

RÜCKGEWINNUNG VON WERTMETALLEN AUS BATTERIESCHROTT

M. Vest¹, R. Weyhe², T. Georgi-Maschler¹, B. Friedrich¹

¹ IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen University, Intzestr. 3, 52056 Aachen, e-mail: mvest@ime-aachen.de

² ACCUREC Recycling GmbH, Wiehagen 12 - 14, 45472 Mülheim a. d. R., e-mail: info@accurec.de

1 Abstract

Das IME, Institut der RWTH Aachen University, 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, Nickel-Metallhydrid-Batterien, Primär-Gerätebatterien und Li-Ion-Gerätebatterien gemeinsam mit dem industriellen Partnern entwickelt. Einige dieser Verfahren sind bereits industriell umgesetzt worden und als BAT Best Available Technology bewertet worden. Diese systematische Forschung ist 2008 mit dem Kaiserpfalzpreis der deutschen NE-Industrie gewürdigt worden. Aktuell fördert das BMBF im Rahmen der Initiative LiB2015 ein dreijähriges Forschungsprojekt zum Thema „Rückgewinnung der Wertstoffe aus zukünftigen Li-Ion basierten Automobil-Batterien“.

In diesem Beitrag werden zunächst die entwickelten Verfahren und ihre Möglichkeiten zum Erreichen einer optimalen Recyclingeffizienz entsprechend der aktuellen nationalen und europäischen Gesetzgebung vorgestellt. Anschließend werden die Potentiale des aktuellen Forschungsprojektes zum Recycling von Li-Ion Batterien aus dem Fahrzeugsektor vorgestellt. Alle Recyclingverfahren kombinieren Vorteile von pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Prozessschritten zur Optimierung der Verfahren. Hierzu werden die Verfahrensgrundlagen, Stoffströme und erreichbare Rückgewinnungsquoten betrachtet.

2 Einleitung

Aufgrund des stetig wachsenden Interesses für das Batterierecyclings von Seiten der Öffentlichkeit, der Politik und der Industrie hat das IME in Zusammenarbeit mit dem langjährigen Industriepartner ACCUREC Recycling GmbH seit dem Jahr 2000 systematisch für alle gängigen Batteriesysteme Verwertungskonzepte entwickelt. Mit Einführung der Batterie Verordnung (BattV) im Oktober 1998 wurden erstmals die Batteriehersteller und -händler verpflichtet, Altbatterien kostenfrei zurückzunehmen und zu recyceln [1], [2]. Um dieser Vorgabe nachzukommen wurde

die Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS) von führenden Batterieherstellern sowie dem Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie gegründet. Die GRS stellt seitdem eine einheitliche und flächendeckende Rücknahme gebrauchter Batterien in Deutschland und deren Recycling sicher [3]. Im September 2006 wurde die EU-Direktive 2006/66/EC verabschiedet, die erstmals minimale Recyclingeffizienzen für Batterierecycling-Prozesse vorschreibt. Die erforderliche Recyclingeffizienz wird abhängig von der BAT festgelegt, muss jedoch mindestens 50 Gew.-% betragen. Für Blei und Nickel-Cadmium Batterien sind bereits höhere Recyclingeffizienzen (65 bzw. 75 Gew.-%) vorgeschrieben [4]. Die EU-Direktive wurde mit der Verabschiedung des Batteriegesetzes (BattG) im Juni 2009 in nationales Recht umgesetzt und ist seit dem 1. Dezember 2009 in Kraft [5]. So wurde über das letzte Jahrzehnt stetig der Druck auf die Batteriehersteller und -händler von Seiten des Gesetzgebers erhöht, Schadstoffgehalte in den Batterien zu senken und leicht zu recycelnde Batteriesysteme zu favorisieren. Durch das BattG steigen auch erstmals die Anforderungen an Batterierecyclingunternehmen und zwingt mitunter Unternehmen, auch Prozessveränderungen vorzunehmen, um die geforderte Recyclingeffizienz zu erreichen. Die entwickelten Recyclingkonzepte zeigen hierfür Lösungsansätze auf.

