



# Recycling von Seltenen Erden- und High-tech-Metallen

Elionor Rombach, Stephanie Kruse & Bernd Friedrich

## 1 Einleitung

Der Erfolg Deutschlands als Industriestandort mit Hochtechnologie basiert auf dem Können, Spitzenprodukte zu erzeugen. Im Bereich innovativer, umweltfreundlicher Technologien ist absehbar, dass der Ressourcenbedarf an Metallen und Energieträgern in Zukunft steigen wird. Dies ist u.a. dadurch zu begründen, dass die Bandbreite an Rohstoffen für Hightech-Produkte stetig größer wird. Schon jetzt ist die Hebelwirkung der sogenannten wirtschaftsstrategischen Metalle in importabhängigen Volkswirtschaften wie Deutschland so groß, dass bei einem Versorgungsengpass ganze Wertschöpfungsketten lahmgelegt werden können. Der optimalen Nutzung limitierter Ressourcen für einen langfristigen Technologieerfolg kommt demnach eine besondere Bedeutung zu. Insgesamt ist das Wissen um diese hinsichtlich ihrer Versorgungslage von der EU-Kommission im Juli 2011 als „kritisch“ eingestuft. Für die zu untersuchenden Gesamtprozessketten, von der Lagerstätte bis hin zur Metallurgie und dem Recycling, besteht ein unbestritten hoher Forschungsbedarf. Hier sind Bildungseinrichtungen wie die RWTH Aachen University gefordert, durch interdisziplinäre Erweiterung, Vernetzung und Fokussierung ihrer Rohstoffkompetenz, Lösungsstrategien zu erarbeiten. Die folgenden Beispiele zur Entwicklung ressourceneffizienter Kreislauf-/Recyclingstrategien für Permanentmagnete (Selten-Erd-Elemente), Dünnschicht-Solarmodule (Tellur, Indium, Gallium) und Altbatterien (Lithium) geben hierzu einen Einblick in aktuelle Forschungsprojekte des IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling.

## 2 Rückgewinnung von Selten-Erd-Elementen aus Permanent-Magneten

Neodym-Eisen-Bor-Magnete sind die stärksten bekannten Permanentmagnete, die im Rahmen der Elektromobilität und für Windkraftanlagen eingesetzt werden. Sie stellen das Hauptanwendungsfeld für die Selten-Erd-Elemente (SEE) Neodym, Praseodym und Dysprosium dar. Die gängigste Magnetlegierung  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  setzt sich zusammen aus etwa:

65 – 70 % Eisen (Fe), 30 % Nd und Pr,  
1 % Bor sowie  
ca. 4 % weiteren Legierungselementen (<3 % Dy, evtl. Tb)

Wegen des steigenden Rohstoffbedarfs an SEE und den durch die Monopolstellung Chinas im Primärrohstoffbereich verursachten Versorgungsrisiken gewinnt das SEE-Recycling von Produktions- und End-of-Life-(EoL-)Schrotten zunehmend an Bedeutung. Feste Schrotte können i.A. über Hochfrequenz-Vakuumschmelzen in Legierungsform zurückgewonnen werden. Aufgrund massiver Probleme hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften der aus solchen Legierungen reproduzierten Permanentmagnete und daraus resultierender wirtschaftlicher Einbußen, werden derartige Recyclingketten derzeit jedoch nur selten angewendet. Abgesehen von verschiedenen Verfahrenskonzepten, die noch im Entwicklungsstadium sind, existiert bislang kein industriell umgesetztes Recyclingverfahren (ROMBACH & FRIEDRICH 2014).

### Anschriften der Autoren:

Dr.-Ing. Elionor Rombach, Dipl.-Ing. Stephanie Kruse,  
Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich  
RWTH Aachen University,  
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling  
Intzestraße 3,  
52072 Aachen



## 2.1 Verfahrensentwicklung

Das IME beschäftigt sich seit mehreren Jahren im Rahmen des SIEMENS Forschungsbereiches „green mining & separation“ mit der Prozessentwicklung zur ressourceneffizienten Rückgewinnung von SEE aus Magnetmaterial (KRUSE & RAULF 2015). Kernidee hierbei ist die selektive Abtrennung der SEE und deren Rückführung in den Fertigungsprozess; eine direkte Rückführung der Magnetlegierung selbst ist - wie beschrieben - wegen der hohen Reinheitsanforderungen bisher nicht möglich. Die Herausforderung beim Recycling besteht in der Auswahl und der Kombination geeigneter Aufbereitungs-, hydro- und pyrometallurgischer Verfahrensschritte. Wichtig für die Qualität des angestrebten Recyclingproduktes ist die Sortenreinheit der Schrotte, die aktuell für EoL-Produkte oftmals nicht gewährleistet werden kann.

