

Rückgewinnung der Wertstoffe aus zukünftigen Li-Ion-basierten Automobil-Batterien

Univ.-Prof. B. Friedrich, Leiter des IME - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen University

Bernd Friedrich, Jahrgang 1958, studierte Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie mit anschließender Promotion 1988 an der RWTH Aachen University. Nach langjährigen Tätigkeiten in leitenden Funktionen bei der GfE Nürnberg und der VARTA Batterie AG erfolgte 1999 die Rückkehr an die RWTH Aachen als Ord. Professor für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling und Leiter des IME.

Das IME hat sich seit 2000 zum Ziel gesetzt, für alle gängigen Batteriesysteme ein optimales Verwertungskonzept zu entwickeln. In diesem Zusammenhang wurden Recyclingkonzepte für Nickel-Cadmium-Batterien (2000 - 2002), Nickel-Metallhydrid-Batterien (2001 - 2004), Primärgerätekombibatterien (2004 - 2008) und Li-Ion-Gerätebatterien (2005 - 2009) entwickelt. Einige dieser Verfahren sind bereits industriell umgesetzt

und als BAT Best Available Technology bewertet worden. Für diese systematische Forschung im Bereich des Batterierecyclings ist das IME 2008 mit dem Kaiserpfalzpreis der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik geehrt worden.

In diesem Zusammenhang auch vielen Dank an die ACCUREC Battery Recycling GmbH, ohne deren enge Kooperation diese Erfolge im Batterierecycling nicht möglich gewesen wären. Weiterer Dank an das BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) und an die DBU (Deutsche Bundesstiftung für Umwelt) für die geförderten Batterierecyclingprojekte am IME.

Aktuell fördert das BMBF im Rahmen der Initiative LiB2015 ein dreijähriges IME-Forschungsprojekt zum oben genannten Thema.

Während sich der Einsatz von Li-Ion-Batterien über die Verbreitung moderner technischer Kommunikationsgeräte unserer mobilen Gesellschaft explosionsartig entwickelt hat, stehen Batterien auf Lithiumbasis für den Einsatz in Fahrzeugen am Anfang der Entwicklungskurve. Mit der fortschreitenden Vermarktung und dem wachsenden Anspruch zur Reduzierung des automobilen CO₂-Flottenverbrauches werden sich Li-Ion-Batterien aber innerhalb weniger Jahre als dominierendes wiederaufladbares Batteriesystem im Automobilbau durchsetzen. Mit zeitlicher Verzögerung wird ihr Anteil im Abfallstrom sprunghaft steigen, ohne dass derzeit ein geeignetes Verwertungsverfahren in Europa zur Verfügung steht, um die Sekundärrohstoffe verbrauchter Li-Ion-Batterien dem Stoffstrom wieder zuzuführen und um die Verwertungsverpflichtungen der EU-Batteriedirektive zu erfüllen, die eine quantitative Recyclingeffizienz von mindestens 50 Massen-% einer Li-Ion-Batterie vorsieht.

Li-Ion-Batterien enthalten hochwertige Materialien, wie z. B. organische Elektrolyte, Leitsalze, Lithium, Aluminium, Kupfer und derzeit noch hohe Gehalte an Kobalt. Insbesondere Kobalt zählt zu den strategischen Metallen, deren jährliche Primärgewinnung beschränkt ist. Aus Gründen der Rohstoffversorgung und des Preisdruckes im Automobilsektor werden daher alternative Systeme, u.a. auf Basis von Li-Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}, LiFePO₄ und LiTi₄O₇ weiterentwickelt werden müssen. Jedoch stellt gerade der Einsatz neuer Elektrodenmaterialien in Li-Ion-basierten Automobil-Batterien das Recycling dieser Batterien vor

neue Herausforderungen, zum einen was die Wirtschaftlichkeit eines Recyclingverfahrens betrifft und zum anderen im Hinblick auf die Prozesstechnik und die Recyclingeffizienzen.

