



Recycling von Akkumulatoren

Batrec Industrie AG
Dr. Norbert Dawidowsky
Leiter Chemie & Sicherheit

Agenda

- Allgemeine Informationen
- Recycling von Batterien und Akkumulatoren
 - Annahme, Sortierung & Lagerung
 - Der Recyclingprozess
- Lithium-Ionen-Akkumulatoren
 - Unterscheidung primäre vs. sekundäre Li-Batterien
 - typische chem. Systeme
 - Recycling von Li-Ionen Akkus

Allgemeine Info's zu Batterien

Jährliches Aufkommen in der Schweiz:
ca. 2'700 t Haushaltsbatterien
(Rücklaufquote ca. 72-75 %)

Beauftragt vom BAFU → INOBAT

Die wichtigsten Batterie- und Akkumulatortypen:

- Alkali-Batterien
- Zink-Kohle-Batterien
- Zink-Luft-Batterien
- **Nickel-Metallhydrid Akkumulatoren**
- **Nickel-Cadmium Akkumulatoren**
- **Bleiakkumulatoren**
- Lithium-Metallbatterien (Primärsysteme)
- **Lithium-Ionenakkumulatoren (Sekundärsysteme)**
- Andere



Allgemeine Info's zu Batterien

Was kann bei Batrec recycelt oder entsorgt werden?

Verfahren 1

(Hauptverfahren für ca. 80% des Schweizer Batteriemixes)

- Alkaline-Batterien
- Zink-Kohle-Batterien
- Zink-Luft-Batterien
- Lithium-Metallbatterien (teilweise)
- **Lithium-Ionenakkumulatoren (teilweise)**

Verfahren 2 (ca. 2-3% des Schweizer Batteriemixes)

- **Nickel-Metallhydrid (Akku)**

Verfahren 3 (ca. 7 % des Schweizer Batteriemixes)

- **Lithium-Ionenakkumulatoren**

Allgemeine Info's zu Batterien

Was nicht?

- Nickel-Cadmium Akkumulatoren ⇒ **Export**
- Bleiakkumulatoren ⇒ **Export**
- Lithium-Metallbatterien (teilweise) ⇒ **Entsorgung in der Schweiz**

Annahme

- Anlieferung per Lkw
- Ablad und Einwaage
- Einlagerung im Bereich für «unsortierte Batterien»



Vorsortierung

- Trennung nach Grösse
z.B. «bigblocks»
«Multizell»
- Sortierung der «grösseren Systeme»
Bleiakkus
NiCd-Akkus
Li-Ionen Akkus
etc.



Sortierung

- Manuelle Aussortierung von
NiCd-Akkus
Li-Ionen Akkus
Ni-Metallhydrid Akkus



Sonstige Materialien (Karton, Plastik, Messer, Munition, Windeln und vieles mehr)

Sortierung



NiCd-Batterien



Li- Batterien



Batteriemix
ohne NiCd- , NiMH und
Li-Batterien

Die verbleibende Mischung wird dem Batterie-Recyclingverfahren 1 zugeführt.

Lagerung

Lagerung in Abhängigkeit vom Risiko



2 x 4 Brandabschnitte
Feuerwiderstand 90 min

Überwachung
- Rauchmelder
- Temperatur

Li-Container für:
- Li-Metallbatterien
(maximale Lagermenge 8t)
- Li-Ionen – Akku-
Grosssysteme



Lagerung

Lagerung in Abhängigkeit vom Risiko



Lagerboxen für
- Li-Ionen – Akkus
(Maximale Lagemenge 150 t)

