen und deren Bestandteile.....	80
3.2.2	Aufgabenstellung und Vorgehensweise.....	81
3.2.2.1	Weg A: Zerlegung jeder einzelnen Zelle .....	82
3.2.2.2	Weg B: Mechanischer und chemischer Aufschluss .....	83
3.2.2.3	Weg C: Mechanischer und thermischer Aufschluss mit anschließender chemischer Trennung .....	83
3.2.3	Voruntersuchungen an Einzelzellen.....	84
3.2.3.1	Separate Gewinnung von positiver und negativer Elektrode (Weg A) .....	84
3.2.3.2	Shreddern der Gesamtzelle mit anschließender saurer Laugung (Weg B) .....	86
3.2.4	Voruntersuchungen zum Shreddern der Gesamtzelle mit anschließender thermischer Zerstörung des Separators (Weg C) .....	91
3.2.4.1	Zerkleinerung der Booster-Zellen.....	91
3.2.4.2	Thermische Behandlung des Zerkleinerungsgutes im Technikumsofen.....	92
3.2.4.3	Siebklassierung von thermisch behandeltem Material.....	93
3.2.5	Experimentelle Untersuchungen zur sauren Laugung von thermisch behandeltem Material.....	93
3.2.5.1	Zielstellung der Versuche.....	93
3.2.5.2	Experimentelle Durchführung.....	94
3.2.5.3	Versuchsergebnisse.....	94
3.2.5.3.1	Zusammenhang zwischen Dichte und dem Wertmetallgehalt der Laugungslösung.....	94
3.2.5.3.2	Einfluss der Partikelgröße des Aufgabematerials auf das Laugungsergebnis .....	96
3.2.5.3.3	Einfluss der Temperatur auf das Laugungsergebnis .....	100
3.2.5.4	Bewertung der Ergebnisse der Laugungsversuche .....	102
3.2.6	Schlussfolgerungen.....	103
3.2.7	Experimentelle Untersuchungen zur nasschemischen Trennung der Metalle Nickel, Kobalt, Seltene Erden, Eisen und Mangan.....	104
3.2.7.1	Stoffbestand des Feinkonzentrates.....	104
3.2.7.2	Untersuchungen zur Verwendung für die Regeneration der negativen Elektrode ..	105
3.2.7.3	Untersuchungen zur Metalltrennung auf nasschemischem Wege .....	105
3.2.7.3.1	Gesamtprozess der Stofftrennung .....	112
3.2.8	Durchgängige Erprobung eines Recyclingverfahrens gemäß Weg C mit ca. 175 kg Batterieschrott.....	113
3.2.8.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise.....	113
3.2.8.2	Charakterisierung und Herkunft des Batterieschrottes .....	113

3.2.8.3	Entladen der Zellen und Module .....	114
3.2.8.4	Vor- und Nachzerkleinerung durch Shreddern und Granulieren .....	114
3.2.8.5	Thermische Behandlung im Drehrohfen .....	115
3.2.8.6	Siebklassierung des thermisch behandelten Gutes .....	117
3.2.8.7	Saurer Aufschluss der Fraktion < 1 mm .....	118
3.2.8.7.1	Entfernung der Störkomponenten .....	122
3.2.8.7.2	Trennung von Nickel und Kobalt .....	124
3.2.8.7.3	Stoffbilanz des hydrometallurgischen Verfahrensabschnittes .....	127
3.3	Produktionstechnische Vorbereitung einer Recyclinganlage .....	131
3.3.1	Zielstellung .....	131
3.3.2	Voraussichtliche Entwicklungsstufen des Recycling .....	131
3.3.3	Erläuterung zum Prozessschema eines vollständigen Recyclings .....	133
3.4	Herstellung und Erprobung von Speichermaterialien aus Recycling .....	135
3.4.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise .....	135
3.4.2	Herstellung eines Nickel-Kobalt-Seltenerdenkonzentrates für die negative Elektrode .....	136
3.4.3	Herstellung eines Speichermaterials für die positive Elektrode .....	136
3.4.4	Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung .....	136
3.5	Entwicklung und Erprobung geeigneter Verwertungsverfahren für sonstige Abprodukte .....	137
3.5.1	Aufgabenstellung und Vorgehensweise .....	137
3.5.2	Untersuchungen zur Verwertung von Alkalisulfat als Byprodukt (Weg I) .....	138
3.5.3	Untersuchungen zur Konversion von Alkalisulfat in Magnesiumsulfat (Weg II) .....	140
3.5.4	Untersuchungen zur Einbeziehung in ein Versatzkonzept eines stillgelegten Kaliwerkes (Weg III) .....	143
3.5.5	Aufspaltung von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und NaOH mittels Elektrodialyse (Weg IV) .....	144
3.5.6	Schlussfolgerungen .....	147
4	Zusammenfassung und Bewertung der Hauptergebnisse des Projektes .....	148
4.1	Herstellungsverfahren für hochkapazitives Nickelhydroxid .....	148
4.2	Recyclingverfahren für Ni-MH-Boosterbatterien .....	149
4.3	Nickelhydroxidherstellung aus Recycling-Vormaterial .....	151
4.4	Nebenproduktverwertung .....	152
5	Literaturverzeichnis .....	153
6	Anhang .....	157
6.1	Versuchsanlage Sondershausen mit 20 l- und 100 l-Reaktoren .....	157
6.2	Ergebnisse der Maßstabsübertragung .....	157
6.3	Kornformen und Kornverteilung eines bimodal verteilten Produktes .....	157
6.4	Aufbau des Kristallisators .....	157
6.5	Zerkleinerungsversuch von Batterieschrott .....	157
6.6	Verfahrensstammbaum und Gesamtprozessschema des Batterierecyclings von Ni-MH-Boosterbatterien .....	157

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Rasterelektronische Aufnahmen der Proben für die rheologischen Messungen P11 Ø (links) P06/00-10 (Mitte) und P10/01-3 (rechts) .....	43
Abbildung 2: Abhängigkeit der Fließgrenze und der dynamischen Viskosität vom Wassergehalt .....	45
Abbildung 3: Zeitliche Entwicklung der charakterisierenden Parameter des Prozesses während der Anfahrphase .....	48
Abbildung 4: Zeitliche Entwicklung der charakterisierenden Parameter des Prozesses während der Beharrungsphase .....	50
Abbildung 5: Klärverhalten von Reaktorüberlauf und Reaktorunterlauf .....	51
Abbildung 6: Verkrustung im Einleitrohr für die Metallsalzlösung .....	53
Abbildung 7: Entleerter Reaktor nach 96 Versuchsstunden .....	54
Abbildung 8: Theoretische Natriumkonzentration in Nickelhydroxid nach jeweils 1 - 3 maliger Suspenderwäsche .....	55
Abbildung 9: Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit vom pH-Wert .....	58
Abbildung 10: Abhängigkeit des Filtratdurchsatzes vom pH-Wert .....	59
Abbildung 11: Abhängigkeit des Medianwerts der Partikelgrößenverteilung vom pH-Wert .....	60
Abbildung 12: Abhängigkeit der Stampfdichte vom pH-Wert .....	61
Abbildung 13: Abhängigkeit der BET-Oberfläche pH-Wert .....	62
Abbildung 14: Abhängigkeit der relativen elektrochemischen Speicherkapazität vom pH-Wert .....	63
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Elektroden einer Ni-MH-Zelle .....	80
Abbildung 16: Ausbringungsgrade der weiteren Lösungskomponenten .....	90
Abbildung 17: Zusammenhang von Metallkonzentration und Dichte der Laugungslösung .....	96
Abbildung 18: Zusammenhang von Metallkonzentration und Laugungsdauer .....	98
Abbildung 19: Einfluss der Umsetzungsdauer auf die Nickel- und Kobaltkonzentration .....	102
Abbildung 20: Materialfluss der chemischen Aufbereitung .....	111
Abbildung 21: Versuchsaufbau .....	119
Abbildung 22: Reaktor mit Laugungslösung .....	120
Abbildung 23: Laugungsrückstand .....	121
Abbildung 24: Produkt der Seltenen-Erden-Fällung .....	122
Abbildung 25: Komplexierung .....	123
Abbildung 26: Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung .....	124
Abbildung 27: Kristallisor für Doppelsalzkristallisation .....	125
Abbildung 28: Fällung des 2. Kristallisats .....	126
Abbildung 29: Sedimentation des 2. Kristallisats .....	126
Abbildung 30: Zusammensetzung der Batterieschrott-Feinfraktion .....	127
Abbildung 31: Prozentuelle Verteilung der Wertstoffe Ni, Co und SE sowie der Verunreinigungen Fe und Mn auf die Zwischen- und Endprodukte .....	130



