



TU Clausthal

InnoRec

Innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen

M. Sc. Hao Qiu

26.08.2021



TU Clausthal
IFAD Rohstoffaufbereitung und Recycling





TU Clausthal

Struktur

1. Projektübersicht
2. Motivation und Ziele
3. Wesentliche Forschungsarbeiten
 - Rolle der einzelnen Partner im Projekt
4. Einblick in die Forschung
5. Zusammenfassung und Ausblick



TU Clausthal

Struktur

1. Projektübersicht

2. Motivation und Ziele

3. Wesentliche Forschungsarbeiten

- Rolle der einzelnen Partner im Projekt

4. Einblick in die Forschung

5. Zusammenfassung und Ausblick

Projektübersicht

- **InnoRec** (Innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen)
- Laufzeit: 01.10.2019 – 30.09.2022
- Projektpartner:
 - Projektpartner 1, IFAD, TU Clausthal (Projektkoordinator)
 - Projektpartner 2, iPAT, TU Braunschweig
 - Projektpartner 3, IME, RWTH Aachen
 - Projektpartner 4, MVTAT, TU Freiberg
 - Projektpartner 5, MEET, WWU Münster



Projektübersicht

- **InnoRec** (Innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen)
- Laufzeit: 01.10.2019 – 30.09.2022



- Projektpartner:

REWIMET Partner

- Projektpartner 1, IFAD, TU Clausthal (Projektkoordinator)
- Projektpartner 2, iPAT, TU Braunschweig
- Projektpartner 3, IME, RWTH Aachen
- Projektpartner 4, MVTAT, TU Freiberg
- Projektpartner 5, MEET, WWU Münster





TU Clausthal

Struktur

1. Projektübersicht

2. Motivation und Ziele

3. Wesentliche Forschungsarbeiten

- Rolle der einzelnen Partner im Projekt

4. Einblick in die Forschung

5. Zusammenfassung und Ausblick

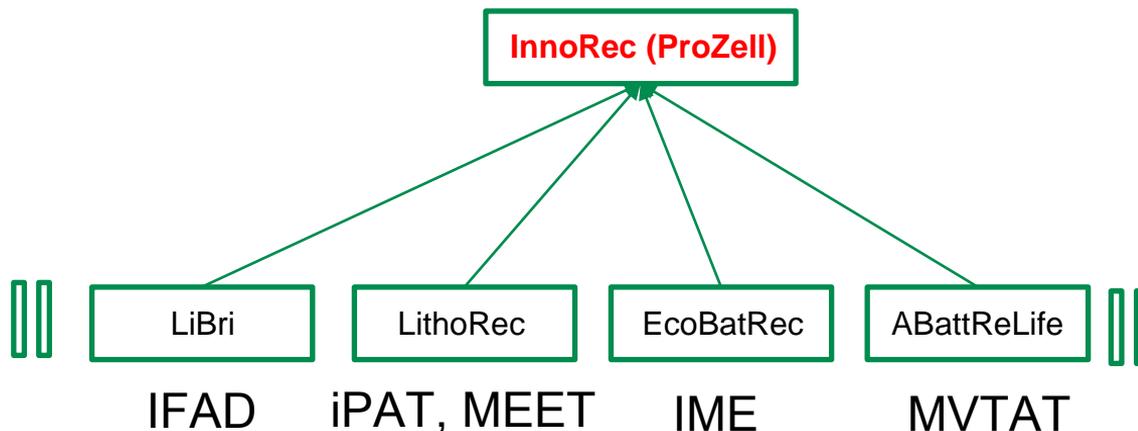
Motivation und Ziele

Motivation:

- Zunahme der Komplexität aufgrund Entwicklung innovativer Zelldesigns auf Basis von neuen Materialien

Gesamtziel:

- Entwicklung eines holistischen Ansatzes für ein effizientes und robustes Batterierecycling