**Aufbereitung:** Im Allgemeinen ist jedem metallurgischen Prozessmodul ein Aufbereitungsschritt vorgeschaltet (Ausnahme: kontaminationsfreie, stückige Produktionsschrotte). Dieser zielt auf die Entfernung von Störstoffen (organische Komponenten, metallische Beschichtungen) sowie auf eine Entmagnetisierung. Meist wird hier ein thermischer Prozess gewählt, da rein mechanische Prozesse aufgrund der besonderen Materialcharakteristik schnell an ihre Grenzen stoßen. Dies bezieht sich zum einen auf die magnetischen Eigenschaften und zum anderen auf die sehr geringe Partikelgröße, sofern die Magnete nicht in ihrer gepressten und gesinterten Form verbleiben.

**Pyrometallurgie:** Pyrometallurgische Prozessmodule zielen in erster Linie auf eine selektive Oxidation der SEE. Während die SEE aufgrund ihrer niedrigen freien Oxidationsenthalpie in eine Schlackenphase überführt werden können, verbleiben die Begleitelemente in metallischer Form. Der hohe Schmelzpunkt der Magnetlegierung ( $>1500^{\circ}\text{C}$ ) sowie die vergleichbaren Dichten der entstehenden schmelzflüssigen Metall- und Schlackenphase sind hierbei die wesentlichen Herausforderungen. Erste Forschungsergebnisse haben gezeigt, dass das Material bereits im Vorhinein einen gewissen Sauerstoffgehalt aufweisen muss, damit die Überführung in den schmelzflüssigen Zustand mit anschließender Phasentrennung überhaupt gelingt; diese Voraussetzung muss über Konditionierungsbehandlungen gewährleistet werden:

- Bei Sauerstoffzugabe ist davon auszugehen, dass es zu der angestrebten Zersetzungsreaktion der Magnetphase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  unter Bildung von  $\alpha\text{-Fe}$  und  $\text{SEFeO}_3$  kommt.
- Die Zugabe von Eisenoxid als Oxidationsmittel für die SEE führt dagegen nur zu einer eingeschränkten Separation der SEE von Eisen.
- Eine zusätzliche Kohlenstoffzugabe setzt den Schmelzpunkt des Materials durch Bildung ei-

ner Gusseisenphase herab und bewirkt im weiteren Verlauf einen Austrag überschüssigen Sauerstoffs in Form von  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ .

Weiterhin zeigte sich, dass eine Phasentrennung unabhängig von den zugrundeliegenden Dichteverhältnissen abläuft. Daher ist davon auszugehen, dass dieser Trennvorgang eher durch Unterschiede in der Viskosität bzw. eine hohe Grenzflächenspannung ermöglicht wird. Je nach Einsatzmaterial konnten die SEE-Gehalte der Metallphase auf deutlich unter 0,5 % reduziert werden. Die Färbung der separierten Schlackenphase lässt auf einen hohen SEE-Anteil schließen (Abb. 1).



Abb. 1: Oxid- und Metallphase nach Einschmelzen der Magnetlegierung

Für die Prozessentwicklung ist zu beachten, dass auf die Verwendung von Schlackenbildnern sowie Flussmitteln explizit verzichtet werden sollte, da diese die Schlackenphase verunreinigen und die Konzentration der SEE herabsetzen.

**Hydrometallurgie:** Hydrometallurgische Prozessmodule wurden durch vollständige Laugung der gemahlene Magnete in Schwefelsäure mit anschließender Fällung durch verschiedene Fällungsmittel untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Schwefelsäure für die Laugung der Magnete geeignet ist und die hierdurch gelösten SEE selektiv durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  gefällt werden können. Durch die Fällung konnten 85 % der SEE mit einer Reinheit von bis zu 99 % als SEE Mischsalz gewonnen werden. Problematisch hierbei ist jedoch die fehlende Selektivität der Laugung, weshalb auch große Mengen an Eisen in die wässrige Phase überführt werden, die anschließend ebenfalls zurückgewonnen werden müssen.

**Recyclingroute:** Derzeit arbeitet das IME an verschiedenen Verfahrenskombinationen, welche die pyrometallurgische Erzeugung einer oxidischen Schlackenphase vorsehen, die anschließend



hydrometallurgisch gereinigt wird, bevor die gelösten SEE in Form eines Mischsalzes ausgefällt werden. Zur Aufbereitung der Sekundärrohstoffe (Nd-FeB-Schrotte) wird ein mechanischer u./od. thermischer Konditionierungsschritt durchgeführt. Der pyrometallurgische Prozessschritt reduziert die Einsatzmenge in die Laugung (SEE-reiches Oxid). Zudem kann hierdurch der nasschemische Aufwand zur Abtrennung der Begleitelemente erniedrigt werden. Auf eine hydrometallurgische Reinigung kann trotz der hohen Selektivität des Einschmelzens nicht verzichtet werden, da hohe Anforderungen an die Reinheit der SEE zum Einsatz für die Magnetproduktion gestellt werden. Je nach der gewünschten chemischen Verbindungsform des erzeugten Recyclingprodukts ist abschließend eine Reduktion des erzeugten SEE-Mischsalzes mittels Schmelzflusselektrolyse notwendig (SEE-Legierung). Die im Prozessverlauf entstehenden Nebenprodukte können bestenfalls anderen Prozessrouten zugeführt werden. (Abb. 2).