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Bestandteile von Ni-MH-Zellen .....	25
Tabelle 2:	Mittlere Zusammensetzung der Startlösungen .....	36
Tabelle 3:	Produktzusammensetzung der Versuchsprodukte .....	36
Tabelle 4:	Löslichkeit von Metallhydroxiden in Wasser bei 20 °C.....	37
Tabelle 5:	Abhängigkeit der Partikeloberfläche von der Kantenlänge .....	41
Tabelle 6:	Porosität und Packungsdichte von Nickelhydroxid .....	42
Tabelle 7:	Charakteristik von Nickelhydroxidproben für die rheologische Untersuchung .....	43
Tabelle 8:	Fließgrenzen der Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Suspension .....	44
Tabelle 9:	Dynamische Viskosität der Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Suspension .....	44
Tabelle 10:	Reproduzierbarkeit der Produkt- und Suspensionseigenschaften während der Beharrungsphase.....	49
Tabelle 11:	Eigenschaften und Wertebereiche der Parameter zur Herstellung von Ni(OH) <sub>2</sub> -Aktivmaterial.....	65
Tabelle 12:	Übersetzungsverhältnis bei der Maßstabsvergrößerung .....	68
Tabelle 13:	Übersicht der verwendeten Apparate.....	69
Tabelle 14:	Apparateabmessungen bei der Maßstabsvergrößerung.....	70
Tabelle 15:	Übersetzungsverhältnisse der Reaktorleistung.....	78
Tabelle 16:	Einzelkomponenten einer Ni-MH-Zelle .....	80
Tabelle 17:	Säureverbrauch der Varianten 1 - 4.....	88
Tabelle 18:	Metallausbringung der Varianten 1 - 4 .....	88
Tabelle 19:	Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials .....	96
Tabelle 20:	Ergebnisse der ersten Versuchsreihe .....	97
Tabelle 21:	Ergebnisse nach verschiedenen Reaktionszeiten .....	97
Tabelle 22:	Erreichbare Metallkonzentration bei zweistufiger Laugung.....	99
Tabelle 23:	Massenverteilung für 1 kg Ausgangsmaterial .....	99
Tabelle 24:	Gemessene Masseverluste und Lösungszusammensetzung nach der sauren Laugung. ....	100
Tabelle 25:	Vergleich der Laugungsergebnisse bei 60 und 40 °C.....	101
Tabelle 26:	Massenverteilung für 1 kg Ausgangsmaterial .....	102
Tabelle 27:	Löslichkeit von Kalium und Ammoniumsulfat.....	107
Tabelle 28:	Übersicht der Versuchsabschnitte im Drehrohrföfen .....	116
Tabelle 29:	Zusammensetzung der 1. Laugungslösung.....	121
Tabelle 30:	Massenbilanz bezogen auf 100 kg Batterieschrott-Feinfraktion/ in kg.....	128
Tabelle 31:	Nachlaugung des Löserückstands in kg .....	128
Tabelle 32:	Ni : Co Verhältnis in den Produkten der einzelnen Prozessstufen.....	128
Tabelle 33:	Ni:(Fe+Mn) Verhältnis in den Produkten der einzelnen Prozessstufen.....	129

Tabelle 34:	Chemikalienverbrauch .....	129
Tabelle 35:	Endprodukte.....	129
Tabelle 36:	Ergebnisse der Elektrodialyseversuche .....	146
Tabelle 37:	Gegenüberstellung der Ergebnisse zur elektrodialytischen Spaltung von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	146

## 1 Aufgabenstellung

Die Notwendigkeit, mittel- und langfristig besonders in Ballungsgebieten und Stadtzentren die Emissionen von Luftschadstoffen zu senken, erfordert es nach Wegen zu suchen, den Verbrennungsmotor in einigen Verkehrssektoren durch andere Antriebssysteme zu ersetzen.

Als eine potenzielle Alternative hat sich das Elektroauto mit Zink-Luft-Batterie als Energiespeicher infolge der Reichweite von 400 km erwiesen. Jedoch verhindern bisher die zu geringe Leistungsdichte, die hohen Kosten und die zur Regenerierung erforderliche Infrastruktur eine Breitenanwendung. Für die Kosten- und Infrastrukturprobleme kann als Lösung eine genügend große Verbreitung der Technik gesehen werden, d.h. Öffnung des Elektrofahrzeug-Marktes. Da die Leistungsdichte der Batterie nicht soweit gesteigert werden kann, dass die Fahrzeugbeschleunigung den heutigen Ansprüchen entspricht, soll ein Verbund-Speichersystem auf Basis der Zink-Luft-Batterie, ergänzt um Speicherkomponenten hoher Leistungsdichte aufgebaut werden. Als „Booster“-Bausteine eignen sich sowohl Hochleistungskondensatoren (SuperCap) als auch speziell entwickelte Nickel-Metallhydrid (Ni-MH)-Batterien. Beide Technologien haben bereits im Laborstadium ihre potenzielle Eignung für diese Anwendung bewiesen, für sie trifft aber in noch stärkerem Maße als bei der Zink-Luft-Batterie die Forderung nach Weiterentwicklung zur Produktionsreife und zur Kostensenkung zu.

Ein derartiges Speichersystem ergibt

- bei 60 Gew. % ZnL / 40 Gew. % Ni-MH Leistungs- und Energiedichten von 380 W/kg und 136 Wh/kg
- bei 80 Gew. % ZnL / 20 Gew. % SuperCap sogar 440 W/kg und 161 Wh/kg

Bei diesen Kombinationen steht eine Kopplung aller drei Komponenten

- Zink-Luft-Batterie als Grundspeicher
- Nickel-Metallhydridbatterie als Booster, d.h. Leistungsspeicher
- Supercaps als Kurzzeit-Spitzenspeicher

im Mittelpunkt. Dabei hat die Nickel-Metallhydridbatterie eine zentrale Funktion, da der Antrieb des Elektromotors direkt von dieser und deren Nachladung aus den beiden anderen Systemen erfolgt.

Dieses Antriebskonzept ist die Grundlage des Leitprojektes „Mobile elektrische Energieversorgung für Fahrzeuge mit großer Reichweite und hoher Beschleunigung (EFRB)“. Mit dieser Speicherkombination ergibt sich bei mittleren Beschleunigungen (10 und 20 W/kg) ein Primärenergieeinsatz, der unter dem des Dieselfahrzeugs liegt. Die energetische Attraktivität der vorgeschlagenen Systemlösung wird noch dadurch gesteigert, dass die zum Einsatz kommenden Rohstoffe überwiegend ökologisch unbedenklich sind und für den Rest Recyclingverfahren zur

Wiedergewinnung der Wertstoffe entwickelt werden. Hierdurch kann z.B. der Weltmarktpreis für Nickel unterboten und damit das Kostenniveau der Booster-Batterien weiter gesenkt werden.

Das Teilprojekt „Speichermaterial und Recycling für Boosterbatterien“ ist im Zusammenwirken mit dem Teilprojekt „Nickel-Metallhydrid-Boosterbatterien“ die Grundlage für die Entwicklung leistungsstarker und umweltfreundlicher mobiler Energiespeicher für den Fahrzeugbau.

Das Nickel-Metallhydrid-System verbindet eine hohe spezifische Leistung mit einer attraktiven Energiedichte. Es eignet sich daher in idealer Weise als Antriebsbatterie für reine Elektrofahrzeuge, Hybridfahrzeuge als auch für zukünftige 42 V-Bordnetze. In Kombination mit einem primären Energiespeicher und –wandler und einem intelligenten Energiemanagement können kraftstoffsparende Fahrzeuge realisiert werden, da die beim Bremsen frei werdende Energie in der Booster-Batterie zwischengespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt für Beschleunigungsvorgänge zur Verfügung gestellt werden kann.

Nachteilig sind bislang die relativ hohen Materialkosten. Durch die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren sowie eines Recyclingprozesses mit dem Ziel eines geschlossenen Rohstoffkreislaufs sind bei gleichzeitiger Verbesserung der technischen Daten deutliche Kosteneinsparungen möglich.

Nickel-Metallhydrid-Hochleistungsbatterien benötigen als Speichermaterial ein hochwertiges Nickelhydroxid mit sphärischer Partikelform, hoher Dichte, sowie hoher Speicherkapazität. Derartige Eigenschaften wies zum Zeitpunkt des Projektstarts kein in Deutschland hergestelltes Produkt auf. Im Rahmen des Projekts war deshalb sowohl ein im industriellen Einsatz brauchbares Herstellungsverfahren für Nickelhydroxid als hocheffektives elektrochemisches Speichermaterial als auch ein entsprechendes Recyclingverfahren für gebrauchsunfähige Ni-MH-Batterien zu entwickeln, welches eine Regeneration des Speichermaterials auf der Grundlage eines Batterierecyclings beinhaltet.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten war die Aufgabe zu lösen, ein für elektrochemischen Einsatz in Ni-MH-Boosterbatterien brauchbares Nickelhydroxid herzustellen, welches folgende Anforderungen erfüllen sollte [1]:

- *Chemische Zusammensetzung*

Folgendes Ziel ist zu gewährleisten:

Nickelgehalt	:	57,5 - 58,5 %
Kobaltgehalt	:	0,4 - 0,6 %
Zinkgehalt	:	4,0 - 4,8 %

Gehalt an NH<sub>3</sub>-Stickstoff : < 0,1 %

Gehalt an Sulfat : < 0,5 %

Verhältnis Nickel : Kobalt : 100 : 1 bis 150 : 1

Daneben sind Gehalte an möglichen Störkomponenten (Cu, Fe) und Restwasser von Bedeutung.

- *Kristallstruktur*

Die Kristallstruktur beeinflusst das elektrochemische Speichervermögen der Hydroxide. Die Produktionsparameter während des Fällprozesses haben auf die Kristallstruktur einen starken Einfluss. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen werden zur Klärung herangezogen. Erfahrungsgemäß sind Hydroxidmaterialien mit kleiner Kristallitgröße bzgl. elektrochemischer Speicherfähigkeit deutlich günstiger als solche mit großen Kristalliten. Ein optimaler Wert war für die neuen Materialien zu bestimmen und einen, der zu fixierenden Parameter für die Qualitätsstandards darzustellen.

- *Stampfdichte*

Zur Gewährleistung einer möglichst hohen Volumenausnutzung muss der Parameter "Stampfdichte" möglichst hoch sein. Spitzenwerte stellen Stampfdichten > 2 g/cm<sup>3</sup> dar.

- *Pulvermorphologie, Partikelform*

Die Korngrößenverteilung ist eine bedeutsame Größe, die sich auf die Packungs- und damit Kapazitätsdichte der positiven Elektroden auswirkt. Durch die sphärische Partikelgestalt wird eine gute Fließfähigkeit des Materials sichergestellt, wie sie zur Produktion der Elektroden benötigt wird.

REM-Untersuchungen geben Aufschluss über die Oberflächengestalt der Partikel. Eine kugelige Struktur ist anzustreben. Die bei solchen Untersuchungen beobachtete Oberflächenrauigkeit kann bereits erste Schlüsse auf die Verwendbarkeit der Materialien gestatten.

- *Innere Oberfläche*

Die innere Oberfläche der aktiven Speichermaterialien ist für die Belastbarkeit der späteren Elektrode bedeutsam. Die BET-Oberfläche gibt eine wichtige Information hierüber und wird als Größe beim Qualitätssicherungswesen eine wichtige Rolle spielen.

- *Porosität*

Ähnlich der inneren Oberfläche hat die Porosität des Materials entscheidenden Einfluss auf die Belastbarkeit. Insbesondere die Mikroporosität der kugelförmigen Partikel ist eine Größe, deren Unterschreitung Verluste bei der Belastbarkeit zur Folge haben kann.