Frühe Projekte
2010 ff



Teilziele

- Weiterentwicklung bekannter Recyclingprozesse
- Entwicklung/ Adaption der Prozessroute(n) für unterschiedliche Inputströme bei **maximalen Recyclingquoten** ($> 90\%$), geringe Prozessreststoffe und Nebenprodukte unter Berücksichtigung ökologischer und ökonomischer Effekte
- Charakterisierung und Re-Synthese von Batterie-Sekundärrohstoffen



TU Clausthal

Struktur

1. Projektübersicht

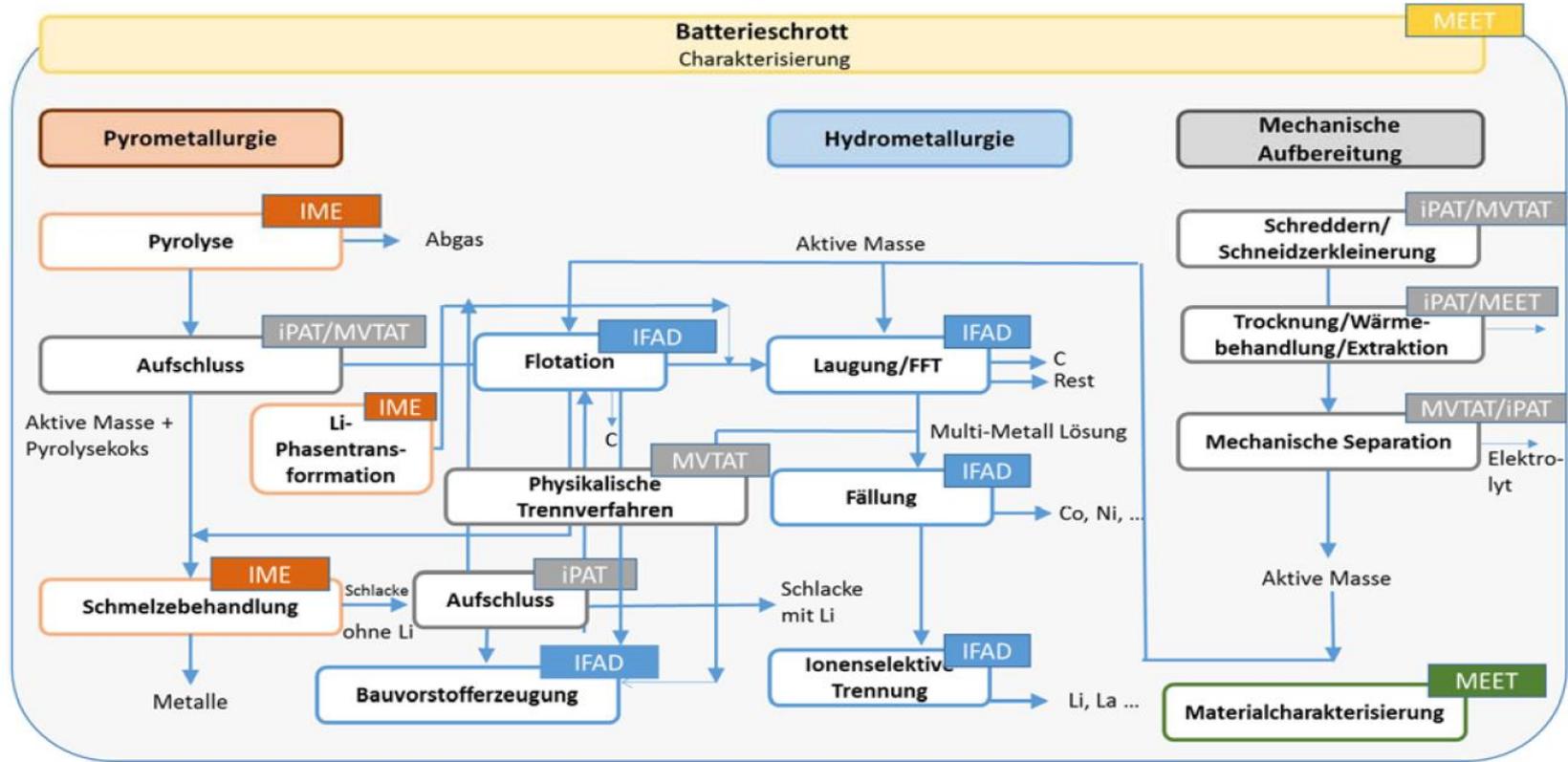
2. Motivation und Ziele

3. Wesentliche Forschungsarbeiten

- Rolle der einzelnen Partner im Projekt

4. Einblick in die Forschung

5. Zusammenfassung und Ausblick



Definition der zu betrachtenden Zellsysteme und Beschaffung von Vormaterialien

- Die Partner wurden zum Start des Projektes auf denselben Kenntnisstand gebracht, um die zu betrachtenden Zellsysteme zu definieren und die Beschaffung der Vormaterialien (Zellen, generische Materialmischungen) zu organisieren

→ Vergleichbarkeit soll gewährleistet werden

- 1t Lithium-Ionen-Batterien wurden als Bedarf festgelegt

→ Geschredderte EoL Batterien (Elektroden 622, von Duesenfeld GmbH) wurden als Versuchsmaterialien beschafft