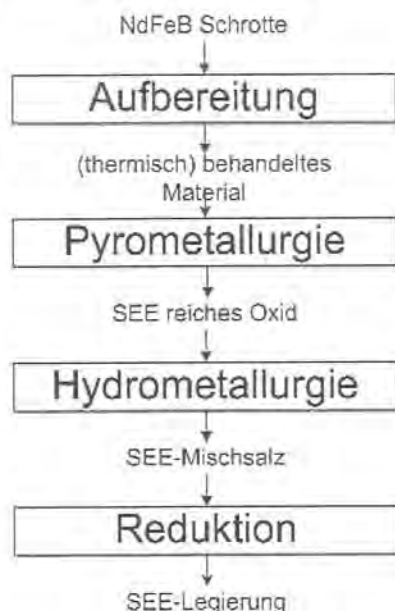


Abb. 2: Gemeinsam vom I.A.R. und dem IME (beide RWTH Aachen University) entwickelte Recyclingroute zur Rückgewinnung von SEE aus NdFeB-Magnetschrotten

Insgesamt zeigen die bisherigen Forschungsergebnisse, dass durch die Kombination geeigneter Prozessschritte SEE mit einer hohen Ausbeute aus Magnetschrotten zurückgewonnen werden können. In weiteren Untersuchungen soll nun gezeigt werden, dass diese Recyclingroute auch bei Einsatz gemischter Schrottfractionen (Produktions-/EoL-Schrotte) den gewünschten Separationserfolg bringt. Eine Wirtschaftlichkeits- und Umweltbetrachtung soll im Anschluss daran festlegen, welche Prozessabfolge aus ökonomischer und ökologischer Sicht zu wählen ist.

### 3 Rückgewinnung von Tellur, Indium und Gallium aus Dünnschicht-Solarmodulen

Dünnschicht-Solarmodule auf Basis von Cadmiumtellurid (CdTe) bzw. Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) gelten derzeit aufgrund ihres geringen Gewichts in Verbindung mit niedrigen Herstellungskosten als aussichtsreichste Technologie im Photovoltaikbereich. Üblicherweise werden die lichtabsorbierenden Halbleiterschichten dieser Module auf einem Glassubstrat unter Verwendung von chemischen Bädern (CBD) oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) aufgebracht (Abb. 3).

Da die Lebensdauer der Panels auf 20 bis 30 Jahre begrenzt ist, wird in naher Zukunft bei steigendem Rohstoffbedarf ein europaweites Solarschrottaufkommen in der Größenordnung um 3 Mio. Jahrestonnen für ein Recycling erwartet (BECKMANN 2012). Besonderes Augenmerk gilt den wirtschaftsstrategischen Hightech-Metallen Tellur (Te), Indium (In) und Gallium (Ga). Diese zeichnen sich durch einen stark dissipativen Charakter aus, der sich durch Massenanteile von teils weit unter 200 ppm sowohl auf der Seite der Georessourcen als auch auf der Produktseite dokumentieren lässt. Problematisch bei diesen Metallen ist, dass sie einerseits als Koppelprodukte anderer (Massen-)Metalle nur in sehr geringen Mengen primär gewonnen werden (Te bei der Primärkupfererzeugung, In bei der Primärzink(-Blei)-Erzeugung, Ga bei der Primäraluminiumerzeugung) und andererseits kaum recycelt werden (EoL-Recyclingraten: <1 %). Die größte Herausforderung beim Recycling von Dünnschicht-Solarmodulen besteht darin, die mit Schichtdicken im Bereich von 1 bis 7 µm äußerst dünnen Funktionsschichten selektiv abzutrennen. Aktuelle Recyclingverfahren beinhalten stets mindestens einen hydrometallurgischen Behandlungsschritt der Panels. Sie sind daher alle mit einem hohen Verbrauch an verschiedenen umweltbelastenden Säuren und Chemikalien verbunden. (UNEP 2011; ROMBACH & FRIEDRICH 2014)