- *Elektrochemische Kapazität*

Die elektrochemische Speicherfähigkeit des Materials wird anhand von kleinen Versuchselektroden getestet. Die Elektroden werden mit konstantem Strom in einem stark alkalischen Elektrolyten geladen. Bei der folgenden Entladung wird die maximale Ladungsaufnahme bestimmt. Die gewichtsbezogene Größe der Kapazität ist ein wichtiger Parameter für die spätere Elektrodenfertigung. Ein Wert von 280 mAh/g wird angestrebt.

Die theoretische Kapazität von Nickelhydroxid liegt vergleichsweise bei 290 mAh/g.

Im Rahmen der Untersuchungen zum durchgeführten Projekt waren die Arbeiten zur Entwicklung eines geeigneten Recyclingverfahrens für Ni-MH-Boosterbatterien ein weiterer Schwerpunkt. Ziel dieser Arbeiten war es, Speichermaterialien mit aus dem Recycling stammenden Vorstufen herzustellen, was die Kosten des Herstellungsverfahrens nochmals deutlich senkt, da nicht teure Neumaterialien eingesetzt werden müssen. Diese innovative Aufgabenstellung soll durch einen Gesamtprozess auf der Basis eines im Labor/Technikum gestesteten Verfahrens gelöst werden, welches den stoffwirtschaftlichen Kreislauf der Rohstoffe Nickel, Kobalt und der Seltenerdmetalle schließt und die Garantie bietet, dass es bei einem Masseneinsatz von Nickel-Metallhydrid-Batterien in der Autoindustrie nicht zu einer Verknappung dieser Rohstoffe kommt.

Die o. g. Qualitätszielstellungen sind auch prinzipiell Produkten aus Recycling zugrunde zulegen.

Bei der Zielstellung im Rahmen des Projektes werden etwa 90 Prozent der betreffenden Qualitätsparameter von aus Neumaterial hergestelltem Produkt zugrunde gelegt.

Hauptsächlich war dabei die Aufgabe zu lösen, aus Altbatterien wieder ein gebrauchsfähiges Nickelhydroxid mit einem geeigneten Nickel-Kobalt-Verhältnis und geringen Nebenbestandteilen (Cu, Fe, Mn) zu erzeugen und weitere Inhaltsstoffe wie Nickel, Eisen, Seltene Erden ebenfalls zu nutzen.

Aus diesen Aufgabenstellungen resultierten folgende Bearbeitungsschwerpunkte:

- Entwicklung hochkapazitiver Speichermaterialien für Nickel-Metallhydrid-Boosterbatterien
- Aufbau und Erprobung einer Versuchsanlage zur Speichermaterialherstellung
- Untersuchungen zur Maßstabsübertragung vom Versuchsmaßstab auf die Dimensionen einer industriellen Anlage

- Erprobung neuer Verfahrensvarianten der Speichermaterialherstellung
- Erarbeitung eines Qualitätssicherungssystems
- Aufbau und Probetrieb einer halbindustriellen Speichermaterialienherstellung
- Entwicklung und Erprobung geeigneter Recyclingverfahren im Technikumsmaßstab zur Wiedergewinnung von Werkstoffen
- Produktionstechnische Vorbereitung einer Recyclinganlage einschl. Standortbetrachtungen
- Herstellung und Erprobung von Speichermaterialien aus Recycling
- Entwicklung und Erprobung von Verwertungsverfahren für sonstige Abprodukte.

## **2 Bearbeitungsablauf und Randbedingungen**

### **2.1 Voraussetzungen**

Die Bearbeitung des Vorhabens erfolgte als Teilvorhaben des Leitprojektes „Mobile elektrische Energieversorgung für Fahrzeuge großer Reichweite und hoher Beschleunigung (EFRB) unter der Projektträgerschaft des Forschungszentrums Jülich GmbH – PtJ.

Die Bearbeitung erfolgte im Verbund folgender Projektpartner:

- BIBA  
Bremer Institut für Betriebstechnik und angewandte Arbeitswissenschaft  
Hochschulring 20  
28359 Bremen  
als Projektkoordinator des Gesamtprojektes
- NBT – GmbH (VARTA-Automotive)  
30419 Hannover  
als direkter Projektpartner für das Teilprojekt „Nickel-Metallhydrid-Boosterbatterie“
- EPCOS AG  
89508 Heidenheim  
als direkter Partner im EFRB-Gesamtprojekt

- Daimler-Chrysler AG, Geschäftsfeld Nutzfahrzeuge  
68299 Mannheim  
als Partner im EFRB-Gesamtprojekt
- EADS – European Aeronautic Defense and Space Company/ Dornier GmbH  
98039 Friedrichshafen  
als Partner im EFRB-Gesamtprojekt
- Fachhochschule Mannheim-Institut für Umwelttechnik  
68163 Mannheim  
als Partner im EFRB-Gesamtprojekt sowie als Partner für spezielle Probleme der  
Abproduktverwertung
- Elektric Fuel Ltd.  
9000 Bet Shemesh/ Israel  
als assoziierter Partner im EFRB-Gesamtprojekt
- EnBW Energie Baden Württemberg AG  
76131 Karlsruhe  
als assoziierter Partner im EFRB-Gesamtprojekt

Die arbeitsteilige Zusammenarbeit basierte auf der Grundlage des Zusammenarbeitsvertrages vom Dezember 2000, rückwirkend wirksam zum 01.01.2000 sowie auf der Grundlage des Zuwendungsbescheides für das Teilvorhaben „Speichermaterial und Recycling für Boosterbatterien“ Förderkennzeichen 0327 301 E vom 25.07.2000 sowie des Änderungsbescheides vom 10.11.2000.

Die direkte arbeitsteilige Zusammenarbeit erfolgte mit dem Projektpartner NBT-(VARTA)-GmbH, Hannover, in enger Verzahnung. Seit Juni 2003 firmiert dieser Partner unter VARTA Automotive Systems GmbH, Geschäftsbereich Advanced Systems.

Dabei erfolgte durch K-UTEC die Herstellung von hochkapazitivem sphärischem Nickelhydroxid in einem kontinuierlichen Herstellungsprozess in verschiedenen Maßstäben (20- 100- 400 l-Reaktor), wobei die hergestellten Produktmuster durch K-UTEC chemisch und physikalisch charakterisiert und durch NBT in Hannover elektrochemisch getestet und folgende Eigenschaften bestimmt wurden:

- Speicherkapazität der bereitgestellten Produkte im Vergleich mit herkömmlichen Speichermaterial
- Elektrochemische Belastbarkeit
- Zyklenstabilität



- Selbstentladung
- Verarbeitbarkeit.

Auf der Grundlage der Ergebnisse wurde das Herstellungsverfahren optimiert und der Zusammenhang zwischen Verfahrensparametern und Produkteigenschaften hergestellt.

Auf der Grundlage der durch K-UTEC hergestellten Produkte mit entsprechenden elektrochemischen Eigenschaften erfolgte die Zellenfertigung sowohl von Versuchszellen für Tests als auch einer Prototyp Boosterbatterie mit folgenden Parametern:

- Mittlere Energiedichte: 40 Wh/kg
- Nennkapazität: 2,8 kWh
- Leistungsabgabe: max. 35 kW
- Leistungsdichte: ca. 800 W/kg
- Schnelle Wiederaufladbarkeit
- Hohe Zyklenstabilität
- Wartungsfreiheit

für die Prüfstand- und Fahrzeugerprobung.

Die Zusammenarbeit erfolgte ebenfalls bei der Lösung der Recycling-Problematik von Ni-MH-Boosterbatterien. Dabei stellte NBT alle erforderlichen Informationen zum Batterieaufbau, zu den verwendeten Konstruktions- und Speichermaterialien sowie Vormaterial für Vorversuche und ca. 175 kg Batterien bzw. Batteriemodule für einen durchgängigen Recycling-Versuch zur Verfügung.

---

## **4 Zusammenfassung und Bewertung der Hauptergebnisse des Projektes**

### **4.1 Herstellungsverfahren für hochkapazitives Nickelhydroxid**

Das Speichermaterial Nickelhydroxid mit den für Höchstleistungsbatterien des Typs Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) erforderlichen stofflichen, physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wird zurzeit nicht in Deutschland hergestellt. Die in Deutschland erforderlichen Mengen des Speichermaterials werden u. a. aus Japan importiert. Die besonderen Anforderungen an ein Speichermaterial für eine Hochleistungs-Booster-Batterie erfordern ein Material, dessen Preis und dessen Eigenschaften eine Anwendung in größeren Maßstäben und vor allem, die mit einer Anwendung in Fahrzeugen erforderlichen Belastungsanforderungen zulassen.

Die Entwicklung eines solchen Speichermaterials ist im Rahmen des Projektes in allen Punkten gelungen. Im Ergebnis der durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten existiert nicht nur ein erprobtes Laborverfahren, sondern ein im halbindustriellen Maßstab erprobtes Herstellungsverfahren einschließlich der erforderlichen Apparate bis zum Prototyp des industriell einsetzbaren Fällungsreaktors.

Die Ergebnisse gestatten die reproduzierbare Bereitstellung eines Speichermaterials Nickelhydroxid. Auch alle für eine Übersetzung der Ergebnisse in den industriellen Maßstab erforderlichen Daten und Kenntnisse sind im Rahmen des Projektes erarbeitet worden.

Innerhalb der halbindustriellen Verfahrenserprobung wurde ein Speichermaterial mit Spitzenqualität hergestellt. Die in einer einwöchigen kontinuierlichen Herstellungskampagne hergestellte Menge würde für die Fertigung von etwa 450 Stück Ni-MH-Boosterbatterien des EFRB-Typs ausreichen, liegt aber noch um einen Faktor 10 bis 20 unterhalb des Durchsatzes einer industriellen Speichermaterialherstellung.