Abbildung 1 Die Materialien werden bei Duesenfeld GmbH verpackt und an die Projektteilnehmer verteilt

Wesentliche Forschungsarbeiten

Pyrometallurgie und thermische Prozesse

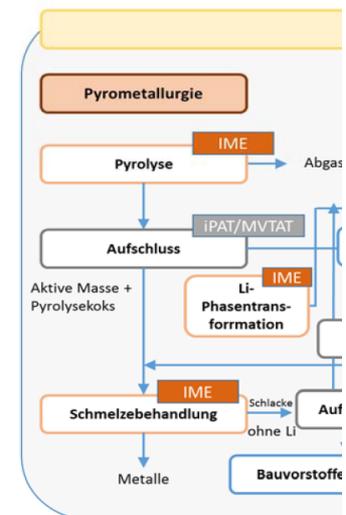


Pyro-/Thermolyse

- Optimierung der thermischen Konditionierung zur verbesserten mechanischen Abtrennbarkeit von den Al/Cu-Trägerfolien wie auch als sicheren Deaktivierungsschritt;
- Übertragung auf neue Zelltypen sowie Erprobung einer innovativen Pyrolysemethode

Li-Phasentransformation

- Thermisch aktivierte Überführung des Li aus dem Aktivmaterial zu wasserlöslichen Verbindungen wie Sulfat und/oder bi-Karbonat



Wesentliche Forschungsarbeiten

Pyrometallurgie und thermische Prozesse



Schmelzprozess (EnAM)

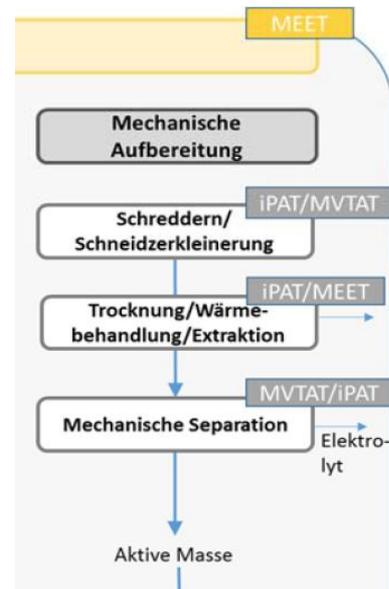
- Design und Erprobung eines Schmelzprozesses zur metallischen oder sulfidischen Konzentrierung von Cu, Co und Ni. Hierbei soll durch gezieltes Schlackendesign eine für den bautechnischen Einsatz absatzfähige Fe-/Si-/Al-haltige Schlacke erzeugt werden, indem relevante Zielelemente in diskrete, mechanisch abtrennbare Kristallphasen überführt werden.