#### 3.1 Verfahrensentwicklung

Am IME wird derzeit in Zusammenarbeit mit AC-CUREC Recycling GmbH ein innovatives Verfahren zur Trennung von Halbleiterschichten auf Basis von Mikrowellentechnologie untersucht (BAROSINSKI, FRIEDRICH et al. 2015). Basis dieser Untersuchungen ist die Tatsache, dass die Mikrowellenstrahlung bei sehr großem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis über eine signifikante Anregung der Elektronen an der Metalloberfläche lokal Wärme erzeugt, die nicht ausreichend über den Metallkörper abgeführt werden kann. Bei entsprechender Arbeitsleistung re-




|   |               |   |
|---|---------------|---|
| Frontglas   | 4 000 µm      |  |
| Verkapselung  | 700 µm        |   |
| ZnO:Al  | 0,3 - 1 µm    |   |
| i-ZnO   | 0,05 - 0,1 µm |   |
| CdS or ZnS  | 0,05 µm       |   |
| CIGS [Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , CuInS <sub>2</sub> ] | 1,5-2,5 µm    |   |
| Mo  | 0,3 - 0,4 µm  |   |
| Trärglas  | 3 000 µm      |   |

Abb. 3: Beispielhafter Aufbau eines CIGS-Panels ([www.photovoltaiksolarstrom.de](http://www.photovoltaiksolarstrom.de)).

suliert hieraus eine starke Erhitzung der Metalloberfläche (THOSTENSON & CHOU1999).

Prozessentwicklung: Im Jahr 2014 wurde am IME eine 48 kW leistungsstarke Labor-Mikrowellenanlage der Firma Fricke und Mallah Mikrowellentechnik GmbH installiert. In der Testkammer (Ø: 650 mm) können Proben im kg-Maßstab behandelt und durch eine in-situ-Videokamera hinsichtlich der erzielten Wärmeverteilung über die gesamte Oberfläche beobachtet werden. Wesentliches Merkmal der Anlage ist die Flexibilität hinsichtlich der Einsatzstoffe, der Strahlungsintensität und der Prozessatmosphäre. Sie lässt sich wahlweise unter Luft, Schutzgas oder Vakuum betreiben, letztere um beispielsweise Destillationsvorgänge zu begünstigen (Abb. 4).

Mit der beschriebenen Anlage wird der Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Entfernung von Funktionsschichten aus CIGS-Solarmodulen untersucht. Kernidee hierbei ist, dass aufgrund der extrem niedrigen Schichtdicken auf einem transparenten Glasträger, eine selektive Einkopplung der

Mikrowellenstrahlung Oberflächentemperaturen erzeugt, die ein Abtrennen der Schichten durch Verdampfung ermöglichen. Voraussetzung hierfür ist eine Vorzerkleinerung mit Abtrennung des organischen Materialanteils aus der Verkapselungsschicht (Abb. 5).

In ersten Untersuchungen unter Vakuum bzw. Unterdruck (30-120 s; <1 mbar) konnten deutlich erhöhte Oberflächentemperaturen der Panelstücke ermittelt werden; die behandelten Panelstücke waren nahezu durchsichtig, d.h. die metallisierte Schicht größtenteils abgetragen (Abb. 6).

Insgesamt konnte die prinzipielle Eignung dieser innovativen Technologie für das Recycling von Dünnschicht-Solarmodulen nachgewiesen werden. Nach Analysen des behandelten Materials durch XRF und EDX konnte im Einzelnen bisher gezeigt werden, dass

- die Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und Probenmaterial durch die Feldverteilung in der Reaktorkammer stark beeinflusst werden,
- bei Betrieb ohne Vakuum die Entfernung der

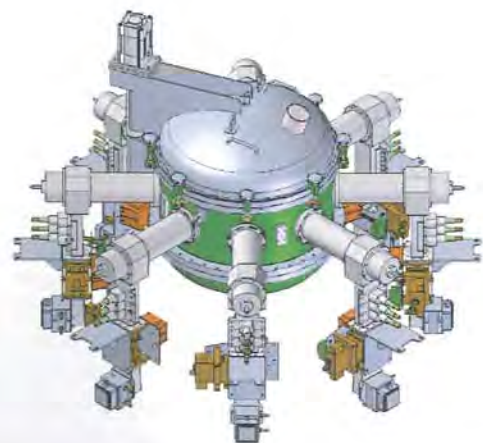


Abb. 4: Mikrowellenanlage am IME (links), Skizze der Testkammer mit Mikrowellen-Generatoren (rechts)





Abb. 5: CIGS-Solarmodule nach der mechanischen Zerkleinerung.

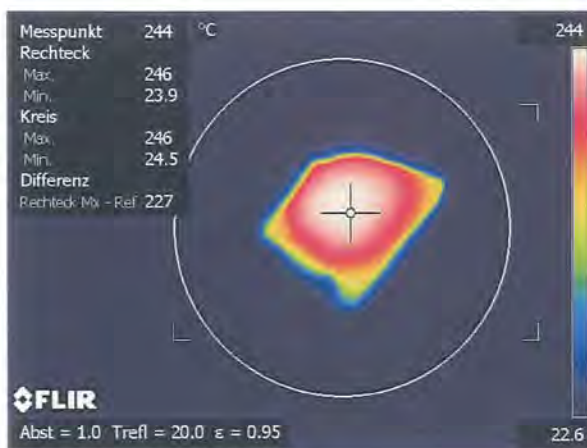


Abb. 6: Zerkleinerte CIGS-Solarmodule unmittelbar nach der MW-Behandlung: Oberflächentemperaturen (oben), Abtrag der Funktionsschichten (unten).