Das im Maßstab 0,4 – 2 – 8 kg/h durchgeführte scale up ergab eine hohe Reproduzierbarkeit der Produkteigenschaften, insbesondere

- Hohe elektrochemische Speicherfähigkeit
- Hohe Stempfdichte
- Optimierte BET-Oberfläche
- Optimierte Korngröße und Partikelverteilung
- Niedrige Selbstentladungsrate
- Sehr hohe Belastbarkeit und Zyklenfestigkeit.

Dabei ist im Besonderen die elektrochemische Speicherkapazität des Speichermaterials von überragender Bedeutung.

Die zeitliche Entwicklung dieser Produkteigenschaft im Rahmen des Projektablaufes brachte eine stetige Verbesserung dieser Produkteigenschaft.

Dabei wurde im Endpunkt der Entwicklungsarbeiten das Qualitätsniveau der japanischen Hersteller überschritten, sondern auch das theoretische Maximum der Speicherkapazität des Nickelhydroxides egalisiert.

Auch die elektrochemisch wichtige Belastbarkeit des Speichermaterials, die im Projekt erreicht wurde, ist von hoher Bedeutung für einen späteren Einsatz von Ni-MH-Boosterbatterien im Fahrzeugbau. Durch hohe Belastungsfähigkeit lassen sich aus Ni-MH-Batterien hohe Stromentnahmen realisieren, die sich in einer sehr hohen Leistungsdichte von etwa 800 W/kg widerspiegeln.

Diese überragenden elektrochemischen Eigenschaften der im Rahmen des Projektes hergestellten Muster des Speichermaterials wurden durch den Projektpartner VARTA-Automotive Systems GmbH, Geschäftsbereich Advanced Systems (vorm. NBT) in Hannover geprüft und attestiert. Die diesbezüglichen Daten sind umfassend im Schlussbericht dieses Projektpartners dokumentiert.

Für das entwickelte Herstellungsverfahren werden benötigt

- Reinnickel oder Nickelsulfat
- Dotierungsmaterial wie Zinksulfat und Kobaltsulfat
- Grundchemikalien wie Natronlauge (NaOH), gegebenenfalls Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Ammoniakwasser (NH<sub>3</sub>).

Das Herstellungsverfahren liefert als Nebenprodukt eine Natriumsulfatlösung, deren Verwertung im Projekt in mehreren Varianten untersucht wurde. Die Verwertungsfrage wurde gelöst.

Das entwickelte Verfahren arbeitet kontinuierlich und ohne Druck oder erhöhte Temperatur. Der erforderliche Reaktor in der Dimension 10 m<sup>3</sup> wurde im Projekt bereits in einer Versuchskampagne mit einem vergleichbaren Produkt getestet und ein erfolgreicher Probetrieb durchgeführt.

Damit konnten alle Bedingungen für eine Übertragung des entwickelten Verfahrens in den industriellen Maßstab geschaffen werden.

#### **4.2 Recyclingverfahren für Ni-MH-Boosterbatterien**

Das EFRB-Projekt führt noch nicht zu einer industriellen Fertigung von Elektrofahrzeugen und damit zu einem massenhaften Bedarf dafür erforderlichen Systemkomponenten, wie der Ni-MH-Boosterbatterie, aber in seinen Teilergebnissen zu realisierungsfähigen Neuentwicklungen. Um einerseits die Nachhaltigkeit der Entwicklung zu gewährleisten und auch wegen der inzwischen

erfolgten Serienfertigung von Pkw mit Nickel-Metallhydridbatterien (z.B. Toyota Prius) ist ein effizientes Recycling-Verfahren für Ni-MH-Batterien unbedingt erforderlich. Mit einer Serienfertigung solcher Batterietypen für den Fahrzeugeinsatz tritt das Problem der Ressourcenverknappung der Rohstoffe in den Vordergrund. Insbesondere Nickel und Kobalt sind dabei von besonderem Interesse. Wie die Entwicklung der Metallpreise dieser beiden Metalle zeigt, treten bereits jetzt, also vor einer Serienfertigung von Elektrofahrzeugen des EFRB-Typs, Preisanstiege, insbesondere für Nickel, ein.

Diese Entwicklung führt dazu, dass der Herstellungspreis einer Nickel-Metallhydridbatterie tendenziell ansteigen muss. Andererseits sind möglicherweise für eine Großserienfertigung überhaupt nicht die erforderlichen Rohstoffe darstellbar, unabhängig vom derzeitigen Marktpreis.

Es ist nach heutigem Erkenntnisstand eine generelle Frage, dass es gelingt, einen geschlossenen Stoffkreislauf der Wertmetalle im Rahmen eines „Closed-loop-recyclings“ zu gewährleisten.

Durch das Projekt wurden alle für ein solches „Closed-loop-recycling“ wesentlichen Aspekte untersucht und dabei positive Ergebnisse erreicht.

Insbesondere wurde durch Versuche im halbindustriellen Maßstab der Nachweis eines solchen geschlossenen Stoffkreislaufes erbracht und das technische und technologische Konzept einer industriellen Recyclinganlage erarbeitet.

Durch die durchgeführten Untersuchungen mit Originalmaterial wurden folgende Fragestellungen mit positivem Ergebnis beantwortet:

- Direkte mechanische Zerkleinerbarkeit der Batteriemodule und Einzelzellen ohne aufwendiges mechanisches Zerlegen.
- Thermische Behandlung des zerkleinerten Batterieschrottes in einem kontinuierlichen thermischen Prozess, bei dem alle störenden organischen Bestandteile thermisch zerstört werden und ein siebfähiges Metallkonzentrat anfällt, das alle Wertmetalle des Batterieschrottes enthält.
- Einfache Trennung von Eisenbestandteilen und den übrigen Wertmetallen durch einen Siebklassierprozess.
- Gewährleistung der Rohstoffbereitstellung für die Herstellung der Wasserstoffspeicherlegierung aus Recyclinggut, damit Sicherstellung der Fertigung der negativen Elektrode aus Recycling.
- Chemische Aufbereitung des Wertstoffkonzentrates durch ein nasschemisches Laugungsverfahren, das einerseits eine für die Speichermaterialherstellung geeignete Metallsulfatlösung und andererseits einen für die Fertigung der Speicherlegierung geeigneten Löserückstand liefert.

- Trennung der Metalle Nickel und Kobalt durch Doppelsulfatkrystallisation. Damit wird einerseits ein geeignetes Nickelsalz mit dem erforderlichen Verhältnis Ni : Co > 100 : 1 und andererseits eine praktisch nickelfreie Kobaltsalzlösung erhalten.
- Regeneration der für das chemische Aufbereitungsverfahren erforderlichen Ammoniumverbindungen, wodurch für das Recycling neben thermischer Energie nur noch Grundchemikalien wie Schwefelsäure, Natronlauge und Oxidationsmittel benötigt werden und andererseits nur Natriumsulfatlösung als Abprodukt anfällt, deren Verwertung wie beim bereits dargestellten Speichermaterial-Herstellungsverfahren möglich ist.

Im Ergebnis der durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten existiert nunmehr ein Verfahren, welches die im Batterieschrott enthaltenen Bestandteile wieder verwendet, und zwar sowohl für die Wiedererzeugung des Speichermaterials für die positive Elektrode mit dem notwendigen Verhältnis Nickel : Kobalt als auch einem für die Wiedererzeugung der negativen Elektrode benötigten Wasserstoffspeicherlegierung mit den Hauptbestandteilen Nickel, Kobalt und Seltene Erden.

### **4.3 Nickelhydroxidherstellung aus Recycling-Vormaterial**

Ein geschlossener Stoffkreislauf ist nur dann möglich, wenn der Nachweis geführt werden kann, dass aus den beim Recycling gewonnenen Wertstoffkonzentraten auch tatsächlich wieder batterietaugliches Speichermaterial gewonnen werden kann. Als Zielstellung waren eine ähnliche chemische und physikalische Qualität und eine elektrochemische Speicherkapazität von mindestens 90 Prozent der Theorie nachzuweisen. Diese Aufgabenstellung wurde erfüllt.

Durch das Recyclingverfahren wurde zunächst eine Metallsalzlösung mit einem Nickel-Kobaltverhältnis von ungefähr 9 Teilen Nickel : 1 Teil Kobalt hergestellt. Daraus wurde durch das im Projekt entwickelte Trennverfahren über Ammoniumdoppelsalze Nickel-Kobalt und die übrigen Metalle Mangan, Eisen und andere getrennt. Das durch Kristallisation gewonnene Nickel-Ammoniumsulfat enthielt dabei Nickel und nur so viel Kobalt wie erforderlich und das ebenfalls für den Fällprozess erforderliche Ammoniak. Dieses kristallisierte Nickelkonzentrat wurde direkt in einem Fällreaktor zu Nickelhydroxid umgefällt, wobei neben Natronlauge nur noch für die Korrektur der Zusammensetzung erforderlichen Metallsalzlösungen, vor allem Zinksulfat zugesetzt werden müssten.

Das auf diese Weise gewonnene und wie üblich gereinigte und getrocknete sphärische Nickelhydroxid wurde chemisch, physikalisch und hinsichtlich seiner elektrochemischen Eigenschaften durch VARTA geprüft. Die vorgegebenen Ziele wurden in allen Punkten erreicht.

#### 4.4 Nebenproduktverwertung

Die Herstellung des Speichermaterials Nickelhydroxid als auch das im Rahmen des Projektes entwickelte Recyclingverfahren mit Trennung von Nickel, Kobalt und Seltene Erden über Doppelsulfate liefern eine konzentrierte wässrige Lösung von Natriumsulfat, die die jeweiligen Prozesse als Abprodukt verlässt. In diesen Lösungen enthaltendes Ammoniak wird in beiden Fällen destillativ regeneriert, so dass keine durch Ammonium-Stickstoff belasteten Abprodukte anfallen. Für die Verwertung der Natriumsulfatlösung wurden mehrere Verwertungsvarianten im Produkt untersucht. Die Isolierung als wasserfreies Natriumsulfat und Verkauf dieses Salzes als Nebenprodukt ist wegen der sehr hohen Reinheitsanforderungen und der unkontinuierlichen Kontinuität (Kampagnenbetrieb) nicht zweckmäßig.