3 Recyclingkonzepte

3.1 NiCd-Batterien

NiCd-Batterien stellen aufgrund der Toxizität des Cadmiums besondere Anforderungen an ein Recyclingverfahren, insbesondere für die Arbeitssicherheit und den Umweltschutz. Das von der ACCUREC Recycling GmbH in Zusammenarbeit mit dem IME entwickelte Recyclingverfahren nutzt die Vorzüge der Vakuumtechnologie, um Cadmium-Emissionen auf das technisch erreichbare Maß zu minimieren. Durch die Vakuumtechnologie wurde ein abgas- und abwasserfreies Verfahren ermöglicht, das gleichzeitig durch die hermetische Konstruktion diffuse Cd-Emissionen quasi auf null reduziert und somit ein Höchstmaß an Sicherheit gewährleistet. Die unbehandelten NiCd-Batterien werden batchweise in einen induktiv beheizbaren Vakuumbehälter gefüllt. Dieser wird auf ein Vakuum von 50 mbar entlüftet und dann stufenweise auf 850 °C erhitzt. Bei einer Temperatur von 300-500 °C erfolgt die Pyrolyse der organischen Bestandteile (Elektrolyt, Kunststoffe, etc) der NiCd-Batterien. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 850 °C werden die Batterien für fünf Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird das Cadmiumhydroxid durch den vorhandenen Kohlenstoff zu metallischem Cadmium reduziert. Das metallische Cadmium verdampft und wird in einem nachgeschalteten Kondensator aufgefangen. Zurück bleibt ein Ni/Fe-Recyclingkonzentrat mit Cd Restgehalten unter 50 ppm, der in

der Stahlindustrie als Legierungszusatz verwendet wird. Das gewonnene Cadmium im Kondensator hat eine Reinheit von 99,9 % und wird in einem „closed-loop“ der Batterie-Industrie zurückgeführt. Nachfolgend sind die wichtigsten Vorteile dieses Verfahrens aufgeführt [2], [6] :

- einstufiges Verfahren: Einsparung von Aufbereitungsschritten
- geringfügigen spezifischen Energieverbrauch
- Einsparung von Abgas- und -Abwasserreinigung
- quasi Cd-emissionsfrei
- hoher Automatisierungsgrad
- hohe Betriebssicherheit



Abb. 1: Anlage der ACCUREC Recycling GmbH in Mühlheim (links), Recyclingprodukte: Cd-Kugeln (Mitte) und Cadmiumfreies NiFe-Recyclingkonzentrat (rechts) [6], [8]

Am Standort Mühlheim a.d.R. wird seit 1998 eine NiCd-Batterierecycling-Anlage betrieben (s. Abb. 1), die stufenweise auf die derzeitige Kapazität von 2.500 t/a erweitert wurde. Aufgrund der oben genannten Vorteile gilt dieses Verfahren als Best Available Technologie (BAT). Zur Zeit werden mit der vorhandenen Anlage aus einer Tonne NiCd-Batterien ca. 160 kg Cd mit einer Reinheit von 99,9 % und ca. 650 kg Ni/Fe-Schrott an verkaufsfähigen Produkten gewonnen. Somit erreicht dieses Verfahren eine Recyclingeffizienz, die deutlich über den gesetzlich geforderten 75 Gew.-% liegt.

3.2 NiMH-Batterien

NiMH-Altzellen enthalten 36 - 42 % Ni, 3 - 4 % Co und 8 - 10 % Seltenerdmetalle wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym. NiMH-Altzellen werden in der Regel als preiswerte Nickelquelle in der Stahlindustrie eingesetzt, wobei jedoch Co und die Seltenerdmetalle verschlackt oder im Stahl gebunden ungenutzt verloren gehen. [7] Im Rahmen eines dreijährigen vom BMBF geförderten Forschungsvorhaben wurde in Zusammenarbeit mit der ACCUREC Recycling GmbH und der UVR-FIA GmbH ein Verfahren entwickelt, bei dem aufbereitete NiMH-Altzellen in einem Lichtbogenofen zu einer Ni-Co-Legierung und einer seltenerdmetallreichen Schlacke umgeschmolzen werden (s. Abb. 2). Aufgrund der hohen Verfahrensflexi-

bilität, der geringen Abgasmengen und der hohen Produktivität schon bei verhältnismäßig kleinen Anlagengrößen sind Lichtbogenöfen besonders geeignet für Batterierecycling-Verfahren. Der Schwerpunkt des Forschungsprojektes lag auf der Entwicklung eines Schlackensystems für den Lichtbogenofen, das die folgenden Anforderungen erfüllen sollte: [7]

