

Freiberg, 10. Juni 2010



Lithium-Rückgewinnung aus (H)EV Li-Ion Batterie

M. Vest, R. Weyhe, B. Friedrich



IME Metallurgische Prozesstechnik
und Metallrecycling
RWTH Aachen
Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich

IME Aktivitäten im Bereich Batterierecycling

IME - Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

- seit 2000 durchgehende Forschung zu Batterierecycling
 - NiCd
 - NiMH
 - Zink-Kohle und Alkali-Mangan
 - Li-Ion Gerätebatterien
 - Aktuell: Li-Ion Automobil Batterien
- ⇒ **Kaiserpfalz-Preis 2008**
- Aufbau eines Recycling Zentrums am IME
 - 1 MW Lichtbogenofen
 - TBRC-Konverter (500 KW Brennerleistung, 1 m³ Schmelzvolumen)
- ⇒ **Scale-Up vom Labormaßstab bis zur 1 MW-Demonstrationsanlage**



Motivation für Batterierecycling

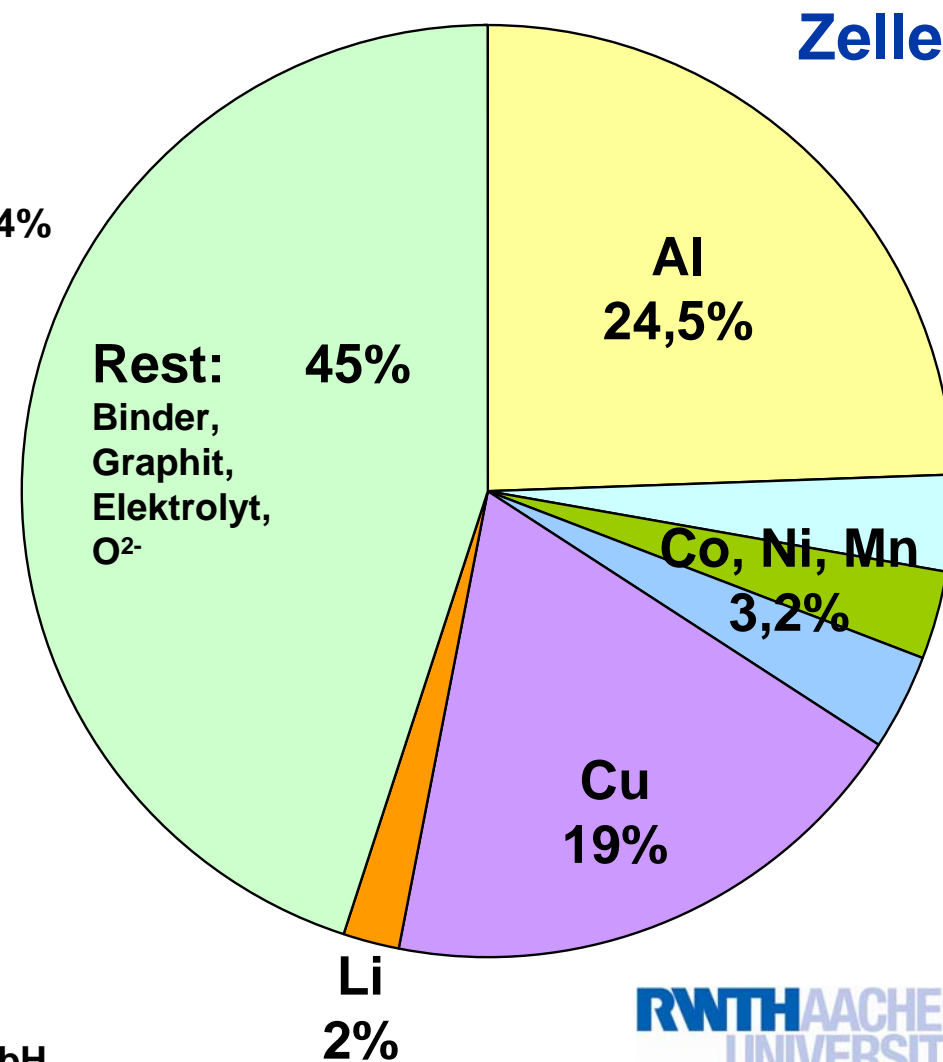
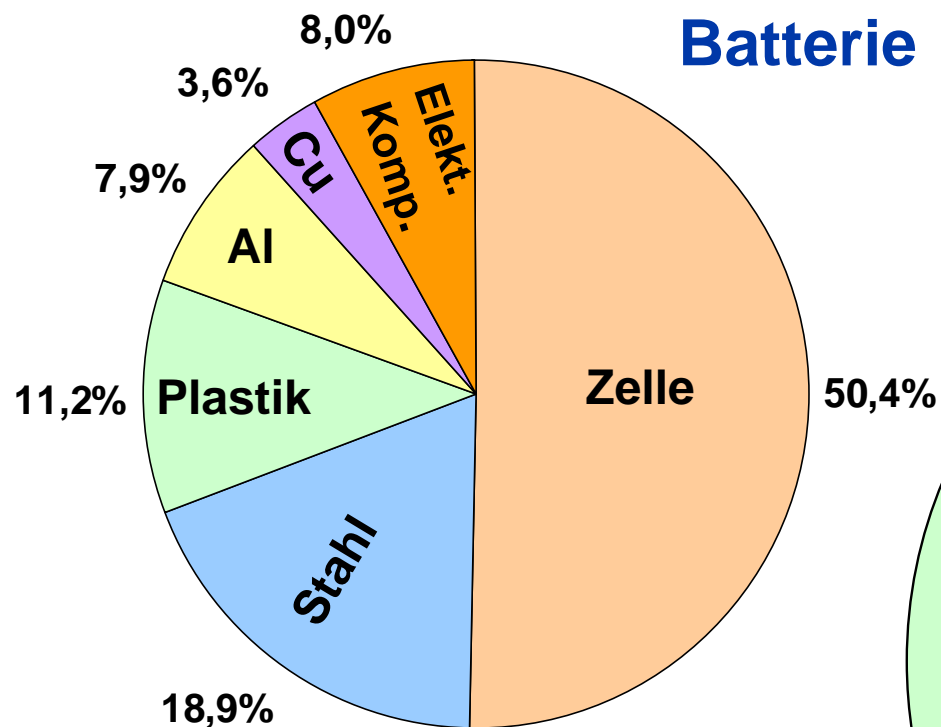
- Rückführung von werthaltigen und strategischen Metallen
- Umweltbewusstsein der Öffentlichkeit, der Konsumenten
- geringere Ressourcenbedarf beim Recycling von Metallen im Vergleich zur Gewinnung aus Erz (bis zu 1/10 Energie bzw. CO₂)
- Batteriegesetz (BattG) als nationale Umsetzung der EU Direktive
 - höhere Sammelquoten für Gerätebatterien insbes. durch Verpflichtung der Hersteller und Händler, Altbatterien kostenfrei zurückzunehmen und zu recyceln
 - geringere erlaubte Schadstoffkonzentrationen (Hg, Cd)
 - minimale Recyclingeffizienz von 50 Massen-%