Jederzeit möglich ist dagegen eine Umwandlung in Gips und Kochsalzlösung und deren Verwertung als Bergbauversatz oder im Rahmen eines im Projekt entwickelten Konversionsverfahrens zu verkaufsfähigem Bittersalz. Da der Zeitpunkt des Produktionsbeginns und die Anfallmenge für bestimmte Zeiten derzeitig noch nicht feststehen, wird eine verbindliche Verwertungsline noch nicht fixiert. Wichtig ist es, dass mehrere Varianten mit positivem Ergebnis untersucht werden konnten, die das Problem technisch und wirtschaftlich sinnvoll lösen und somit eine sichere und flexible Verwertung garantieren.

Eine Aufspaltung der Natriumsulfatlösung in einerseits eine verwendbare Schwefelsäure und andererseits in ebenfalls in beiden Prozessen benötigte Natronlauge wurde experimentell untersucht. Dieser sehr elegante Weg, mit Hilfe einer Elektrodialyse ein abstoßfreies Gesamtverfahren zu schaffen, stößt aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch auf beträchtliche wirtschaftliche Schwierigkeiten, wegen des damit verbundenen Elektroenergiebedarfes.

Zwar gelingt es, durch das an sich bekannte Elektrodialyseverfahren die beiden Grundchemikalien Schwefelsäure und Natronlauge zu erzeugen und praktisch alles Natriumsulfat zu zerlegen, aber der erforderliche Energiebedarf liegt mit

12.200 kWh/ t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>            bzw.  
8.900 kWh/t NaOH

gegenwärtig noch viel zu hoch. Die Analyse der Wirkungsgrade der Elektrodenprozesse hat ergeben, dass dieser hohe spezifische Energieverbrauch im Wesentlichen durch die beim gegenwärtigen Entwicklungsstand noch unbefriedigenden energetischen Wirkungsgrade bedingt sind, welche etwa

29 % für die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Erzeugung            und  
48 % für die NaOH-Erzeugung

betragen.

## **6 Anhang**

**6.1 Versuchsanlage Sondershausen mit 20 l- und 100 l-Reaktoren**

**6.2 Ergebnisse der Maßstabsübertragung**

**6.3 Kornformen und Kornverteilung eines bimodal verteilten Produktes**

**6.4 Aufbau des Kristallisators**

**6.5 Zerkleinerungsversuch von Batterieschrott**

**6.6 Verfahrensstammbaum und Gesamtprozessschema des Batterierecyclings von Ni-MH-Boosterbatterien**

## **6. ANHANG**

---



## **Anhang 6.1**

---

Versuchsanlage Sondershausen mit

20 l- und 100 l-Reaktoren



Bild 1: Gesamtansicht



Bild 2: Reaktorkaskade mit 20-Liter Reaktor und Klärer



Bild 3: Ansicht 20-Liter Reaktor



Bild 4: Gesamtansicht der Versuchsanlage mit 100 Liter-Rührreaktor



Bild 5: Abwurf des Nickelhydroxids vom Bandfilter

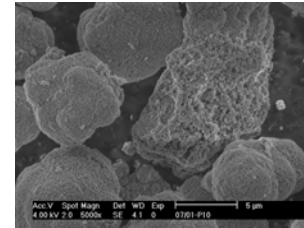
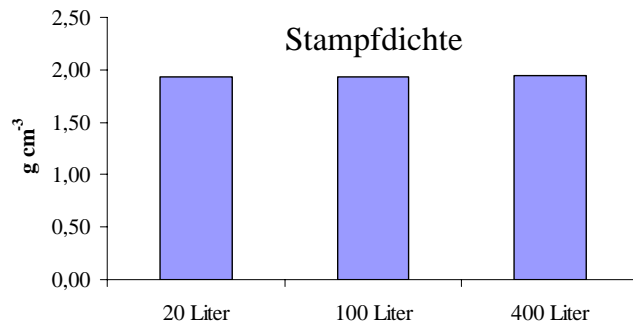
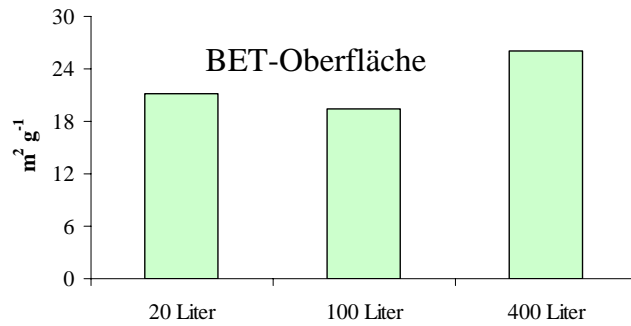
## **Anhang 6.2**

---

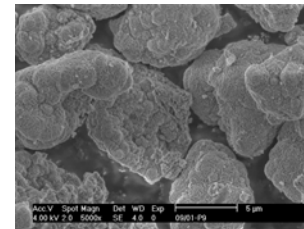
Ergebnisse der Maßstabsübertragung

## Prozessparameter und Produkteigenschaften

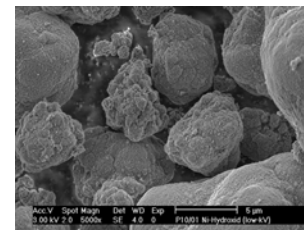
Reaktorgröße Liter	spez. Durchsatz kg/(m <sup>3</sup> h)	pH-Wert	Trübedichte g/Liter
20	19,6	12,6	350
100	20,1	12,5	300
400	20,5	12,6	350



20 Liter

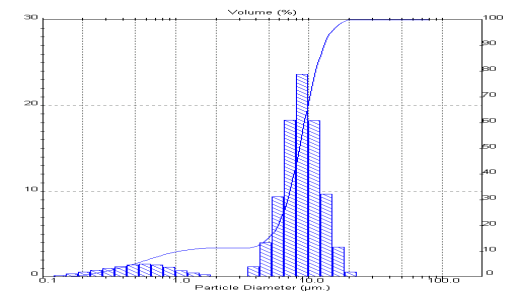
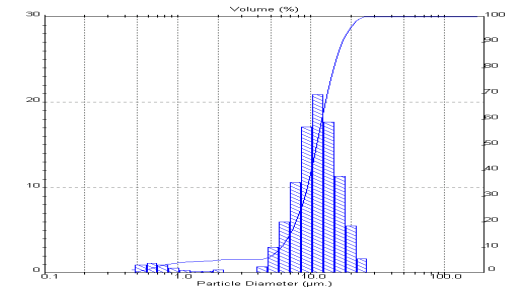
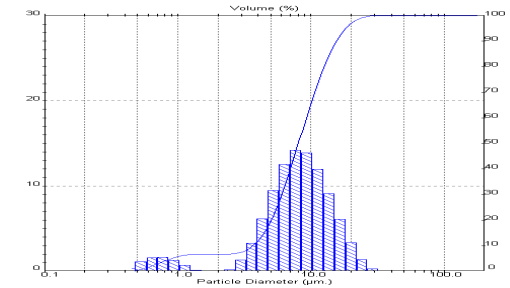


