

# Zusammenhänge zwischen der Vorbehandlung und nachfolgenden hydrometallurgischen Recyclingverfahren für verbrauchte Lithium-Ionen-Batterien

Dipl.-Ing. Dr.mont. Eva Gerold

Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben

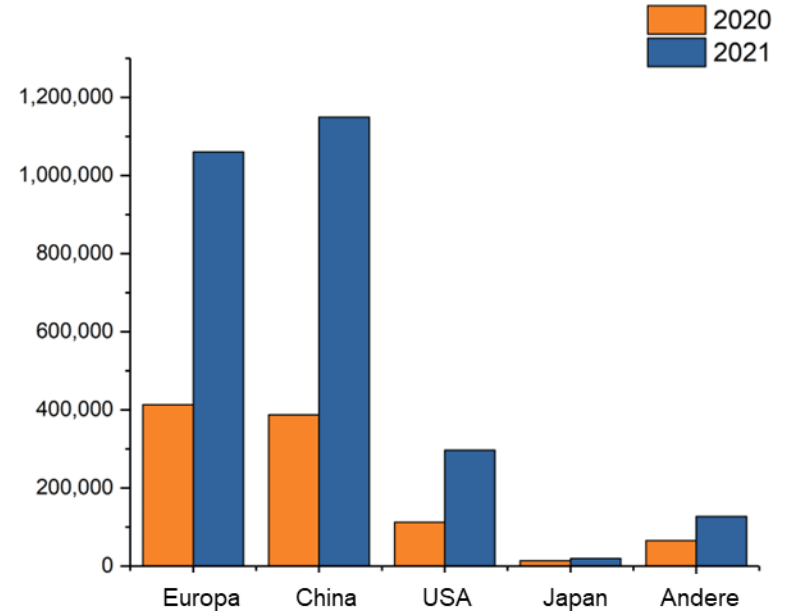
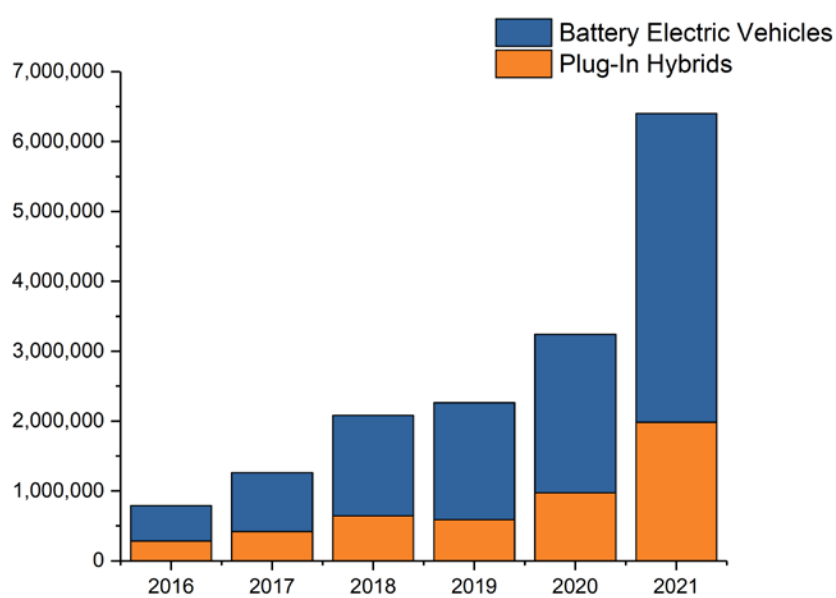
Recy&DepoTech 2022