Recyclingeffizienz

- mindestens 50 Gew.-% oder höher
- Höhe richtet sich nach der BAT Best Available Technology und wird in regelmäßigen Zeitabständen neu angepasst
 - Blei-Batterien \Rightarrow 65 Gew.-%
 - NiCd-Batterien \Rightarrow 75 Gew.-%
- Berechnung der Recyclingeffizienz:
 - nur auf Zellebene, d.h. die Verwertung von Batteriegehäuse, -elektronik, -kühlung, etc. wird nicht erfasst
 - thermische und energetische Nutzung sind ausgeschlossen
 - marktfähige Produkte zählen

$$\eta_{\text{Recycling}} \approx \frac{\sum m_{i, \text{Recyclingprodukte}}}{m_{\text{Zelle}}}$$

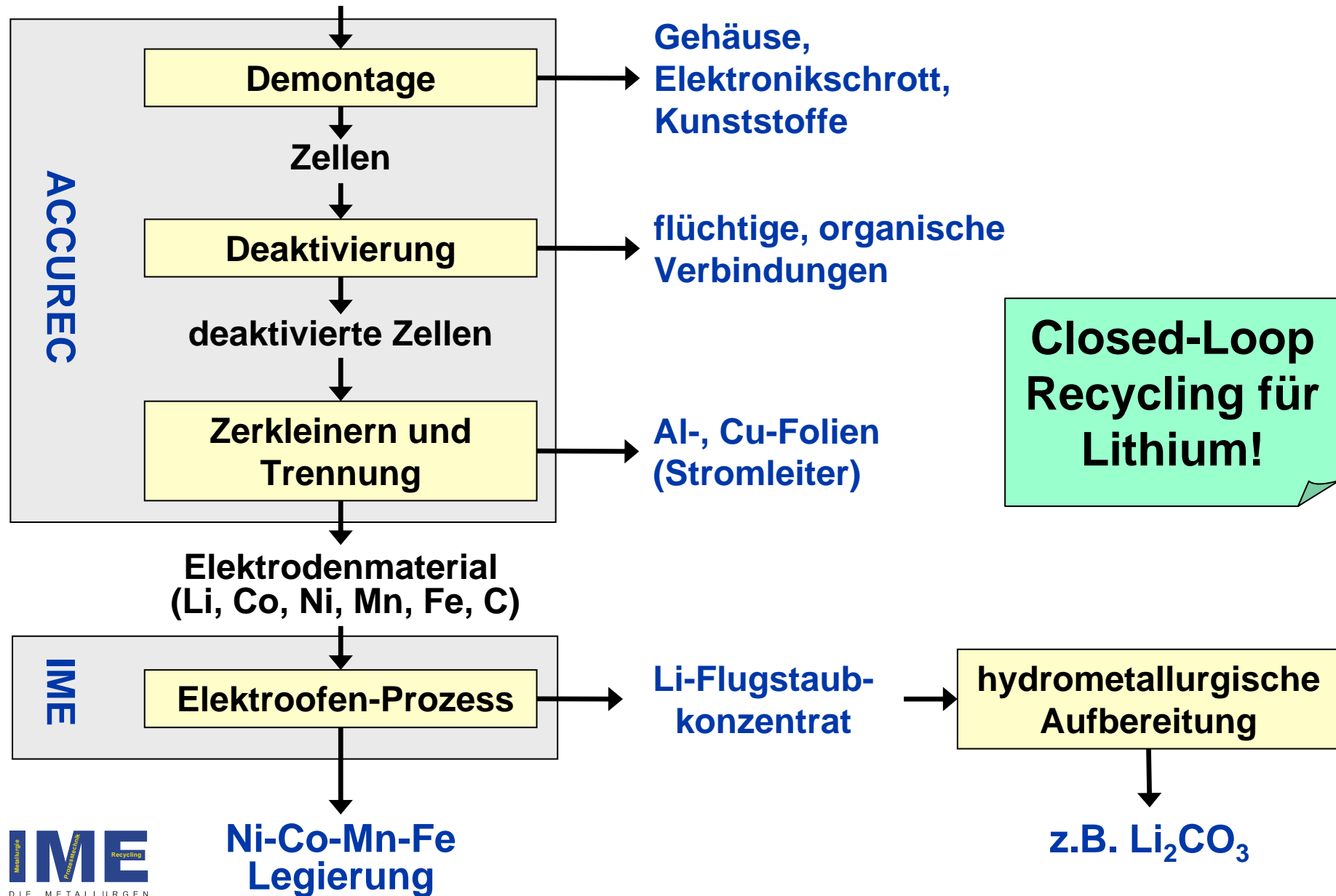
Exemplarische HEV Li-Ion Batteriezusammensetzung



Li-, Co-, Ni-Konzentrationen der Li-Ion Batterien ist höher als in vielen Erzen!