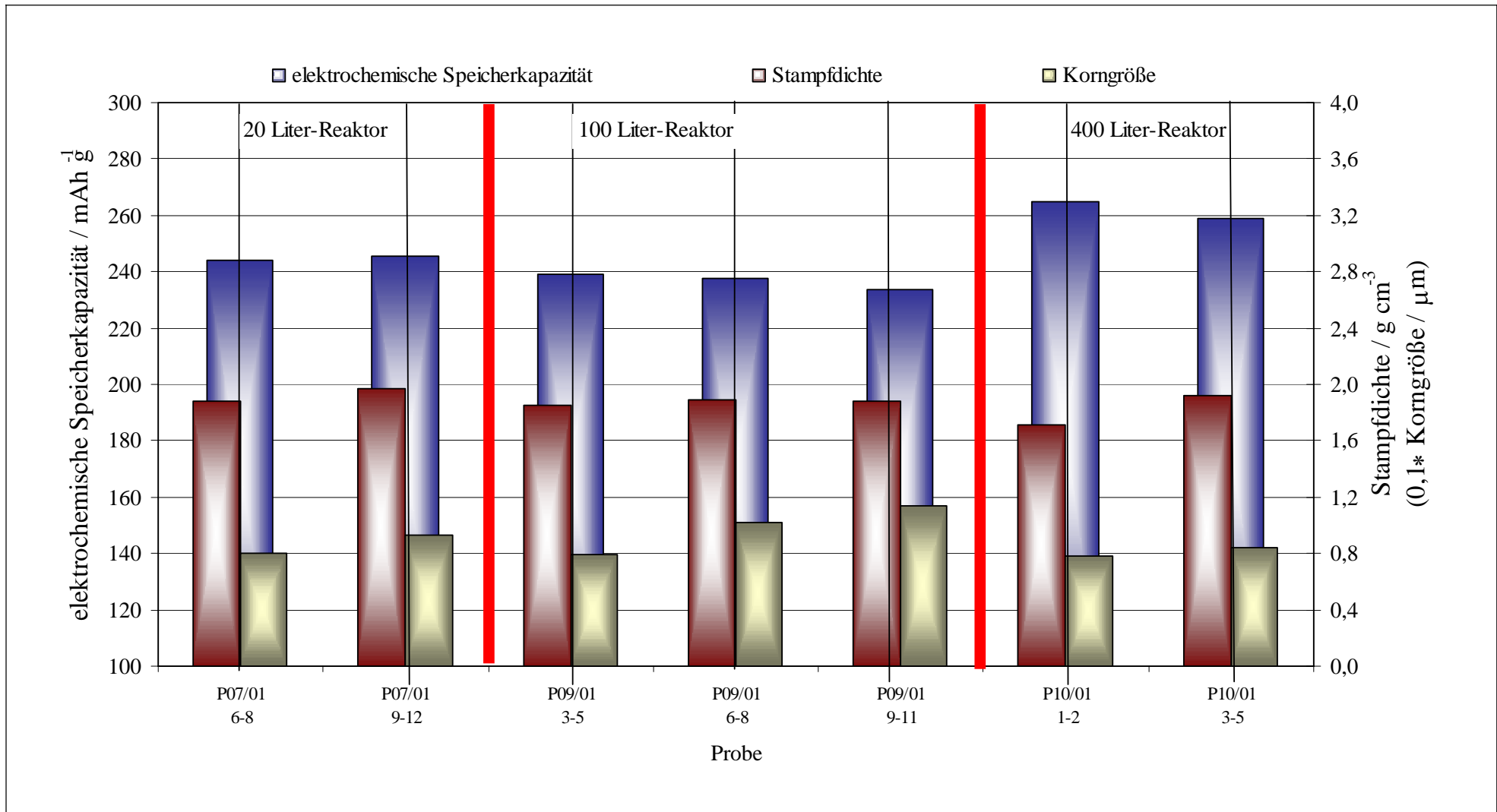
100 Liter

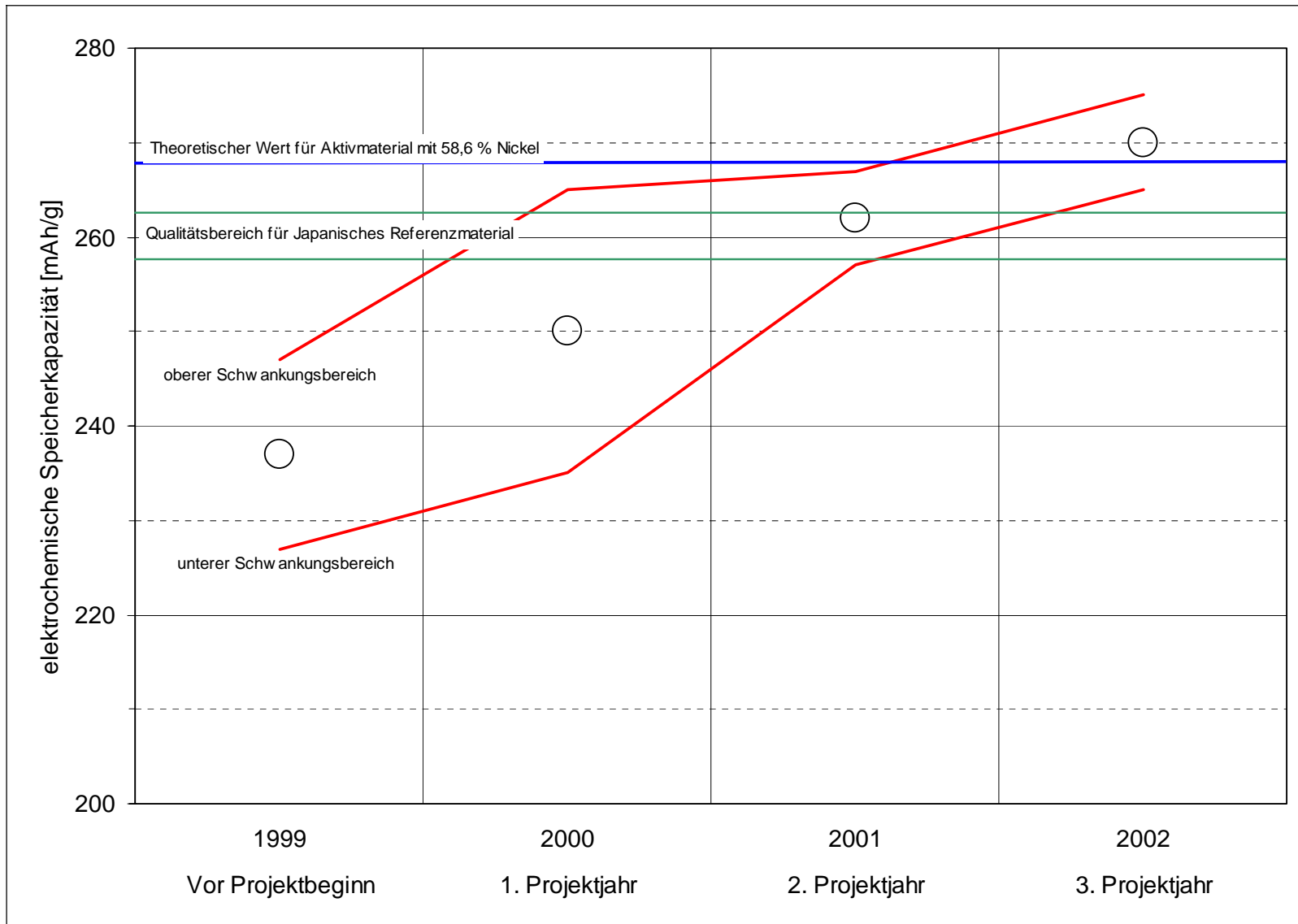


400 Liter

## Partikelgrößenverteilung







Steigerung der elektrochemischen Speicherkapazität von Nickelhydroxid im Rahmen von Forschungsarbeiten

