

## **„Recyclingtechnologien am Beispiel Batterien“**

### **25. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft am 29. November 2012 im Forum M (Mayersche Buchhandlung) in Aachen**

Friedrich, B.<sup>1</sup>; Träger, T.<sup>1</sup>; Weyhe, R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen University, Intzestr. 3, 52072 Aachen, Email: [bfriedrich@ime-aachen.de](mailto:bfriedrich@ime-aachen.de), [ttraeger@ime-aachen.de](mailto:ttraeger@ime-aachen.de)

<sup>2</sup> ACCUREC Recycling GmbH, Wiehagen 12-14, 45472 Mülheim an der Ruhr. Email: [reiner.weyhe@accurec.de](mailto:reiner.weyhe@accurec.de)

#### **1 Abstract**

In diesem Beitrag wird ein Überblick über Lithium-Ionen-Batteriesysteme, ihre Marktsituation, ihre bestehenden und neu entwickelten Recyclingverfahren und ihre Möglichkeiten zum Erreichen einer optimalen Recyclingeffizienz entsprechend der aktuellen nationalen und europäischen Gesetzgebung gegeben. Die 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 Batterierecycling von Seiten der Öffentlichkeit, der Politik und der Industrie hat das IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen University 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]. Um dieser Vorgabe nachzukommen wurden Rücknahmesysteme wie die Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS) oder CCR-Rebat von führenden Batterieherstellern sowie dem Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie gegründet. Sie stellen seitdem eine einheitliche und flächendeckende Rücknahme gebrauchter Batterien in Deutschland und deren Recycling sicher [2] [3]. Im September 2006 konnte mit der EU-Direktive 2006/66/EC eine zukunftsweisende Neuregelung verabschiedet werden, die in allen EU-Ländern einheitliche Pflichten der Batteriehersteller zur Sammlung und Verwertung von Batterien definiert und für das Recycling von Batterien erstmals Recyclingeffizienzen vorschreibt [4]. Die erforderliche Recyclingeffizienz wird in Abhängigkeit des Batteriesystems und der Best Available Technology (BAT) festgelegt und muss mindestens 50 Gew.-% der Zelle betragen [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 der Druck auf die Batteriehersteller und -händler von Seiten des Gesetzgebers stetig erhöht, die Schadstoffgehalte (z.B. Cd, Hg) 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 die Unternehmen, auch Prozessveränderungen vorzunehmen, um die geforderte Recyclingeffizienz zu erreichen. Die entwickelten und nachfolgend beschriebenen Recyclingkonzepte zeigen hierfür Lösungsansätze auf.

### 3 Batteriesysteme

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Batteriesysteme und ihre Besonderheiten gegeben.

#### 3.1 Nicht wiederaufladbare Primärzellen

Nicht wiederaufladbare, sogenannte Primärzellen oder Batterien, sind Energiewandler, die chemische Speicherenergie durch Redoxreaktionen in elektrischen Gleichstrom umsetzen können. Je nach Kombination der Elektrodenmaterialien bestimmt sich die Spannung des Energiesystems (1,2 – 3,9 V) sowie ihre spezifische Speicherkapazität. Einen Überblick der in Deutschland haushaltsüblichen Batteriesysteme einschließlich ihrer im Jahr 2010 verkauften Mengen, der technischen Performance (TP) und ihrer typischen Anwendungsbereiche gibt die Tabelle 1 wieder. Die hinsichtlich der Recyclingfähigkeit interessanten Angaben der chemischen Hauptkomponenten sind in der letzten Spalte angegeben.

Batterietyp	Menge (t)	TP	Anwendung	Metalle
Zink-Kohle (Zn/C)	5.098	--	Spielzeug, Fernbedieng., low cost	Zn, Mn, Fe
Alkali-Mangan (Al/Mn)	23.919	+	Haushaltsgeräte, Spielzeug, etc.	Fe, Mn, Zn
Zink-Luft (Zn/O)	35	-	Landwirtschaft	Zn
Knopfzellen	402	+	Hörgeräte, Lampen, Spielzeug, etc.	Fe, Zn, Mn
Lithium-Primär (Li-P)	288	++	Photo, Meßgeräte, Melder, etc.	Fe, Mn
Blei (Pb)	812	-	Notstrom, gewerbl. Anwendungen	Pb
Nickel-Cadmium (Ni/Cd)	1.080	+	Powertools, mediz. Geräte	Fe, Ni, Cd
Nickel-Metall Hydrid (Ni/MH)	2.581	++	Powertools, Medizin, Spielzeug	Fe, Ni, SE
Lithium - Ionen (Li-Ionen)	5.748	+++	Kommunikation, E-mobility, LapTop	Fe, Co, Ni, Mn
Total (t)	39.963			

Tabelle 1: Überblick von Batteriesystemen in Deutschland (Verkaufsmengen, Performance, Anwendungen, und Metalle) Stand: 2010