09.–11.11.2022



ARNOLD Technology  
**RECYCLINGSYSTEMS**

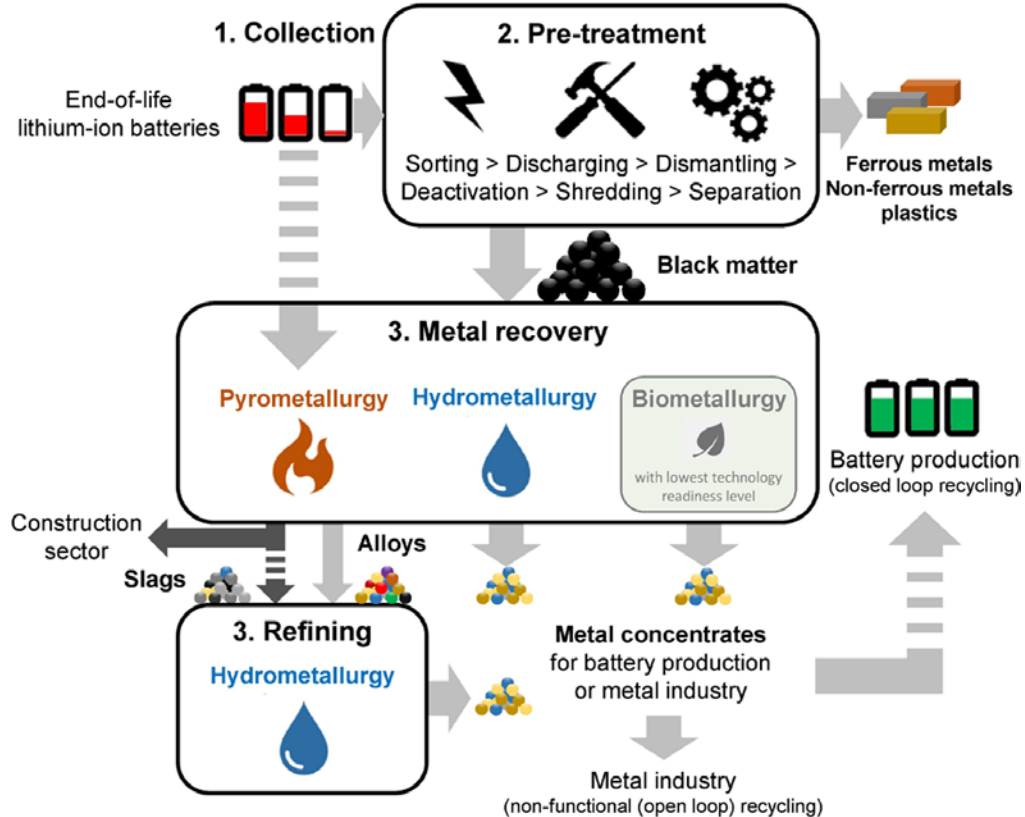
# Statistische Grundlagen zum Anfall von verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien



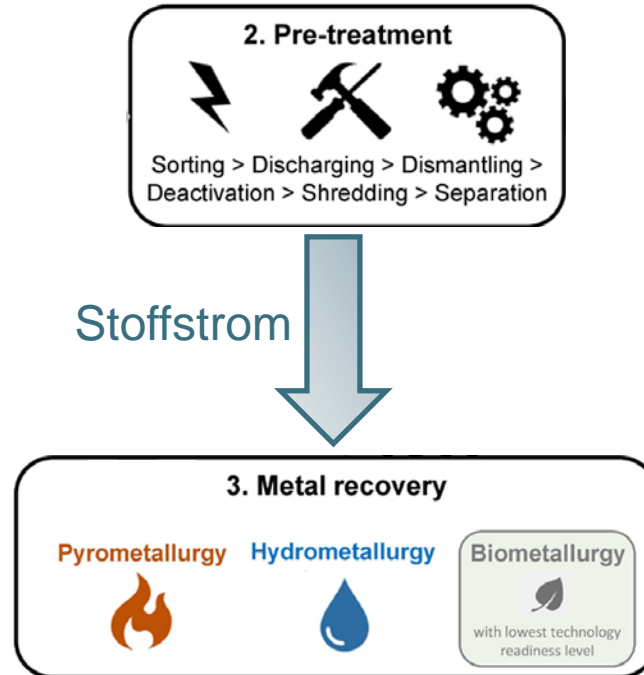
## Erwartete Mengen:

