



(21) AP H 01 M / 308 212 2

(22) 23.10.87

(44) 07.12.88

(71) siehe (73)

(72) Wallner, Felix, Dr. Dipl.-Ing.; Lugscheider, Walter, Dr. Dipl.-Ing.; Odar, Walter, Dipl.-Ing., AT

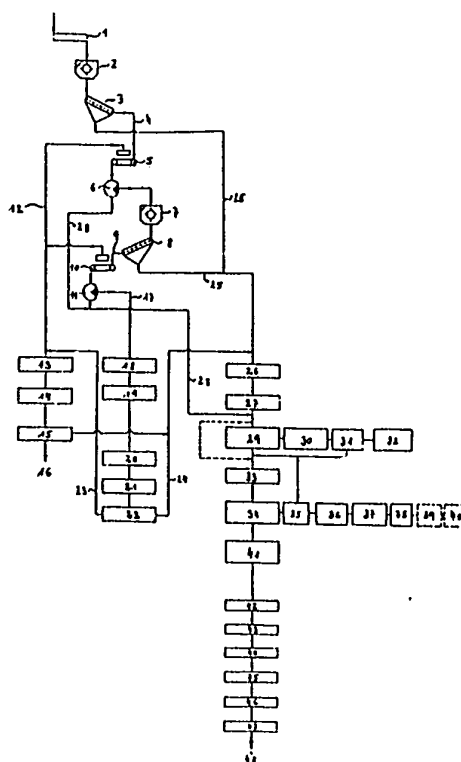
(73) Voest-Alpine AG, Linz, AT

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Primärzellen

(55) Verfahren, Primärzellen, gebraucht, Aufbereitung, Kohle-Zink-Batterie, Alkali-Mangan-Batterie, Akkumulator, Knopfzelle, Prallmühle, Siebung, Magnetscheidung

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Primärzellen, insbesondere Gerätebatterien wie Kohle-Zink-Batterien und Alkali-Mangan-Batterien, bei welchem die Batterien zur Abtrennung von Akkumulatoren und Knopfzellen vorsortiert und mechanisch aufgeschlossen werden, wird der mechanische Aufschluß unter Verwendung von Prallmühlen und nachfolgender Siebung vorgenommen, wobei nach einem ersten Mühlendurchgang und nach einer ersten Siebung der Siebüberlauf einer Magnetscheidung zur Abtrennung einer Schrottfraktion unterworfen wird. Der nach der ersten Magnetscheidung nicht abgetrennte Teil des Siebüberlaufes wird gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer zweiten Magnetscheidung einem zweiten Mühlendurchgang in einer Prallmühle unterworfen, worauf wiederum gesiebt und magnetische Anteile abgetrennt werden und der Siebdurchgang der beiden Siebungen zur Abtrennung von Alkali- und Ammoniumsalzen filtriert und gewaschen wird und hierauf einer thermischen Aufarbeitung unterworfen wird. Die unmagnetische, nicht zerkleinerbare Fraktion aus dem Siebüberlauf der beiden Siebungen wird der thermischen Aufarbeitung zugeführt und die magnetische Fraktion des Siebüberlaufes der zweiten Siebung wird gesondert aufgearbeitet. Figur



Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Primärzellen, insbesondere Gerätebatterien wie Kohle-Zinkbatterien und Alkali-Manganbatterien, bei welchem die Batterien zur Abtrennung von Akkumulatoren und Knopfzellen vorsortiert und mechanisch aufgeschlossen werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mechanische Aufschluß unter Verwendung von Prallmühlen (2, 7) und nachfolgender Siebung (3, 8) vorgenommen wird, daß nach einem ersten Mühlendurchgang und nach einer ersten Siebung der Siebüberlauf (4) einer Magnetscheidung (5) zur Abtrennung einer Schrottfraction unterworfen wird, daß der nach einer ersten Magnetscheidung (5) nicht abgetrennte Teil des Siebüberlaufes gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer zweiten Magnetscheidung (6) einem zweiten Mühlendurchgang in einer Prallmühle (7) unterworfen wird, worauf wiederum gesiebt und magnetische Anteile abgetrennt werden, daß der Siebdurchgang (25) der beiden Siebungen (3, 8) zur Abtrennung von Alkali- und Ammoniumsalzen filtriert und gewaschen wird und hierauf einer thermischen Aufarbeitung (29) unterworfen wird, daß die unmagnetische, mit der jeweils verwendeten Prallmühle, nicht zerkleinerbare Fraction aus dem Siebüberlauf (9) der beiden Siebungen (3, 8) der thermischen Aufarbeitung (29) zugeführt wird und daß die magnetische Fraction (12, 17) des Siebüberlaufes (9) der zweiten Siebung (8) gesondert aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Siebüberlauf (9) der zweiten Siebung (8) zunächst einer ersten Magnetscheidung (10) unter Abtrennung einer Schrottfraction (12) und einer zweiten Magnetscheidung (11) zur Abtrennung einer magnetischen, mit der jeweils verwendeten Prallmühle (7), nicht zerkleinerten Fraction, zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die jeweils erste Magnetscheidung mit Überbandmagnetscheidern (5, 10) und die jeweils zweite Magnetscheidung mit Trommelmagnetscheidern (6, 11) vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus dem Siebüberlauf (4) der ersten Siebung (3) nur der magnetisch abtrennbare Teil der zweiten Magnetscheidung (6) dem zweiten Mühlendurchgang (7) zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siebung (3, 8) zur Abtrennung einer Korngröße von < 5 mm im Siebdurchgang durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetische, durch eine erste Magnetscheidung (10) nicht abgetrennte Fraction des Siebüberlaufes (9) der zweiten Siebung (8) einer Schneidmühle (18) und anschließend einem dritten Mühlendurchgang in einer Prallmühle (19) unterworfen wird, worauf gegebenenfalls nach einer thermischen Behandlung (20) bei Temperaturen von max. 315°C und einer weiteren Mahlung (21) eine weitere Siebung oder eine weitere Magnetscheidung (22) vorgenommen wird und der Siebdurchgang (24) bzw. die unmagnetische Fraction dem Siebdurchgang (25) der ersten und der zweiten Siebung (3, 8) zur Abtrennung von Alkali- und Ammoniumsalzen zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schrottfraction (12) einem thermischen Aufschluß in einem Drehrohrofen (13) bei Temperaturen zwischen 500°C und 900°C, insbesondere 700°C, unterworfen wird, wobei Quecksilber und Zink abgetrennt werden, worauf gegebenenfalls nach einer Mahlung (14), Siebung oder Magnetscheidung (15) ein quecksilberfreier Schrott ausgetragen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die von Alkali- und Ammoniumsalzen befreite Fraction mit einer maximalen Korngröße von 5 mm, gegebenenfalls nach einem Vortrocknen (27) bei Temperaturen zwischen 105°C und 130°C einem Drehrohrofen (28) zur thermischen Behandlung bei 500 bis 900°C unter oxydierender Atmosphäre zugeführt wird, worauf gegebenenfalls nach einer Nachverbrennung (30) der Pyrolysegase eine Staubabtrennung (30) bei einer Temperatur von über 357°C vorgenommen wird und anschließend aus der Gasphase durch Abkühlen (32) Quecksilber kondensiert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vorgetrocknete, feinkörnige Material gegebenenfalls nach der thermischen Behandlung (29) unter oxydierender Atmosphäre und unter Zusatz von ausgetragem Staub aus dieser thermischen Behandlung pelletiert bzw. granuliert wird und einer zweiten thermischen Behandlung (34) unter reduzierender Atmosphäre, insbesondere unter Zugabe von Koks, bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1250°C unterworfen wird, wobei Zink und gegebenenfalls Quecksilber abgetrennt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die der zweiten thermischen Behandlung (34) zuzuführende Charge durch Zugabe von CaO das Verhältnis von CaO + MgO/SiO₂ auf 1,3 bis 3 unter Berücksichtigung des SiO₂-Gehaltes des Koksatzes eingestellt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der zweiten thermischen Behandlung (34) unter Inertgas gekühlt wird und gegebenenfalls das behandelte Gut nach einer Siebung und Zerkleinerung (42) auf Korngröße von max. 0,3 mm einer Magnetscheidung (43) zugeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetisch nicht abtrennbare Substanz in eine neutrale oder schwach saure Lösung gebracht wird und hierauf gefiltert wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß verbleibendes MnO mit H_2SO_4 gelöst wird und diese Lösung von ungelösten Bestandteilen wie $CaSO_4$, SiO_2 und Kohlenstoff getrennt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Primärzellen, insbesondere Gerätebatterien wie Kohle-Zinkbatterien und Alkali-Manganbatterien, bei welchem die Batterien zur Abtrennung von Akkumulatoren und Knopfzellen vorsortiert und mechanisch aufgeschlossen werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei den bisherigen Versuchen, Primärzellen aufzuarbeiten, wurden zumeist die Primärzellen zunächst mechanisch oder thermisch geöffnet und in der Folge in einem einheitlichen Arbeitsgang, beispielsweise in einem Drehrohrofen, behandelt. Die Verfahrensführung zielte bei den bekannten Verfahren darauf ab, in erster Linie die hochgiftigen Substanzen, beispielsweise Quecksilber, abzutrennen. Die bekanntgewordenen Verfahren waren aber zumeist erst bei Errichtung größerer Anlagen sinnvoll und wirtschaftlich zu betreiben und lediglich für Knopfzellen wurden bereits Vorschläge gemacht, diese in kleineren Anlagen aufzuarbeiten.