Mechanische Aufbereitung

- Feinzerkleinerung der Schlacken
- Mechanischer Aufschluss nicht thermisch vorbehandelter Zellen und Zellblöcke
- Siebung und Verkuglung zur Abtrennung von Folien- und Separatormaterial von der Schwarzmasse



Mechanische Aufbereitung

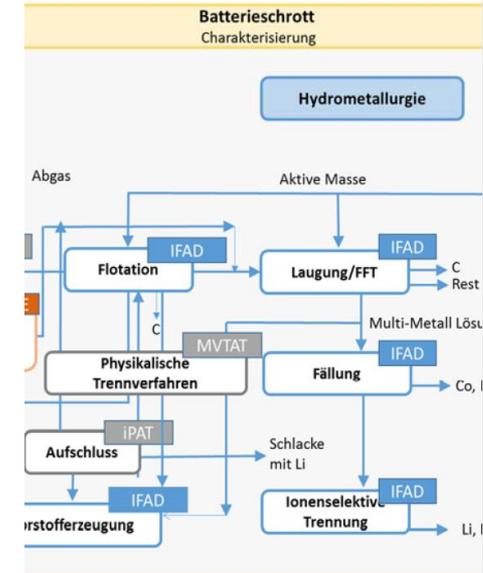
- Sichtprozesse zur Rückgewinnung von Folien- und Separatormaterial
- Feinkornaufschlussprozesse für die Schwarzmasse u.a. für Graphit-Silizium-Kompositmaterialien und Kathodenmaterialien
- Physikalische Trennprozesse im Feinkornbereich



Flotation, Hydrometallurgie und Nutzbarmachung von Nebenprodukten und Prozessreststoffen

Flotation

- Trennung von Graphit ggfs. auch Si von metallischen und mineralischen Bestandteilen, Bindern etc. im Feinstkornbereich aus mechanisch oder thermisch vorbehandelten Zellen, als Vorstufe der nachfolgenden Laugung
- Rückgewinnung von Wertmetallen als EnAM-Konzentrate aus gezielt beeinflussten Schlacken



Flotation, Hydrometallurgie und Nutzbarmachung von Nebenprodukten und Prozessreststoffen

Hydrometallurgie

- Rückgewinnung von Metallsalzen/-oxiden/-hydroxiden sowie Graphit und ggfs. Si aus Vorkonzentraten der mechanischen und thermischen Prozesse sowie Kathodenmaterialien

Konfektionierung der Reststoffe

- zur Nutzung von Prozessreststoffen wie Mineralstoffen aus Schlacken nach möglichst vollständiger Abtrennung und Rückführung der Batterierohstoffe in die Batterieproduktion



Analytik, Materialcharakterisierung und Re-Synthese sowie Sonderprozesse

Analytik

- Analytik und Rückkopplung zur erzeugbaren Materialqualität

Re-Synthese

- Bewertung des Anoden- und Kathodenmaterials aus dem Recyclingprozess. Aus den getrennten und aufgereinigten Materialien werden Kathodenmaterial und Anodenmaterial (Graphit/Si) hergestellt. Aus den rückgewonnenen Materialien werden Kathoden und Anoden produziert und diese in kleinen Testzellen elektrochemisch untersucht und bewertet.

Sonderprozesse zur Extraktion mit sub- und überkritischem CO₂

- Extraktion und Deaktivierung der Zellen durch Elektrolyt und Li-Extraktion





TU Clausthal

Struktur

1. Projektübersicht
2. Motivation und Ziele
3. Wesentliche Forschungsarbeiten
 - Rolle der einzelnen Partner im Projekt
- 4. Einblick in die Forschung**
5. Zusammenfassung und Ausblick

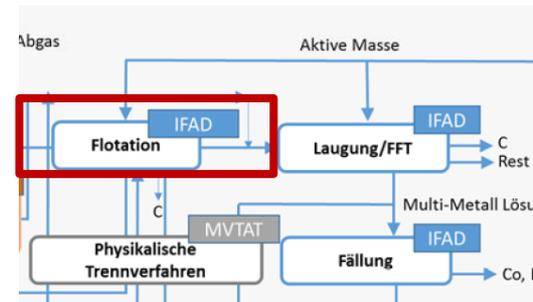
Mechanisch- hydrometallurgische Route

Flotation von Schwarzmasse

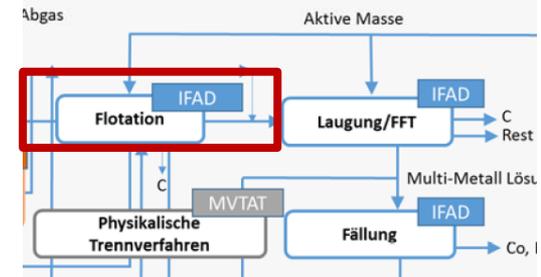
- Zielprodukt 1: NMC (Zellrückstand)
- Zielprodukt 2: Graphit (Schaumprodukt)