- 13,1–20 Millionen im Jahr 2025
- 25,8–46,8 Millionen im Jahr 2030

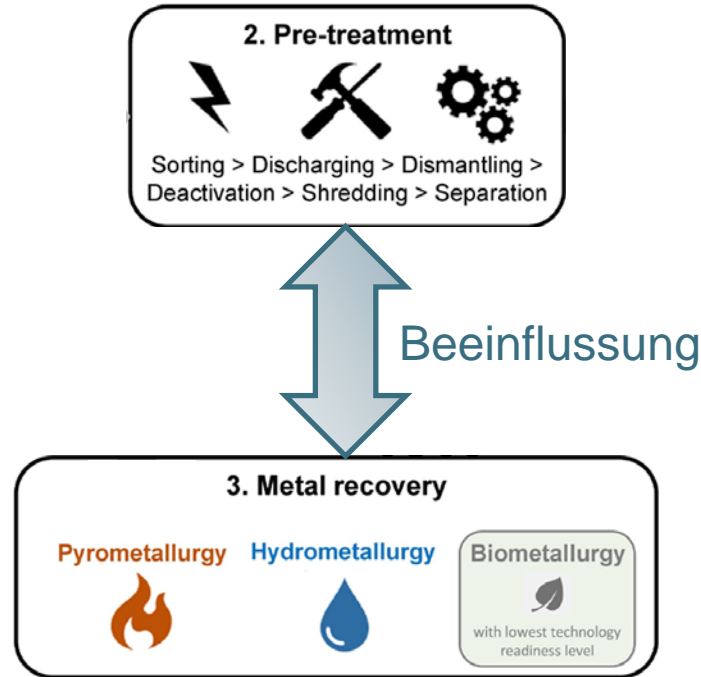
# Mögliche Recyclingrouten



# Mögliche Recyclingrouten



# Mögliche Recyclingrouten



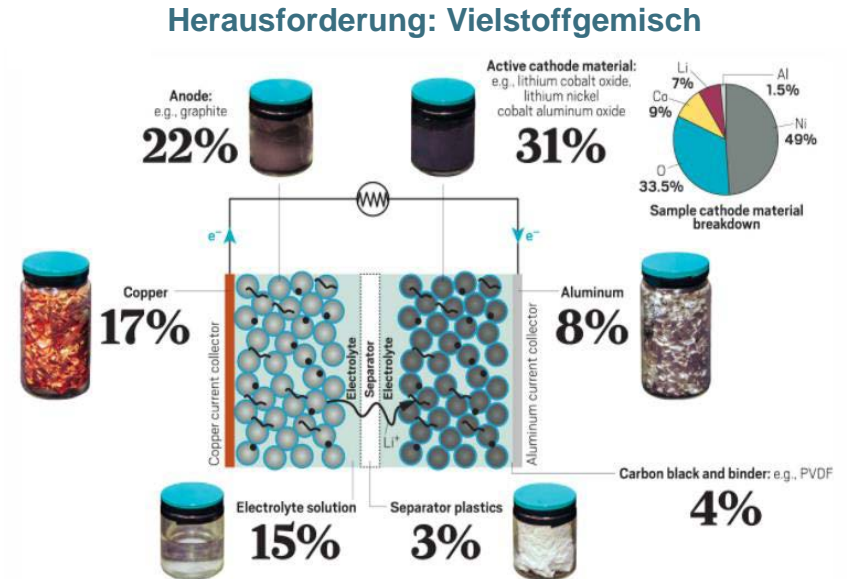
# Recyclingraten: Anforderungen EU Battery Regulation

- Genaue Definition & Berechnungsverfahren noch offen → delegierte Rechtsakte

Materialien	Rückgewinnungsraten	
	2026	2030
Gesamte Batterie	65 %	70 %
Lithium	35 % 70 %*	70 % 90 %*
Kobalt	90 %	95 %
Nickel	90 %	95 %
Kupfer	90 %	95 %

\*Recyclingeffizienz

\*\* Plenarabstimmung des europäischen Parlaments vom 10.03.2022



Source: Argonne National Laboratory.

Credit: Mitch Jacoby/C&EN

Zusammensetzung variiert je nach LIB-Typ

# Anforderungen an Recyclingprozesse

- Hohe Recyclingrate der Schlüsselmetalle Co, Ni und Li bezogen auf die gesamte Recyclingkette
  - Marktfähige Endprodukte aus Recyclingprozess
- Hohe Sicherheit bei Demontage von Batteriesystemen und Recycling der Batteriezellen
  - Elektrische Restladungen, Elektrolytsubstanzen, Prozessemissionen
- Umweltgerechte und energieeffiziente Recyclingkette (ökologischer Fußabdruck)
- Flexibilität im Umgang mit unterschiedlichen (EoL) Batterietypen und Batterie-Chemien