Batterien können in Industriebatterien und Geräte- oder Konsumbatterien eingeteilt werden. Industriebatterien umfassen in erster Linie Starter-, Traktions- und stationäre Batterien, wie sie beispielsweise in Notstromanlagen eingesetzt werden. Bei derartigen Batterien handelt es sich zumeist um Blei- und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. Gerätebatterien sind zumeist Primärbatterien, d. h. chemische Energie wird irreversibel in elektrische Energie umgewandelt. Grundsätzlich gibt es neben den sogenannten Knopfzellen sogenannte Rundzellen, prismatische Zellen und auch Zellen, welche Sonderformen aufweisen. Eine bloße Trennung derartiger Primärbatterien nach ihrer Größe ist nicht ohne weiteres möglich, da die einzelnen Batterietypen in unterschiedlicher Größe gefertigt werden. Mengenmäßig machen Kohle-Zinkbatterien weiterhin 78% der gebrauchten Primärzellen aus. Etwa 19% entfallen auf Alkali-Manganbatterien und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. Lediglich etwa 3% werden von Quecksilberoxyd-Batterien und Blei-Akkumulatoren gebildet. Ein Hauptbestandteil derartiger Batterien ist Braunstein und die Rückgewinnung des Braunsteines ist mit erheblichen Problemen behaftet, wenn dieser Stoff in entsprechender Qualität erhalten werden soll. Der Quecksilbergehalt im Batteriematerial erfordert eine sorgfältige Abtrennung, um nachfolgend zu reinen und bedenkenlos weiterverarbeitbaren Stoffen oder Stoffgemischen zu gelangen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Schwierigkeiten der bekannten Technologien bei der Aufbereitung zu überwinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung zielt nun darauf ab, eine auch in kleineren Anlagen durchführbare Verfahrensführung vorzuschlagen, mit welcher im wesentlichen quecksilberfreier Schrott und hinreichend reines Manganverbindungen hergestellt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß der mechanische Aufschluß unter Verwendung von Prallmühlen und nachfolgender Siebung vorgenommen wird, daß nach einem ersten Mühlendurchgang und nach einer ersten Siebung der Siebüberlauf einer Magnetscheidung zur Abtrennung einer Schrottfraktion unterworfen wird, daß der nach einer ersten Magnetscheidung nicht abgetrennte Teil des Siebüberlaufes gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer zweiten Magnetscheidung einem zweiten Mühlendurchgang in einer Prallmühle unterworfen wird, worauf wiederum gesiebt und magnetische Anteile abgetrennt werden, daß der Siebdurchgang der beiden Siebungen zur Abtrennung von Alkali- und Ammoniumsalzen filtriert und gewaschen wird und hierauf unmagnetische, mit der jeweils verwendeten Prallmühle, nicht zerkleinerbare Fraktion aus dem Siebüberlauf der beiden Siebungen der thermischen Aufarbeitung zugeführt wird und daß die magnetische Fraktion des Siebüberlaufes der zweiten Siebung gesondert aufgearbeitet wird. Dadurch, daß im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Prallmühlen, wie beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Weinheim 1972 in Band 2 auf Seite 20 gezeigt, eingesetzt werden, hat sich erstaunlicherweise gezeigt, daß eine weitgehende Vorsortierung in unterschiedliches Zellenausgangsmaterial vorgenommen werden kann. Mit den zu Beginn des Verfahrens eingesetzten Prallmühlen lassen sich in erster Linie Kohle-Zinkzellen mechanisch zerkleinern und unter Anwendung von Siebung und Magnetscheidung eine Schrottfraktion abtrennen. Die in derartigen Prallmühlen erhaltene feinkörnige Fraktion wird als sogenannte Schwarzmasse bezeichnet und enthält in erster Linie Manganoxyde.