#### 3.2 Wiederaufladbare Sekundärzellen

Wiederaufladbare Akkumulatoren, für haushaltsübliche Anwendungen oder für den Einsatz im Bereich der Elektromobilität, bestehen beispielsweise aus Nickel-Cadmium, oder Lithium-Ionen Systemen. Sowohl der relative Anteil am Gesamtbatteriemarkt, als

auch die absolute Menge verkaufter Akkuzellen hat sich in den letzten 10 Jahren kontinuierlich vergrößert. Während wiederaufladbare NiCd-Akkus in Menge und Anwendungsbreite im vorangegangenen Jahrzehnt noch dominiert haben, werden diese heute immer häufiger durch das Lithium-Ionen System ersetzt. NiCd-Akkus werden bevorzugt für robuste, kostengünstige Anwendungen mit hohem Strombedarf und Fähigkeit für schnelles Wiederaufladen eingesetzt. Demgegenüber bieten Lithium-Ionen Akkus hohe Energiedichten, wodurch sie bevorzugt über tragbare Geräte wie beispielsweise Mobiltelefone, Notebooks und Digitalkameras ihren Einzug in den Konsumermarkt fanden. Ein weiteres großes Anwendungsfeld für Lithium-Ionen Systeme bietet die Elektromobilität, hier finden sie Verwendung als Energiespeicher für Pedelecs, Elektro- und Hybridfahrzeuge. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Systeme kommen in der folgenden Abbildung 1 zum Ausdruck.



Abbildung 1: Spidergram: Performance moderner Akkumulatorensysteme

#### 4 Recyclingverfahren

Das Recycling der vorgenannten Akkusysteme ist erst mit der Einführung der 1. Batterie-Verordnung (BattV) im Jahr 1998 systematisch erforderlich geworden [1]. Die Verfahrensentwicklung insbesondere für Lithium-Ionen Batterien wurde damit erst Gegenstand der unmittelbaren jüngeren Vergangenheit, und führt teilweise zu unterschiedlichsten Verfahrensansätzen deren Umweltverträglichkeiten und Marktfähigkeiten gegenwärtig noch nicht verifiziert sind. Mit der europaweiten Einführung der EU-Richtlinie 2006/66/EC im Jahr 2006 ist dem ergänzend auch die Verwertung der primären Batteriesysteme verpflichtend geworden [4]. Entsprechend dieser EU-Batterie Richtlinie 2006/66/EC ist eine Verwertung von Altbatterien und Akkumulatoren nur für die Herstellung von Produkten zulässig, welche direkt in der Batterie-Produktion oder in anderen Anwendungen und Prozessen wiederverwendet werden können [4]. Diese Definition schließt die Möglichkeiten der Entsorgung oder der Energierückgewinnung aus den Batterien aus. Da eine Reparatur oder Wiederverwendung von Altbatterien unmöglich ist, besteht die einzige Möglichkeit des Recyclings in der Rückgewinnung von marktfähigen Metallen und anderen Materialien.

## 4.1 Lithium-Ionen Batterien

Innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte sind die Anforderungen an Batterien als mobile Energiespeicher ständig gestiegen und komplexer geworden. Lithium-Ionen-Batterien werden als die vielversprechendsten Energiequellen für mobile Anwendungen angesehen. So sind mittlerweile Nickel-Cadmium Batterien in Mobiltelefonen von Lithium-Ionen-Batterien ersetzt worden, da sie eine Reihe von Vorteilen im Vergleich zu anderen Akku-Systemen haben, wie z. B. eine hohe Betriebsspannung, eine hohe spezifische Energiedichte und eine lange Lebensdauer. Bei einer Betrachtung der in Deutschland verkauften Lithium-Ionen Batterien wird die sprunghafte Marktverbreitung und die starke Marktposition des Systems augenfällig (Siehe Abbildung 2).

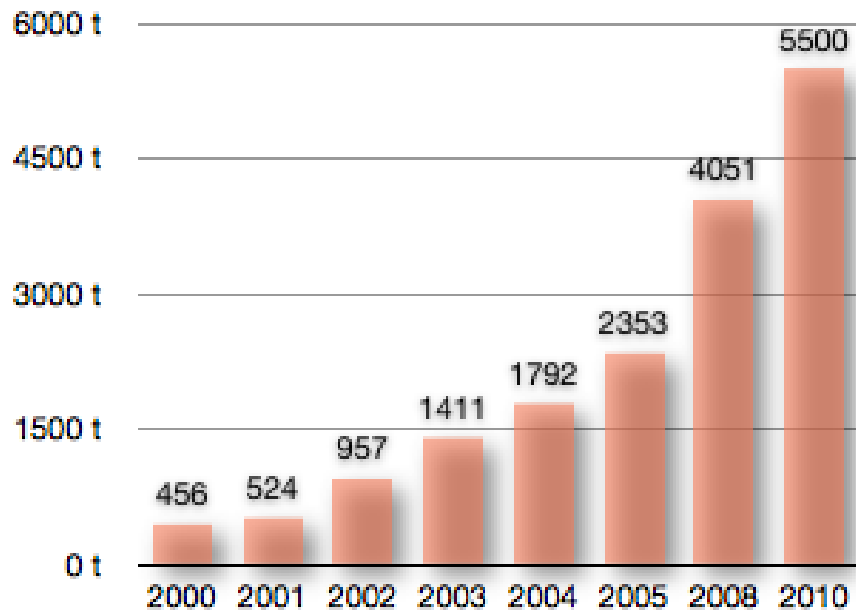


Abbildung 2: Verkaufte Menge (t) Li-Ion Batterien in Deutschland (2000 – 2010)

Diese erfolgreiche Verbreitung schlägt sich signifikant in den statistischen Angaben des Konsums starker Länder nieder. Der jährliche Verbrauch ist damit innerhalb von sieben Jahren um mehr als 800 % gestiegen.