ACCUREC/IME Recycling Konzept

(H)EV Li-Ion Batterien

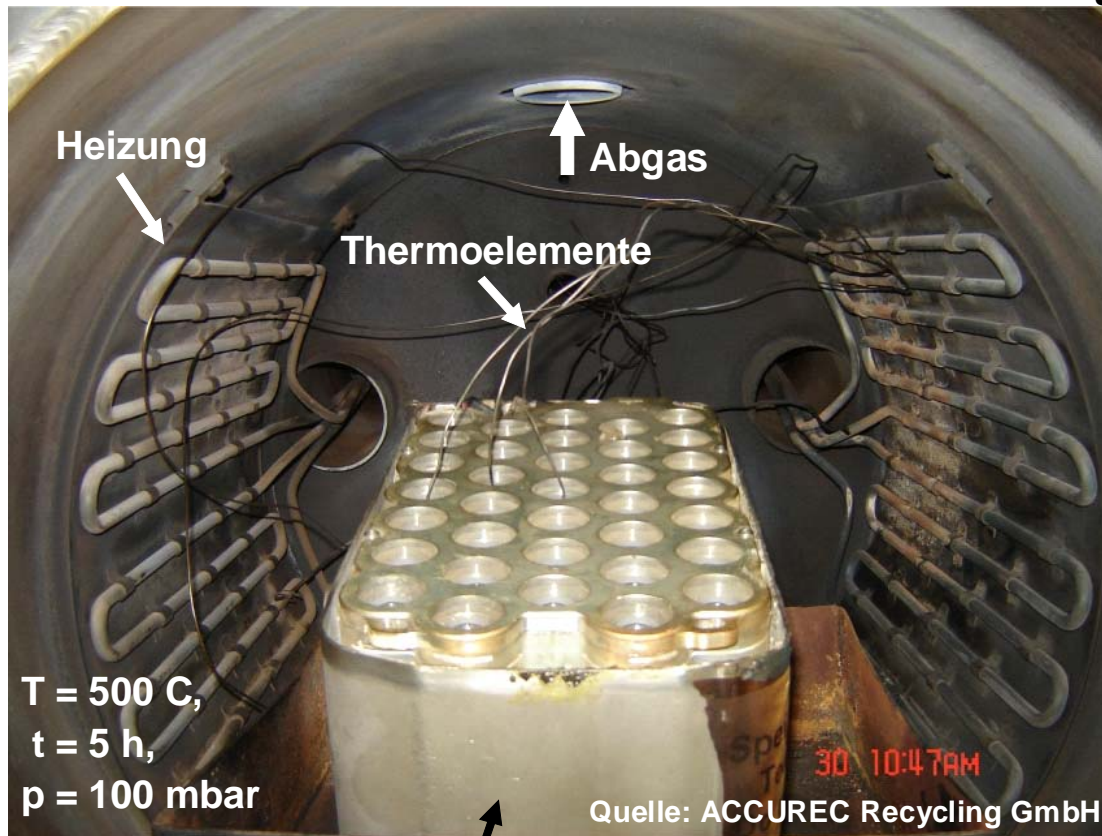


Forschungsschwerpunkte

Herausforderungen:

- Batteriespezifische Aufbereitung

Vorderansicht vor Deaktivierung



Elektrodenmaterial, Pellets und Zusammensetzung



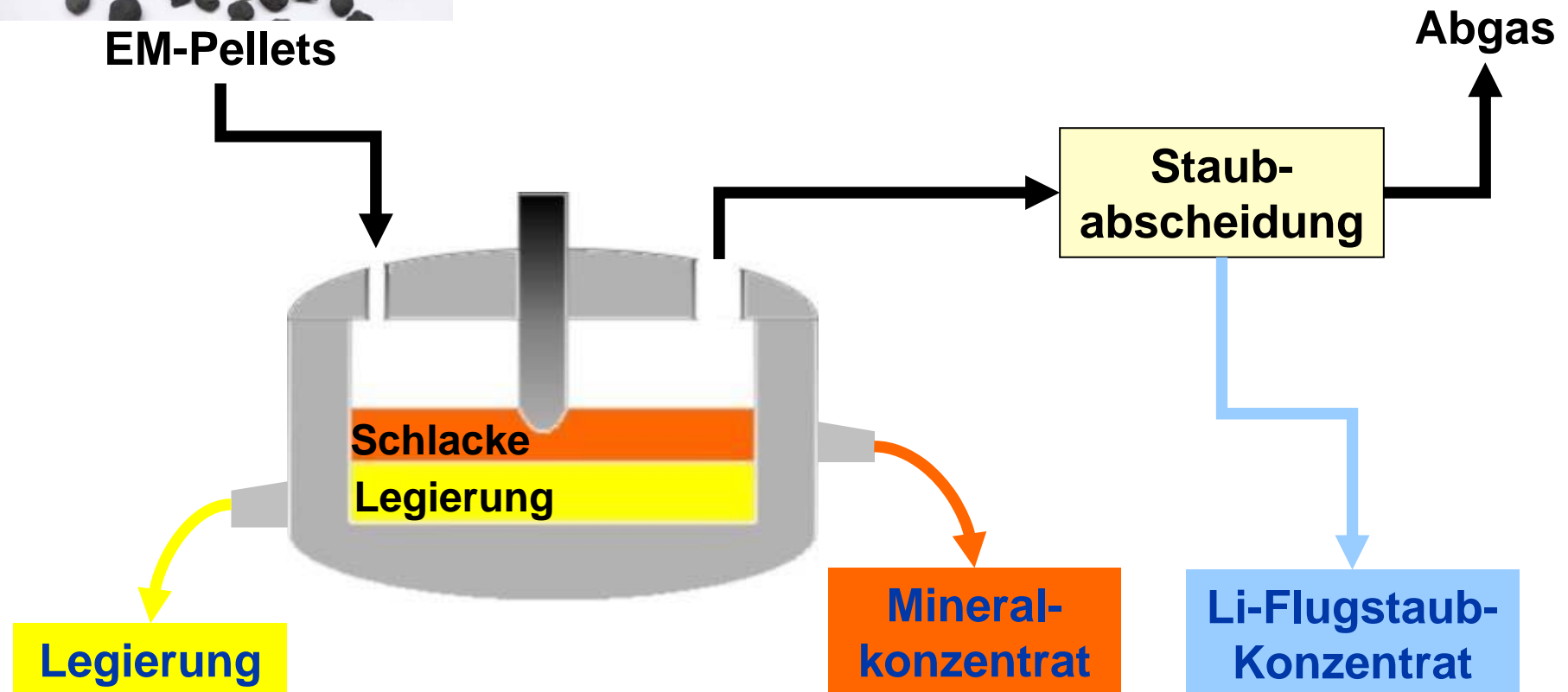
Material	Gehalte in Massen-%						
	C	Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu
Geräte-Batterie A	38,80	---	29,50	6,41	3,61	n.b.	n.b.
Geräte-Batterie B	33,07	---	24,40	11,19	3,06	n.b.	1,23
Automobil-Batterie A	41,43	27,70	4,90	151 ppm	3,80	1,00	0,86
Automobil-Batterie B	40,40	13,90	20,30	<10 ppm	3,85	1,04	2,04
Automobil-Batterie C	36,70	17,90	4,15	15,20	3,95	1,14	0,95
Automobil-Batterie D	40,90	30,70	4,86	<10 ppm	3,75	1,12	1,18