Erfindungsgemäß wird nun der Siebüberlauf einer zweiten Mahlung in einer Prallmühle nach einer Magnetscheidung zur Abtrennung von Schrott einer weiteren Magnetscheidung zur Abtrennung eines magnetischen, mit der jeweils verwendeten Prallmühle, nicht zerkleinerbaren Materials, unterworfen. Diese Fraktion wird nun im Rahmen der vorliegenden Erfindung

gesondert aufgearbeitet und enthält in erster Linie Batterien, welche von den beiden ersten Prallmühlen nicht mechanisch aufgeschlossen werden konnten. Zu derartigen Batterien zählen die Alkali-Manganzellen, welche von der mechanischen Vorzerkleinerung in den beiden Prallmühlen noch nicht zerkleinert wurden und auf diese Weise einer gesonderten Aufarbeitung unterworfen werden können. Der Einsatz von Prallmühlen und Siebungen sowie Magnetscheidungen führt somit neben einer Schwarzmassefunktion und einer Schrottfraction zu einer dritten magnetischen und nicht zerkleinerbaren Fraction, welche eine deutliche Anreicherung an Alkali-Manganzellen aufweist, wobei der Siebüberlauf der zweiten Siebung, welcher durch magnetische Abtrennungen nicht entfernt werden konnte, als unmagnetische, nicht zerkleinerbare Fraction an geeigneter Stelle in die Aufarbeitungslinie für die Schwarzmasse eingespeist werden kann.

Zur Abtrennung von Schrott ist es vorteilhaft, die jeweils erste Magnetscheidung mit Überbandscheidern vorzunehmen, wodurch entsprechend große magnetische Teile sicher entfernt werden können. Die durch derartige Überbandscheider nicht abtrennbaren magnetischen Materialien können in der Folge in nachgeschalteten zweiten Magnetscheidern abgetrennt werden, welche mit Vorteil als Trommelmagnetscheider ausgebildet sind. Bei dem in Trommelmagnetscheidern abgetrennten und magnetischen Material handelt es sich aber nun nicht mehr ausschließlich um Schrott, sondern auch um an magnetischen Materialien noch anhaftende Bestandteile, so daß die durch Trommelmagnetscheider abgetrennten Substanzen mit Vorteil gesondert aufgearbeitet werden.

Unter Verwendung von Überbandmagnetscheidern und Trommelmagnetscheidern läßt sich mit Vorteil der Siebüberlauf der zweiten Siebung zunächst einer ersten Magnetscheidung unter Abtrennung einer Schrottfraction und einer zweiten Magnetscheidung zur Abtrennung einer magnetischen, nicht zerkleinerbaren Fraction, unterwerfen, wobei der Vorteil aus dem Siebüberlauf der ersten Siebung nur der magnetisch abtrennbare Teil der zweiten Magnetscheidung dem zweiten Mühlen durchgang zugeführt wird. Der magnetisch abtrennbare Teil des Siebüberlaufes der ersten Siebung bildet eine unmagnetische, nicht zerkleinerbare Fraction, welche in erster Linie aus Schwarzmasse, ungeöffneten Zellen, Papier und Kunststoff zusammengesetzt ist. Wegen ihres hohen Papier- und Kunststoffanteiles kann diese Fraction ohne Vorreinigung unmittelbar einer thermischen Aufarbeitung im Zuge der Aufarbeitung der Schwarzmasse zugeführt werden.

