



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 819

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

H 01 M

6/52

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP H 01 M/ 2401 926

(22) 26.05.82

(45) 20.06.84

(71) TECHNISCHE UNIVERSITAET DRESDEN;DD;  
(72) FRANKE, LOTHAR, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;  
BARONIUS, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; BOSCH, AXEL, DIPL.-CHEM.;  
HEINZE, PETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;  
MICHAEL, KLAUS, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; STAHLMANN, HERBERT;  
STIEHL, HANS-ULLRICH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
STOCKMANN, VOLKMAR, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;  
WEISE, ANGELA; DD;

(54) VERFAHREN ZUR RUECKGEWINNUNG VON MATERIALIEN AUS VERBRAUCHTEN LECLANCHÉELEMENTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Materialien aus verbrauchten Leclanchéelementen. Mit diesem Verfahren wird es möglich, die in den unbrauchbaren Zellen vorhandenen chemischen Elemente Zink und Mangan oder deren Verbindungen in einer Form wiederzugewinnen, für die es technische Verwendung gibt. Nach bisher bekannten Patenten werden verbrauchte Leclanchéelemente so aufbereitet, daß vorwiegend ein Element zurückgewonnen wird oder dessen Verbindungen nach dem Salzsäureaufschluß in niedriger und damit für die Weiterverarbeitung ungünstiger Wertigkeit vorliegen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß nach der Zerkleinerung der Zelle mit einer wäßrigen Laugung, gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak für eine Weiterverarbeitung unerwünschte Chloride möglichst vollständig abgetrennt werden. Der Rückstand wurde dann mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung gereinigt und so elektrolysiert, daß Zink und Braunstein entstehen.  
Fig. 1

1

## Verfahren zur Rückgewinnung von Materialien aus verbrauchten Leclanchéelementen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Materialien wie Zink und Mangan aus verbrauchten Leclanchéelementen. Leclanchéelemente werden vielfach in der Industrie und im Haushalt als Trockenelemente beispielsweise zum Betreiben von Taschenlampen, Uhren, Kofferradios usw. verwendet. Sie werden in der Regel nach der Entladung als "verbrauchte Trockenelemente" verworfen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung von Materialien aus verbrauchten Leclanchéelementen bekannt.

Nach der indischen PS 127 714 werden die Zellen geöffnet und die Reaktionsprodukte ausgeräumt. Das Zink wird in heißem Wasser gewaschen und unter Zugabe von Kohlenstoff bei 800 °C geschmolzen. Das Verfahren ist sehr arbeitsaufwendig; außerdem wird kein Mangan zurückgewonnen. Entsprechend der japanischen PS 75 60 414 werden die zerkleinerten Elemente in heißer Salzsäure aufgelöst und niederwertiges Mangan in der Gegenwart von  $H_2O_2$  erhalten. Nach der japanischen PS 74 106 419 wird die salzsaure Lösung mit Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 5 eingestellt und Eisen-III-Hydroxid ausgefällt. Während nach dieser PS in der Vorstufe die Batterien zerkleinert, einer Naßsiegung und Eisenabtrennung unterzogen werden, werden nach

der japanischen PS 75 01 094 die verbrauchten Trockenzellen 8 Stunden bei 750 °C in Gegenwart von Luft geröstet und nach dem Zerkleinern bis zu einem feinen Puder in 20 %iger Salzsäure gelöst.

Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß man entweder nur einen Wertstoff zurückgewinnt oder die Möglichkeit, hochwertige Produkte zu gewinnen, nicht nutzt.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein einfaches Verfahren zur komplexen Rückgewinnung von volkswirtschaftlich wertvollen Materialien wie Zink und Mangan aus verbrauchten Leclanchéelementen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein einfaches Verfahren verbrauchte Leclanchéelemente so aufzubereiten, daß Zink und Mangan bzw. Zink und Manganverbindungen in Form hochwertiger Wertstoffe zurückerhalten werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß unter Verwendung unterschiedlicher Zerkleinerungsverfahren der Elemente und Abtrennung von Papier, Plaste, Vergußmasse, Messing und Kohlenstäben und gegebenenfalls eisenmetallischen Umhüllungen die zerkleinerten Teile in wäßrigen Lösungen zunächst alkalisch oder neutral und abschließend mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt und die Lösung der Sulfate einer elektrochemischen oder gegebenenfalls weiteren Aufbereitung zugeführt werden. Die Sulfate können elektrochemisch zu Zink und Mangandioxid oder anderweitig aufbereitet werden.

Besonders kostengünstig wird das Verfahren, wenn die zerkleinerten Elemente zunächst für längere Zeit auf Halde liegen und dem Regen oder anderen natürlichen Niederschlägen ausgesetzt sind. Die Vorlaugung kann neutral oder unter Zusatz von gelöschtem Kalk bzw. Kalkmilch erfolgen. Insbesondere bei stark verbrauchten Elementen empfiehlt es sich, die entste-

henden Lösungen aufzufangen und das Zink auszufällen.