Trotz der hohen Verkaufszahlen ist der Rücklauf von ausgedienten Lithium-Ionen-Akkus noch gering. Dies hängt zum einen mit der technischen Langlebigkeit der Lithium-Ionen Systeme und dem dadurch entsprechend langen zeitlichen Umlauf der Batterien zusammen und zum anderen mit dem Verhalten des Endverbrauchers. Die Zuführung der Batterien zum Recycling wird dadurch erschwert, dass sie mit ihrem verbundenen elektronischen Gerät (z.B. Notebooks, Mobiltelefone, Digitalkameras etc.) gemeinsam über die Sammlung des Elektroschrottes rückgeführt, jedoch nicht zuverlässig aus dem

Stoffstrom aussortiert werden. So betrug die Menge an gesammelten und dem Recycling zugeführten Lithium-Ionen Batterien lediglich 90 Tonnen im Jahr 2008.

Die ähnlich niedrige Sammelquote auf europäischer Ebene führt dazu, dass trotz der vielzähligen Ankündigungen bisher noch keine Recyclinganlage für Lithium-Ionen Akkumulatoren in Europa den Technikumsmaßstab verlassen hat. In der folgenden Tabelle 2 sind die weltweiten Aktivitäten im Bereich des Lithium-Ionen Recyclings aufgelistet:

Company	Location	Process	Capacity	Dedicated	Comments
XSTRATA Nickel Corp.	Canada (Ontario)	Pyrolisation and Smelting with subsequent Hydrometallurgy	> 5000 t/a	No	no dedicated treatment, recovery together with Ni and Co ores and residues
UMICORE S.A.	Belgium (Hoboken)	Smelting with subsequent Hydrometallurgy	< 500 t/a announced > 5000 t/a	No	direct melting in shaft furnace, Ni and Co recovery together with
BATREC Ind. AG	Switzerland (Wimmis)	Mechanical Pretreatment: Granulation / Sieving	< 300 t/a	Yes	pilot plant for pretreatment
RECUPLY S.A.	France (Grenoble)	Mechanical Pretreatment: Granulation / Sieving	< 300 t/a	Yes	pilot plant for pretreatment
TOXCO Inc.	Canada (B.C.)	Granulation / Sieving, Neutralisation	unknown	Yes	no information available
ACCUREC Recycling GmbH	Germany (Mühlheim a.d.R.)	Mechanical Pretreatment	< 300 t/a	Yes	full process in development

Tabelle 2: Lithium-Ionen Batterie Recycling: Weltweit verfügbare Technologien

Diese Tabelle 2 verdeutlicht, dass:

- nennenswerte Kapazitäten nur für unspezifische Aufbereitungsanlagen existieren
- in Europa noch keine industriellen Kapazitäten zur Verfügung stehen
- keine der Verwertungs- und Testanlagen das Wirkungsmetall Lithium rezyklieren kann

Neben den ausbleibenden Sammelmengen, die für einen wirtschaftlichen Betrieb einer Aufarbeitungsanlage notwendig sind, kommt in Zukunft noch erschwerend die steigende Anzahl an unterschiedlichsten Lithium-Ionen Subsystemen hinzu. Sie lassen sich aufgrund fehlender Einigung in der Industrie nicht äußerlich unterscheiden und erschweren somit erheblich die wirtschaftliche Aufarbeitung. Das bisher gängigste Lithium-Ionen System basierte auf einer Kobaltoxid-Elektrode, die einen weithin akzeptierten Kompromiss zwischen Sicherheitsaspekten, Zuverlässigkeit und Leistungsperformance darstellt. Der durch die Erstausrüster die sog. *Original Equipment Manufacturer* (OEM) induzierte, zunehmende Kostendruck veranlasste eine beschleunigte Entwicklung alternativer Systeme, da der Kostenanteil des hoch-volatilen Kobaltoxids zwischen 10 % und 20 % der Batterie-Fertigungskosten einnimmt [7]. Diese,

zum Teil Kobalt freien Systeme, durchdringen mittlerweile den Markt in einer schnell wachsenden Anzahl von Anwendungen und finden sich bereits ansatzweise im Rücklauf ausgedienter Lithium-Ionen Zellen wieder. Trotz der derzeit niedrigen Sammelquoten von Lithium-Ionen Systemen zeigen Prognosen, dass die Umsätze weiter steigen und der Marktanteil von Lithium-Ionen-Batterien weit über 50 % betragen wird. Infolge dessen ist auch eine starke Erhöhung des Rücklaufs zu erwarten. Das bedeutet, dass entsprechende Recycling-Prozesse entwickelt werden müssen, um der bevorstehenden gesetzlich vorgegebenen Verwertung und der geforderten Recyclingeffizienz entsprechen zu können. Dabei muss das Recycling auch im Hinblick auf die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit entsprechend erfolgen.