Für die nachfolgende Aufarbeitung von Schwarzmasse wird mit Vorteil die Siebung so vorgenommen, daß sie zur Abtrennung einer Korngröße von < 5 mm im Siebdurchgang durchgeführt wird.

Die magnetische, nicht zerkleinerbare Fraction, welche in erster Linie Alkali-Manganbatterien ohne Umhüllung enthält, wird mit Vorteil so aufgearbeitet, daß diese einer Schneidmühle und anschließend einem dritten Mühlen durchgang in einer Prallmühle unterworfen wird, worauf gegebenenfalls nach einer thermischen Behandlung mit Temperaturen von max. 138°C und einer weiteren Mahlung eine weitere Siebung oder eine weitere Magnetscheidung vorgenommen wird und der Siebdurchgang bzw. die unmagnetische Fraction dem Siebdurchgang der ersten und der zweiten Siebung zur Abtrennung von Alkali- und Ammoniumsalzen zugeführt wird. Die Anreicherung von Alkali-Manganzellen in einer Fraction stellt einen besonderen Vorteil dar, da dieser Zellentyp qualitativ hochwertige Materialien enthält, und die aus derartigen Zellen rückgewinnbaren Stoffkomponenten im Vergleich zu Kohle-Zinkzellen wesentliche geringere Verunreinigungen aufweisen. Die Trennung von Stahlblechern und Zelleninhalt erfolgt hierbei mechanisch oder thermisch-mechanisch, wobei die Wahl der Obergrenze für die Temperatur der thermischen Behandlung mit maximal 318°C im Hinblick darauf gewählt wurde, daß ein Ausschmelzen von Kalilauge vermieden werden soll. Der getrocknete Zelleninhalt läßt sich durch Prallbeanspruchung aus einem Stahlblecher entfernen, wobei Schwarzmasse und Schrott durch Siebung mit einer Maschenweite von 5 mm oder Magnetscheidung getrennt werden können.

Die Schrottfraction kann in einfacher Weise dadurch weitergereinigt werden, daß diese einem thermischen Aufschluß in einem Drehrohrofen bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C, insbesondere 700°C, unterworfen wird, wobei Quecksilber und Zink abgetrennt werden, worauf gegebenenfalls nach einer Mahlung, Siebung oder Magnetscheidung ein quecksilberfreier Schrott ausgetragen wird. Die Schrottfraction, welche durch die Überbandmagnetscheider abgetrennt wurde, enthält aber nun neben dem Blechschrott auch Alkali-Mangan- und Kohle-Zinkzellen und auch reiner Blechschrott enthält immer noch 30 ppm Quecksilber. Durch Schwarzmasseanteil liegt der Quecksilberanteil zumeist über einem Zehntel Prozent. Durch die Quecksilberabdampfung, welche im Drehrohrofen bei etwa 700°C erfolgt, kann anschließend nach einem Mühlen durchlauf und einer Siebung oder Magnetscheidung Schwarzmasse vom Blechschrott getrennt werden, wobei der Quecksilbergehalt des Blechschrottes unter 10 ppm gesenkt werden kann.