- schmelzflüssig bei Abstichtemperaturen von mindestens 1460 °C (T_m der Ni-Co-Leg.)
- niedrige Viskosität bei Prozesstemperatur
- ausreichend hoher Dichteunterschied zw. Schlacke und Metall
- hohe Kapazität für Seltenerdmetalloxide
- niedrige Löslichkeit für Ni und Co



Abb. 2: Pilot-LBO am IME (links) und Schmelzeabstich nach Versuchsende (rechts) [11]

Zur Vorauswahl geeigneter Schlackenkomponenten und Systeme wurden Gleichgewichtsberechnungen mit der Software FactSageTM durchgeführt. Anschließend erfolgten Versuche in Lichtbogenöfen im Labor- und Technikumsmaßstab. Die Schlackensysteme CaO-SiO_2 und CaO-CaF_2 erreichten dabei die besten Resultate. Unter Verwendung dieser Systeme wurden die Seltenerdmetalle bereits zu 85 % in der Schlacke angereichert. Ni und Co konnten zu über 99 % in eine Metallphase überführt werden (s. Abb. 3). [7], [8]

Dieses Verfahren wurde industriell noch nicht umgesetzt und somit ist eine Angabe der erreichbaren Recyclingeffizienz noch nicht möglich. Im 300 kg Maßstab konnten aber bereits Werte größer 70 Gew.-% erzielt werden [7]. Eindeutig ist jedoch, dass deutlich höhere Recyclingeffizienzen erreicht werden, wenn NiMH-Batterien in einem derartigen gesonderten Verfahren recycelt werden und nicht als preiswerte Nickelquelle in der Stahlindustrie eingesetzt werden.



Abb. 3: Recyclingprodukte: Ni-Co-Legierung (links), seltenerdmetall-reiche Schlacke (rechts) [8]

3.3 Primär-Gerätebatterien

Primäre Gerätebatterien generieren im Recycling eine Mischfraktion von Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien. Die mengenmäßig relevanten Wertmetalle sind Zn, Mn und Fe, auch hier ist der Lichtbogenofen prädestiniert zur deren Rückgewinnung. Ziel eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Forschungsprojektes war es, das Mn im Gegensatz zu bestehenden Verfahren in einer hochwertigen Ferromangan-Legierung metallisch zu gewinnen und nicht in einer Schlacke zu verlieren. Zusätzlich soll das Zn verdampft und als ZnO im Flugstaub aufkonzentriert werden. Dieses Ziel konnte durch die Entwicklung eines Schlackensystem und einer Optimierung der Prozessparameter erreicht werden. Anhand thermochemischer Gleichgewichtsberechnungen wurden Schlackenzusammensetzungen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ als geeignet erachtet. In Versuchsreihen bis in den Technikumsmaßstab wurde bis zu 62,4 % des Mangans und 95,8 % des Eisens als hochwertige Ferromanganlegierung ($\text{Fe/Mn} \leq 1$) und fast 100 % des Zinks als ZnO-Konzentrat getrennt gewonnen (s. Abb. 4). [8], [9]



Abb. 4: Recyclingprodukte: Fe-Mn-Legierung (links), ZnO-Konzentrat (rechts) [8]

Basierend auf diesen Forschungsergebnissen hat die BATREC Industrie AG, Wimmis (Schweiz) einen Lichtbogenofen installiert, in welchem dieser Prozess großtechnisch umgesetzt wird. [8]

3.4 Li-Ion Gerätebatterien

In den Jahren 2005 bis 2009 wurde erneut mit Unterstützung des BMBF in Zusammenarbeit mit der ACCUREC Recycling GmbH und der UVR-FIA GmbH an einem Recyclingverfahren für portable Li-Ion Gerätebatterien geforscht. Bei diesem Forschungsprojekt bestand erstmalig von Beginn an die Zielsetzung eine Recyclingeffizienz zu erreichen, die über den gesetzlich geforderten 50 Gew.-% liegt.