In Lithium-Ionen Batterien sind hohe Mengen an Wertmetallen, wie Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Aluminium, Eisen, und Lithium enthalten. Das im Elektrodenmaterial enthaltene Kobalt ist derzeit ein gefragter Rohstoff und entsprechend wertvoll. Daher hat die Rückgewinnung von Kobalt einen starken Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit eines entsprechenden Batterie-Recycling-Prozesses. Es ist damit anzunehmen, dass heute tätige Recyclingunternehmen die verbrauchten Zellen wegen ihres wertbestimmenden Kobalt-Gehaltes recyceln und in unmittelbarer Zukunft an wertärmeren Altbatterien, die gegebenenfalls sogar Stahlschädlinge wie Phosphor enthalten, kein Interesse mehr zeigen und ihre Aufarbeitungskapazitäten dem Markt entziehen.

Für die Recyclingtechnik ist dabei bedeutend, dass sich die Lithium-Ionen Batteriesysteme nicht nach äußeren Kennzeichen oder messtechnischen Größen unterscheiden lassen. Berücksichtigt man zudem, dass der Masseneinsatz von Lithium-Ionen Akkus in der Elektromobilität bevorsteht, so wird erkennbar, dass für zukunftsfähige Recyclingkonzepte die unterschiedlichen Stoffkomponenten, Bauformen und Kapazitäten keine Störgrößen darstellen dürfen. An der in Tabelle 3 aufgelisteten unterschiedlichen Kathodenzusammensetzungen üblicher Lithium-Ionen Batterien wird deutlich, wie komplex die Anforderungen an den Recyclingprozess sind.

<b>Kathode</b>	<b>Status Quo</b>	<b>Vor- / Nachteil</b>
LiCoO	zZ. marktführendes System	ausgereift, hohe Leistungsdichte , teuer
Li[NixCozMn]O	beginnende Marktpenetration	kostengünstiger, Leistungskompromiss
LiMnO	beginnende Marktpenetration	kostengünstig, robust
LiFePO	Markteinführungsphase	Temp.-stabil, kostengünstige Komponenten
LiTiO	Markteinführungsphase	Hohe Sicherheit, Zyklenstabil
LiVO	Entwicklungsphase	-

Tabelle 3: Übliche Lithium-Ionen Kathoden Technologien

Derzeit wird von dem IME Aachen und der Firma Accurec ein zukunftsfähiges und multifunktionales Verwertungsverfahren für Lithium-Ionen Systeme entwickelt. Diese Systeme stellen aufgrund Ihrer komplexen, teilweise auch umweltsensiblen und toxischen, Zusammensetzung besondere Anforderungen an ein Recyclingverfahren, insbesondere im Hinblick auf den Emissionsschutz und die Arbeitssicherheit. Als Verfahrensansatz kam deshalb die Vakuumtechnologie zum Einsatz. Dadurch wurde ein abgas- und abwasserfreies Verfahren ermöglicht, das gleichzeitig durch die hermetisch abgeschlossene Konstruktion diffuse Emissionen verhindert und somit ein Höchstmaß an Sicherheit gewährleistet. Ein weiterer Verfahrensvorteil der Vakuumbehandlung liegt darin, dass die Zellen ohne weitere emissions-trächtige Vorbehandlung in einem einzigen Schritt recycelt werden können. In der folgenden Abbildung 3 ist das Verfahrensflißschema des gesamten Recyclingverfahrens wiedergegeben:

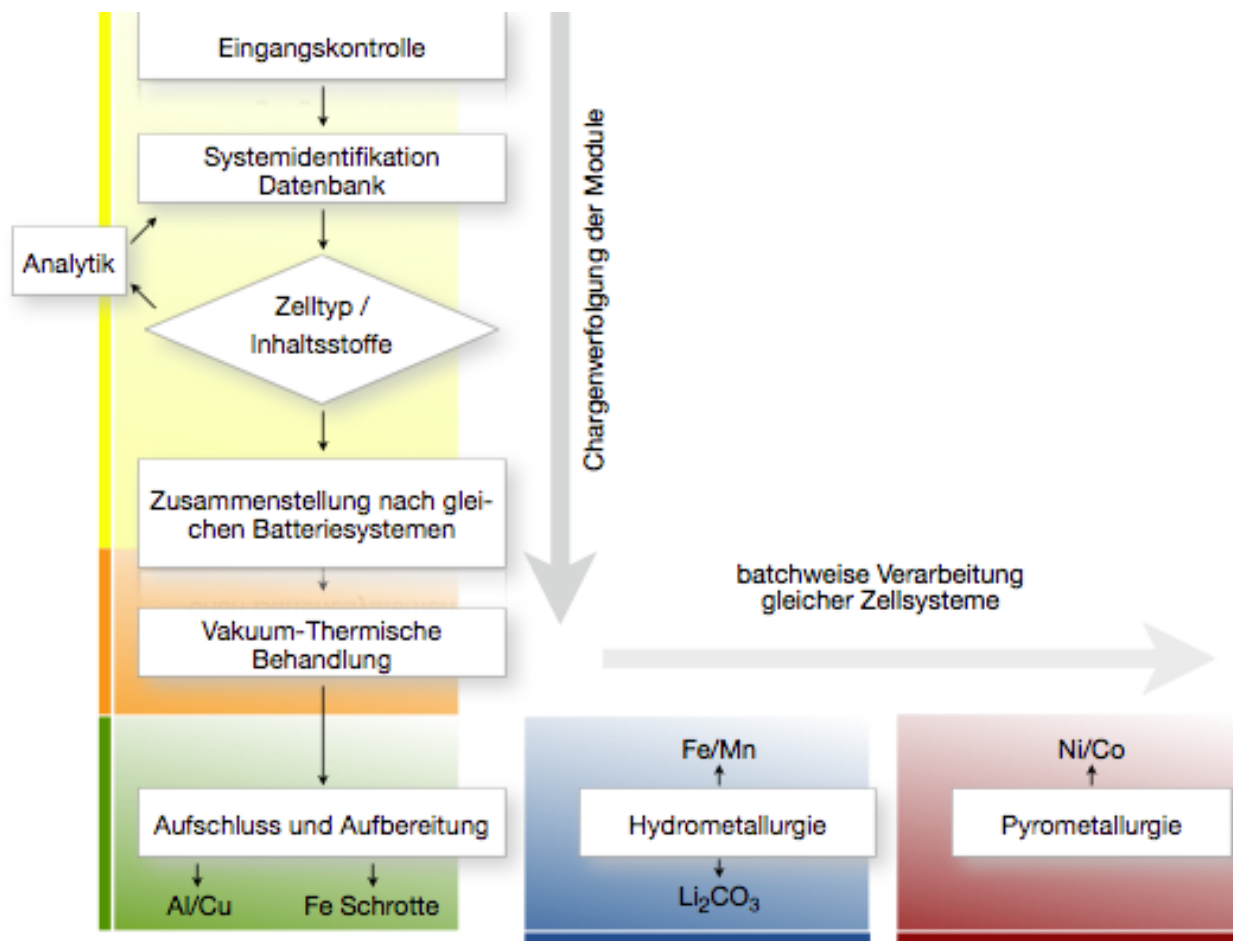


Abbildung 3: ACCUREC - Recyclingkonzept für Lithium-Ionen- Batterien

Durch eine dem Recyclingprozess vorhergehende, mechanische Aufbereitung, werden Elektronikbauteile und Kunststoffgehäuse entfernt und vom Batterieschrott abgetrennt. Bereits an dieser Stelle erhält man hochwertige, marktfähige Fraktionen. Der eigentliche Recyclingvorgang der Batteriezellen beginnt erst mit einer Eingangskontrolle. Im Anschluss an diese werden die Zelltypen aus den Modulen über eine Datenbank

identifiziert und inhaltsbezogen batchweise behandelt. Die Konsumerzellen werden zunächst entladen und von dem umgebenden Kunststoffmantel befreit. Anschließend erfolgt die vakuum-thermischen Behandlung (VTR) der Zellen. In dieser werden leicht flüchtige organische Verbindungen, wie beispielsweise der Elektrolyt und Zersetzungsprodukte der Separatorfolie, entfernt. Dafür werden die Zellen batchweise in einen induktiv beheizbaren Vakuumbehälter gefüllt. Dieser kann bis auf einen Enddruck von 1 mbar evakuiert und stufenweise auf max. 850 °C erhitzt werden. Bei einer Temperatur von 200 - 400 °C erfolgt eine Pyrolyse und Verdampfung der organischen Bestandteile (Elektrolyt, Kunststoffe, etc.). Gleichzeitig werden durch die VTR-Behandlung Halogene, insbesondere Fluor, vollständig und sicher abgetrennt. Das Vacuum-Thermal-Recycling (VTR) Konzept verbindet damit nachfolgende Verfahrensvorteile [6]:

- einstufiges Verfahren: Einsparung von Aufbereitungsschritten und Handlingaufwand, Vermeidung von Zwischenemissionen
- reduzierter spezifischer Energieverbrauch
- Einsparung von Abgas- und -Abwasserreinigung
- quasi emissionsfrei
- hoher Automatisierungsgrad
- hohe Betriebssicherheit

Aufgrund seiner behördlich festgestellten geringen Emissionen ist das VTR als Best Available Technologie (BAT) eingestuft. Zusätzlich nutzt das Verfahren einen signifikanten Anteil der Kunststoffe, einschließlich der organischen Fluor Verbindungen, als Reduktionsmittel und führt das rekondensierte Wasser nach einer chemisch-physikalischen Behandlung wieder dem Wasserkreislauf zu. Überschüssige Kohlenwasserstoffe werden innerhalb des Vakuumsystems kondensiert.