Die vierte Fraction, welche im wesentlichen von Schwarzmasse gebildet wird und eine Korngröße von < 5 mm aufweist, enthält im wesentlichen Manganoxyd, Zinkoxyd und Zinkchlorid sowie als Nebenbestandteile Eisen, Graphit, Kunststoff, SiO₂, Kalilauge, Ammoniumchlorid und als Nebenbestandteile in geringeren Mengen Quecksilber, Ruß, Kupfer, Aluminium, Nickel und Cadmium. Diese Schwarzmassefraction wird zunächst einer Abtrennung der Alkali- und Ammoniumsalze unterworfen, wobei diese Abtrennung bei neutralem bis leicht alkalischen pH-Wert durch Filtration erfolgen kann, worauf der Rückstand neutral gewaschen wird. Je nach Anteil der Schwarzmasse aus Alkali-Manganzellen muß mit Säure, insbesondere Salzsäure, neutralisiert werden. Die Abtrennung von Kaliumhydroxyd ist hierbei von besonderer Bedeutung, da dieses im Drehofen verstärkte Ansatzbildung verursachen würde und damit die Zinkabtrennung und den weiteren Betrieb negativ beeinflussen würde. Die Qualität von elektrochemisch hergestelltem Brauneisen würde durch Alkali- und Ammoniumionen vermindert. In vorteilhafter Weise wird nun die von Alkali- und Ammoniumsalzen befreite Fraction mit einer maximalen Korngröße von 5 mm, gegebenenfalls nach einem Vortrocknen bei Temperaturen zwischen 105° und 130°C einem Drehrohrofen zur thermischen Behandlung bei 500 bis 900°C unter oxydierender Atmosphäre zugeführt, worauf gegebenenfalls nach einer Nachverbrennung der Pyrolysegase eine Staubabtrennung bei einer Temperatur von über 35°C vorgenommen wird und anschließend aus der Gasphase durch Abkühlen Quecksilber kondensiert wird. Die Vortrocknung wird, in erster Linie wegen des Kunststoffanteiles, bei vergleichsweise geringen Temperaturen durchgeführt, um ein übermäßiges Zusammenbacken der schmelzenden Kunststoffanteile zu vermeiden. Im Drehrohrofen wird unter Anwendung oxydierender Atmosphäre bei etwa 700°C Quecksilber abgedampft. Der Quecksilbergehalt sinkt auf diese Weise von einigen Zehntel Prozent auf unter 10 ppm. Die im direkt beheizten Drehrohrofen entstehenden Gase können einer Nachverbrennung zugeführt werden, wobei mit dem Gasstrom mitgeführte Stäube in einem Zyklon oder Elektrostaubfilter abgeschieden werden. Die Betriebstemperatur im Zyklon oder Elektrostaubfilter muß über 357°C liegen, um eine Kondensation von Quecksilber zu vermeiden. Quecksilber wird in einem nachgeschalteten Kondensator, der beispielsweise die Gastemperatur auf 5°C absenkt, rückgewonnen.

Die Abtrennung des Zinks aus der Schwarzmasse erfolgt mit Vorteil pyrometallurgisch in einem Wälzverfahren. Mit Vorteil wird

hierzu so vorgegangen, daß das vorgetrocknete, feinkörnige Material, gegebenenfalls nach der thermischen Behandlung unter oxydierender Atmosphäre und unter Zusatz von ausgetragenen Staub aus dieser thermischen Behandlung pelletiert bzw. granuliert wird und einer zweiten thermischen Behandlung unter reduzierender Atmosphäre, insbesondere unter Zugabe von Koks, bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1250°C unterworfen wird, wobei Zink und gegebenenfalls Quecksilber abgetrennt werden. Die Granulierung des Materials vor dem Einsatz in dem Wälzverfahren vermindert zu starkem Materialabtrag der feinkörnigen Schwarzmasse mit den Abgasen, wobei die Körnung bei der Granulierung mit Vorteil wiederum auf etwa 5 mm eingestellt wird.

Die dieser zweiten thermischen Behandlung zuzuführende Charge wird mit Vorteil durch Zugabe von CaO zur Einstellung eines Verhältnisses von $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2$ von 1,3 bis 3, unter Berücksichtigung des SiO_2 -Gehaltes des Koksatzes eingestellt, wodurch das Zinkausbringen erhöht werden kann. Die Aufgabe in den Drehrohrofen kann kontinuierlich erfolgen, wobei mit Vorteil etwa 20 bis 25% Koks zugesetzt werden. Der Einsatz durchwandert den Drehrohrofen im Gegenstrom zu den Rauchgasen einer am Austragsende installierten Zusatzbeheizung, wobei vorzugsweise eine Materialtemperatur bis max. 1250°C bei einer mittleren Verweilzeit von 1 h eingestellt wird. Hierbei wird Zink reduziert und verdampft, worauf es aus der Beschickung in den freien Ofenraum austritt und unter Energieabgabe zu Zinkoxyd rückreagiert. Arsen, Antimon, Blei und Cadmium können bei gleichen Bedingungen aus der Schwarzmasse entfernt werden und stellen deshalb für die weitere Verwendung des Mangankonzentrats zur Brauneisenherstellung keine weiteren Probleme dar. Auch Eisen, Kupfer und Nickel können ebenfalls reduziert werden, verflüchtigen sich jedoch im Zuge dieses Verfahrensschrittes nicht.

