

Die Zukunft des Lithium-Ionen-Batterierecyclings

Mitte Juni wurde die neue EU-Vorschrift zu Batterien mit großer Mehrheit im Parlament der Europäischen Union angenommen. Nach Inkrafttreten sollen Batterien nachhaltiger, langlebiger und leistungsfähiger werden. Die geregelten Änderungen betreffen den gesamten Lebensweg der Batterie. So fordert das Gesetz etwa die Anfertigung einer Ökobilanz und schafft die Rahmenbedingungen, damit Batterien aus der E-Mobilität noch ein zweites Leben im stationären Einsatz bekommen. Doch welchen Einfluss hat die neue Vorschrift auf die existierenden Recyclingverfahren?

Durch die Transformation unserer Mobilität wird es zu einem drastischen Anstieg an End-of-Life Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) kommen. Thomas Schmaltz vom Fraunhofer ISI hat berechnet, dass die Menge an LIBs, die aktuell in Europa recycelt werden, bis 2030 von 50 auf 420 Kilotonnen zunehmen (Schmaltz 2023). In LIBs befinden sich verschiedene von der Europäischen Union als kritisch definierte Materialien wie Lithium, Kobalt, Phosphor, natürliches Graphit und Flussspat. Kritische Materialien sind von großer wirtschaftlicher und technologischer Bedeutung und ihre Beschaffung ist mit einem Versorgungsrisiko verbunden. Daher ist die Installation einer effizienten und nachhaltigen Batterierecycling-Infrastruktur von entscheidender Bedeutung für Europa.

Sammelquote für Batterien von 45 Prozent und eine Recyclingquote von 50 Prozent für LIBs festgelegt. Die neue europäische Batterieverordnung stellt hohe Ansprüche an Recyclingverfahren. In der Vorschrift werden Ziele für zwei Zeitpunkte, 2025 und 2030, definiert. Ende 2030 muss beim Recycling von LIBs eine Effizienz (Recyclingquote) von 70 Prozent erreicht werden. In der Vorschrift wird neben der allgemeinen Recycling-Quote, die sich auf die Masse der Batterien bezieht, eine Materialrückgewinnungsquote definiert. Bis 2030 sollen je 95 Prozent des Kupfers, Kobalts und Nickels aus den LIBs zurückgewonnen werden. Für Lithium beträgt der minimal zurückzugewinnende Anteil 2030 70 Prozent. Ebenso muss ein Mindestanteil an rezyklierten Metallen auch wieder in neuen Batterien eingesetzt werden. Immerhin jeweils 6 Prozent Lithium und Nickel und 16 Prozent Kobalt müssen sich in neuen Batterien 13 Jahre nach Inkrafttreten der Vorschrift wiederfinden.

Europäische Batterieverordnung

Bis zum Inkrafttreten der neuen Vorschrift galt die Richtlinie 2006/66/EC. Hier war eine

Relative Verteilung der Materialien einer 18650 LIB-Rundzelle

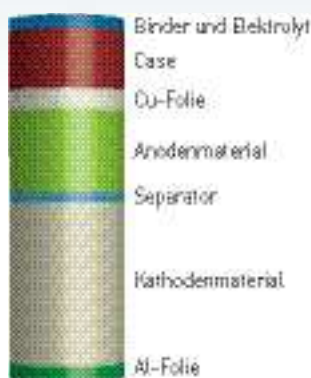


Foto: E. Zillner

Quelle: Fraunhofer IWKS

Aufbau Batterie

Alle LIBs bestehen aus Kathoden- und Anodenmaterial, das auf Aluminium- oder Kupferfolie gebracht wird. Um einen Kurzschluss zu verhindern, werden Anode und Kathode durch einen Separator getrennt. Damit Strom fließen kann, wird der Elektrolyt, bestehend aus organischen Carbonaten und Leitsalz, eingesetzt. In der Abbildung auf Seite 57 ist exemplarisch die Zusammensetzung einer 18650 LIBs mit Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) als Kathodenmaterial dargestellt.