Li-Abtrennung im Elektroofen-Prozess



EM-Pellets

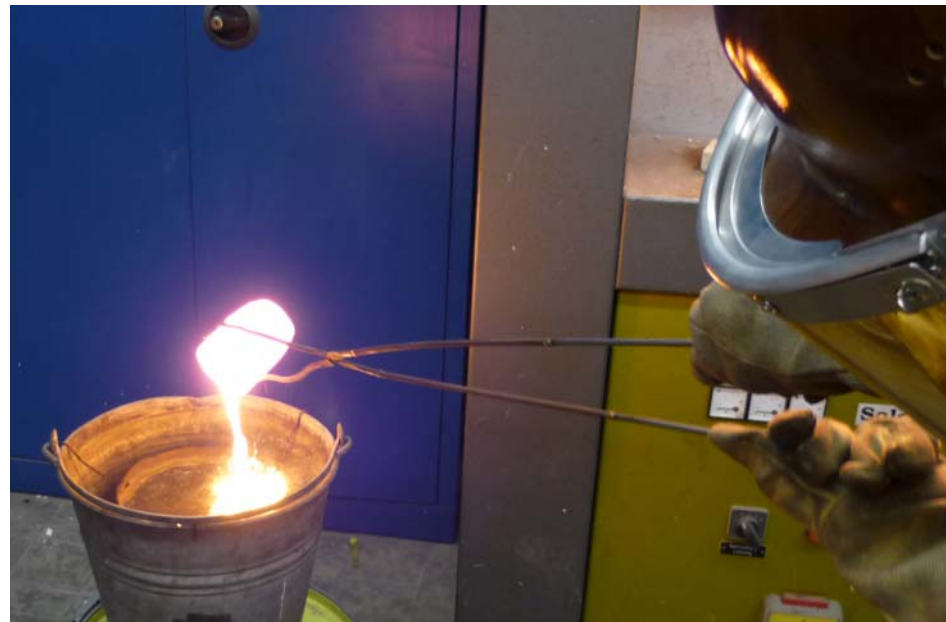
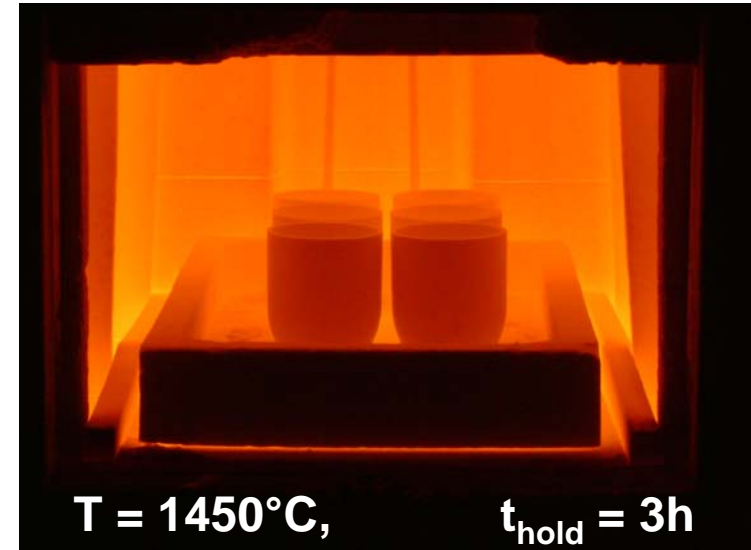
Schlacke als Medium
für die Stofftrennung



Forschungsschwerpunkte

Herausforderungen:

- Batteriespezifische Aufbereitung
- Optimiertes Schlacken-System zur selektiven Gewinnung von Lithium