Vergleich des Effekts verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die Flotation

- Flotation ohne Vorbehandlung
- Flotation nach chemischer Vorbehandlung
- Flotation nach thermischer Vorbehandlung

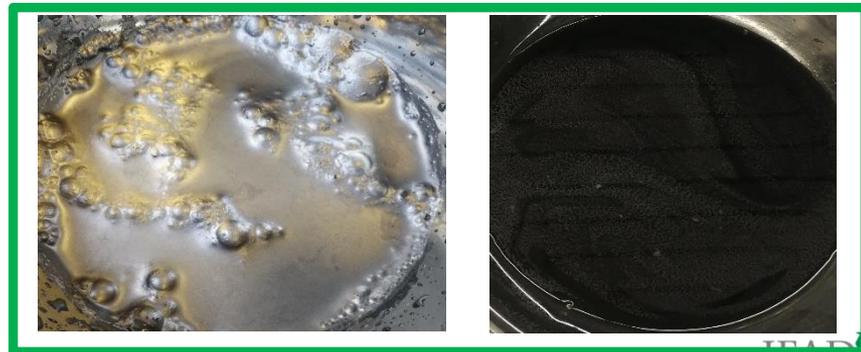


Mechanisch-hydrometallurgische Route



Ergebnisse:

- ☹️ Flotation ohne Vorbehandlung: nicht ausreichende Selektivität
- ☹️ Flotation nach chemischer Vorbehandlung: nicht ausreichende Selektivität
- 😊 Die besten Flotationsergebnisse werden mit Proben erzielt, die thermisch vorbehandelt wurden (450°C)
 - NMC-Ausbringen ca. **90%**
 - Graphit-Ausbringen ca. **75%**



Projektergebnisse - Aktueller Forschungsstand

- Übertreffen der aktuellen gesetzl. Vorgabe von 50 % bezgl. Gesamtgewicht der Batterie bei maximaler Rückführung der wirtschaftsstrategischen Batterierohstoffe in die Batterieproduktion
- Recyclingquote > 90 % für alle relevanten Wertstoffe und Wiederverwendung als Batterierohstoff > 75%

Status: bislang erzielte Ausbeuten/Ausbringen in Einzelprozessen

Prozess	Co, Ni	Cu	Al	Li	Graphit
Schmelzprozess	> 98 % bzw. 99 % (Metallphase)	> 99% (Metallphase)	In Schlacke	~ 80 % Anreicherung in Schlacke	Reduktionsmittel für zusätzliches CuO

Projektergebnisse - Aktueller Forschungsstand

- Übertreffen der aktuellen gesetzl. Vorgabe von 50 % bezgl. Gesamtgewicht der Batterie bei maximaler Rückführung der wirtschaftsstrategischen Batterierohstoffe in die Batterieproduktion
- Recyclingquote > 90 % für alle relevanten Wertstoffe und Wiederverwendung als Batterierohstoff > 75%

Status: bislang erzielte Ausbeuten/Ausbringen in Einzelprozessen

Prozess	Co, Ni	Cu	Al	Li	Graphit
Mech. Warme Route	~ 90 % (Flotation) ~ 90 % (Laugungsprozess)	Noch keine Ergebnisse	Noch keine Ergebnisse	~ 65 % (Abtrennung nach therm. Vorbehandlung)	~ 75 % (Flotation)
Mech. Kalte Route	In Bearbeitung	> 95 % (Elektroden-/Gehäusefraktion)	> 95 % (Elektroden-/Gehäusefraktion)	In Bearbeitung	In Bearbeitung