Stand der Technik LIB-Recycling

Man unterscheidet zwischen drei Recycling-Routen (siehe Abbildung unten): das mechanische, das pyrometallurgische und das hydrometallurgische Recycling. Beim mechanischen Recycling werden Batteriekomponenten anhand der physikalischen Eigenschaften getrennt. Das mechanische Recycling kann und wird meist als Vorbehandlung für die metallurgischen Recycling-Routen eingesetzt. Allerdings können die rechtlichen Rahmenbedingungen auch ausschließlich durch mechanisches Recycling erreicht werden. Beim pyrometallurgi-

schen Recycling wird die LIB wie ein Erz behandelt und in einem Hochofen aufgeschmolzen. In diesem Verfahren entsteht eine Legierung aus den Übergangmetallen, die zum Erhalt der reinen Metalle im Anschluss hydrometallurgisch aufbereitet werden muss, und Schlacke, in der Metalle wie Eisen, Mangan, Aluminium und Lithium enden. Im hydrometallurgischen Prozess wird das Kathodenmaterial in einer Säure gelöst. Dann können die Übergangmetalle und Lithium mittels Fällung, elektrochemische Deposition und Extraktion zurückgewonnen werden.

Auswirkung auf die drei Routen

Mit der Forderung, eine Recycling-Effizienz von 70 Prozent zu erreichen und Lithium zu einem großen Teil zurückzugewinnen, muss im Anschluss an einen pyrometallurgischen Prozess nicht nur, wie meist üblich, die Legierung hydrometallurgisch aufbereitet werden, sondern auch die Schlacke. Dies passiert bisher kaum, da es wirtschaftlich nur schlecht darstellbar ist. Dies liegt primär daran, dass in der Schlacke die Metalle in sehr verdünnter Form vorliegen. Die Materialrückgewinnungsquote aus der neuen EU-Vorschrift stellt die Recycling-Unternehmen, die die pyrometallurgische

Route nutzen, vor große Herausforderungen.

Doch auch das Erreichen der Recyclingquote wird pyrometallurgisch ohne eine mechanische Vorbehandlung kaum zu erfüllen sein. Denn Graphit und andere kohlenstoffhaltige Bestandteile werden als Energielieferant für den Schmelzprozess verwendet und fallen damit in der Massenbilanz zur Erreichung der Recyclingeffizienz weg. Auch die meisten rein hydrometallurgischen Prozesse, die bei der **Schwarzmasse** ansetzen, konzentrieren sich auf die werthaltigen Metalle Kobalt und Nickel. Allerdings löst sich der Graphit nicht im Laugungsmittel aus und kann somit als Filtrat zurückgewonnen werden.

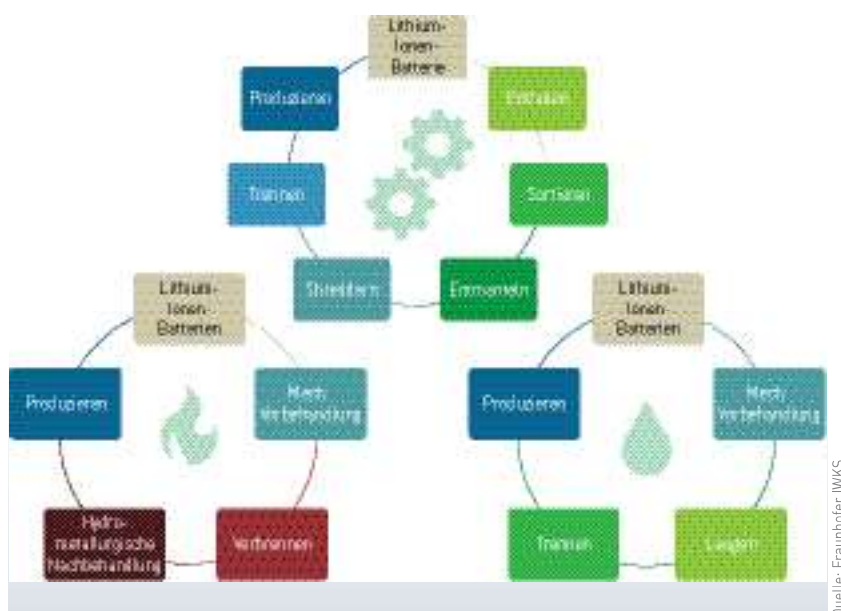
Mechanische Verfahren sind am besten geeignet, um Materialien voneinander zu trennen, ohne deren Zusammensetzung zu verändern. Durch optimale mechanische Zerkleinerung und anschließender mechanischer Trennung können Bestandteile wie Metalle und Kunststoffe sortenrein separiert werden. Auch die Schwarzmasse lässt sich so von den restlichen Fraktionen trennen. Die Art der Zerkleinerung und Sortierung kann dabei sehr unterschiedlich ausfallen und ist entscheidend für die Reinheit der einzelnen Fraktionen. Besonders die Reinheit der Schwarzmasse entscheidet, wie hoch der chemische Aufwand ist, um daraus die einzelnen Metalle zu extrahieren.