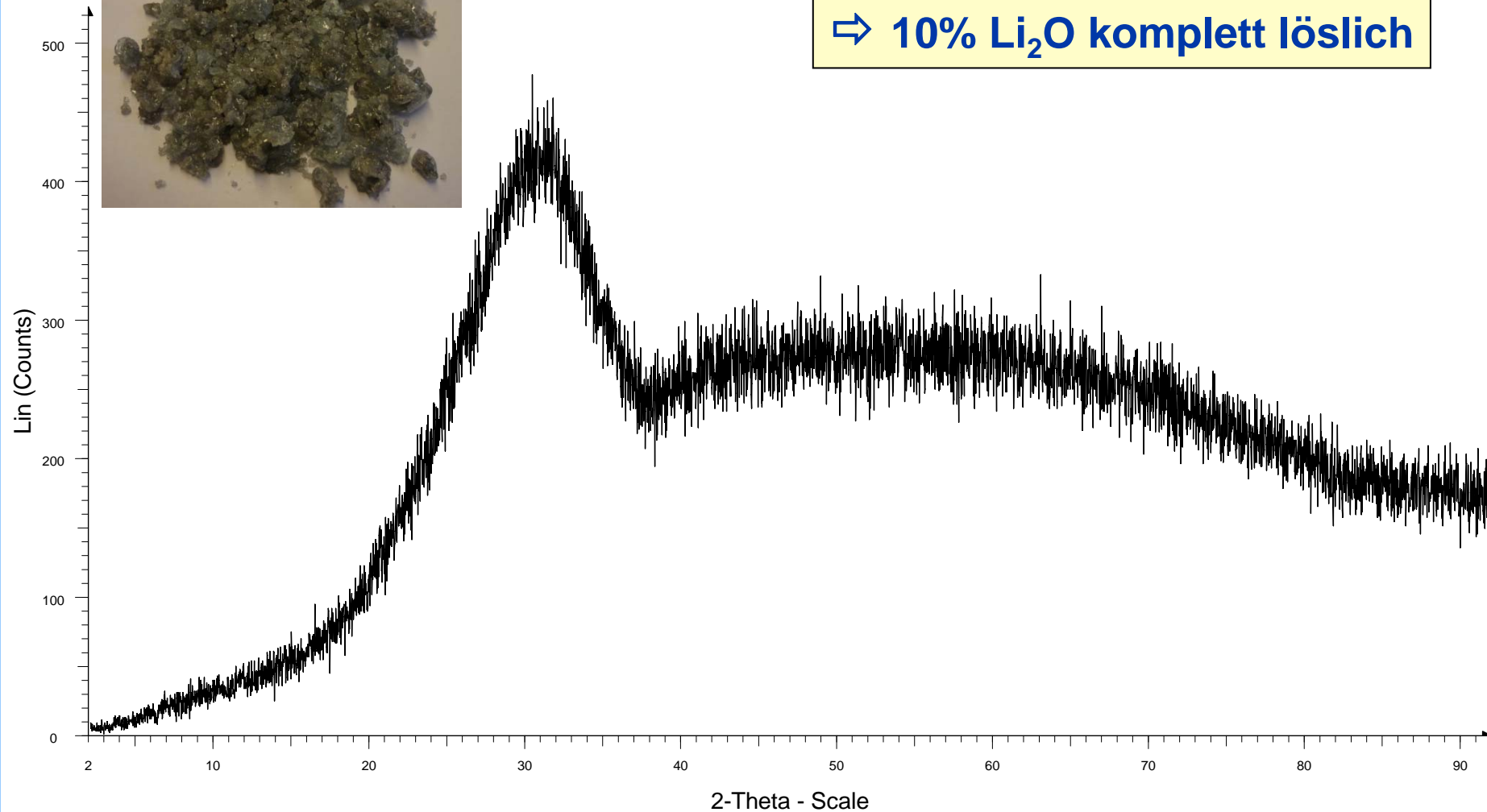


Schlacke A [40% CaO, 50% SiO₂, 10% MgO] + 10% Li₂O



Amorph

⇒ 10% Li₂O komplett löslich

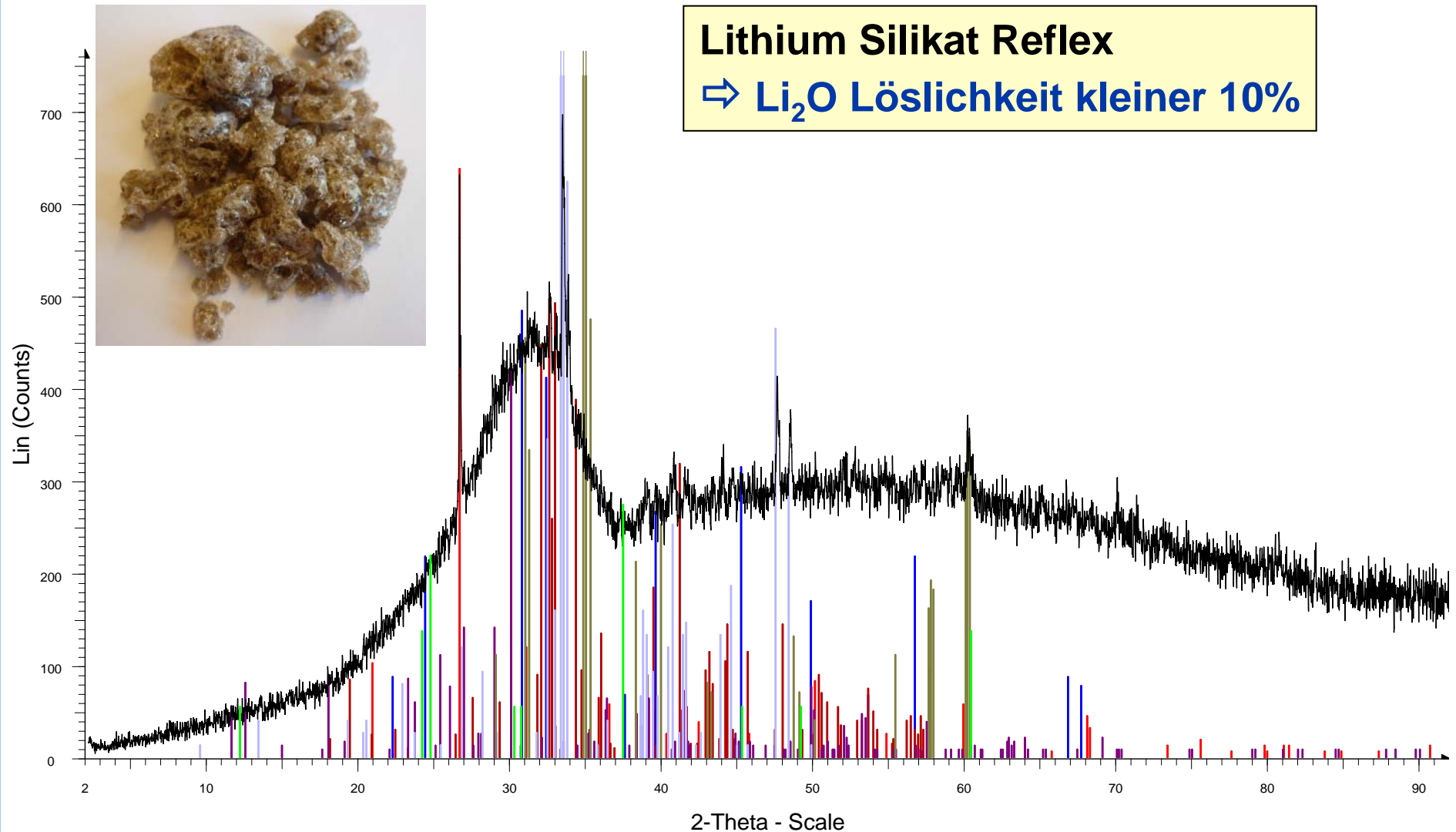


2010-02-08-B4 - File: 2010-02-08-B4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 92.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° -