3 Brandabschnitte
Feuerwiderstand 60 min

Überwachung
- Rauchmelder
- Temperatur
- CO-Gas

Löschlansensystem

Batterierecycling – Hauptverfahren



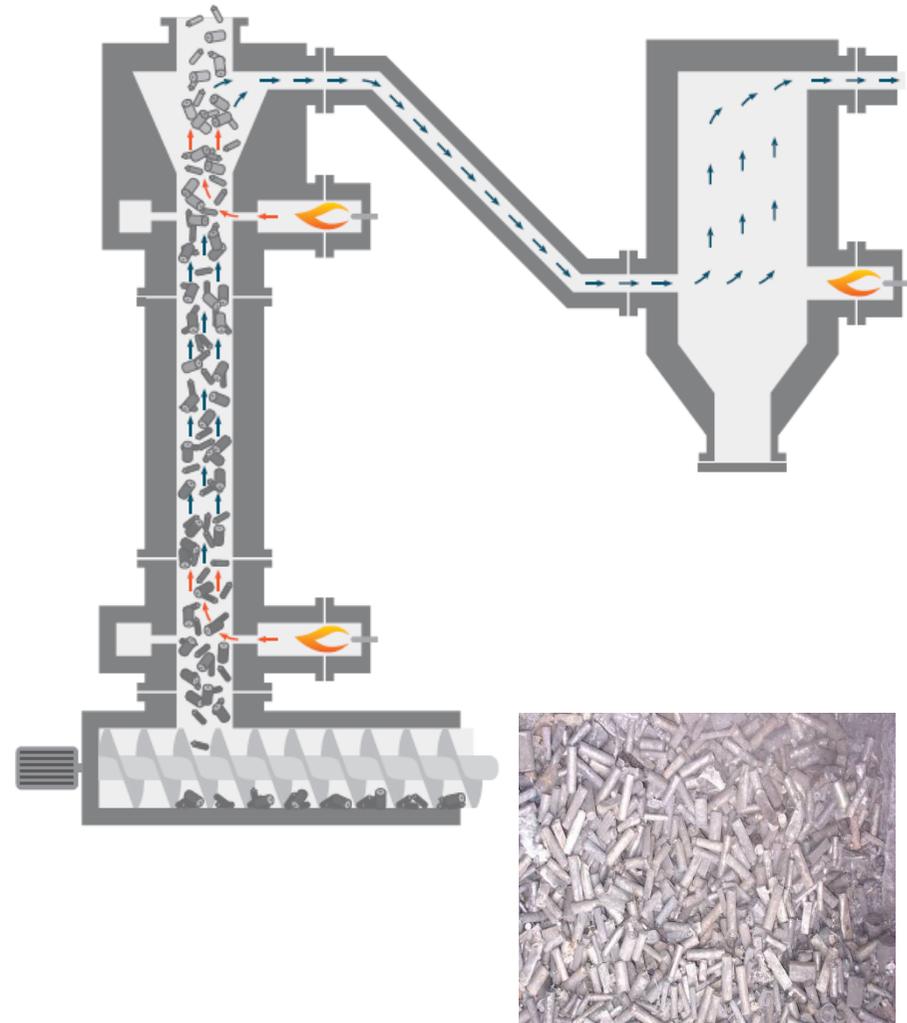
Batterierecycling

- Sortierung und Recycling aller schweizer Batterien (~2.500 t/Jahr)
- Recycling von
 - Zn-C, Zn-Luft, Alkalinbatterien
 - Knopfzellen
 - unsortierbare Batterien
 - LiMnO₂ Batterien
 - **Li-Ion Akkumulatoren**
 - **NiMH Akkumulatoren**
- Der Prozess ist ausgelegt für das Recycling hoch Hg haltiger Batterien (bis 500 ppm)