Halbleiterschichten hauptsächlich auf einer durch lokale Plasmabildung an der Materialoberfläche verursachten Temperaturerhöhung beruht,

- trotz unvollständiger Entfernung der Funktionsschichten, deren In- und Ga-Gehalte teilweise (bis zu 36 %) sowie deren Kupfer- und Selen-Gehalte deutlich messbar (bis zu 98 %) gesenkt werden können.

Durch weitere Versuche unter Vakuum soll der Effekt der Plasmabildung eliminiert werden, um so den direkten Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf das Probenmaterial zu ermitteln. Die in Form von metallhaltigem Kondensat abgetragenen Funktionsschichten können gesammelt und anschließend durch Raffinationsschritte geführt werden. („PHOTOREC“: BMBF-033R083B, r3 - Strategische Metalle und Mineralien-Innovative Technologien für Ressourceneffizienz).

## 4 Lithium aus Altbatterien

Lithium-(Li-)Ionen Batterien werden als die vielversprechendsten Energiequellen für mobile Anwendungen angesehen. Dies trifft nicht nur auf Gerätebatterien zu, sondern auch auf die in Elektrofahrzeugen zukünftig vorherrschenden (H)EV-Lithium-Ionen-Traktionsbatterien ((Hybrid) Electric Vehicle-Li-Ion-Batteries), die noch vor ihrer breiten Markteinführung stehen. Neben Li enthalten derartige Batteriesysteme hohe Mengen an wertvollen Metallen, von denen insbesondere Kobalt einen starken Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit eines geeigneten Recyclingverfahrens hat (Tab.1).

Generell erschweren folgende Randbedingungen die Entwicklung einer ressourceneffizienten Recyclingroute für Li-haltige Batterieschrotte:

- Metallinhalte und Baugrößen: Li-haltige (H)EV-Batterien für Pedelecs, Elektro- und Hybridfahrzeuge erfordern nicht nur aufgrund ihrer abweichenden chemischen Zusammensetzung andere Recyclingkonzepte als Li-Ionen-Gerätebatterien. Insbesondere wegen ihrer Größe, der hohen Stückgewichte, ihrer stark variierenden Bauformen und der damit einhergehenden Gefahrenakkumulation ist deren gesonderte Vorbehandlung sinnvoll. Hierbei stellt die steigende Anzahl an unterschiedlichsten Li-Ionen Subsystemen, die mit verschiedenen Metallzusätzen arbeiten und sich zudem wegen fehlender Einigung in der Industrie nicht äußerlich unterscheiden lassen, eine besondere Herausforderung dar.
- Verfügbare Mengen: Trotz rasant steigender Verbrauchszahlen ist der Rücklauf von ausgedienten Li-Ionen-Batterien aus dem Consumer-Bereich noch gering. Dies hängt sowohl



Tab. 1: Schwankungsbreite der Metallinhalte in Li-Ionen Batterieschrotten

| (Gew.-%)               | Li   | Ni  | Co      | Mn  | Cu  | Al  | Fe   | C   |
|------------------------|------|-----|---------|-----|-----|-----|------|-----|
| <b>Li-Ionen System</b> |      |     |         |     |     |     |      |     |
| <b>Gerätebatterien</b> | ~1   |     | 7 - 21* |     | ~16 | ~40 | <0.5 | ~14 |
| <b>(H)EV-Batterien</b> | <0.5 | 0-4 | 0-4     | 0-4 | ~11 | ~25 | ~21  | ~9  |

\*: Summe aus Ni, Co und Mn

mit deren technischer Langlebigkeit als auch mit dem Verbraucherverhalten zusammen, die Batterien durch Entsorgung mit dem elektronischen Gerät, also ohne Vorausbau, einer zuverlässigen Stoffstromerfassung zu entziehen. Insbesondere für die großformatigen (H) EV-Batterien aus dem Automobilbereich fehlen derzeit Erfahrungswerte mit potentiellen Recyclingkonzepten. Kaum prognostizierbare Rücklaufmengen sowie der stetig sinkende Metallwert dieser Batterietypen stellen zudem ein schwer zu kalkulierendes ökonomisches Investitionsrisiko dar.