IME Recyclingkonzept: 1. Mechanische Aufbereitung

Automobile Li-Ion-basierte Batteriesysteme ermöglichen bautypenbedingt erstmalig durch ihre hohen Stückgewichte und eindeutiger herkunfts- und inhaltsbezogener Kennzeichnung die Gewinnung einheitlicher Einsatzstoffe im Recyclingprozess. Infolgedessen werden die zu recycelnden Li-Ion-Automobil-Batterien zunächst nach deren Inhaltsstoffen sortiert und dementsprechend batchweise behandelt. Durch diesen Umstand kommt der Gewinnung der hochwertigen organischen Komponenten und des Lithiummetalls eine neue Bedeutung zu.

Automobile Li-Ion-Batterien werden aus einer Vielzahl verschalteter Einzelzellen mit elektronischen Bauteilen wie beispielsweise Lade-/Entladeregulierung, Temperaturüberwachung, etc. zu kompakten Stromversorgungseinheiten verbaut. Zu Beginn eines solchen Recyclingprozesses müssen diese Kompaktgeräte effizient rückgebaut und die einzelnen Batteriezellen separiert werden.



Abbildung 1: Prozesskette mechanische Aufbereitung (oben), Schredderleichtfraktion (links), Elektrodenmaterial (Mitte), pelletiertes Elektrodenmaterial (rechts)

Bei der Demontage fallen eine Fraktion bestehend aus den Gehäusekomponenten (Stahlschrott), eine Fraktion aus Elektronikbauteilen (Elektronikschrott) und die Batteriezellen an. Stahl- und Elektronikschrott werden den dafür bereits bestehenden Recyclingrouten zugeführt.

Die Batteriezellen bestehen aus Anode, Kathode, Elektrolyt, Separator und einer Schutzummantelung. Die Anode besteht aus einer Kupferfolie, auf die eine Kohlenstoffpulverschicht aufgetragen ist. Dagegen ist bei der Kathode eine Schicht aus Li-Metalloxidpulver, wie z. B. LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Somit ist aus Sicht des Recyclers eine Batteriezelle ein komplexer Verbund mit vielen unterschiedlichen Inhaltsstoffen. Zudem stellen Li-Ion-Batteriezellen im nicht entladenen bzw. nur teilweise entladenen Zustand eine erhebliche Brand- bzw. Explosionsgefahr dar. Daher erfolgt zuerst eine Sicherheitsentladung der einzelnen Zellen. Im Anschluss wird in einer temperaturgesteuerten Vakuumbehandlung zuerst das verbleibende Lithiummetall deaktiviert und anschließend der Elektrolyt verdampft. Der Elektrolyt wird in einem Tiefkühlkondensator wiedergewonnen.

Die deaktivierten Zellen werden unter Vakuum pyrolysiert, um die organischen Bestandteile, vor allem Bindemittel und den Separator, zu entfernen. Anschließend werden die pyrolysierten Li-Ion-

Batteriezellen in einem Brecher zerkleinert und durch gängige Klassierungsanlagen in eine Schredderleichtfraktion und in eine Feinfraktion getrennt. Die Schredderleichtfraktion besteht zum größten Teil aus den Aluminium- und Kupferfolien der Elektroden und kann z. B. an Kupferrecyclingbetriebe veräußert werden. Die Feinfraktion besteht aus dem Elektrodenmaterial, also dem Kohlenstoffpulver der Anode und dem Li-Metalloxidpulver der Kathode. Da eine weitere mechanische Trennung der Komponenten der Feinfraktion nicht möglich ist, wird dieser vorbereitend für den nachfolgenden pyrometallurgischen Prozessschritt pelletiert.

IME Recyclingkonzept: 2. Pyrometallurgische Aufbereitung

Grundsätzlich gibt es zwei Verfahrensrouten, um das Elektrodenmaterial aufzuarbeiten. Zum einen ist dies eine pyrometallurgische Aufarbeitung und zum anderen eine hydrometallurgische (nasschemische) Aufarbeitung. Während pyrometallurgische Verfahren auf eine Rückgewinnung der in dem Elektrodenmaterial enthaltenen Metalle in metallischer Form bei hohen Temperaturen durch Einsatz von Schmelzaggregaten abzielen, werden die enthaltenen Metalle bei hydrometallurgischen Verfahren in Form von Metallverbindungen durch nasschemische Lösungs- und Fällungsschritte bei niedrigen Temperaturen wiedergewonnen.