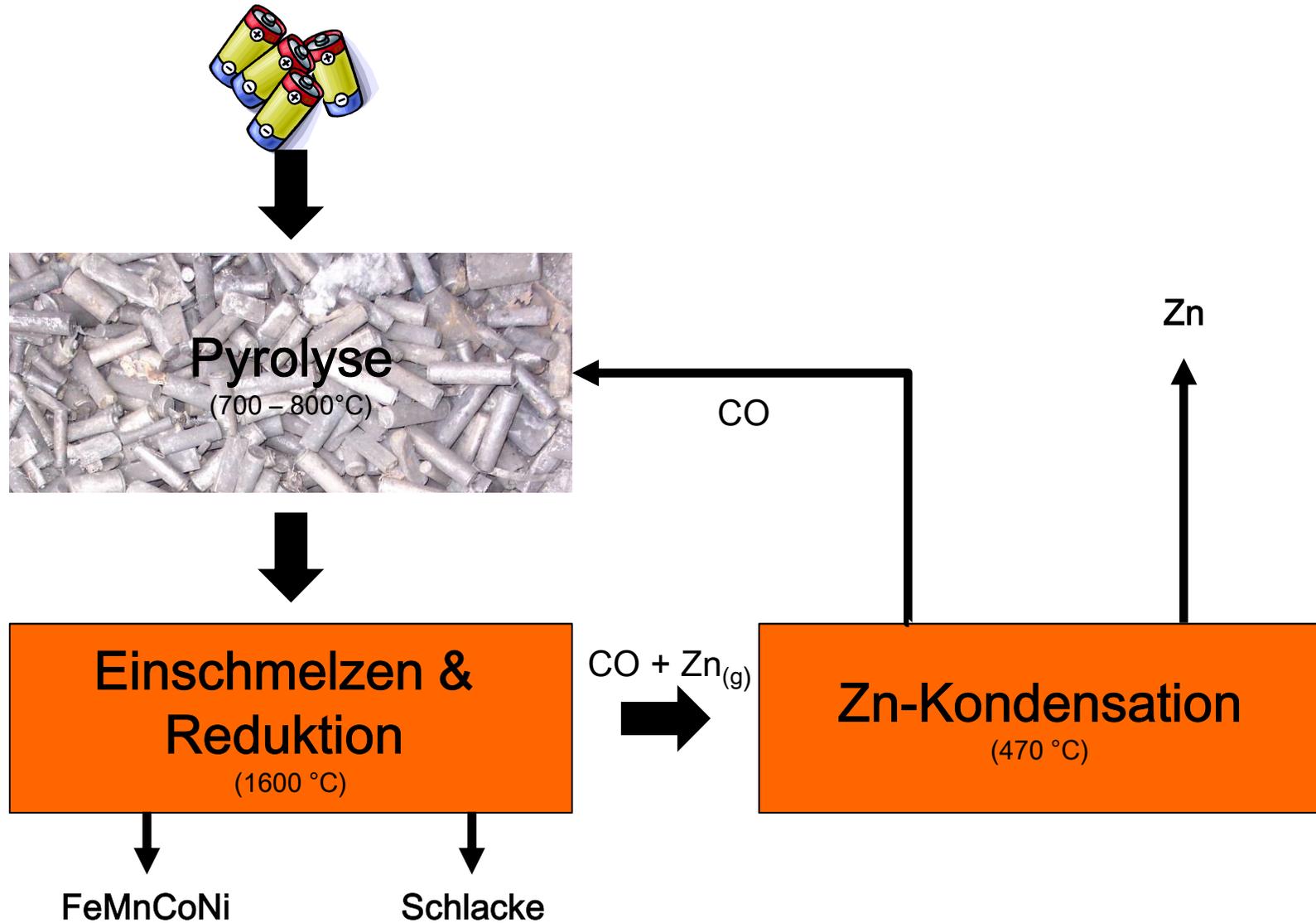


1. Pyrolyse (700 – 800 °C)

- Verdampfen von Wasser + Elektrolyt
- Hg Verdampfung
- Verkokung organischer Bestandteile (Bitumen, Papier, Plastik)
- Nachverbrennung des Prozessgases aus der Pyrolyse (temp. > 1000 ° C)
- Brenner werden betrieben mit dem CO aus dem Reduktionsprozess im Schmelzofen

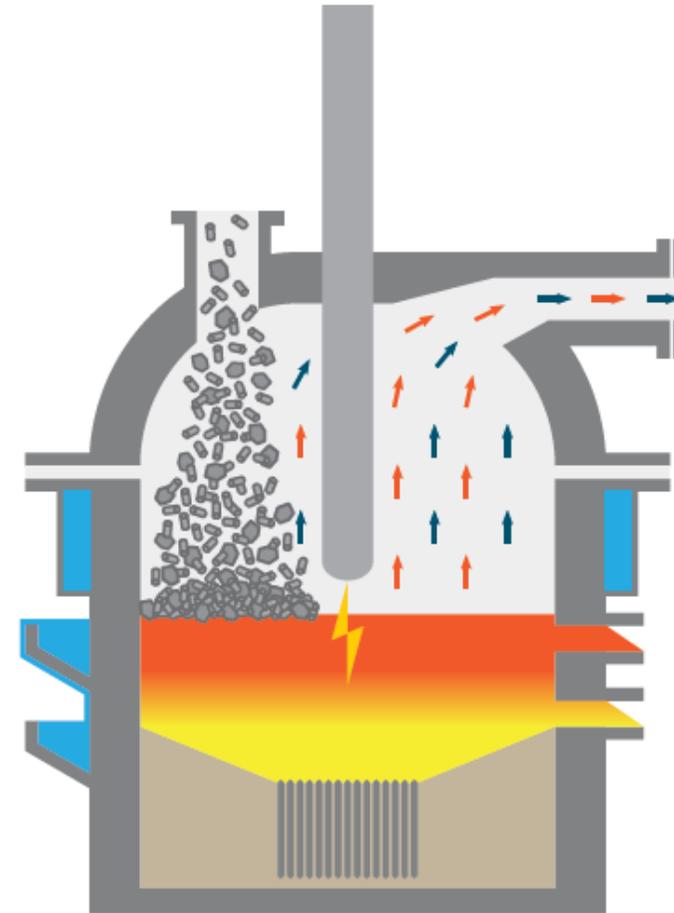
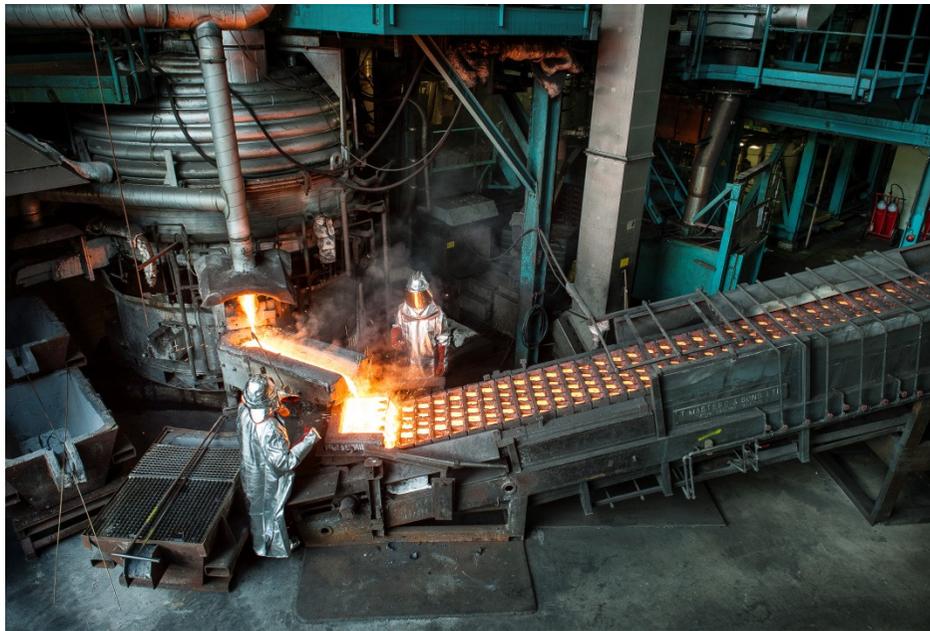


Aktueller Stand – Recycling von Batterien und «kleiner» Akkumulatoren



2. Schmelzen & Reduktion (1600 °C)

- Schmelzen pyrolysierter Batterien
- Reduktion von MnO_2 zu Mn
- Reduktion von ZnO zu Zn & Verdampfen des Zn



2. Schmelzen & Reduktion (1600 °C)



Produkte des Batterierecyclings

FeMn
(FeMnCoNiCu)