- Gesetzliche Rahmenbedingungen: Seit der Einführung der EU-weiten Sammlungs- und Verwertungspflicht von Altbatterien (EU-Battery Directive 2006/66/EG) werden kapazitive und qualitätsbezogene Anforderungen an bestehende und zukünftige Recyclingprozesse gestellt. Die Möglichkeiten der Entsorgung oder der Energierückgewinnung aus den Batterien werden politisch forciert explizit ausgeschlossen. Generell sollen nur solche Recyclingrouten praktiziert werden, die den gesetzlich vorgegebenen Zahlenwerten für Sammelquoten und Recyclingeffizienzen genügen; im Sinne der Nachhaltigkeit sollen sie ökologisch/ökonomisch betrieben werden können.

Mit EoL-Recyclingraten von unter 1 % (UNEP 2011) steht das Recycling von Li-Ionen Batteriesystemen noch vor großem Optimierungspotential. Für den zukünftig marktbeherrschenden Li-Ionen Akkumulator und seine Subsysteme müssen zwingend intelligente, stoffdifferenzierende und kostenoptimierte Verfahrenstechniken entwickelt werden. Weltweit sind hierzu verschiedene Recyclingvorschläge erarbeitet worden. Neben batteriespezifischen Prozessen (pyrometallurgisch, hydrometallurgisch, hybrid (kombiniert)), stellt die Einschleusung von Li-Altbatterien in bestehende metallurgische Prozessketten der extraktiven Kobalt- oder Nickelmetallurgie eine wirtschaftlich oft vorteilhaftere Variante dar. Trotz zahlreicher politischer Anreize ist derzeit noch kein geschlossener Kreislaufprozess für das Recycling von (H)

EV-Li-Ionen-Batterien verfügbar. (ROMBACH & FRIEDRICH 2014)

## 4.1 Verfahrensentwicklung

Basierend auf seiner mehr als zehnjährigen Erfahrung im Bereich des Gerätebatterierecyclings (ROMBACH et al. 2008) entwickelt das IME derzeit in Zusammenarbeit mit der ACCUREC Recycling GmbH, Mülheim im Rahmen des ECOBATTREC Projektes (BMBF-16EM1003) ein multifunktionales Recyclingverfahren für Li-haltige Altbatterien. Im Unterschied zu bisherigen Prozessvorschlägen sollen hierdurch bereits vor der Li-Extraktion elektrochemisch eher unedle Metallkomponenten in qualitativ hochwertiger (Metall-)form ausgebracht und so ein effizientes Polymetallrecycling ermöglicht werden (Abb. 7).

**Demontage:** Durch die mechanische Vorbehandlung der großformatigen (H)EV-Batterien ist es möglich, bereits im ersten Schritt marktfähige Recyclingprodukte (Gehäusemetall, WEEE und Kunststoffe) zu generieren und so den nachfolgend metallurgisch zu behandelnden Massenstrom um bis zu 50 % zu reduzieren.

**(Vakuum-)thermische Behandlung:** In einer thermischen Konditionierungsbehandlung werden leicht flüchtige organische Batteriebestandteile (Elektrolyt, Separator-Folie, Polymerschäume, Epoxidharze) entfernt; gleichzeitig werden die Halogene, insbesondere Fluor, vollständig und sicher abgetrennt.

**Mechanische Aufbereitung:** Durch einen mechanischen Aufschluss mit anschließender Klassierung wird die im Li-Gehalt aufkonzentrierte, wertmetallhaltige aktive Elektrodenmasse von Fe-basierten-Metallkonzentraten (VA) und Nichteisen-Metallkonzentraten (Al, Cu) separiert. Je nach chemischer Zusammensetzung wird die so erzeugte aktive Elektrodenmasse verschiedenen pyro- u./od. hydrometallurgischen Prozessschritten zugeführt.

**Lithium-Verflüchtigung:** Die durch Feststoff-/Gas-Reaktionen erzielte selektive Li-Verflüchtigung kann als Zwischenschritt zur gezielten Li-Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Bei niedrigeren Li-Ausgangskonzentrationen in den Batterie-



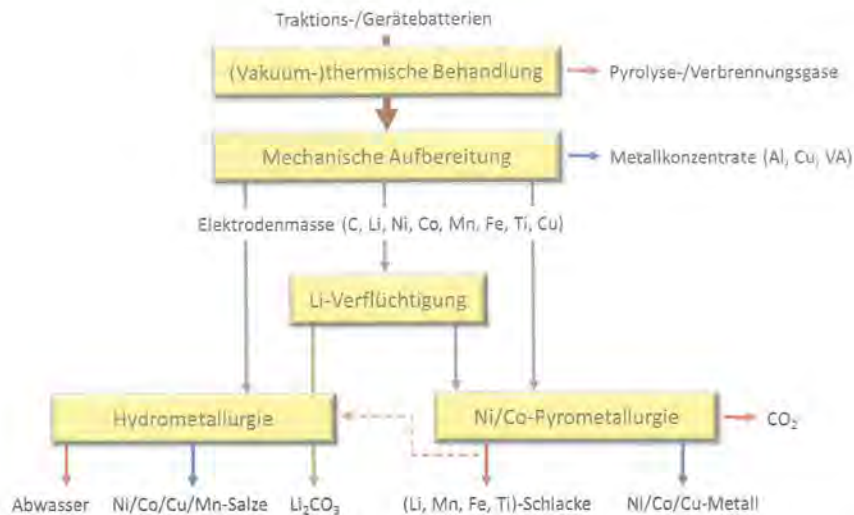


Abb. 7: Vereinfachtes Fließbild der durch IME/ACCUREC entwickelte Recyclingroute für Li-haltige Altbatterien (ohne manuelle Demontage, ohne Nebenströme wie Flugstaubhandling etc.)