Nach der Vakuumbehandlung folgt ein mechanischer Aufschluss der deaktivierten und halogenfreien Batteriezellen mit Klassierung und Abtrennung von Kunststoffen und nichteisen- bzw. eisenbasierten Metallrückständen. Das Konzentrat aus aktiver Elektrodenmasse durchläuft zunächst eine nasschemische Laugung, die einerseits den Mangangehalt senkt und andererseits die Lithiumverbindungen in Lösung bringt. Als Produkt der hydrometallurgischen Behandlung erhält man eine Eisen-Mangan Fraktion und Lithiumkarbonat. Dieses kann wiederum als Vorstoff für die Batterieherstellung verwendet werden. Somit besteht für das Lithium aus den Batteriezellen die Möglichkeit eines sog. *closed-loop* Recyclings. Die bei der Klassierung angefallene Nickel-Kobalt-Fraktion wird in einem pyrometallurgischen Prozess in hochwertige Produkte integriert. Dazu wird diese mit notwendigen Zuschlagstoffen agglomeriert und in einem Elektrolichtbogenofen (LBO) zu einer Nickel-Kobalt-Legierung umgeschmolzen.



Aufgrund ihrer hohen Verfahrensflexibilität, der geringen Abgasmengen und der hohen Produktivität sind Elektrolichtbogenöfen, schon bei verhältnismäßig kleinen Anlagengrößen, besonders für das Batterierecycling-Verfahren geeignet. Mittels des LBO werden somit nachfolgend die dominierenden Wertkomponenten Nickel und Kobalt wieder verlustarm in den Stoffkreislauf eingebracht. [10] [11]

Die erweiterte Behandlungstiefe dieses Verfahrens erhöht die Anzahl und die Qualität der marktgängigen Produkte, und könnte damit die für Lithium-Ionen Akkus die bisher verfehlte, aber gesetzlich geforderte Recyclingeffizienz von mind. 50 % nunmehr erfüllen.

## **4.2 Lithium-Primärbatterien**

Lithium Batterien die sich nur einmalig entladen lassen sind Hochleistungsspeicher, und untergliedern sich technisch in Systeme mit flüssiger Kathode (Thionylchlorid, organisch oder chloridisch gebundenes Schwefeldioxid) und Systeme mit einer Manganoxid-Kathode. Da diese Primärbatterien meistens als Back-Up bzw. Langzeitspeicher genutzt werden, ist eine erhöhte Restladung nach ihrem Ausbau feststellbar, daher sind bei ihrer Sammlung, Lagerung und der Verarbeitung zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Entsprechend der Tabelle 1 ist die Gesamtverkaufsmenge dieses Batterietyps gering, mit abnehmender Tendenz, sodass sich spezifische Recyclingverfahren wirtschaftlich nicht durchsetzen konnten. Zudem ist ihr Anteil an wiedergewinnbarer Metalle gering (z.T. < 30%), sodass sich ihr Recycling derzeit auf eine thermische und sichere Deaktivierung beschränkt, um ihre Schrotte anschließend einer ausgewählten Stahl, bzw. Eisen-Mangan-Route zuführen zu können.

## **4.3 Recycling ausgedienter Lithium-Ionen Batterien aus dem Bereich der Elektromobilität**

Aufbauend auf dem bisher beschriebenen Recyclingverfahren wird dieses in den nächsten Jahren weiterentwickelt und auf speziell auf die Anforderungen von Lithium-Ionen Batterien aus dem Bereich der Elektromobilität angepasst. So erfordern beispielsweise Lithium-Ionen-Automobilbatterien, mit ihren hohen Stückgewichten von über 100 kg und ihren stark variierenden Bauformen andere Lösungen bei deren Verwertung als die Lithium-Ionen-Gerätebatterien, so sind Lithium-Ionen 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. In der folgenden Abbildung 4 ist das von der Firma Accurec und dem IME Aachen entwickelte Recyclingverfahren für Lithium-Ionen Batterien aus dem Automobilbereich, die sog. (Hybrid) Electric Vehicle ((H)EV) Batterien dargestellt.