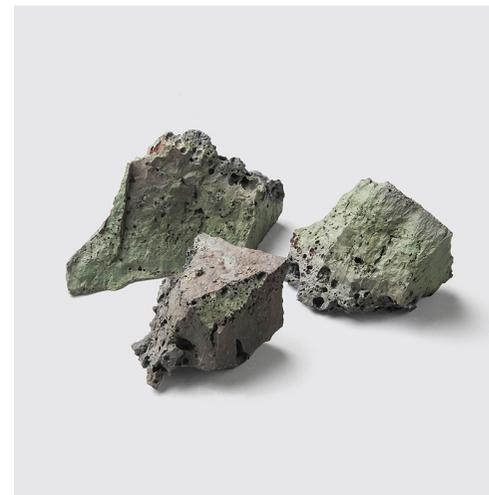
Zink



Hg



Schlacke



Unterscheidung: Li primär vs. Li sekundär

Li primär Batterien = „Li-Batterien“

- nicht aufladbar
- enthalten metallisches Lithium
- sehr hohes Gefahrenpotential bestimmter chem. Systeme (LiSOCl_2 , LiSO_2)

Li-Ionen-Batterien/Akkus = „Li-Akkus“

- wieder aufladbar
- enthalten kein metallisches Lithium
- Gefahrenpotential / Brandgefahr kommt vom Elektrolyten

Lithium-Ionen-Akkumulatoren



Unterscheidung: Li primär vs. Li sekundär

Li primär Batterien = „Li-Batterien“

- nicht wieder aufladbar
- enthalten metallisches Lithium
- sehr hohes Gefahrenpotential bestimmter chem. Systeme (LiSOCl₂, LiSO₂)



Unterscheidung: Li primär vs. Li sekundär

Li-Ionen-Batterien/Akkus = „Li-Akkus“

- wieder aufladbar
- enthalten kein metallisches Lithium (und nur geringe Mengen an Lithium)

$$\underline{\text{Ah} \times 0.3 \times \text{Anzahl Zellen} = \text{g Li}}$$

Beispiel: Notebook Akku, 6600 mAh, 10.8 V (= 3 Zellen zu 3.6 V), 450 g

$$6.6 \times 0.3 \times 3 = 5.95 \text{ g Li}$$

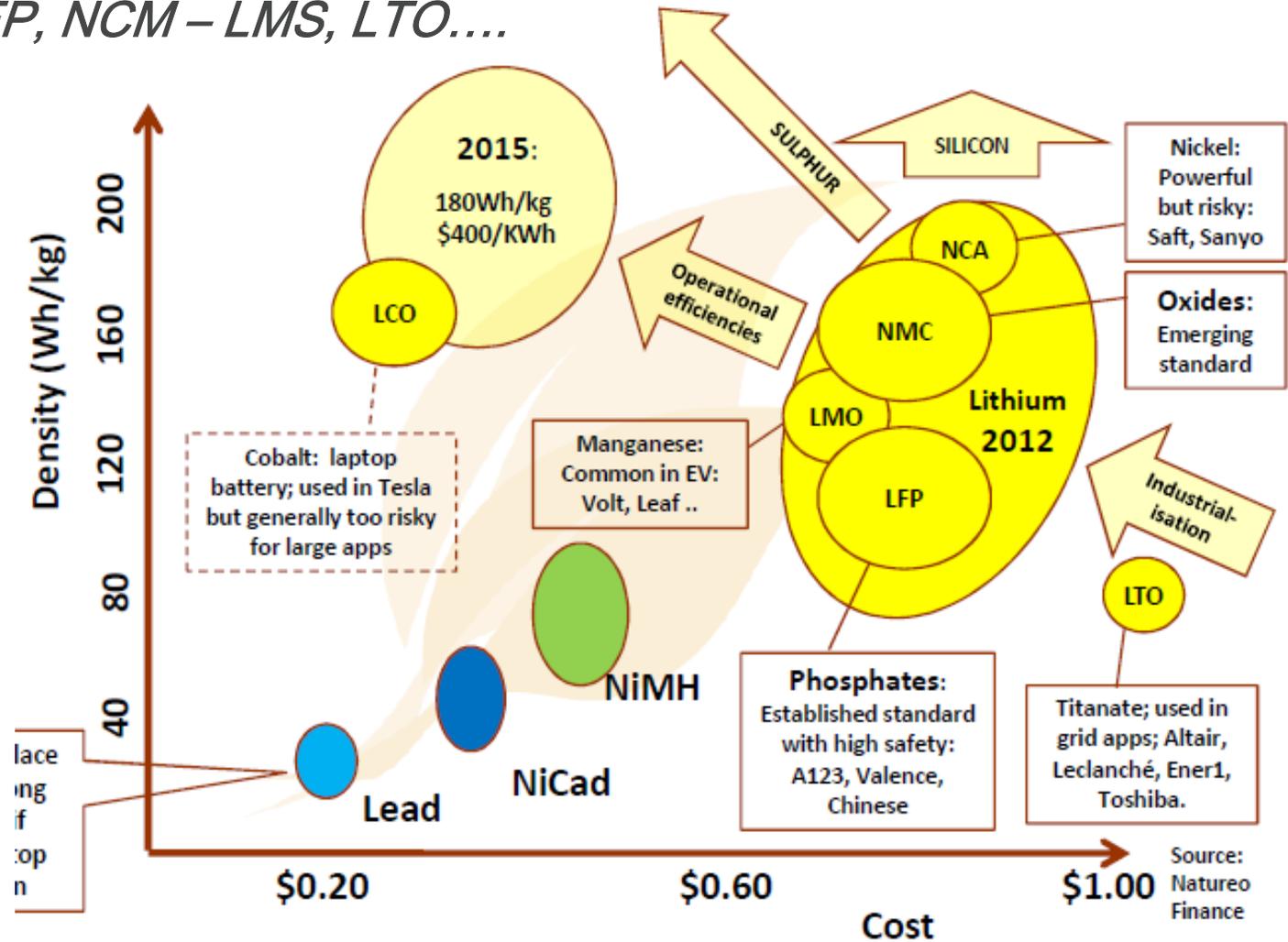
→ nur ca. 1-2% vom Akku-Gewicht ist Lithium !