Es ist ebenfalls möglich, erst nach der neutralen Laugung auf der Halde Kalkhydrat zuzusetzen, das entstehende Ammoniakgas aufzufangen und in eine wäßrige Lösung zur alkalischen Laugung einzuleiten.

Zur besseren elektrochemischen Aufbereitung ist es zweckmäßig, dem sauren Laugenbad Reduktionsmittel in Form von Zink oder Sulfiten zuzusetzen. Das saure Laugenbad enthält erschöpfte Badlösung der Elektrolyse.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll am folgenden Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In den dazugehörigen Zeichnungen zeigen

Fig. 1 Schematische Darstellung des Verfahrens

Fig. 2 Technologischer Ablauf von Verfahrensteilen

Die beispielsweise durch einen Schneidgranulator zerkleinerten Abfälle von Leclanchéelementen 1 werden vorteilhaft zunächst in geordneter Deponie gelagert und dabei gleichzeitig durch Regenwasser oder Bewässerung vorgelaugt (Weg A).

Die Effizienz dieser Vorextraktion wird durch Zugabe von Alkalien, vorzugsweise Kalkhydraten (z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oder Kalkmilch, gesteigert. Dadurch wird der Ammoniakverbrauch bei der nachfolgenden alkalischen Extraktion verringert (Weg B).

Die alkalische Extraktion erfolgt in einem aufsteigenden Rohrreaktor 2 mit Förderschnecke 3. Über einen Schüttschacht 4 wird der Rohrreaktor 2 ständig beschickt. Durch diese Anordnung wird im unteren Reaktorteil 2a eine Extraktion bei erhöhter Temperatur ohne Ammoniakverluste ermöglicht. Das nach Weg A neutral vorgelaugte feuchte Reaktionsgut wird nun im Rohrreaktor der alkalischen Laugung nach dem Gegenstromprinzip unterworfen. Dazu wird im oberen Reaktorteil 2b Wasser

zur Neutralwäsche bzw. zum Lösen des im oberen Drittel 2c des Reaktors eingespeisten gasförmigen Ammoniaks zugesetzt. Am oberen Ende des Schüttschachtes 4 befindet sich ein mit einem Filter 5 versehener Überlauf 6, dem der alkalische Extrakt entnommen werden kann. Das am Austrag 2d des Reaktors anfallende neutralgewaschene und chloridarme bis chloridfreie Extraktionsgut wird mittels eines Saugzellenfilters 7 nachgewaschen und vorgetrocknet.

Das nach Weg B erhaltene alkalisch vorgelaugte Reaktionsgut wird in einem ähnlich aufgebauten Rohrreaktor, jedoch nach einer Gleichstromvariante, der alkalischen Extraktion unter Zugabe eines Teils der anfallenden alkalischen Vorlage 8 bzw. zusätzlichen Ammoniaklösung 9 unterzogen. Dazu befindet sich im oberen Drittel 2c des Rohrreaktors ein mit einem Filter 5 versehener Überlauf 6, dem der alkalische Extrakt entnommen wird. Zur Neutralwäsche wird am oberen Reaktorende 2b ebenfalls Wasser eingespeist. Das am Austrag 2d anfallende Extraktionsgut wie unter Weg A weiterbehandelt. Die neutralen oder alkalischen Extrakte bzw. Lösungen der Nachwäschen werden entsprechend dem technologischen Schema des Verfahrens (siehe Fig. 1) erforderlichenfalls alkalisiert und im Vakuum Ammoniak freigesetzt (Stufe "Entgasen"). Das neutrale chloridfreie Extraktionsgut wird der 2. Laugung (sauer) zugeführt. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, kann die erste Laugung auch ohne Vorextraktion auf Halde entweder nach dem Gegenstrom- oder Gleichstromverfahren, dann unter Zusatz von Alkalien und Wasser, durchgeführt werden. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, das alkalisch vorgelaugte Reaktionsgut nach Weg A (Gegenstromextraktion) aufzuarbeiten.

### Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Materialien wie Zink und Mangan aus verbrauchten Leclanchéelementen mit Stufen zur Zerkleinerung der Elemente und Abtrennung von Papier, Kohlenstäben, Plaste, Vergußmasse, Messing und gegebenenfalls eisenmetallischen Umhüllungen, gekennzeichnet dadurch, daß die zerkleinerten Teile in wäßrigen Lösungen zunächst neutral bis alkalisch und anschließend mit einer Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Lösung gelaugt und gegebenenfalls die entstehende Sulfatlösung einer elektrochemischen Gewinnung von Zink und Braunstein zugeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die erschöpfte Badlösung der Elektrolyse für die saure Laugung genutzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zerkleinerten Teile zunächst längere Zeit auf Halde liegen, durch natürliche Niederschläge ausgelaugt und die entstehende Lösung aufgefangen sowie gesondert aufbereitet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zerkleinerten Teile zur alkalischen Laugung mit Kalk gemischt bzw. mit Kalkmilch angemischt werden, auf Halde liegen, Niederschlägen ausgesetzt sind und die entstehende Lösung aufgefangen sowie gesondert aufbereitet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß dem sauren Laugenbad Reduktionsmittel wie Zink oder Sulfite zugesetzt werden.
6. Verfahren nach den Punkten 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß der gesondert aufgefangenen Lösung Kalkhydrat zugesetzt, der gebildete Niederschlag abgetrennt und das entstehende Ammoniakgas in Wasser eingeleitet wird.