Welche Verfahren etablieren?

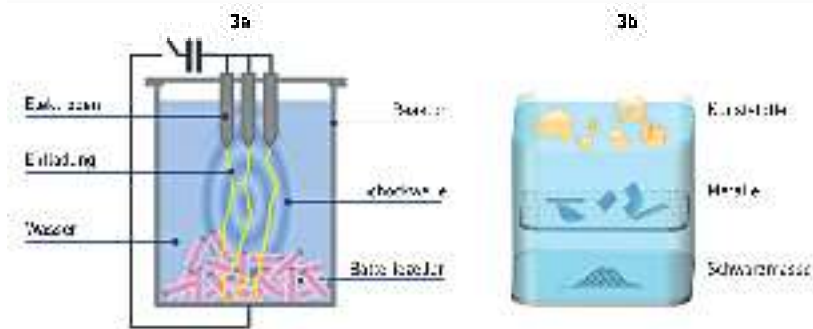
Um die neuen Anforderungen zu erfüllen, braucht es Recyclingverfahren, die die unterschiedlichen Materialien schon von Prozessbeginn an sortenrein trennen. Dies kann nur durch ein mechanisches Verfahren gelingen.

Eine Demontage der Batterie bis zum Modul, oder besser noch bis zur Zelle, erleichtert den anschließenden Zerkleinerungs- und Sortierprozess. Einige schon etablierte Verfahren schalten einen Pyrolyse-Schritt vor die mechanische Zerkleinerung. Dabei gehen zwar Kunststoffe **wie** die organischen Carbonate aus dem Elektrolyten verloren, aber beim Zerkleinerungsprozess können dann keine Brände mehr aufgrund von Kurzschlüssen bei der Zerkleinerung geladener Batterien im Schredder entstehen.

Die drei unterschiedlichen Prozessrouten des Batterierecyclings



3a: Prinzip der Elektrohydraulischen Zerkleinerung
 3b: Prinzip des Schwimm-Sink-Sieb-Verfahrens



Quelle: Fraunhofer IWKS

Eine andere Möglichkeit zur sichereren mechanischen Behandlung ist das hydro-mechanische Verfahren, das am Fraunhofer-Institut für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie entwickelt und angewandt wird. Kernstück des Prozesses ist die sog. Elektrohydraulische Zerkleinerung, bei der Schockwellen durch die Entladung hoher Spannungspulse in einem Wasserbad erzeugt werden. Diese durch massive Druckänderung entlang der Entladung erzeugte Schockwelle greift die Batteriezellen bevorzugt an deren Schwachstellen, also etwa Materialschnittstellen, an und ist dadurch in der Lage, die Zellen materialselektiv zu zerkleinern. Das Verfahren ist in der Abbildung oben links dargestellt.