- Gefahrenpotential / Brandgefahr kommt vom Elektrolyten



Lithium-Ionen-Akkumulatoren – die Systeme....

LCO – NCA, LFP, NCM – LMS, LTO....



Lithium-Ionen-Akkumulatoren – die Systeme....

LCO – NCA, LFP, NCM – LMS, LTO....

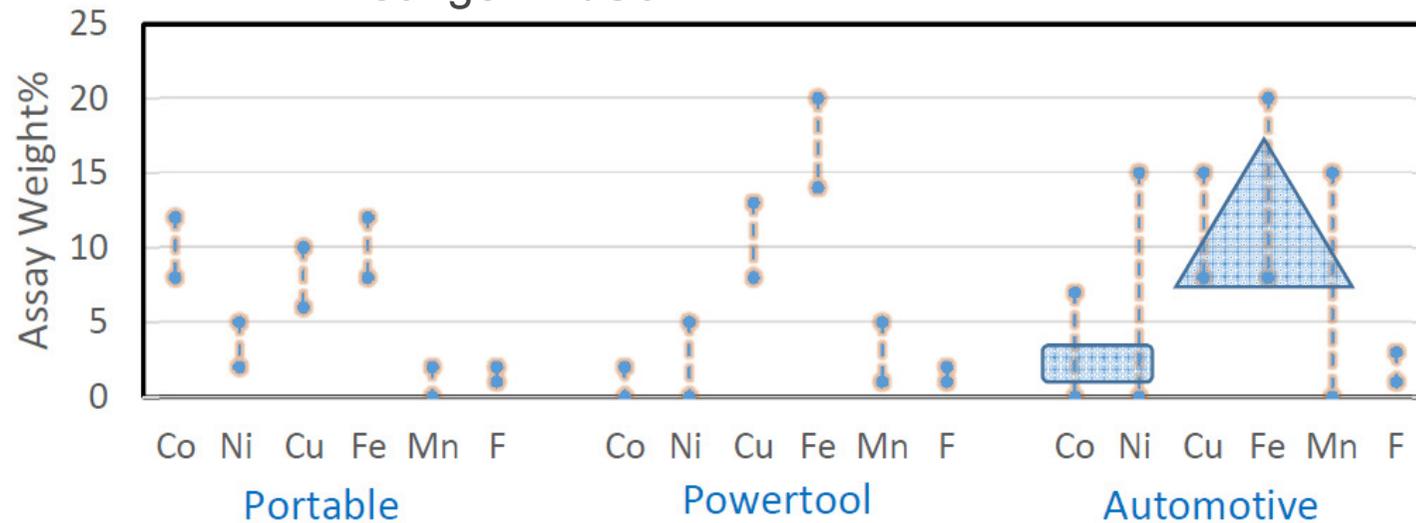
Battery Chemistry (Cathode/Anode)	Power	Energy	Cycle Life	Safety	Cost	Development Stage
Lead acid						Production
NiMH						Production
LiCoO ₂ /Graphite (LCO)						Post developmental
Li(Ni _{0.85} Co _{0.1} Al _{0.05})O ₂ /Graphite (NCA)						Pilot
LiFePO ₄ /Graphite (LFP)						Pilot
Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ / Graphite (NCM)						Pilot
LiMn ₂ O ₄ /Graphite (LMS)						Developmental
LiMn ₂ O ₄ /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)						Developmental

Key: Very Low Low Moderate High Very High

Source: Frost & Sullivar

Lithium-Ionen-Akkumulatoren – die Systeme

- Portable: Co-Inhalt sinkt
- Powertools: wenig/kein Co & Ni
- Auto: Bewegung von hohen Co/Ni-Gehalten zu hohen Mn aber niedrigen Ni/Co