# Material-Recycling vs. Metall-Recycling

## Material-Recycling (direct recycling)

- Kann Mehrwert schaffen, sofern Absatzmarkt besteht für Recyclate als Input in aktuelle Batterieproduktion oder vergleichbare Anwendungen
- Absatzmöglichkeiten für recycelte Materialien limitiert (Reinheits- und Qualitätsanforderungen)
- Selbst bei Erreichung hoher Reinheiten → „10 Jahre alte“ recycelte Materialien
- Typenvielfalt der Batterien: großer (Vor)sortieraufwand, um ausreichende Materialreinheit zu ermöglichen

## Metall- bzw. Stoff-Recycling

- Erzielt gleiche Qualität und Preise wie Primärmetalle bzw. Primärverbindungen → universell einsetzbar, auch in anderen Anwendungen
- Wird wahrscheinlich die dominierende Lösung für EoL-LIBs
- Stoff-Recycling als „lokale“ Rohstoffquelle zur Nachfragedeckung für Co, Li, Ni, Cu,...
- Beste Voraussetzungen in hydrometallurgischen Prozessen: Selektive Multimetall-Rückgewinnung

**Recyclate ohne Absatzmarkt sind ökonomisch und ökologisch wertlos!**



# Allgemeines zur Vorbehandlung von verbrauchten Lithium-Ionen-Batterien

- Wesentlicher Schritt in der Prozesskette, Verluste in der Vorbehandlung!
- Optimale Kombination von Verfahrensschritten notwendig → schlechte Ausbeuten in den hydrometallurgischen Rückgewinnungsprozessen und Produkte mit schlechter Qualität
- Vorbehandlung und hydrometallurgische Prozesse müssen zwingend in Kombination betrachtet werden → häufig Vernachlässigung in der Literatur
- Trägt wesentlich zur Komplexität von Prozessen bei

# Sortierung und Zerlegung

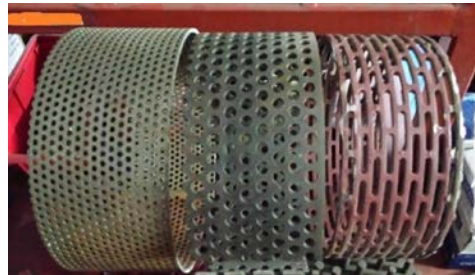
- Kein standardisiertes Design der Zellen → Automatisierung der schwierig → hohe Bearbeitungskosten
- „Battery passport“ soll sicheren Umgang und hochqualitative Recyclingrouten fördern
- Derzeitige Trennverfahren: visuelle, magnetische, röntgenbasierte, elektromagnetische oder UV-Sortierung
- Wiederverwendbare Materialien wie Stahl, Kupfer, Aluminium, ausgewählte Kunststoffe und in manchen Fällen Edelmetalle (aus Gehäuse, Kabelstrang, Kühlsystem oder anderen elektronischen Teilen) → Reduzierung des Volumenstroms und der Materialvielfalt, aber Zeit- und Personalaufwand
- Demontagetiefe beeinflusst den nachgelagerten Recyclingweg (Zellen oder Module)

# Entladung und Deaktivierung

- **Demontage:** Vereinfachung der Entladung sowie der Diagnose des aktuellen Zustandes der Module
- **Entladung bzw. Deaktivierung:** Ohm'scher Widerstand, Einlegen in eine elektrisch leitende Flüssigkeit, Pyrolyse
- **Pyrolyse:** thermischer Prozess unter Luftabschluss bei 500–650 °C
  - Entfernung von organischen und halogenierten Komponenten → erster Schritt für problemlose/-arme hydrometallurgische Recyclingkette (Benetzbarkeit, erreichbare Laugungseffizienzen)
  - Ablösung des Aktivmaterials von den Stromableiterfolien
  - Abgas: fluorhaltige Benzene und Ester aus dem Elektrolyten





# Mechanische Vorbehandlung

- Trennung von Fe, Cu, Al von der Feinfraktion (Schwarzmasse)
- Unterschiedliche Atmosphären (z.B. inert via  $N_2$ -Spülung) sowie Anzahl an Prozessschritten, Trocken- oder Nassprozesse
- Kombination von Zerkleinerungsprozessen: langsam-laufende (z.B. Rotormühlen) und schnell-laufende (z.B. Hammermühlen) Aggregate
- Siebung: Abtrennung der gröbereren Folienbestandteile (problematisch: Übermahlung)