Auch eine Reduktion des Mangans kann bei diesen Temperaturen stattfinden, ist jedoch nicht erwünscht, da sie einen Energieverbrauch darstellt. Die Reaktion ist stark endotherm und kann bei 1250°C, beispielsweise bei Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar und einem Verhältnis von $\text{CO}:\text{CO}_2$ von $10^{-4,5}:1$ stattfinden. Das im freien Ofenraum entstehende Zinkoxyd wird mit den Ofenabgasen ausgetragen. In einem nachgeschalteten Zyklon können mitgerissene Materialteilchen abgeschieden werden und dem Prozeß rückgeführt werden. Nach Abkühlung und Konditionierung des Gases mit Wasserdampf kann das Zinkoxyd bei etwa 300°C mit einem elektrostatischen Filter abgeschieden werden. Quecksilber und Zink können jedoch auch in einem gemeinsamen Prozeßschritt aus der Schwarzmasse abgetrennt werden, wodurch sich geringere Anlagenkosten ergeben. Die Erwärmung des Gutes erfolgt in diesem Falle auf 1200°C in einem Prozeßschritt, wobei eine Nachverbrennung entfällt. Die Betriebsbedingungen des Drehrohrofens können im wesentlichen gleichgehalten werden, jedoch muß das elektrostatische Filter in diesen Fällen zur Zinkoxydabscheidung eine Mindesttemperatur von 357°C aufweisen, worauf die Abscheidung des Quecksilbers durch Kondensation mit nachgeschalteter Abgasfeinreinigung vorgenommen wird.

Mit dem Vorteil wird nach der zweiten thermischen Behandlung unter Inertgasatmosphäre gekühlt und gegebenenfalls nach einer Siebung und Zerkleinerung auf Korngrößen von max. 0,3 mm eine Magnetscheidung vorgenommen. Die Abkühlung des entzinkten Materials kann hierbei unter Stickstoff- oder Kohlendioxidatmosphäre als Inertgasatmosphäre vorgenommen werden, wobei die Abkühlung auf etwa 100°C erfolgt, um eine Rückoxydation von Manganoxyd, Eisen, Kupfer etc. zu vermindern. Mit der anschließenden Zerkleinerung auf mindestens 0,3 mm und Magnetscheidung soll der Großanteil des metallisch vorliegenden Eisens und auch teilweise Kupfer abgetrennt werden.

Eine weitere Reinigung kann dadurch vorgenommen werden, daß die magnetisch nicht abtrennbare Substanz in neutrale oder schwach saure Lösung gebracht wird und hierauf gefiltert wird. Calciumoxyd muß hierbei mit Schwefelsäure neutralisiert werden. Alkalisalze, Zink und Eisen werden teilweise gelöst und können abfiltriert werden.

Das verbleibende Manganoxyd kann in der Folge mit Schwefelsäure gelöst werden, wobei diese Lösung von ungelösten Bestandteilen wie CaSO_4 , SiO_2 und Kohlenstoff, beispielsweise durch Filtration getrennt werden kann.

Ausführungsbeispiele

Das Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Primärzellen wird an Hand der Zeichnung beschrieben, die ein Flußdiagramm, in dem auch Vorrichtungsteile schematisch angedeutet sind, zeigt. Die gesammelten Batterien 1 werden, nachdem sie in Akkumulatoren und Knopfzellen vorsortiert wurden, einer ersten Prallmühle 2 zugeführt und das in der Prallmühle 2 vorgemahlene Material auf ein erstes Sieb 3 aufgebracht. Der Siebüberlauf 4 des Siebes 3 wird einer ersten Magnetscheidung auf einem Überbandmagnetschieber 5 unterworfen. Der dabei nicht abgetrennte Teil des Siebüberlaufes 4 wird nach einer zweiten Magnetscheidung in einem Trommelmagnetscheider 6 ein zweites Mal in einer Prallmühle 7 gemahlen, worauf bei 8 ein zweites Mal gesiebt wird und der Siebüberlauf 9 zur Entfernung verbleibender magnetischer Bestandteile über die Magnetscheider 10 und 11 geführt wird.