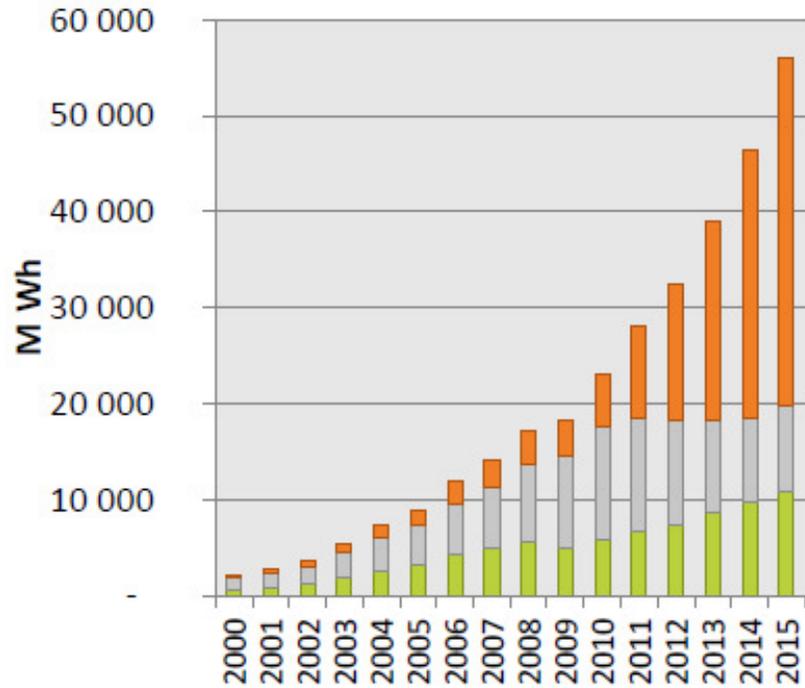


2010-2014
Predominant
chemistry



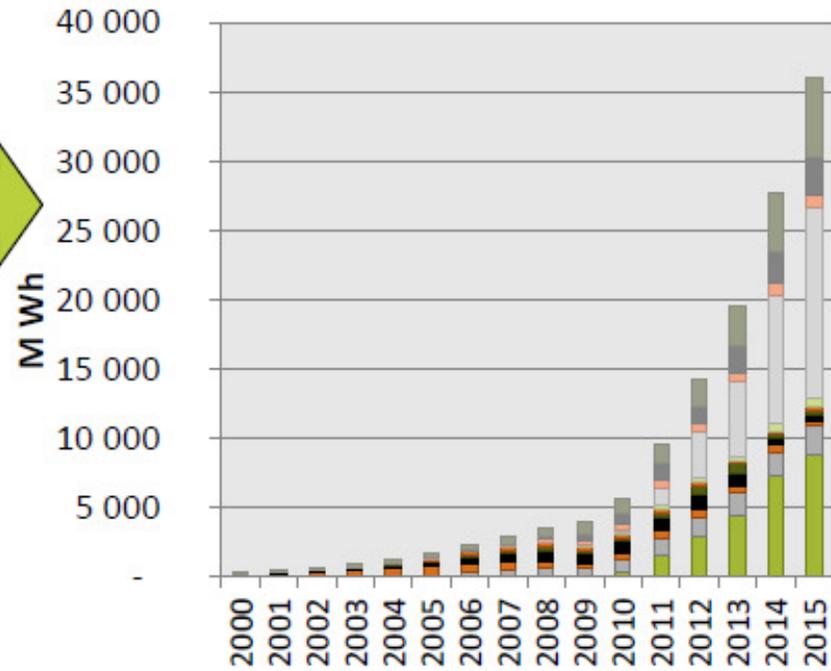
Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Anwendungsgebiete

Li-ion Battery sales, MWh, Worldwide, 2000-2014 (1)



Cellular Phones Portable PCs Others

Li-ion Battery sales, MWh, Worldwide, 2000-2014 (1)



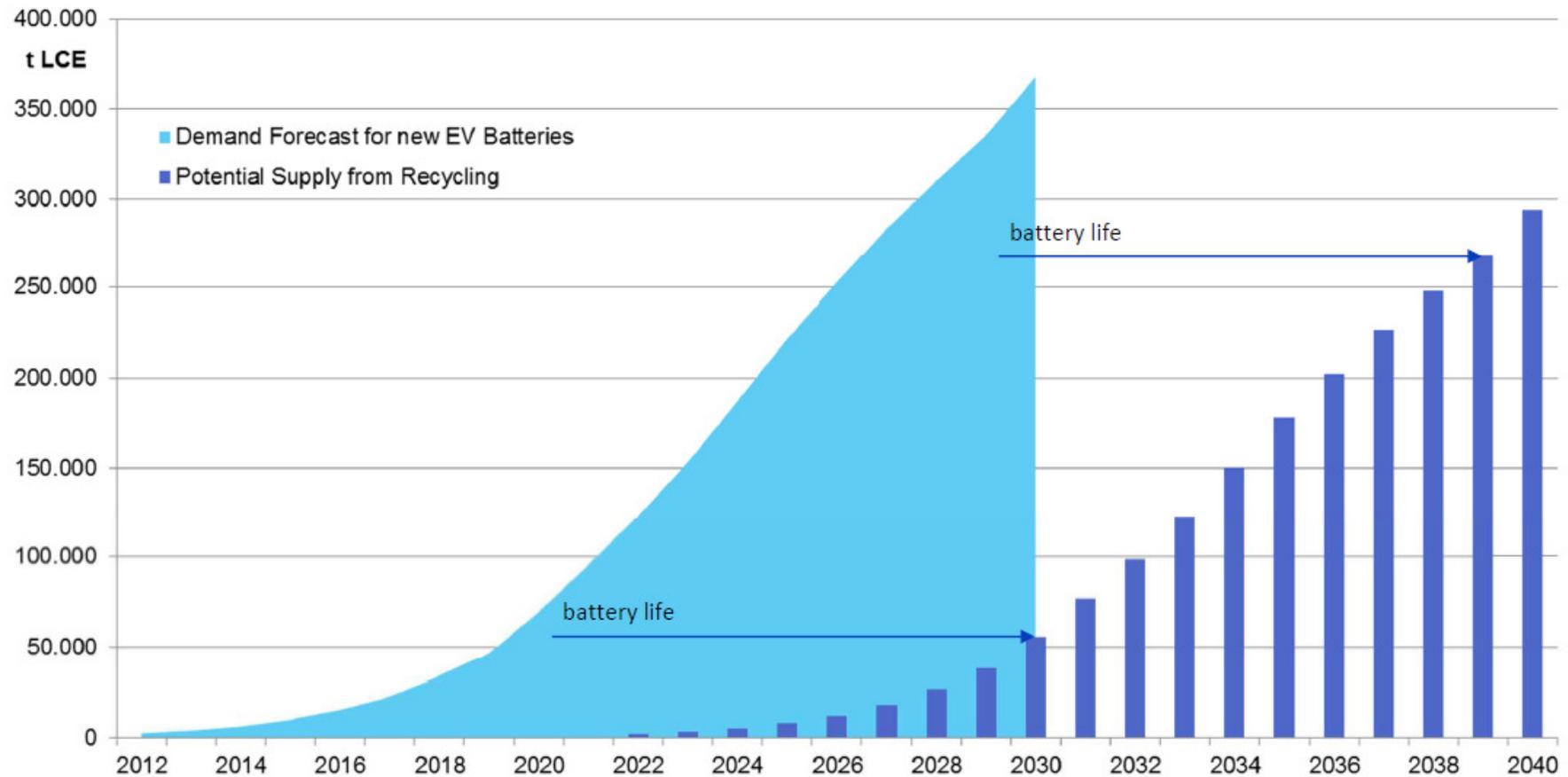
Tablets Power Tools Camcorders Digital Camera Video Games MP3 Toys Auto Household devices E-bikes Others