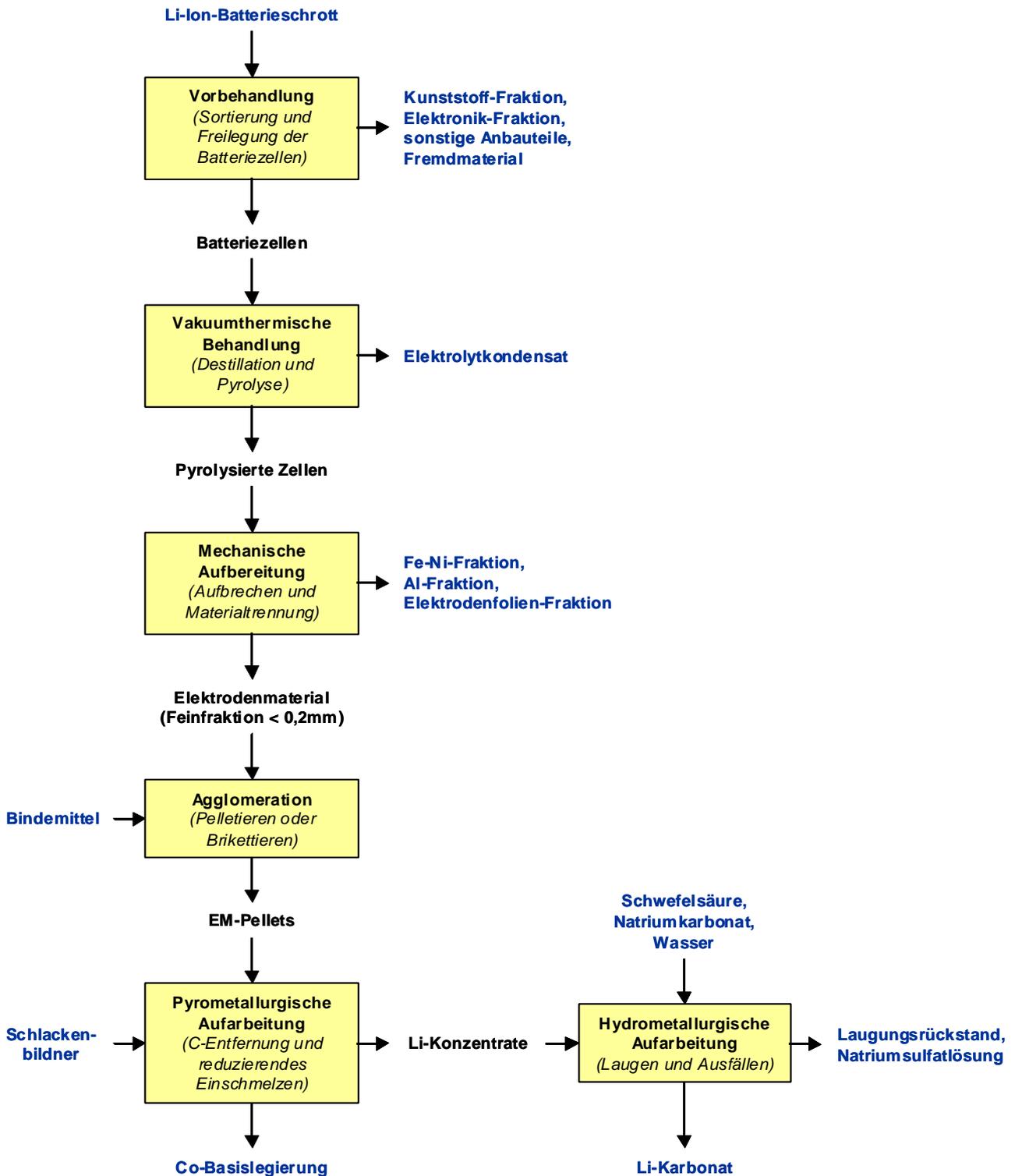


Abb. 5: Schematische Darstellung des Recyclingprozesses für Li-Ion Gerätebatterien [11]