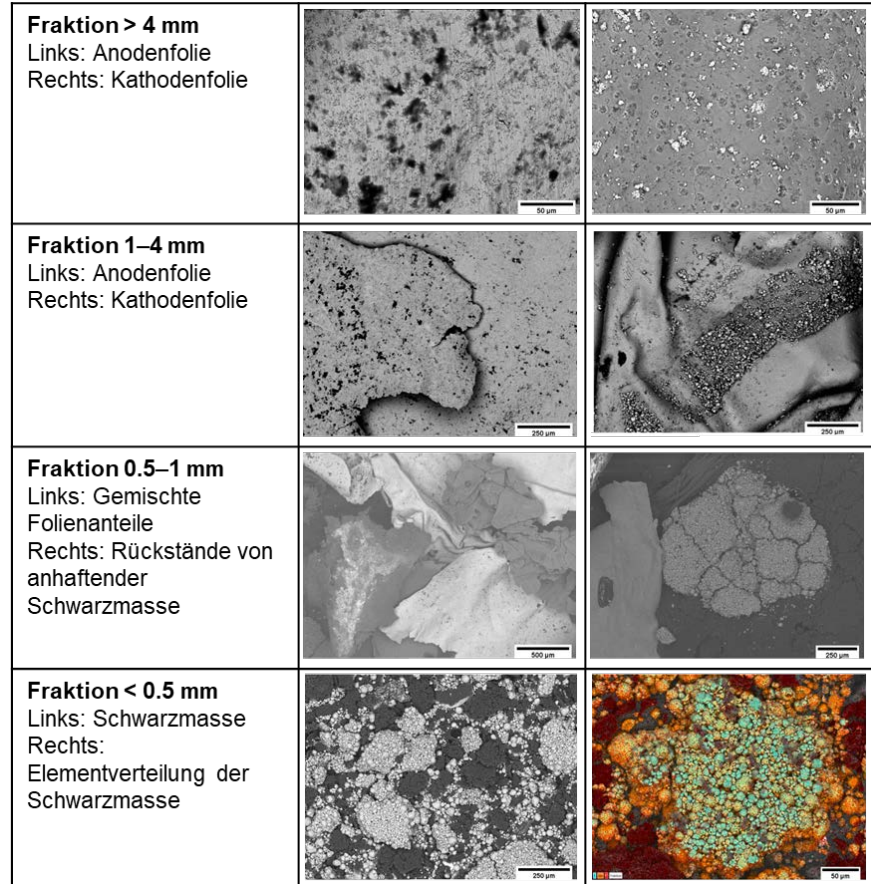
# Thermische und mechanische Vorbehandlung

- Pyrolyse bei 550 °C für mehrere Stunden unter Sauerstoffabschluss
- Zerkleinerung in Hammer- und Rotormühle
- Siebung