## **Anhang 6.3**

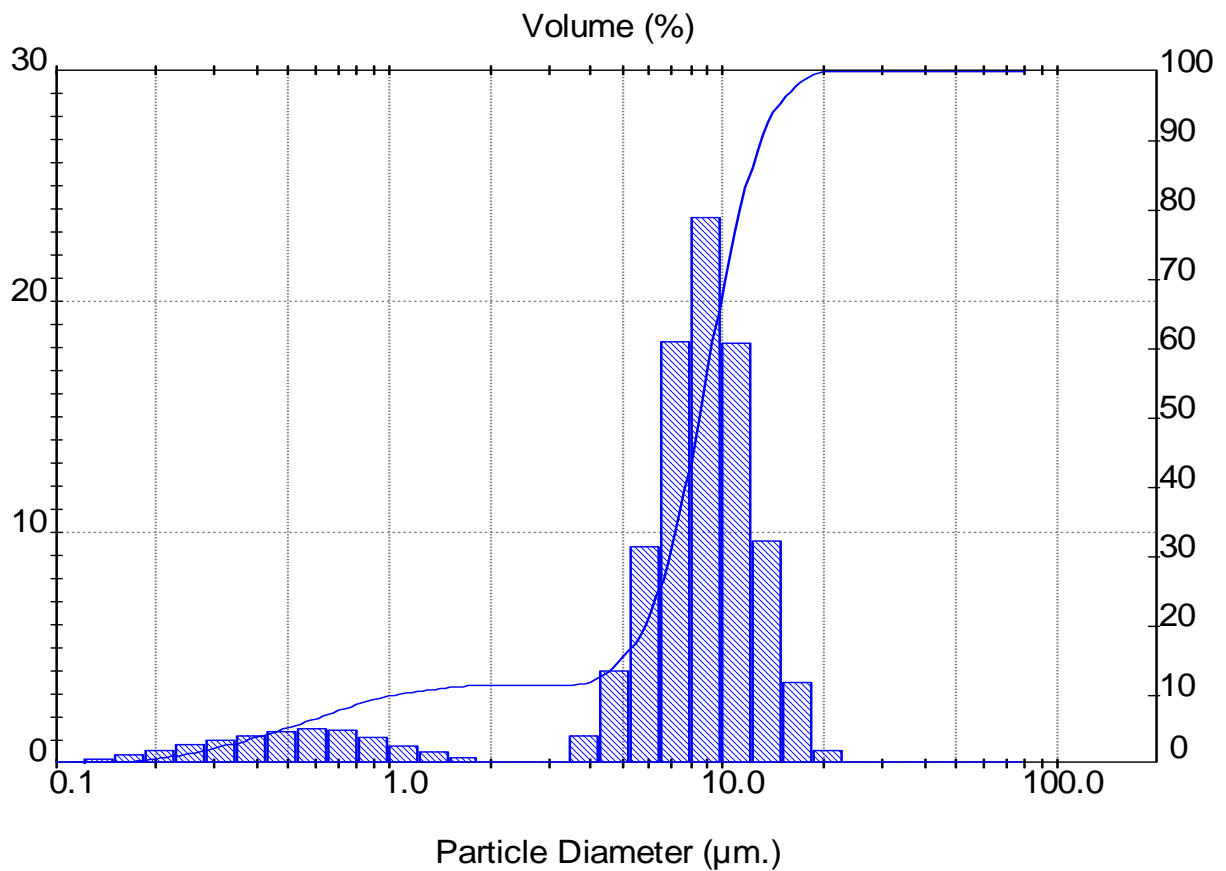
---

Kornformen und Kornverteilung eines bimodal verteilten Produktes

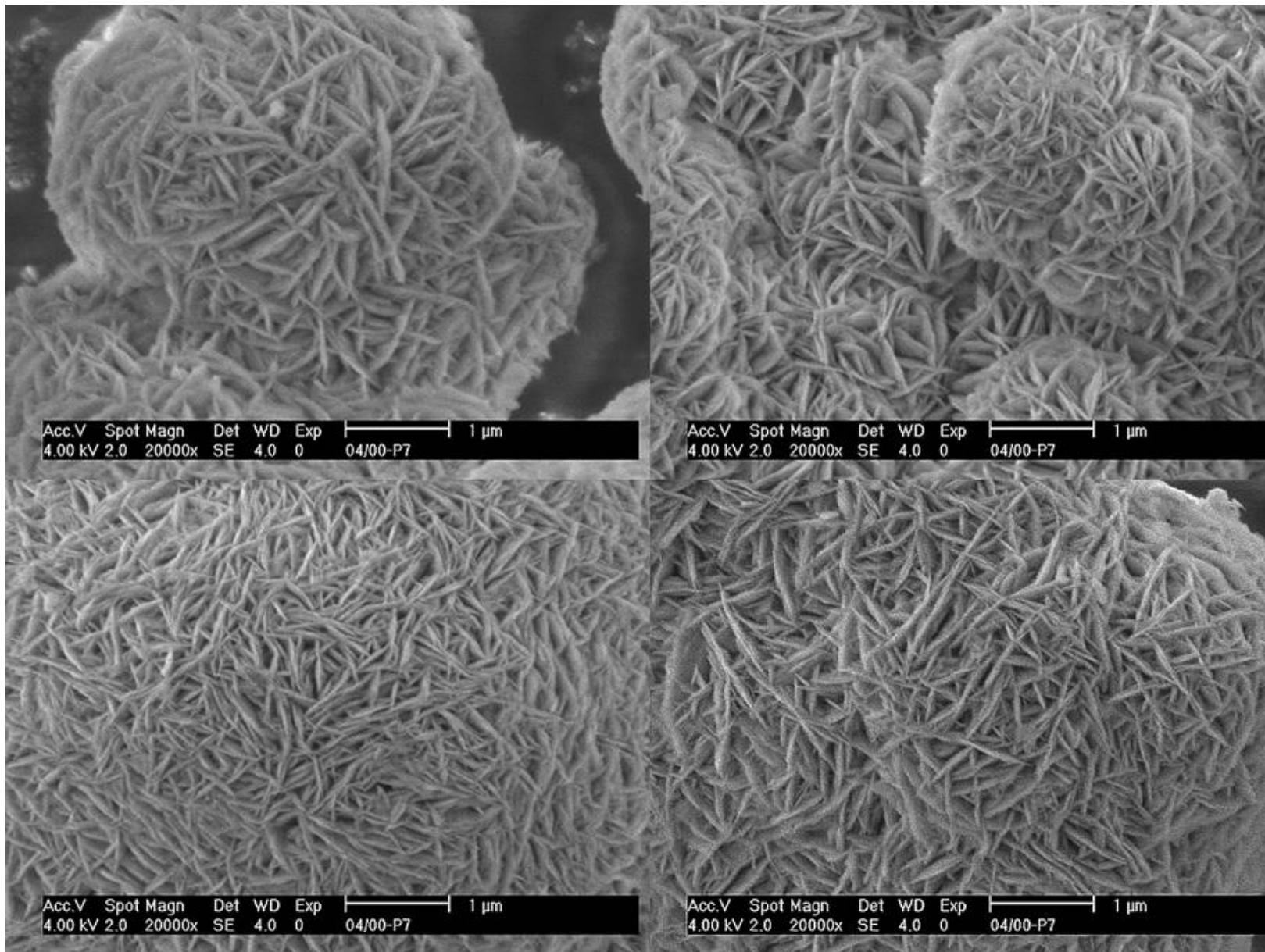


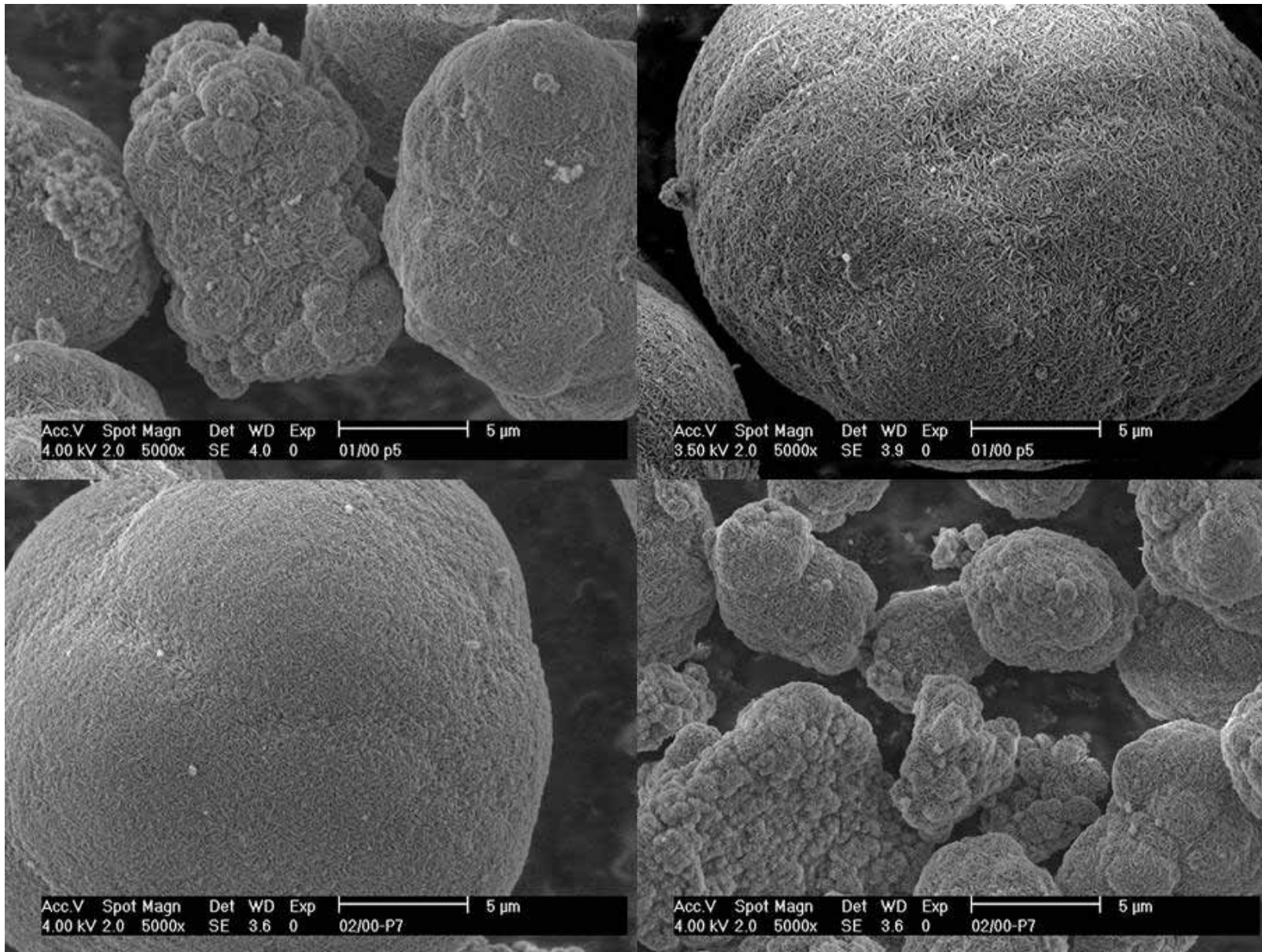
**Result: Derived Diameters Table**

ID: Nickelhydroxid 10/01		Run No: 22		Measured: 6.7.2001 15:04	
File: P10_01		Rec. No: 25		Analysed: 6.7.2001 15:04	
Path: D:\EIGENE~1\SONSTI~1\SIZER\				Source: Analysed	
Range: 45 mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS1	
Presentation: 2OHD		Analy sis: Poly disperse		Obs': 20.4 %	
Modifications: None				Residual: 0.509 %	
Conc. = 0.0147 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A.= 2.2124 m <sup>2</sup> /g	
Distribution: Volume		Span = 1.412E+00		Uniformity =3.537E-01	
A.S.T.M Derived Diameters (µm)					
N	3	2	1	0	
D[4, N]	8.33	4.75	2.13	1.24	
D[3, N]		2.71	1.08	0.66	
D[2, N]			0.43	0.32	
D[1, N]				0.24	
Distribution Moments					
	Mean	Stan. Dev.	Skewness	Kurtosis	
Volume	8.33	3.965	-0.1273	0.2914	
Surface	2.71	3.902	1.4614	1.0592	
Length	0.43	0.988	8.6262	84.3652	
Number	0.24	0.211	24.8154	1045.9069	
Distribution Percentiles (µm) -- Volume					
Percentile	Size	Percentile	Size		
10.0 %	1.04	80.0 %	11.25		
20.0 %	5.84	90.0 %	12.99		
50.0 %	8.46				
Distribution Modal Sizes (µm)					
Mode	Size	Mode	Size		
1	8.91	2	0.60		