In Abb. 5 ist das entwickelte Recyclingkonzept für Li-Ion Gerätebatterien schematisch dargestellt. Im Gegensatz zu den oben genannten Recyclingverfahren ist das Li-Ion Recyclingverfahren mehrstufig konzipiert. Durch eine geeignete mechanische Aufbereitung werden bereits hochwertige, vermarktbarere Fraktionen vom Batterieschrott abgetrennt, so z.B. werden in einem ersten Schritt in einer Prallmühle Elektronikbauteile und Kunststoffgehäuse entfernt. In einer folgenden vakuumthermischen Behandlung wird der Elektrolyt entfernt und als Kondensat gewonnen. Die deaktivierten Batteriezellen werden anschließend in einer Hammer- und Schlagnasenmühle zerkleinert und der so entstehende Li-Ion Batterie-Shredder-Schrott durch Siebung, Magnetabscheidung und Windsichtung in eine Metall-, eine Kunststoff- und in eine Feinfraktion (<200 µm) getrennt. Die pulverförmige Feinfraktion besteht aus dem Kohlenstoff des Anodenmaterials sowie den Bestandteilen der Kathode (Li-, Co-, Mn-Oxide) und wird fortan als Elektrodenmaterial (EM) bezeichnet. Da eine weitere mechanische Trennung der Komponenten des EM nicht wirtschaftlich sinnvoll ist, wird diese vorbereitend für den nachfolgenden pyrometallurgischen Aufbereitungsschritt pelletiert. Typische Zusammensetzungen der EM-Pellets sind in Tab. 1 aufgeführt. [8], [10], [11]

Tab. 1: Kobalt-, Mangan, Lithium- und Kohlenstoffgehalte manganhaltiger EM-Pellets [11]

EM-Pellets	Co	Mn	Li	C
	in Mass.-%			
LM-EM*	25,3	5,0	3,3	30,5
HM-EM**	23,7	10,8	3,1	32,0

* LM: Low-Mn ** HM: High-Mn

Das Elektrodenmaterial wird im Lichtbogenofen metallurgisch umgesetzt. Dabei wird Co und Mn durch den in den Pellets enthaltenen Kohlenstoff reduziert und als Co-Mn-Legierung gewonnen (s. Abb. 6). Das Li wird in der Schlacke und im Flugstaub angereichert. Sowohl die Schlacke als auch der Flugstaub können als Li-Konzentrat in hydrometallurgischen Prozessen für z.B. die Herstellung von Lithiumkarbonat dienen, dass wiederum ein Vorstoff für die Batterieherstellung ist. Somit ist im Bereich des Lithium ein Closed-Loop Recycling möglich. [8], [10], [11]



Abb. 6: Recyclingprodukte: Co-Mn-Legierung (links), Li-Konzentrate: Li-reiche Schlacke (Mitte), Li-reicher Flugstaub [8], [11]

4 Aktuelle Forschung zum Li-Ion Automobilbatterie-Recycling

Aufbauend auf den Erkenntnissen bei den portablen Li-Ion Gerätebatterien wird dieses Recyclingverfahren in den nächsten Jahren mit Unterstützung des BMBF in Kooperation mit der Accurec Recycling GmbH weiterentwickelt und auf die Anforderungen von Li-Ion Automobilbatterien angepasst.

Im Gegensatz zu den kleinen Gerätebatterien ist eine Demontage der Automobile Li-Ion Batterien mit Stückgewichten von über 100 kg denkbar. Insbesondere sind Li-Ion Automobilbatterien aufgrund ihrer Größe und der damit einhergehenden Gefahrenakkumulation mit deutlich mehr elektronischen Bauteilen wie beispielsweise Lade-/Entladeregulierung, Temperaturüberwachung, etc. ausgestattet, sodass deren gesonderte Rückgewinnung sinnvoll erscheint.

Li-Ion Automobilbatterien ermöglichen erstmalig aufgrund eindeutiger herkunfts- und inhaltsbezogener Kennzeichnung die Gewinnung einheitlicher Einsatzstoffe im pyrometallurgischen Recyclingschritt. Infolge werden die zu recycelnden Li-Ion-Automobil-Batterien zunächst nach deren Inhaltsstoffen sortiert und dementsprechend batchweise behandelt. Dies ist gerade in den kommenden Jahren sinnvoll, da unterschiedlichste Elektrodenmaterialien auf dem Markt sind bzw. getestet werden und noch nicht absehbar ist, welche Elektrodenmaterialien sich in den Batterien am Markt durchsetzen werden. Somit ist zumindest in den Anfangsjahren mit einer großen Bandbreite unterschiedlicher Elektrodenmaterialien zu rechnen. Absehbar ist jedoch, dass ein Elektrodenmaterialwechsel von den Li-Ion Gerätebatterien zu den Li-Ion Automobilbatterien stattfinden wird, da Automobilbatterien deutlich andere Anforderungsprofile erfüllen müssen als die Gerätebatterien. Kurzfristig kann davon ausgegangen werden, dass im Elektrodenmaterial der Nickel-, Mangan und Eisenphosphat-Anteil steigen und der Kobalt-Anteil sinken wird. Dementsprechend wird sich die Zusammensetzung der Elektrodenmaterial(EM)-Pellets verändern