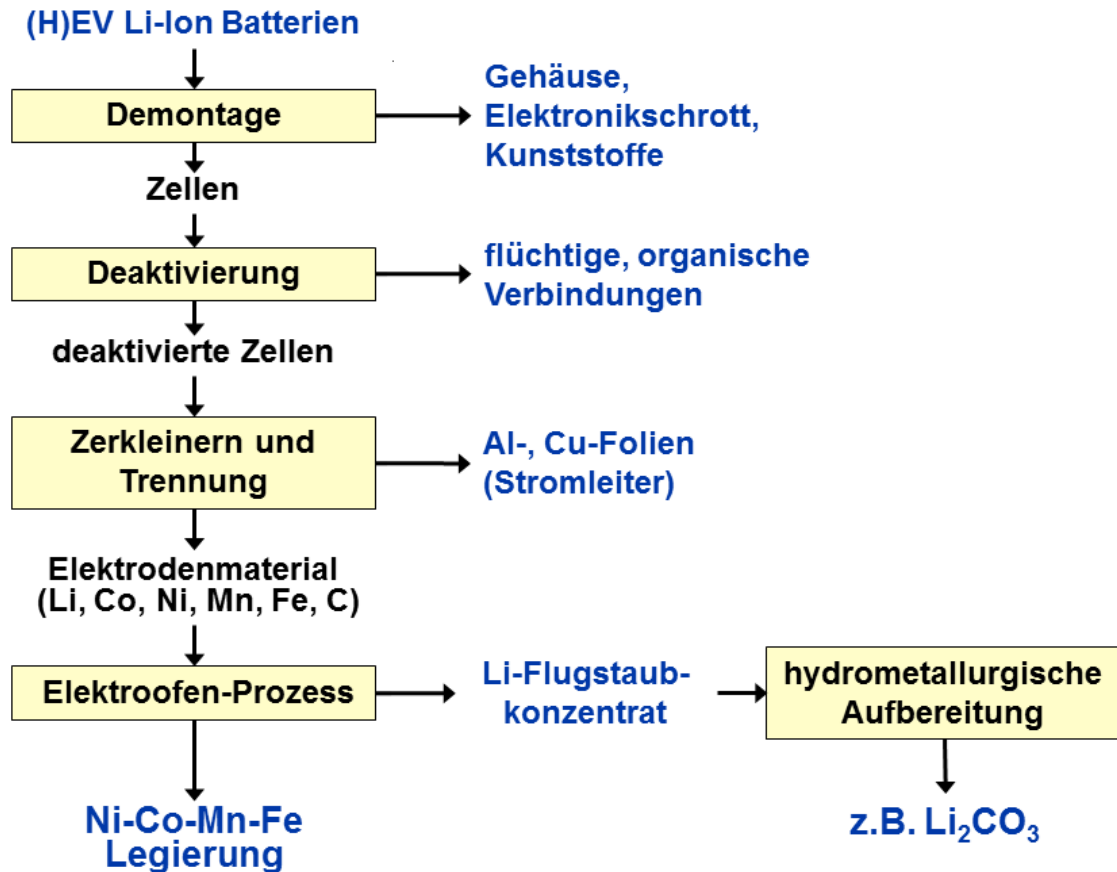


Abbildung 4: Verfahrensschema für das entwickelte Recycling Konzept für (H)EV Lithium-Ionen Batterien

Derzeit werden bei der mechanischen Aufbereitung die Batterien noch manuell demontiert, um bereits frühzeitig marktfähige Fraktionen wie Metallgehäuse, Elektronikbauteile, und Kunststoffe zu erhalten. Allein durch die Demontage der Batteriemodule kann der zu recycelnde Massenstrom um bis zu 50 % reduziert werden. Aufgrund von Sicherheitsaspekten werden die Module, von den Automobilherstellern, oftmals mit Hilfe von Polymerschäumen und Epoxidharzen fixiert, sodass sie auf diese Weise beispielsweise gegen Vibrationen im Fahrbetrieb geschützt sind. Dadurch entstehen jedoch während des Recyclingprozesses bei der VTR-Behandlung deutlich mehr organische Zersetzungsprodukte, die im nachgeschalteten Kondensator und der Abgasbehandlung bewältigt werden müssen und entsprechende Anpassungen erfordern.

Li-Ion Automobilbatterien ermöglichen aufgrund eindeutiger herkunfts- und inhaltsbezogener Kennzeichnung die Gewinnung einheitlicher Einsatzstoffe im pyrometallurgischen Recyclingschritt. Daher 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 derzeit unterschiedliche Elektrodenmaterialien für den Einsatz in Elektrofahrzeugen entwickelt

werden da Automobilbatterien andere Anforderungsprofile erfüllen müssen als die herkömmlichen Gerätebatterien. Es sind daher unterschiedlichste Elektrodenmaterialien zu erwarten und es ist noch nicht absehbar, welche Elektroden sich in den Batterien am Markt durchsetzen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Nickel-, Mangan-, Titan- und Eisenphosphatanteil im Elektrodenmaterial ansteigen und der Kobaltanteil abnehmen wird. In der folgenden Abbildung 5 ist ein zu erwartender Stoffstrom für das Recycling von (H)EV Lithium-Ionen Batterien im Elektrolichtbogenofen (EAF) dargestellt.