Im Anschluss werden aus dem zerkleinerten Material durch Schwimm-Sink-Trennung und Nasssiebung (Schwimm-Sink-Sieb-Verfahren) die drei Fraktionen Schwarzmasse, Metalle und Kunststoffe erzeugt. Die Siebung wird in der Abbildung oben rechts gezeigt. Durch dieses Verfahren können 90-98 Prozent der Schwarzmasse und nahezu alle Kunststoffe und Metalle als je eine Fraktion recycelt werden.

Generell kann festgehalten werden, dass jedes Verfahren seine Vor- und Nachteile hat. Beim pyrometallurgischen Verfahren geht ein Teil der Materialien in der Schlacke verloren, dafür ist das Verfahren sehr robust und bannet die üblichen Gefahren bei der Batteriezerstörung. Jedoch werden pyrometallurgische Verfahren ohne eine intensive mechanische Vorbehandlung die Vorgaben der neuen EU-Vorschrift nicht erfüllen.

Das Pyrolysieren vor dem Schreddern bei einem mechanischen Verfahren verhindert ebenfalls Gefährdungen während des Zerkleinerns, dafür gehen Kunststoffe und der Elektrolyt verloren. In anderen mechanischen Verfahren ohne vorherige Pyrolyse werden die leichtflüchtigen Bestandteile des Elektrolyts durch Schreddern unter Vakuum zurückgewonnen.

Beim hydromechanischen Verfahren ist ebenfalls eine höhere Sicherheit gegeben, das Verfahren ist sehr materialselektiv und die meisten Fraktionen bleiben erhalten. Lediglich der Elektrolyt und ein Teil des Lithiums geht in Lösung. Mit über 95 Prozent des Lithiums in der Schwarzmasse wird die Materialrückgewinnungsquote erreicht. Das Prozesswasser muss im Nachgang behandelt werden. Die Lösung hierfür ist, das Wasser für mehrere Prozessdurchgänge zu verwenden und erst nach einer gewissen Aufkonzentration an Verunreinigungen zu reinigen. Bei der Abwasserbehandlung werden die kritischen Materialien Fluor und Phosphor zurückgewonnen, die bei anderen Verfahren in der Schlacke, im Abwasser oder im Abgas verloren gehen.

Ausblick

Die Erfüllung der neuen Batterievorschrift ist eine große Herausforderung für die Recyclingindustrie. Zwei wichtige Aspekte, die in all den Diskussionen um Recyclingeffizienz und Materialrückgewinnungsquoten noch nicht explizit besprochen

werden, sind zum einen die Qualität der Rezyklate und zum anderen der vermehrte Einsatz von Phosphor in Kathodenmaterialien. Die Qualität entscheidet letztlich darüber, wo und wie das Rezyklat wieder eingesetzt werden kann, also zum Beispiel, ob ein Lithium-Salz aus dem Recyclingprozess wieder in einer LIBs eingesetzt wird oder nur für weniger anspruchsvolle Applikationen verwendet werden kann (Downcycling). Durch die Kombination mechanischer und metallurgischer Verfahren wird eine hohe Recyclingeffizienz erreicht und gleichzeitig ein qualitativ hochwertiges Produkt generiert. Zudem gibt es Materialien, die in die Materialrückgewinnungsquoten der neuen EU-Vorschrift noch kein Eingang gefunden haben, aber in Zukunft eine wichtige Rolle spielen werden, allen voran Phosphor. Phosphor ist das Material in der LIB mit dem höchsten Versorgungsrisiko und durch die vermehrte Verwendung des phosphorhaltigen Kathodenmaterial LFP, wird der Markt weiter verknappt. Hier gibt es in der EU-Vorschrift noch Ausbaupotential, um eine ganzheitliche Kreislaufführung der Batteriematerialien zu gewährleisten.

Ronja Wagner-Wenz und
 Jörg Zimmermann, Fraunhofer IWKS



Foto: E. Zittner