7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der sauren Lösung vor der Elektrolyse so viel Niederschlag oder soviel Ammoniakwasser oder beides gemäß Punkt 6 zugesetzt wird, daß die Lösung einen pH-Wert von 4 bis 5 erreicht und dadurch Eisen als Hydroxid ausgefällt wird.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

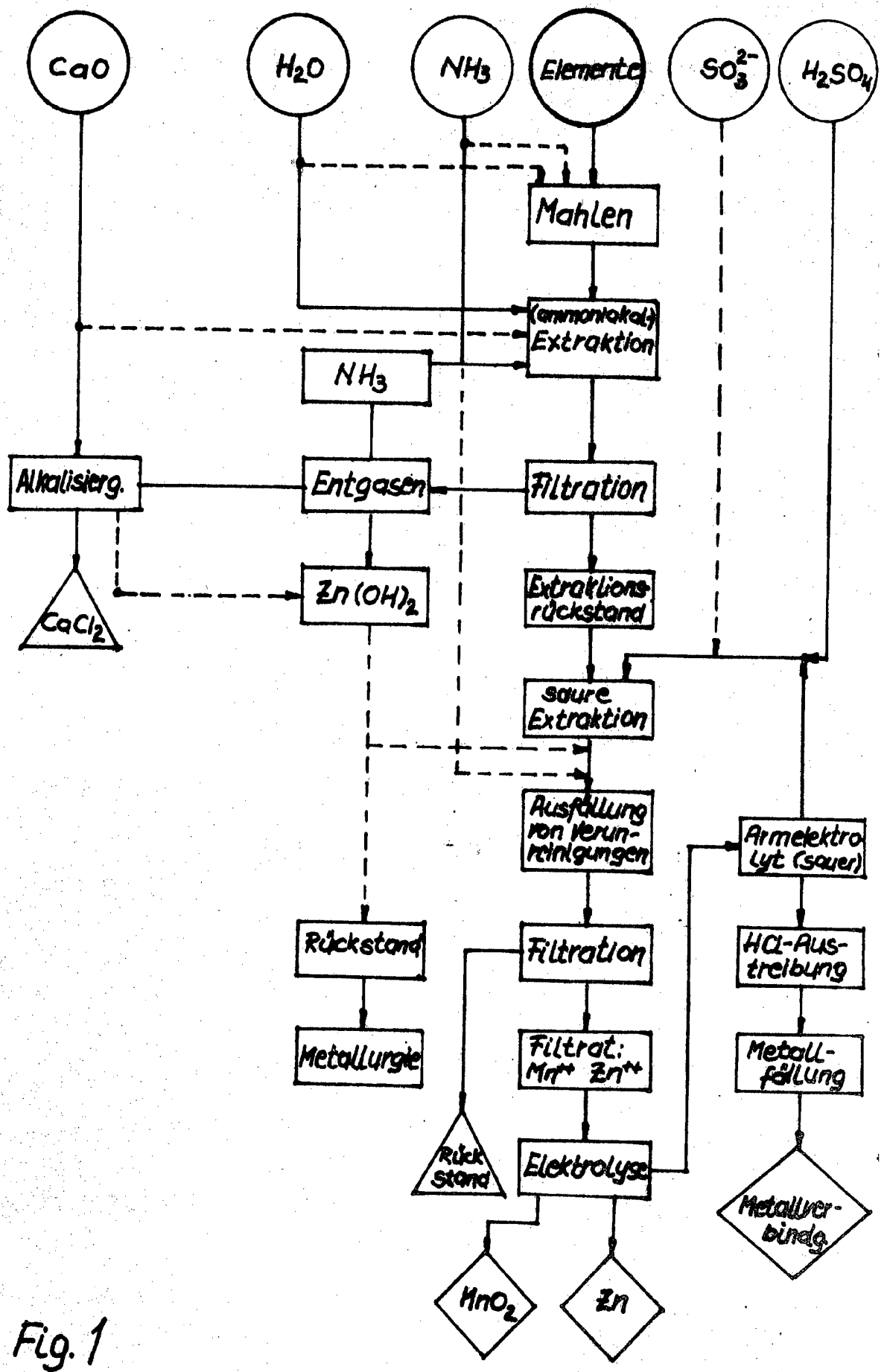


Fig. 1

Fig. 2