Die Vor- und Nachteile beider prinzipiell unterschiedlichen Recyclingmöglichkeiten sind im Folgenden aufgelistet.

Vorteile pyrometallurgischer Recyclingverfahren:

- Nutzung der unedlen Metalle (Fe, Al,...) und des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel bzw. als Energieträger;
- Produktion absatzfähiger Metalle bzw. Legierungen.

Nachteile pyrometallurgischer Recyclingverfahren:

- Entstehung größerer Abgasmengen;
- Einbringen großer Mengen an Brennstoffen oder elektrischer Energie;
- Wiedergewinnung der unedlen Metalle sowie des Kohlenstoffs nicht möglich.

Vorteile hydrometallurgischer Recyclingverfahren:

- Wiedergewinnung der unedlen Metalle sowie des Kohlenstoffs möglich;
- äußerst geringe Abgasmengen.

Nachteile hydrometallurgischer Recyclingverfahren:

- Umgang mit großen Mengen an Chemikalien;
- aufwendige, langsame und störanfällige Prozesse.

Das IME Konzept favorisiert den einstufigen pyrometallurgischen Prozess, aufgrund der wesentlich geringeren Störanfälligkeit und der höheren Produktivität bei lediglich einem verwendeten Aggregat. Zusätzlich ist die Gewinnung der Wertmetalle Co, Ni, Cu, Fe, und Si in ihrer metallischen Form vorteilhaft, da sie als Legierung ein gut vermarktbare und wertvolles Produkt darstellen. Gleichzeitig resultiert daraus auch eine Abhängigkeit für diesen Prozess an die Wertmetallgehalte im Elektrodenmaterial, insbesondere von Co, Ni, und Mn.

Das verwendete Aggregat des IME-Prozesses ist ein stationär betriebener Elektrolichtbogenofen. In diesen werden die Elektrodenmaterial-Pellets chargiert. Die in den Pellets enthaltenen Metalle Co, Ni, Cu, Fe, und Si werden durch den Kohlenstoff in den Pellets reduziert und bilden eine Metallschmelze, die in regelmäßigen Abständen abgegossen werden kann. Das in den Pellets enthaltene Lithium wird verdampft und als Flugstaub gewonnen. Dieser Flugstaub kann als Lithiumkonzentrat an entsprechende Betriebe veräußert werden. Das Lithiumkonzentrat kann in hydrometallurgischen Prozessen als Ausgangsstoff für z. B. die Herstellung von Lithiumkarbonat dienen, das wiederum ein Vorstoff für die Batterieherstellung ist. Somit ist im Bereich des Lithiums ein Closed-Loop Recycling möglich.

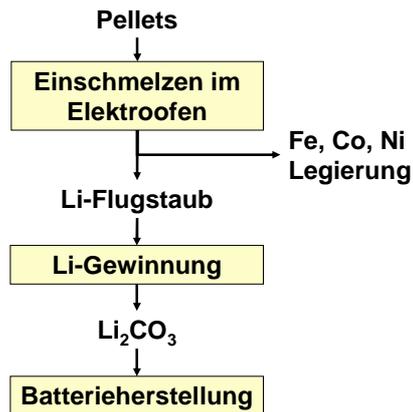


Abbildung 2: Prozesskette pyrometallurgische Aufbereitung (oben), Abstich am Elektrolichtbogenofen (links), Block Co-Ni-Mn-Legierung (Mitte), Li-reicher Flugstaub (rechts)

Kontakt

Prof. B. Friedrich
IME, RWTH Aachen
<http://www.ime-aachen.de>

Telefon +49 (0) 241 80 95850
E-Mail bfriedrich@ime-aachen.de