(1) 2015 estimation data

(2) Cell level

Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Automobilindustrie

→ Der Li-(Automobil-)Markt wird sich dramatisch entwickeln, die Batterien kommen jedoch erst 10 Jahre später zurück



Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Recycling

→ keine „Vorbehandlung“ notwendig/sinnvoll



• Mobile phone battery: $\approx 0,03$ kg



• Laptop battery $\approx 0,5 - 0,7$ kg



• Powertool battery $\approx 1 - 1,5$ kg



• E-bike battery ≈ 3 kg



• HEV battery $\approx 30 - 45$ kg



• EV battery $\approx 200 - 300$ kg

→ Demontage/Zerlegung vor dem Recycling erforderlich

zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

Schritte des Recyclingprozesses:

1. Entladen der Batterie
2. Demontage der Batterie
3. Shreddern der Zellen
4. Metallrückgewinnung
 - mechanisch
 - hydrometallurgisch
 - pyrometallurgisch



zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

1. *Entladen der Batterie:*

- *Entladung über einen Widerstand*



- *elektrolytische Entladung*



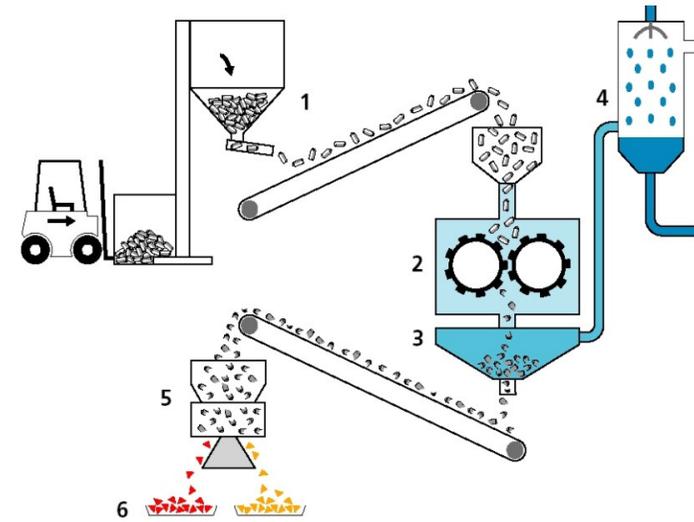
zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