rien wird es hierdurch möglich, die nachfolgende Hydrometallurgie effizienter zu betreiben.

**Hydrometallurgie:** In einer nasschemischen Laugungs-/Fällungsbehandlung wird Lithium zunächst in HCl gelöst und anschließend in Form von Karbonat ausgebracht. Bei Realisierung eines closed-loop Recyclings kann dieses  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  unmittelbar in die Batterieherstellung rezirkuliert werden. Die abgetrennte Ni-haltige Metallsalzfraktion kann abschließend in einen pyrometallurgischen Prozess zur Herstellung hochwertiger Metallprodukte integriert werden.

**Ni/Co-Pyrometallurgie:** Bei höheren Ni/Co-Gehalten in der aktiven Elektrodenmasse bietet sich ein Reduktionsschmelzen mit angepasstem Schlackendesign an. Diese Schlacke dient als Sammlerphase für Lithium, welches anschließend hydrometallurgisch raffiniert und ausgebracht werden kann. Die elektrochemisch edleren Elemente der aktiven Elektrodenmasse können durch die Pyrometallurgie dagegen unmittelbar in hochwertiger metallischer Form dargestellt werden (Ni/Co/Cu-Metall).

**Recyclingroute:** Im Vergleich zu anderen Verfahrensvorschlägen erhöht die flexible Kombinationsmöglichkeit aufeinanderfolgender Prozessmodule und die damit einhergehende erweiterte Behandlungstiefe der metallurgischen Arbeit sowohl die Anzahl als auch die Qualität der erzeugten marktfähigen Produkte. Hierdurch wird ein ressourceneffizientes ökonomisch/ökologisches Recycling ermöglicht. Weiterhin könnte hiermit, die für Li-Ionen-Batterietypen bisher verfehlte, aber gesetzlich geforderte Recyclingeffizienz von mind. 50 % realisiert werden.

Der Fokus weiterer Untersuchungen liegt auf der Validierung der erzielten Ergebnisse und dem Nachweis der technischen Machbarkeit. Die Er-

stellung einer entsprechenden Ökobilanz dient als zahlenmäßiger Beleg für die Umweltvorteile des Batterierecyclings gegenüber der entsprechenden Gewinnung aus Primärrohstoffen.

## 5 Rohstofftechnologiekompetenz der RWTH Aachen University

Die Fakultät „Georessourcen und Materialtechnik“ der RWTH Aachen University deckt die Forschung und Lehre entlang der Wertschöpfungskette vom Rohstoff bis zum Werkstoff ab. Sie ist Gründungskomponente der Hochschule, die 1870 aufgrund der Nähe zur Montanindustrie in Aachen, Stolberg und Lüttich als „Polytechnische Hochschule“ ihren Anfang nahm. Die generelle Stärke von Aachen liegt in der angewandten Forschung auf allen Ebenen der Wertschöpfungskette, die in der Aufbereitung/Metallurgie zu experimenteller Forschung bis in den Demonstrationsmaßstab führt. Mit ihrer Kompetenz zählt die Fakultät weltweit zu den größten Forschungszentren im Bereich Materialtechnik für Geo- und auch anthropogene Ressourcen, d.h. Recycling. Interdisziplinäre Aktivitäten liegen im Unterhalt von Know-how Zentren wie CHAMP (center of highly advanced metals and processes), aec (aluminium engineering center) oder AMAP (advanced metals and processes), einem Industrie-Cluster, mit dem im Rahmen des RWTH Campus 2020 Projektes über 100 Forscher aus Unternehmen und der RWTH Aachen unter einem Dach in gemeinsame Entwicklungsprojekte zusammengeführt werden.