und erfordert eine Anpassung des Schlackensystems für den Lichtbogenofenprozess. Zudem hat sich bei den Recyclingversuchen der Li-Ion Gerätebatterien gezeigt, dass das Li in Form von Li-Oxid sowohl in der Schlacke als auch im Flugstaub angereichert wird. Durch ein gezieltes Schlackendesign soll die Löslichkeit für Li-Oxid in der Schlacke gesenkt werden, damit das Li im Flugstaub angereichert wird. Dafür spricht, dass der Li-reiche Flugstaub einfacher hydrometallurgisch zu verarbeiten ist, als eine feste Li-reiche Schlacke, die zuerst gebrochen und aufgemahlen werden muss.

Das Schlackendesign erfolgt in drei Schritten. Zuerst wird anhand bekannter Schlackendaten und anhand thermochemischer Berechnungen das Verhalten unterschiedlichster Schlackenzusammensetzungen für diesen Prozess modelliert. Diejenigen Schlackenzusammensetzungen, die sich als geeignet herausgestellt haben, werden in einem zweiten Schritt in mehreren Versuchsreihen im Labormaßstab getestet. Unter anderem wird die Li-, Co-, und Ni-Löslichkeit der Schlacken experimentell bestimmt. Das Schlackensystem, das die besten Eigenschaften in den Versuchsreihen gezeigt hat, wird schließlich im dritten Schritt im Schmelzprozess mit EM-Pellets im Labormaßstab erprobt. Abschließend erfolgt ein Up-scaling des Prozesses in dem 1 MW Lichtbogenofen des zur Zeit im Aufbau befindlichen Recycling Zentrums des IME.



Abb. 6: im Aufbau befindlicher 1 MW Lichtbogenofen des IME (Fertigstellung Mitte 2010)

5 Danksagung

An dieser Stelle gebührt unser Dank den zahlreichen Partnern für ihre Unterstützung: BMBF, ACCUREC Recycling GmbH, DBU, BATREC Industrie AG, UVR-FIA GmbH, DAAD, GDMM

6 Literatur

- [1] *Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren* (Batterieverordnung - BattV), in der Fassung von der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001
- [2] R. T. Weyhe, *Recycling von Nickel-Cadmium Batterien durch Vakuumdestillation*, Dissertationsschrift von 2002 an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen
- [3] GRS: Internetauftritt der Stiftung unter www.grs-batterien.de, Stand 25.11.2009
- [4] *Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council*, 6 September 2006
- [5] *Gesetz zur Neuregelung der abfallrechtlichen Produktverantwortung für Batterien und Akkumulatoren* (Batteriegesetz - BattG), vom 25. Juni 2009
- [6] ACCUREC Recycling GmbH, Internetauftritt des Unternehmens unter www.accurec.de, Stand 05.12.2009
- [7] T. Müller, *Entwicklung eines Recyclingprozesses für Nickel-Metallhydridbatterien*, Dissertationsschrift von 2004 an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen
- [8] Rombach, E.; Weyhe, R.; Müller, T.; Sanchez, R.; Böhlke, J.; Georgi, T.; Friedrich, B., *Altbatterien als sekundäre Rohstoffressourcen für die Metallgewinnung*, World of Metallurgy, 61. Jahrgang, Heft 3, 2008, S. 180 - 185
- [9] R.-G. Sánchez-Alvarado, *Optimierung der EAF-Schlacke bei der Herstellung von Ferromangan und Zink aus Primärbatterieschrott*, Dissertationsschrift von 2008 an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen
- [10] T. Georgi, *Entwicklung eines Schlackensystems zum Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren*, Diplomarbeit am IME - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen, 2005
- [11] T. Georgi, *Entwicklung eines Recyclingverfahrens für portable Li-Ion-Gerätebatterien*, BMBF-Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 01RW0404, 2009