Schlacke B [45% CaO, 40% SiO₂, 15% MgO] + 10% Li₂O

Lithium Silikat Reflex

⇒ Li₂O Löslichkeit kleiner 10%



00-030-0767 (N) - Lithium Silicate - Li₂Si₂O₅/Li₂O·2SiO₂

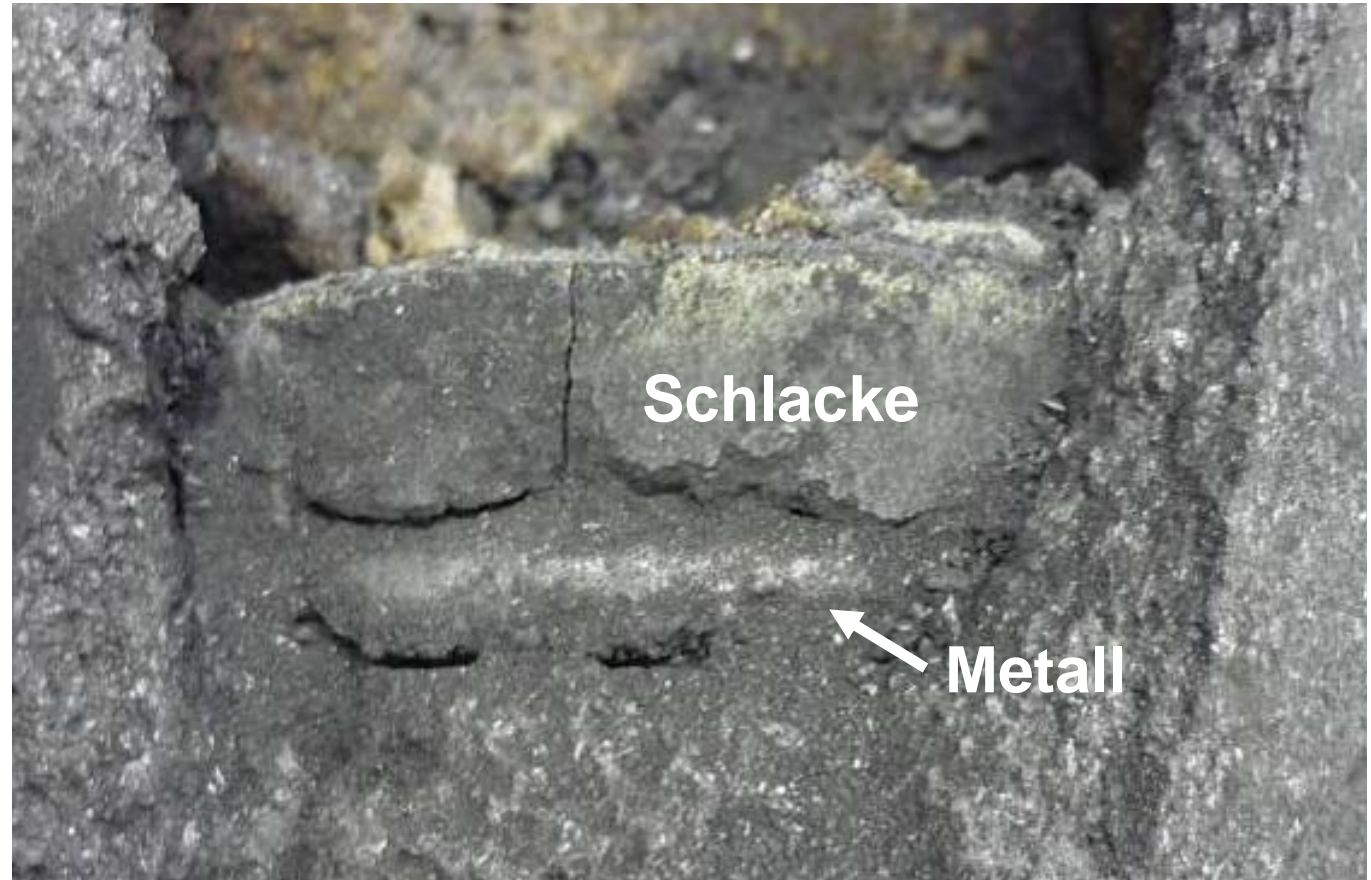
Forschungsschwerpunkte für das LIB2015 Recycling

Herausforderungen:

- Batteriespezifische Aufbereitung
- Angepasstes Schlacken-System zur selektiven Gewinnung von Lithium
- Prozessentwicklung im Labormaßstab



Prozessentwicklung im Labormaßstab



- Erhaltenen Metallausbeuten liegen bei etwa 60%
- Lithium kann im Flugstaub auf etwa 8% angereichert werden
- Gute Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke

Forschungsschwerpunkte für das LIB2015 Recycling

Herausforderungen:

- Batteriespezifische Aufbereitung
- Angepasstes Schlacken-System zur selektiven Gewinnung von Lithium
- Prozessentwicklung im Labormaßstab
- Scale-up durch Demonstratoraufbau



**1 MW Demonstrationsanlage
im Aufbau für LIB2015 Versuche
(Materialversorgung ungeklärt!)**

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung:

- Elektroofen-Prozess ist ein flexibles Recyclingverfahren
 - auch für kommende Zellchemien geeignet
 - Schlacke steuert den Prozess \Rightarrow Schlackendesign
- Vielversprechende Schlackenzusammensetzungen entstammen dem System $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$
- Metallausbeuten von etwa 60% und
- Flugstaubkonzentrat mit 8% Li im Labor-Maßstab erhalten
- Li_2O -Löslichkeit liegt unter 10%

Ausblick:

- Prozessentwicklung im Labormaßstab
- Scale-up
- Massen- und Energiebilanzierung
- Ökonomische Bewertung des Verfahrens