Die rohstofforientierten Forschungseinrichtungen der RWTH Aachen University sind im AKR e.V. (Aachener Kompetenzzentrum für Ressourcentechnologie) zusammengefasst, deren



Vorsitzender Prof. Bernd Friedrich (IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling) vom Rektorat für die RWTH-Koordination in der europäischen Rohstoffcommunity „KIC EIT Raw Materials“ beauftragt wurde (<http://eit.europa.eu/eit-community/eit-raw-materials>). Der AKR e.V. wird getragen von 29 Institutsleitern und damit über 300 wissenschaftlichen und über 150 nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern mit einem Anlagenpark vom Labor- bis zum Demonstrationsmaßstab. Die Vereinsstruktur ermöglicht eine schnelle, unkomplizierte Initiierung und Durchführung interdisziplinärer Forschungsvorhaben, lässt durch die Einrichtung eines Industriebeirats eine Intensivierung der Zusammenarbeit von Wissenschaft und Praxis zu und erhöht die Sichtbarkeit der Forschungskompetenz der Aachener Experten.

Neben dem durch das MIWF (Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen) und dem RWTH Strategiefonds finanziell unterstützten Engagement der RWTH Aachen University in der „KIC EIT Raw Materials“, erfolgt derzeit eine durch das BMBF geförderte Mitwirkung in der neugegründeten Zentrale für deutsche Rohstoffforschung „GERRI“ (German Resource Research Institute), ebenfalls unter führender Beteiligung des IME (<http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/src/index2.php?route=news&id=135>).

Das IME mit ca. 60 Mitarbeitern (5 Postdocs, nahezu 300 Doktoranden) vertritt als Institut der RWTH Aachen University die metallurgische Prozesstechnik und das Metallrecycling in Forschung und Lehre. Kernkompetenzen sind die Entwicklung nachhaltig umweltschonender, d.h. ressourcen- und kosteneffizienter Verfahren für metallische Werkstoffe und metallhaltige Materialien. Die industrienahen Verfahrensentwicklungen aus den Bereichen Primärherstellung und Recycling erfolgen, ausgehend von anwendungsorientierten Grundlagenarbeiten über eine experimentelle Erprobung bis in den technischen (Tonnen-)Maßstab, stets unter Einbeziehung der Wirtschaftlichkeit und größtmöglicher Ressourceneffizienz. Das IME Recyclingcenter unterhält das größte und modernste Technikum für Nichteisenmetallurgie in Europa. Auf ca. 1000 m<sup>2</sup> Experimentalfläche wird nahezu die gesamte Bandbreite der Metalle sowie der metallurgischen Prozesstechnik (Pyrometallurgie, Nasschemie) abgedeckt. Bei weiterem Interesse sei an dieser Stelle auf die vom IWW herausgegebene Publikation (IWW 2015) und auf die Instituts-Homepage (<http://www.metallurgie.rwth-aachen.de>) verwiesen.

## 6 Literatur

- BARTOSINSKY, M., MICHAELIS D. & FRIEDRICH, F. (2015): Separation of semiconductor layers from thin film solar panels using microwave radiation.– 715-724.–Conf. Proc. EMC, June 14-17, 2015, Düsseldorf; GDMB, Clausthal-Zellerfeld.
- BECKMANN, J. (2012): Wieso Abfall? Entsorgung von Photovoltaik-Anlagen.– Installateur 2: 28 - 31; [http://www.abfallratgeber.bayern.de/publikationen/doc/elektro/entsorgung\\_photovoltai.pdf](http://www.abfallratgeber.bayern.de/publikationen/doc/elektro/entsorgung_photovoltai.pdf).
- KRUSE, S.; RAULF, K.; PRETZ, T.; FRIEDRICH, B. (2015): Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB based grinding slurries.– 1015-1025.– Conf. Proc. EMC, June 14-17, 2015, Düsseldorf; GDMB, Clausthal-Zellerfeld.
- IWW Inst. f. Wissenschaftliche Veröffentlichungen (2015): Deutschlands elite-Institute im Blickpunkt.– IME, 96 S.; ALPHA Informationsgesellschaft MBH, Lampertheim.
- ROMBACH, E. & FRIEDRICH, B. (2014): Chapter 10: Recycling of Rare Metals.– in: WORRELL & REUTER (Ed.): Handbook of Recycling.– 125-150; New York (Elsevier).
- ROMBACH, E., WEYHE, R., FRIEDRICH, B. et al. (2008): Altbatterien als sekundäre Rohstoffressourcen für die Metallgewinnung-Inhalte der mit dem Kaiserpfalz-Preis der Metallurgie 2008 ausgezeichneten Forschungsarbeit.– Erzmetall, **61**: 180-185; GDMB, Clausthal-Zellerfeld.
- TANAKA, M., OKI, T. et al. (2013): Recycling of Rare Earths from Scrap.– Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. **43**: 159-211; New York (Elsevier).
- THOSTENSON, E.T. & CHOU, T.-W. (1999): Microwave processing: fundamentals and applications.– Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **30**: 1055-1071; New York.
- UNEP (2011): International Resource Panel (Ed.): Recycling Rates of Metals - A Status Report. – 46 S.; [http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metals\\_Recycling\\_Rates\\_110412-1.pdf](http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metals_Recycling_Rates_110412-1.pdf).