Die mit dem Überbandmagnetscheidern 5 und 10 abtrennbare Schrottfraction 12 wird anschließend in dem Drehrohrofen 13 thermisch aufgeschlossen. Der aus dem Ofen 13 ausgetragene Schrottanteil wird in einer Prallmühle 14 gemahlen, noch einmal gesiebt oder über einen Magnetscheider 15 geführt, worauf bei 16 quecksilber- und zinkfreier Schrott anfällt.

Die mit den Trommelmagnetscheidern 6 und 11 abgetrennte magnetische, mit den verwendeten Prallmühlen nicht zerkleinerbare Fraction 17 wird erst in einer Schneidmühle 18 und anschließend einem dritten Mühlen durchgang durch eine Prallmühle 19 unterworfen. Die zerkleinerte Fraction 17 wird nach einer thermischen Behandlung in dem Drehrohrofen 20 noch einmal in der Mühle 21 gemahlen und einer Siebung bzw. Magnetscheidung 22 unterzogen. Die bei der Magnetscheidung 22 abgetrennten Schrottanteile 23 werden zusammen mit der Schrottfraction 12 aufgearbeitet.

Die zurückbleibende Schwarzmasse 24 wird zusammen mit der bei der Magnetscheidung 15 abgetrennten Schwarzmasse der aus den Siebdurchgängen der Siebe 3 und 8 anfallenden Schwarzmasse 25 zugeführt.

Aus der Schwarzmassefraction 25 werden in dem Filter 26 die Alkali- und Ammoniumsalze abgetrennt. Der Rückstand wird nach einer Neutralisation bei 27 vorgetrocknet. Dieser vorgetrockneten Fraction werden die aus den Trommelmagnetscheidern 6 und 11 anfallenden unmagnetischen mit der verwendeten Prallmühle nicht zerkleinerbaren Fractionen 28 zugesetzt. Diese vereinigten Fractionen werden in dem Drehrohrofen 29 in oxidierender Atmosphäre pyrolysiert, wobei die entstehenden Pyrolysegase bei 30 nachverbrannt werden können. Die mit dem Gasstrom mitgeführten Stäube werden in dem nachgeschalteten Zyklon 30 abgeschieden und das in Drehrohrofen 29 abgedampfte Quecksilber wird in den Kondensator 32 wieder verflüssigt und ausgetragen.

Die Abtrennung von Zink aus der Schwarzmasse erfolgt durch thermische Behandlung eines bei 33 hergestellten Granulates, in reduzierender Atmosphäre in dem Drehrohrofen 34. Mitgerissene Materialteilchen werden nach dem Drehrohrofen 34 in einem

Zyklon 35 abtrennt und können dem Prozeß rückgeführt werden. Nach Abkühlung 36 und Konditionierung 37 des Gases erfolgt die Zinkoxidabscheidung in dem elektromagnetischen Filter 38. Wenn die Abscheidung von Zink und Quecksilber aus der Schwarzmasse in einem einzigen Arbeitsschritt erfolgen wird nach der Zinkoxidabscheidung das Quecksilber bei 39 kondensiert und nachfolgend eine Abgasfeinreinigung 40 vorgenommen.

Zur Abtrennung der in dem Rückstand aus der zweiten thermischen Behandlung noch vorhandenen Metalle, erfolgt ein Abkühlungsschritt 41 unter Inertgasatmosphäre, worauf das Material bei 42 neuerlich zerkleinert und einer weiteren Magnetabscheidung 43 unterzogen wird, wobei vor allem noch vorhandenes Eisen abgetrennt wird.

Zur weiteren Reinigung werden die nicht magnetisch abtrennbaren Substanzen gelöst 44 und anschließend die in neutralem oder schwach saurem Milieu nicht löslichen Substanzen auf dem Filter 45 abgetrennt. Mit Schwefelsäure wird das MnO_2 aufgelöst 46, auf dem Filter 47 die in starken Säuren unlöslichen Bestandteile abgetrennt und Mangansulfat bei 48 ausgetragen.