2. Demontage der Batterie



zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

3. Shreddern der Zellen



Schrott



Elektrolyt

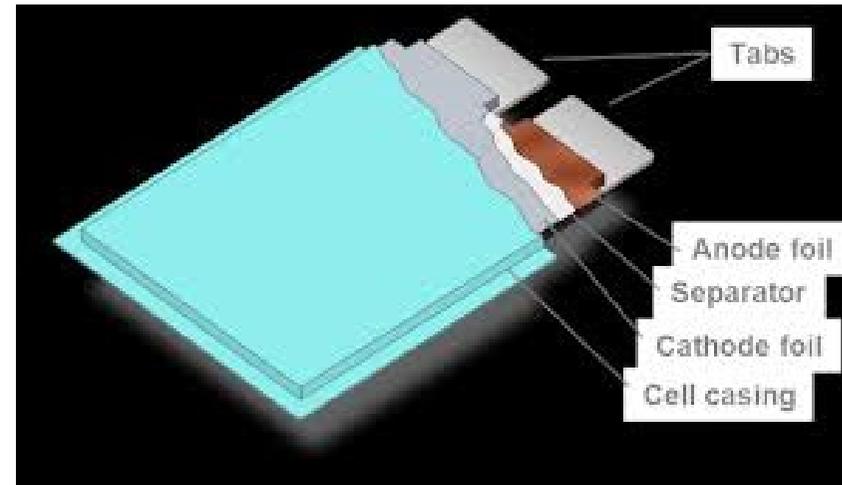


Abgasbehandlung

zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

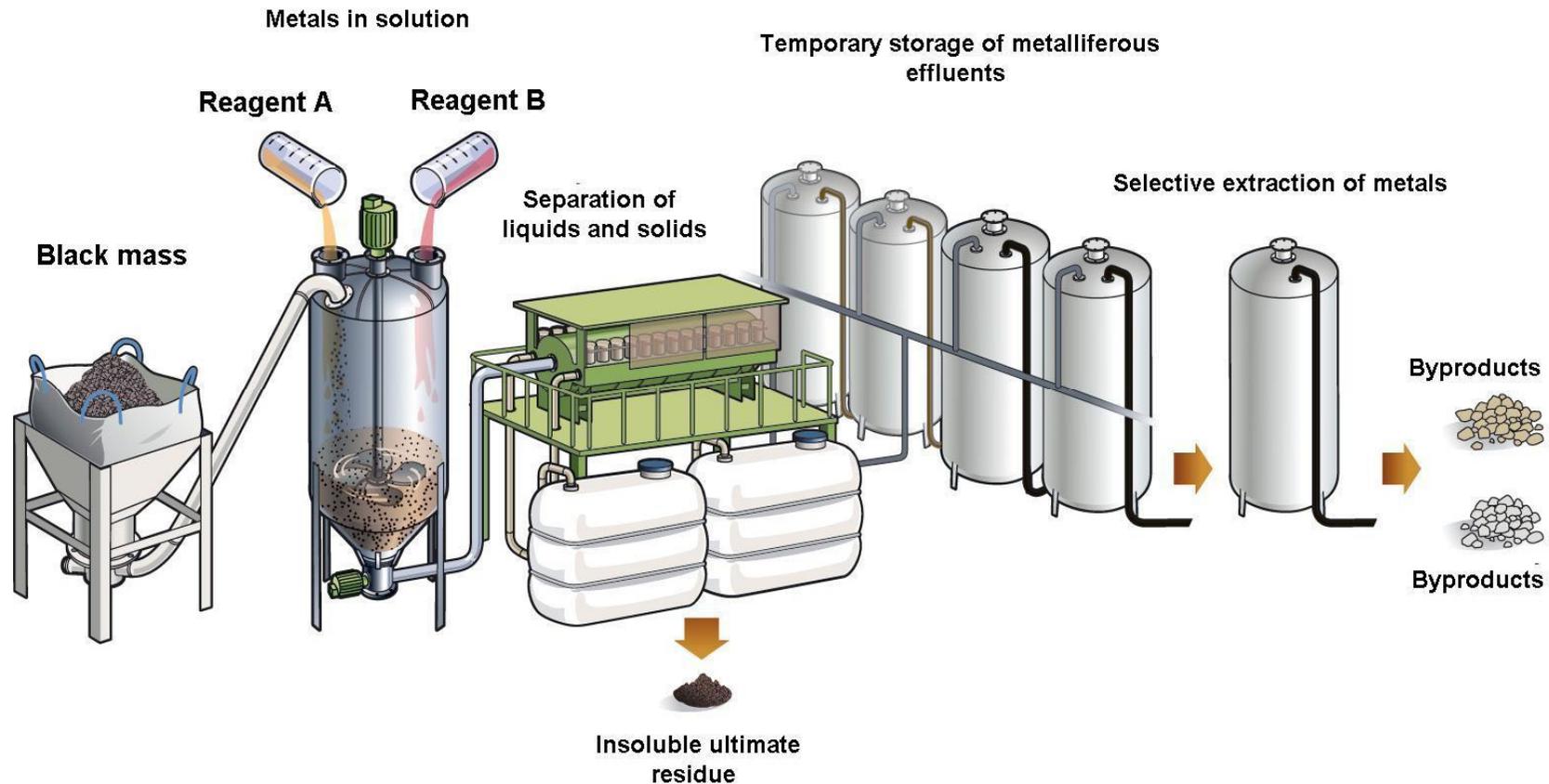
4. Metallrückgewinnung

- mechanisch
- hydrometallurgisch
- pyrometallurgisch



zukünftige Ansätze – Recycling von Traktionsbatterien

4. Metallrückgewinnung



Regulatorisches Umfeld - LiBT

Aktuell: Recycling Kosten höher als intrinsischer LiBT Materialwert
(ca. 2000 Fr : 1000 Fr)

Gesetzgebung als wesentlicher Treiber des Batterierecyclings

Revision der EU Batteriedirektive (regelt Rücknahme und Entsorgung)

- Keine Deponierung,
bzw. Verbrennung von industriellen Batterien
 - Recycling Effizienz >50% (Gewichtsprozent)
 - Voraussichtlich 2-3 Jahre zum Inkrafttreten
- Diskussion um: Sammelquoten
 Steigerung Recycling Effizienz
 Einführung materialspezifische Recyclingquoten
 Klärung Produktverantwortung bei «Second-life»

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



BATREC Industrie AG | Niesenstrasse 44 | CH-3752 Wimmis
batrec@batrec.ch | www.batrec.ch