Freiberg, 10. Juni 2010

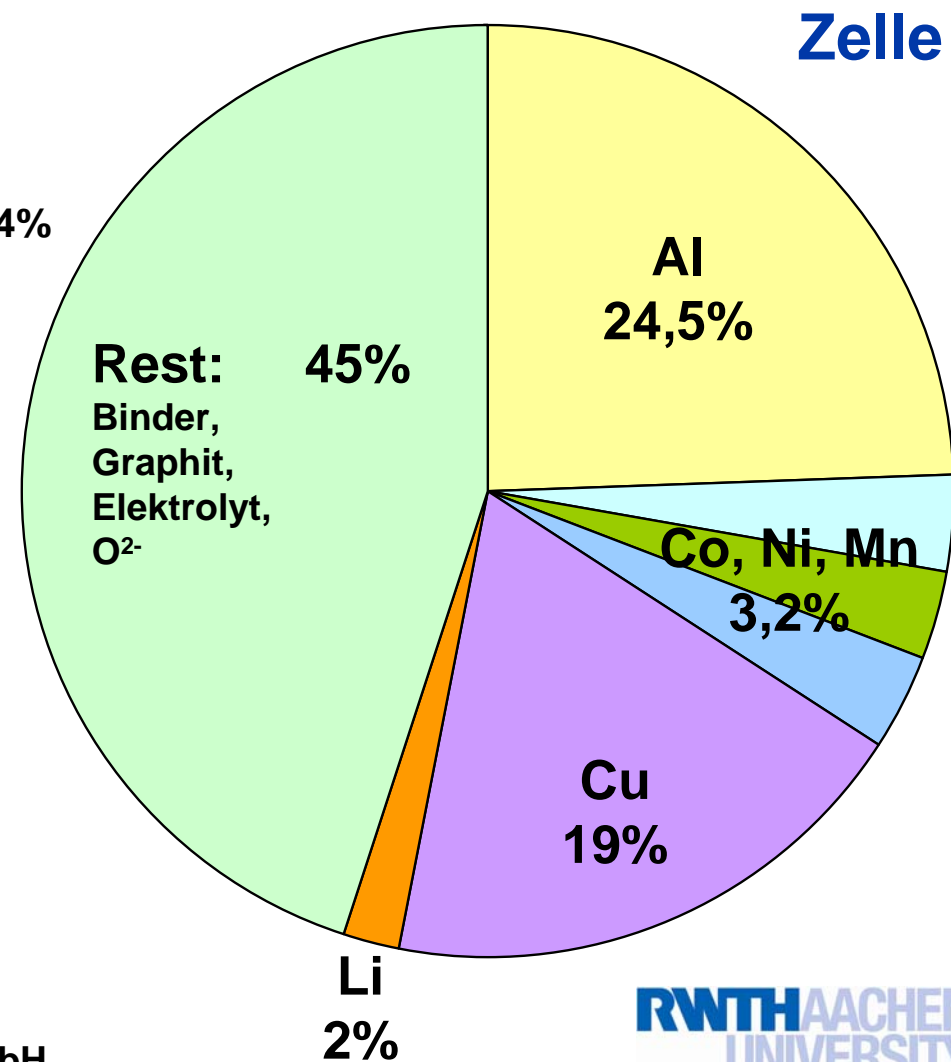
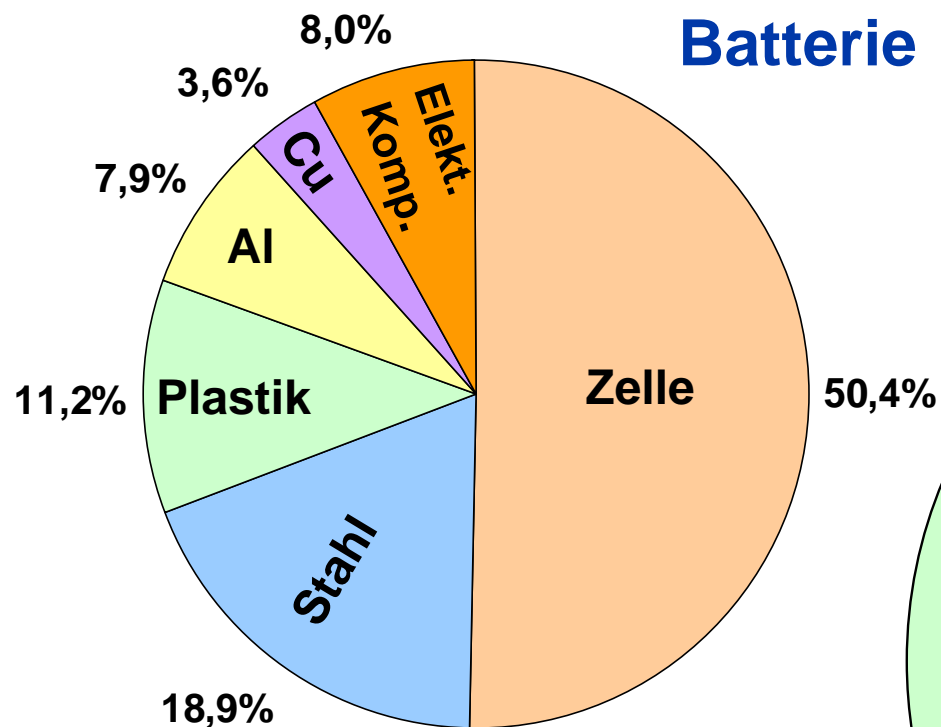