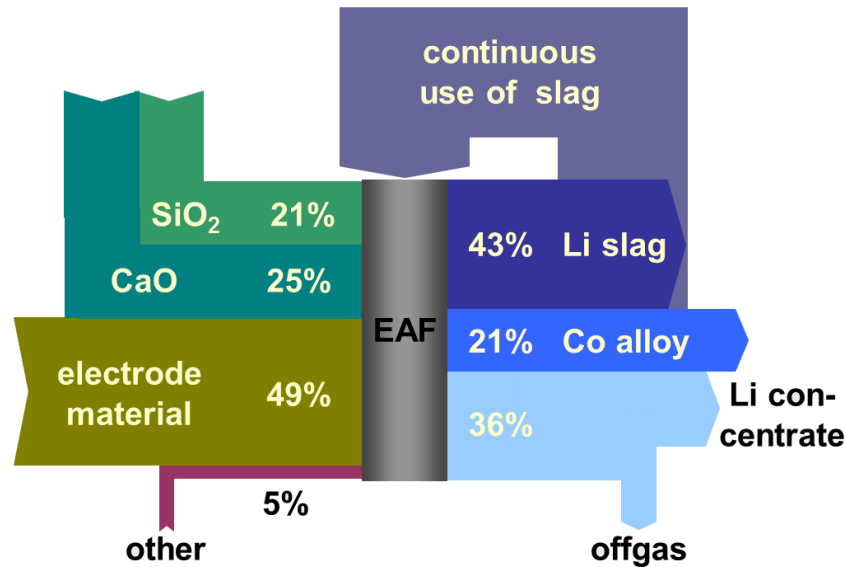


Abbildung 5: Stoffstrom bei dem Recycling von (H)EV Lithium-Ionen Zellen im LBO

Durch die, im Vergleich zu Lithium-Ionen Gerätebatterien, andere Zusammensetzung der (H)EV Lithium-Ionen Batterien ist es notwendig andere Schlackensysteme für die pyrometallurgische Behandlung im Elektrolichtbogenofen zu entwickeln. Das Schlackendesign erfolgt u.a. anhand bekannter Schlackendaten und mit Hilfe von thermochemischen Berechnungen mit denen das Verhalten unterschiedlicher Schlackenzusammensetzungen für diesen Prozess modelliert wird. Nach der aufwendigen und sorgfältigen Entwicklung erfolgt die Validierung des Schlackensystems in Laborversuchen. Nach Abschluss der Prozessoptimierung im Labormaßstab erfolgt ein Up-Scaling des Prozesses unter industrienahen Bedingungen.

## 5 Diskussion

Für bisherige Batteriesysteme wie Nickel-Cadmium stehen emissionsminimierte und nachhaltig wirtschaftende Verwertungsverfahren zur Verfügung. Diese Verfahren haben gezeigt, dass sie eine bessere Alternative zum derzeitigen Stand der Technik darstellen können. Die recycelten Batteriesysteme können weitestgehend ökonomisch in optimierten Prozessrouten einer Eisenmetall- bzw. Nichteisenmetallroute zugeführt

werden, die sich lediglich in der Quantität der zurückgewonnenen Metalle (Recyclingeffizienz) unterscheiden. Demgegenüber müssen für den zukünftig marktbeherrschenden Lithium-Ionen Akkumulator und seiner Subsysteme intelligente, stoffdifferenzierende und kostenoptimierte Verfahrenstechniken entwickelt werden. Ziel der, in diesem Beitrag vorgestellten, Recyclingkonzepte für Lithium-Ionen Batterien ist die industrielle Umsetzung und die Bewertung als Best Available Technology (BAT). In den nächsten Jahren erfolgt die Validierung und Erweiterung von neu entwickelten Recyclingverfahren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten und im industriellen Maßstab. Wobei die in Menge und zeitlicher Erwartung kaum zu prognostizierenden Rücklaufquoten, sowie der stetig sinkende Metallwert dieser Lithium-Ionen Altbatterien ein für die Recyclingwirtschaft schwer zu kalkulierendes ökonomisches Investitionsrisiko darstellt. Mit der Einführung der EU-weiten Sammlungs- und Verwertungspflicht von Altbatterien werden zusätzliche kapazitive und qualitätsbezogene Anforderungen an bestehende und zukünftige Recyclingprozesse gestellt.

## 6 Literatur

Dieses Referat ist entnommen aus dem Buch „Batterien – Energiespeicher für umweltverträgliche Anwendungen in den Bereichen Mobilität und Energieversorgung sowie Gesundheit und Sicherheit“, Hrsg.: Eckhard Fahlbusch, Backhausstraße 33, 55457 Horrweiler, to be printed by: Beuth Verlag GmbH, Am DIN-Platz Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin

- [1] Batterieverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001 (BGBl. I S. 1486), geändert durch Artikel 7 des Gesetzes vom 9. September 2001 (BGBl. I S. 2331), Bundesregierung, Berlin 2001
- [2] Stiftung gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, <http://www.grs-batterien.de>, (07.09.2012)
- [3] Batterierücknahmesystem CCR REBAT, <http://www.rebat.de>, (07.09.2012)
- [4] Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006, Europäisches Parlament, Brüssel 2006
- [5] Batteriegesetz vom 25. Juni 2009 (BGBl. I S. 1582), das durch Artikel 2 des Gesetzes vom 11. August 2010 (BGBl. I S. 1163) geändert worden ist, Bundesregierung, Berlin 2009
- [6] ACCUREC Recycling GmbH, Informationsbroschüre, Verfahrensbeschreibung, <http://www.accurec.de/>, (07.09.2012)
- [7] Takeshita, H.: Institute of Information Technology Ltd, 21th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries, March 8, 2004
- [8] Vest, M. et al.: “Recovery of Valuable Metals from Battery Scrap”, Chemie Ingenieur Technik, Volume 82, Issue 11, pages 1985–1990, November 2010, DOI: 10.1002/cite.20100013
- [9] Weyhe, R.: „Stoffliche Verwertung moderner Batteriesysteme“, Recycling und Rohstoffe 3, Mai 2010, ISBN: 978-3-935317-50-4
- [10] E. Rombach et al., World Metall.-Erzmet. 2008, 61 (3), 180 – 185.
- [11] T.Georgi, *Entwicklung eines Recyclingverfahrens für portable Li-Ion-Gerätebatterien*, BMBF-Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 01RW0404, 2009