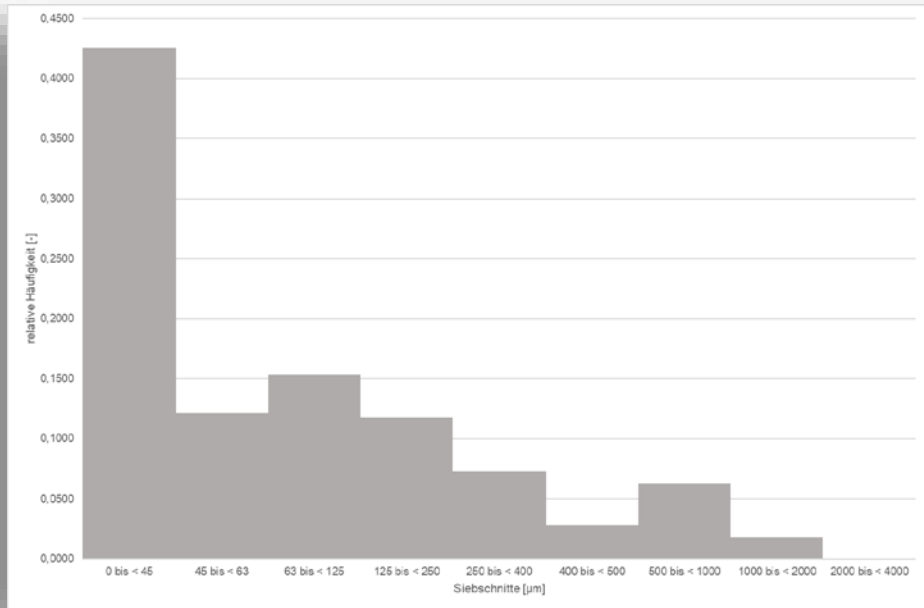
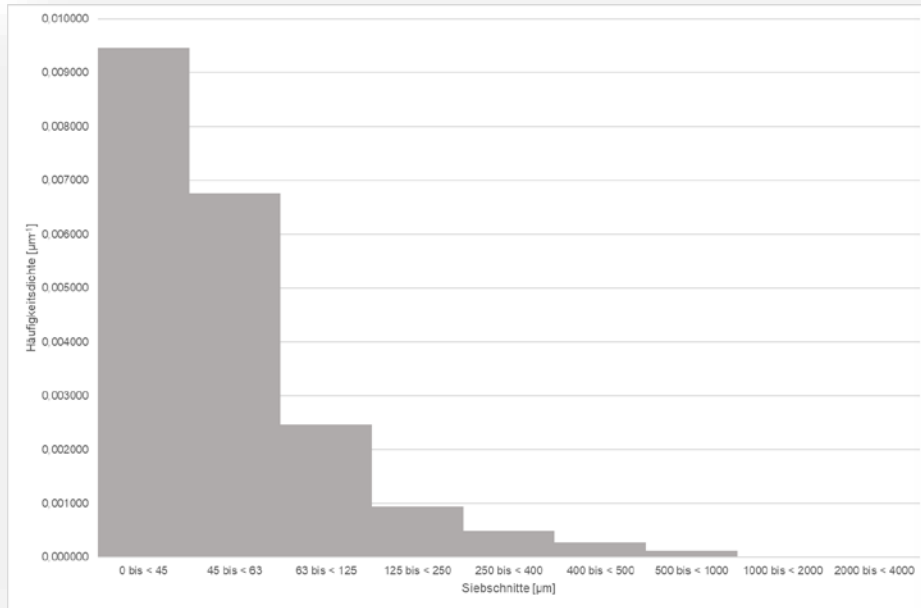
<p>Pyrolysiertes Pack als Input-Material</p>		
<p><b>Siebung 1:</b> Links: Fraktion &gt; 4 mm Rechts: Fraktion &lt; 4 mm</p>		
<p><b>Siebung 2:</b> Links: Fraktion &gt; 1 mm Rechts: Fraktion &lt; 1 mm</p>		
<p><b>Siebung 3:</b> Links: Fraktion &gt; 500 µm Rechts: Fraktion &lt; 500 µm</p>		

# Thermische und mechanische Vorbehandlung

- Pyrolyse bei 550 °C für mehrere Stunden unter Sauerstoffabschluss
- Zerkleinerung in Hammer- und Rotormühle
- Siebung



# Auswertung der Siebung: Häufigkeitsdichteverteilung und relative Häufigkeit



# Hydrometallurgische Methodik

- Laugung der gewonnenen Schwarzmasse
- Effizienz sowie problematisches Verhalten während der Laugung (z.B. Schaumbildung) abhängig von der Vorbehandlung der Schwarzmasse

Schaumschicht





# Kriterien für die Optimierung des hydrometallurgischen Recyclings

- Benetzbarkeit
- Schaumbildung
- Höhe der Schaumschicht
- Startverhalten Prozess
- Rührbarkeit
- Menge der Partikel an Glaswand
- Magnetisierbarkeit
- Verhalten der Materialfraktionen
- Rieselfähigkeit
- Elektrostatisches Verhalten
- Filtrierbarkeit (in Abhängigkeit der Korngröße)

# Auswirkungen der Vorbehandlung auf die hydrometallurgischen Prozesse

- Laugungsverhalten kann sowohl positiv als auch negativ beeinflusst werden (ausreichend große Kornoberfläche vs. Übermahlung)
- Schaumbildungspotenzial und Benetzbarkeit des Materials können positiv beeinflusst werden
- Filtrierbarkeit als wesentliches Kriterium für die Durchführbarkeit eines Prozesses
- Aufwand bzw. Möglichkeit der mechanischen Abtrennung von Stromableiterfolien als wesentliche wirtschaftliche Einflussfaktoren

# Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Dipl.-Ing. Dr.mont. Eva Gerold

Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben

Recy&DepoTech 2022

09.–11.11.2022