**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit
und
an unseren Partner und Förderer**



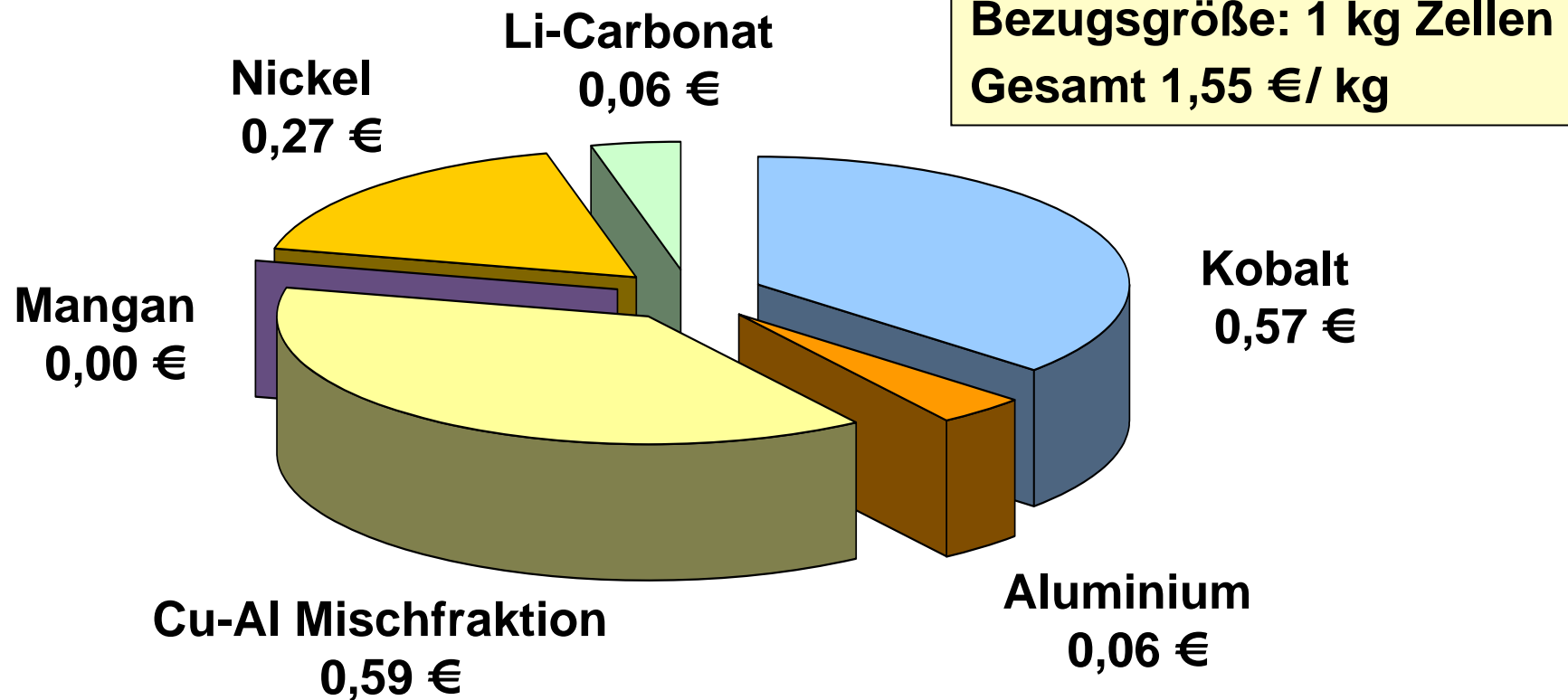
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Exemplarische HEV Li-Ion Batteriezusammensetzung



Li-, Co-, Ni-Konzentrationen der Li-Ion Batterien ist höher als in vielen Erzen!

Theoretischer Wert erwartbarer Recyclingprodukte



Quelle: ACCUREC Recycling AG

Schlackendesign durch Eigenschaftsoptimierung

- **Sauerstoffpermeabilität**
 - ✧ Schutz der Metallphase vor oxidierender Atmosphäre
 - ✧ selektive Oxidation von Verunreinigungen
- **Löslichkeitsgrenze für ein Metall und dessen Oxide**
 - ✧ Schutz vor Metallverlusten
 - ✧ selektive Entfernung des Metalls
 - ✧ gezielte Anreicherungen in der Schlacke
 - ✧ Verhinderung einer Anreicherung in der Schlacke
- **elektrischer Widerstand**
 - ✧ Wärmeeintrag
(elektrische Leitfähigkeit muss erhalten bleiben)
- **Viskosität**
 - ✧ Phasentrennung von Metall/Schlacke
- **niedriger Schmelzpunkt**
- **geringe Dichte**

Schlackenentwicklung am IME

- Definition der Schlackenanforderungen für den Prozess
- Recherche bestehender Schlackendaten
 - Vergleichbare Anwendung
 - gleiches Zielmetall
 - Schlackeneigenschaften
 - ⇒ Auswahl von möglichen Schlackensystemen
- thermochemische Modellierung der Schlackenreaktionen
 - FactSage™
 - Löslichkeit
 - Schmelzpunkt
 - ⇒ Auswahl von Schlackenzusammensetzungen
- Experimentelle Überprüfung der Schlackeneigenschaften
 - Gleichgewichts- und Löslichkeitsversuche
 - Kinetikversuche
- Prozessentwicklung mit Top-3 Schlacken im Labormaßstab
- Scale-Up

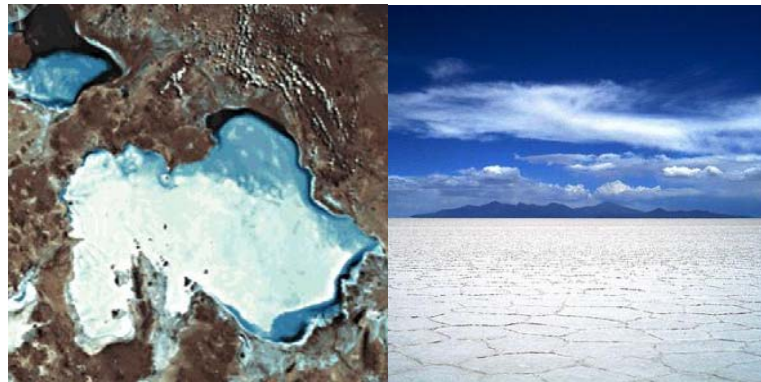
Produktion und Ressourcen:

- 2 Rohstoffquellen: Spodumen ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) und Salzseen (LiCl)
- 15 Mio. t Li-Reserven weltweit, aber zurzeit nur 6,8 Mio. t wirtschaftlich und technisch nutzbar (Quelle: USGS, MIR)
- überwiegend nur LiCl aus Salzseen derzeit nutzbar für Batterieherstellung! $\text{LiCl} \Rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{LiCoO}_2$, NCA, NMC, etc.
- weltweite Li-Metall-Produktion ca. 20.000t pro Jahr ($\rho_{\text{Li}} = 0,53 \text{ g/cm}^3$)
- weltweite Li_2CO_3 -Produktion ca. 75.000t pro Jahr (in 2010: ca. 150.000t)

Spodumen-Erz



Salzsee in Uyuni, Bolivien



Verdunstungsprozess



Lithiumverfügbarkeit (2)