Partikelgrößenverteilung nach der 74. Versuchsstunde

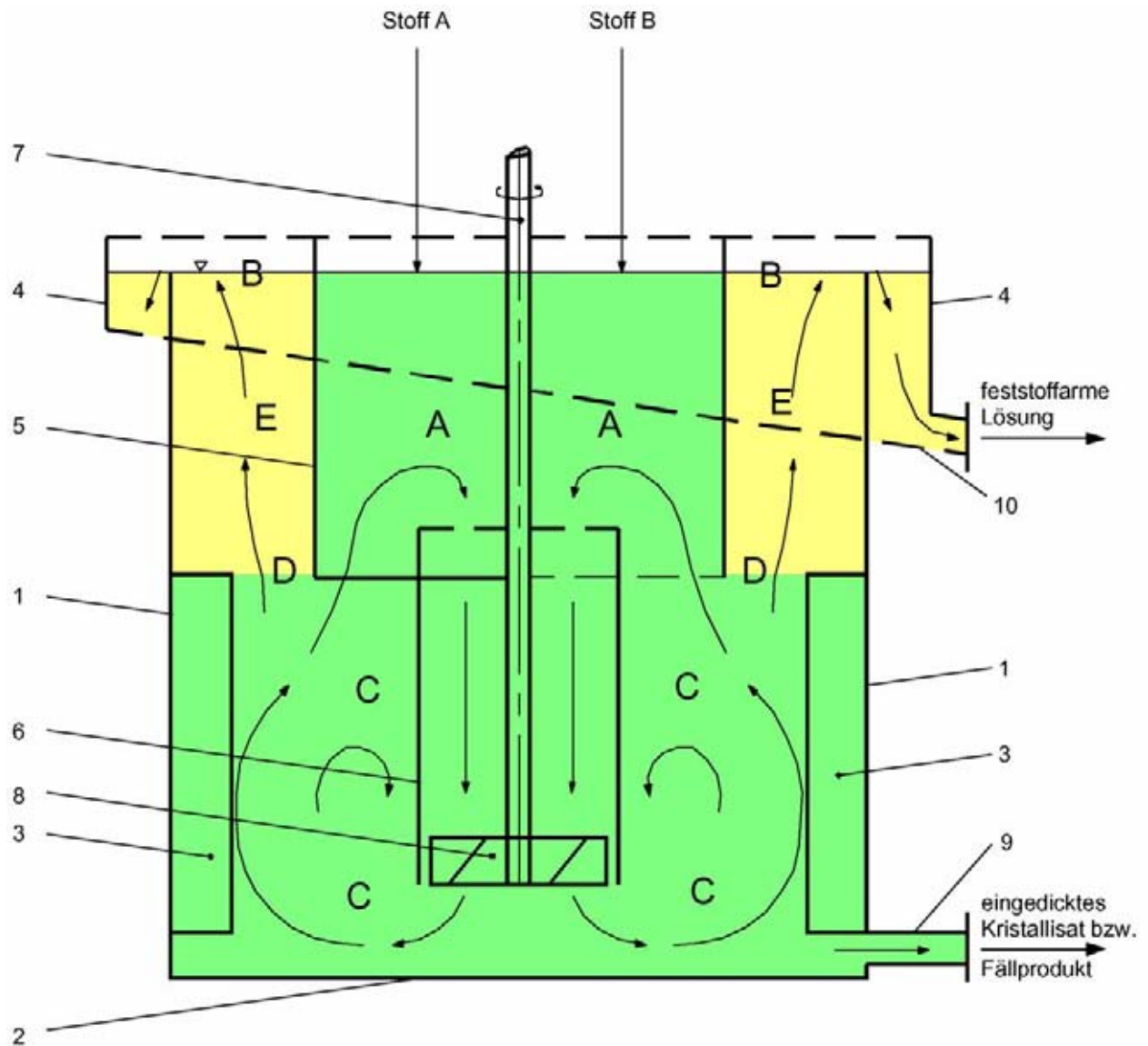




## **Anhang 6.4**

---

Aufbau des Kristallisators



- |    |                                     |
|----|-------------------------------------|
| 1  | zylindrischer Behälter              |
| 2  | ebener oder konischer Behälterboden |
| 3  | Wandstrombrecher 90° versetzt       |
| 4  | Überlaufrinne                       |
| 5  | ringförmiges Trennblech             |
| 6  | ringförmiges Leitrohr               |
| 7  | vertikale Rührwelle                 |
| 8  | 6-Schrägblattrührer                 |
| 9  | Kristallisataustrag                 |
| 10 | Lösungsaustrag                      |

## Typischer Aufbau der Kristallisators

## **Anhang 6.5**

---

Zerkleinerungsversuch von Batterieschrott



Batterieschrott, sortiert



Vorzerkleinerung, Module nach der Vorzerkleinerung



Nachzerkleinerung, UG 600 MS mit Ein- und Austrag





Nachzerkleinerung, Material der mit einem UG 600 MS nach zerkleinerten Rundzellen



Nachzerkleinerung, Material der mit einem UG 600 MS nach zerkleinerten Module

## **Anhang 6.6**

---

Verfahrensstammbaum und Gesamtprozessschema  
des Batterierecyclings von Ni-MH-Boosterbatterien

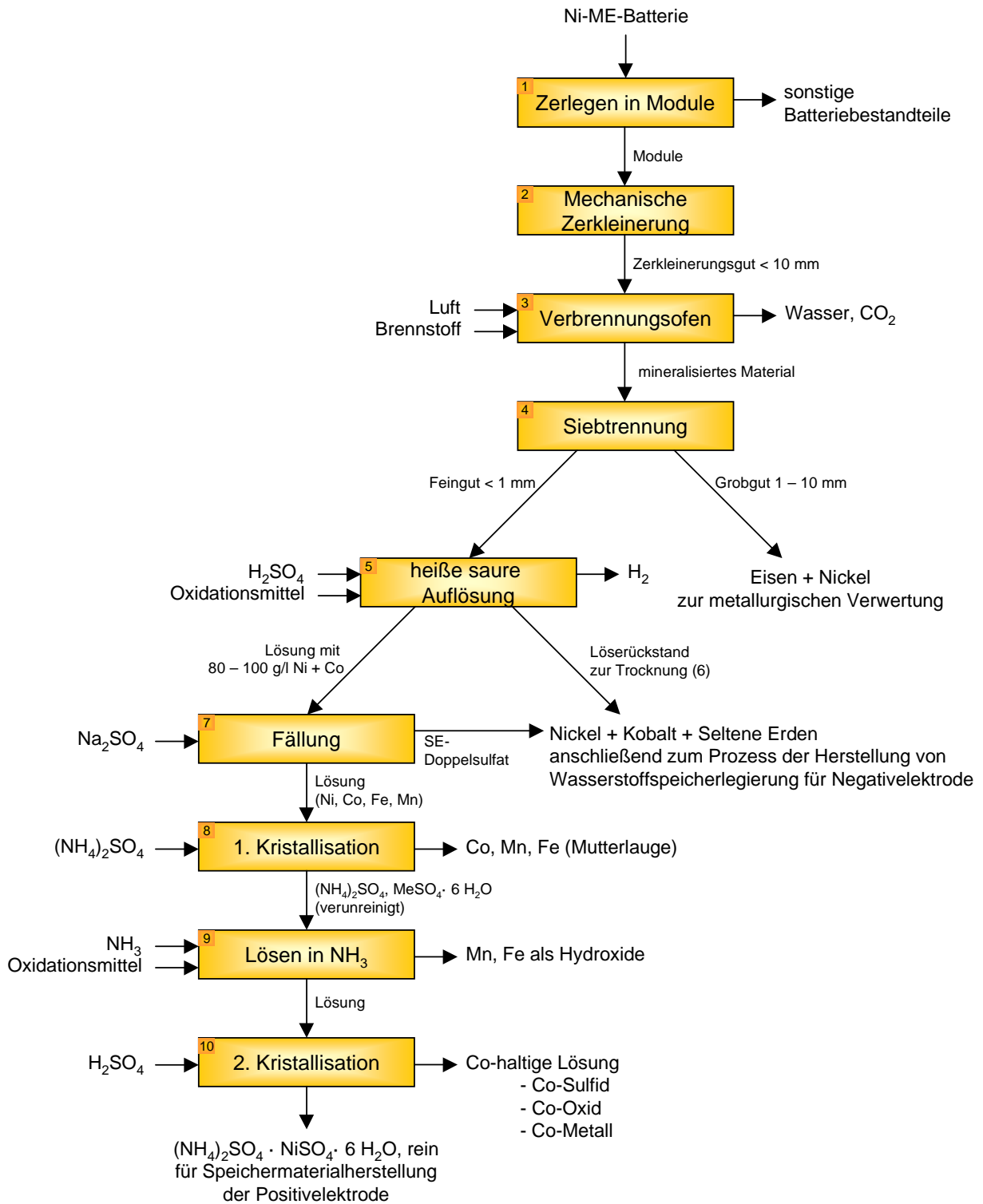
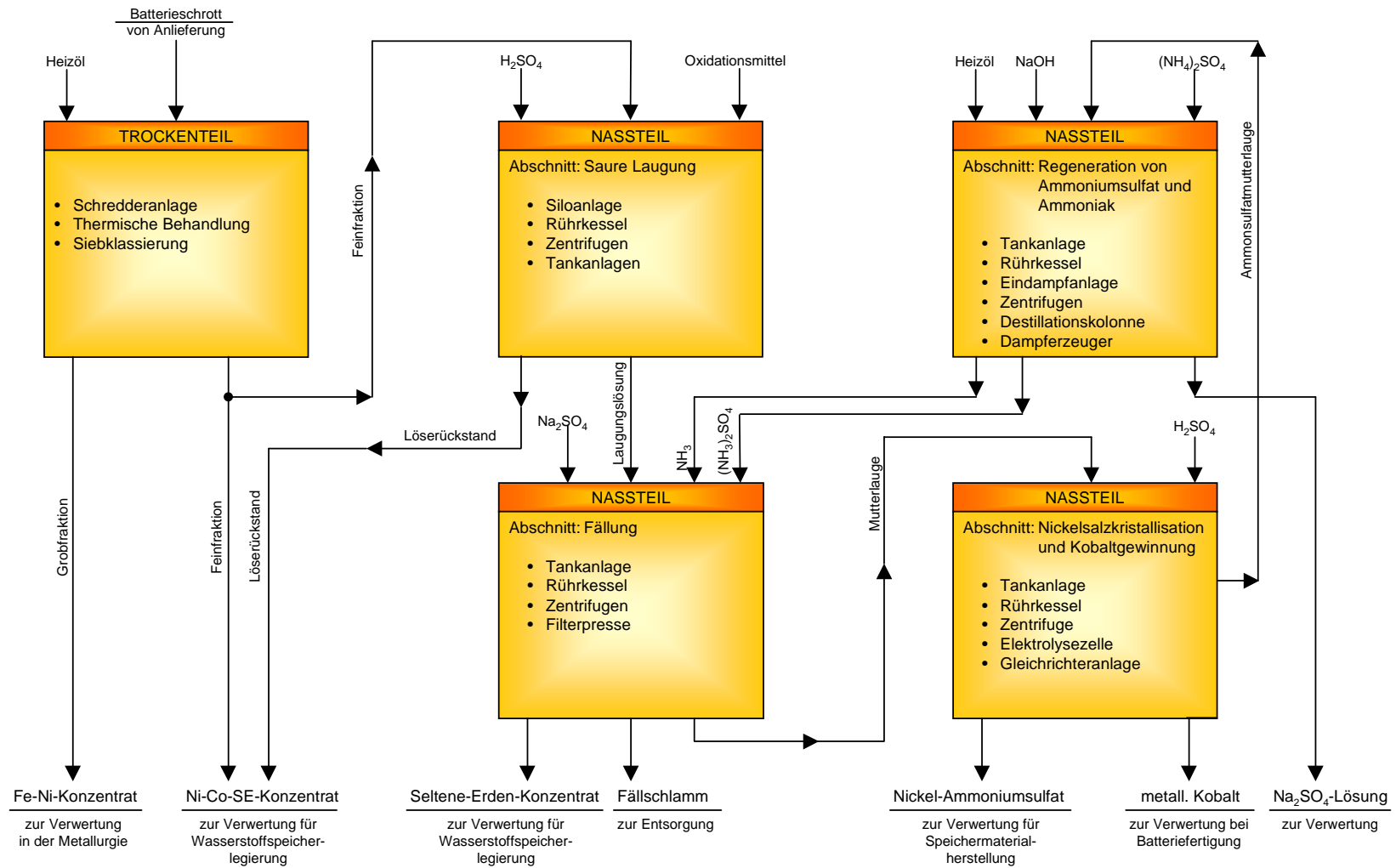


Bild 1: Verfahrensstammbaum des Recyclingverfahrens



**GESAMTPROZESSSCHEMA RECYCLING**