TU Clausthal

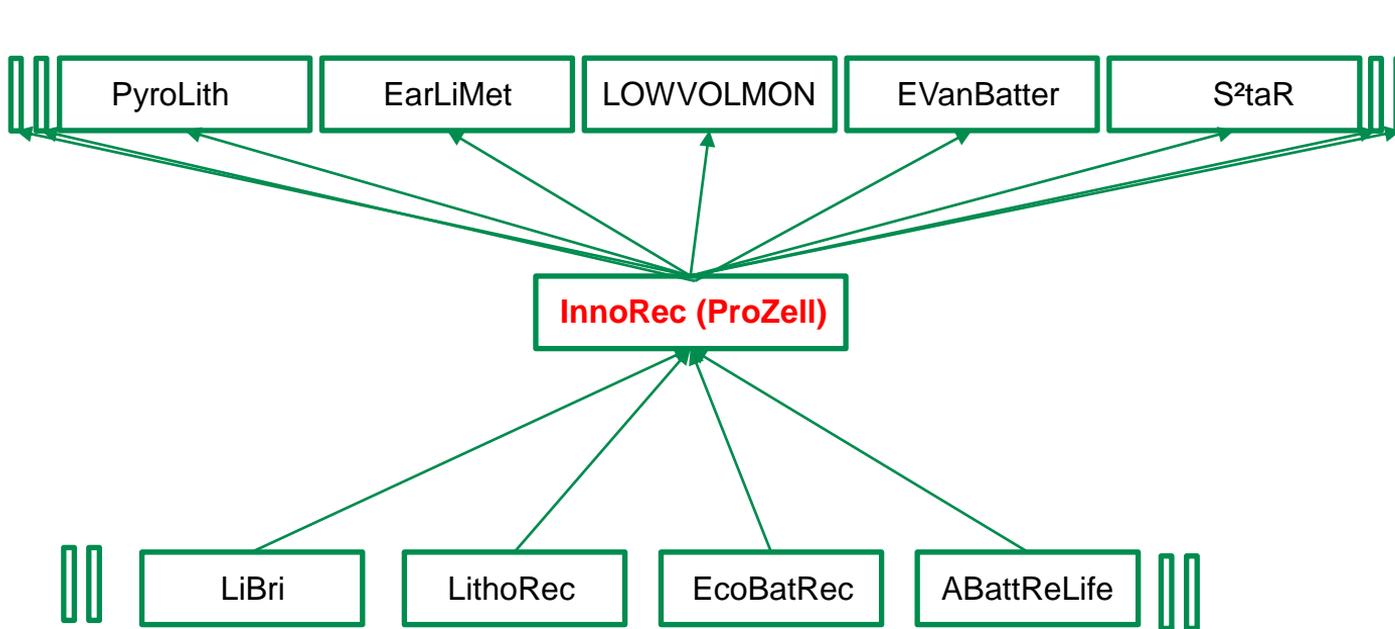
Struktur

1. Projektübersicht
2. Motivation und Ziele
3. Wesentliche Forschungsarbeiten
 - Rolle der einzelnen Partner im Projekt
4. Projektergebnisse (Beispiel)
5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

- Im Schwerpunkt der Arbeit steht die Entwicklung eines holistischen Ansatzes für ein effizientes und robustes Recycling zukünftiger Batteriezellengenerationen
- Erhöhte Abtrennung der Feinfraktion in mechanischer Aufbereitung
→ Erhöhung der Recyclingeffizienz bzgl. Entschichtung
- Pyrolyse sorgt im Vergleich zur chemischen Vorbehandlung der Schwarzmasse zur vollständigen Binderzersetzung
→ Vorteil für folgende hydrometallurgische Schritte
- Eine geeignete Vorbehandlung ist ein wichtiger Faktor für eine erfolgreiche Flotationstrennung von NMC und Graphit
- Die Ergebnisse des InnoRec-Projektes werden nachfolgend im greenBatt-Cluster vertieft

Ausblick: Einbettung in die Entwicklung der Batterie-Recyclingforschung



Frühe Projekte
2010 ff

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

