



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 494 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1029/2001
(22) Anmeldetag: 03.07.2001
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.2002
Längste mögliche Dauer: 05.12.2020
(45) Ausgabetag: 26.05.2003

(51) Int. Cl.⁷: **H01M 6/52**

(61) Zusatz zu Patent Nr.: 409 201

(56) Entgegenhaltungen:
US 5632863A US 4028236A US 6009817A

(73) Patentinhaber:
WEBER MARIA DIPL.ING.
A-1140 WIEN (AT).

(72) Erfinder:
WEBER MARIA DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON BATTERIEN UND ANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

AT 410 494 B

(57) Die Erfindung betrifft eine Verbesserung in einem Verfahren zur Wiedergewinnung der wiederverwertbaren und/oder umweltrelevanten Stoffe aus den Staub-Fractionen und dem Wasser der Abluftwäsche, welche bei der thermisch-pyrolytischen Behandlung und anschließenden Zerkleinerung und Sortierung von Haushalts-Batterien wie insbesondere Alkali/Mangan- und Zink/Kohle-Batterien entstehen.

Bei der Aufarbeitung der Staubfraktionen werden Zink und Eisen oxidativ durch den Braunstein in saurem Bereich aufgelöst, wobei Mangan(IV) zu Mangan(II) reduziert wird. Durch Einstellung bestimmter Reaktionsbedingungen und Anlageanordnung gehen Zink und Eisen in Lösung, während die anderen in den Stäuben vorkommenden Metalle wie Nickel, Chrom und Cadmium ungelöst im Rückstand bleiben. Aus der eisen-zink- und manganhaltigen Salzsäurelösung werden Zink- und Manganhydroxid mit einem hohen Reinheitsgrad als Rohstoffe zurückgewonnen.

Aus dem Abgas des Pyrolysenofens wird Hg²⁺ selektiv als metallisches Quecksilber zurückgewonnen. Dabei bilden die Schlämme, die sich schlecht absetzen, Probleme in der nachfolgenden Quecksilber-Reduktionsstufe. Diese

Schlämme werden mittels Wasserstoffperoxid-Zugabe beseitigt und stören daher in der nachfolgenden Quecksilber Abscheide-Stufe dann nicht mehr.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Wiedergewinnung der wiederverwertbaren und/oder umweltrelevanten Stoffe aus den Fraktionen und dem Wasser der Abluftwäsche, welche bei der thermisch-pyrolytischen Behandlung von Haushalts-Batterien wie insbesondere Alkali/Mangan- und Zink/Kohle-Batterien und bei der Aufarbeitung von den bei dieser Behandlung gebildeten Rückständen und Stäuben anfallen. Sie betrifft weiters eine Anlage zur Durchführung des neuen Verfahrens.

Schon seit einigen Jahren bemüht man sich in der industriellen Batterieproduktion, den Metallanteil aus Altbatterien zurückzugewinnen. Ausschlaggebend dafür waren anfänglich jedoch nicht Umweltmotive, sondern ganz einfach die Ökonomie, welche an der Wiedergewinnung der in den Batterien enthaltenen Stoffe, wie insbesondere Zink und Mangan interessiert war. Gleichzeitig stellt die Aufarbeitung der Altbatterien einen wichtigen Beitrag zum Umweltschutz dar, weil damit eine ungeordnete, aber auch geordnete Ablagerung bzw. Deponierung von umweltschädlichen und gefährlichen Stoffen, wie Quecksilber und von reaktiven Systemen, wie Redox-Systemen, Zink/Braunstein, welche in Altbatterien vorhanden sind, verhindert wird.

Diese Bemühungen der Hersteller um den Umweltschutz setzen schon bei der Entwicklung der Produkte und bei der Auswahl der für die Produktion der Haushalts-Batterien verwendeten Werkstoffe ein. Diese Möglichkeiten sind zwar begrenzt, aber dennoch nicht unbedeutend: nach jahrelangen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist es bei den alkalischen Zn/MnO_2 - oder Zink/Kohle-Batterien gelungen, eine Lösung mit weniger Quecksilber zu finden. Der Quecksilbergehalt wurde bei manchen Produkten bzw. Marken von 1% auf immerhin 0,025% reduziert. Die diesbezüglichen Maßnahmen stellen den größten Erfolg hinsichtlich der Quecksilberreduktion dar.

Aus umwelttechnischer Sicht ist die Anwesenheit von noch aktiven Systemen, wie z.B. von Zink in Kombination mit Braunstein, bei der Deponierung ein weit größeres Problem. Die tatsächliche Gefährdung für die Umwelt ist nicht allein durch die einzelnen Komponenten, sondern oft durch deren Kombination gegeben.

Auf den Deponien kann es bei der Lagerung von Batterien oder Batteriestäuben durch ständige pH-Änderungen, bedingt durch Niederschläge, in Verbindung mit anderen dort gelagerten Abfällen zu unkontrollierten Reaktionen unter Auflösung des Zinks und Entwicklung von Wasserstoffgas kommen.

Abgesehen von den erwähnten, durch unsachgemäße Beseitigung und Deponierung der Altbatterien entstehenden Gefahren für die unmittelbare Umgebung ist die Aufarbeitung und Wiederverwertung möglichst vieler wertvoller Inhaltsstoffe aus Altbatterien zur Schonung der Stoffvorräte im Sinne des Umweltschutzes erforderlich.

Heute gibt es bereits für einige Batteriesysteme, wie z.B. für Primärknopfzellen, Ni/Cd-Akkumulatoren und Bleiakkumulatoren schon lange erprobte und eingespielte Recyclingverfahren. Hingegen existiert bis heute keine auch nur befriedigende wirtschaftliche, energetische und vor allem betriebsreife Rückgewinnungstechnologie für die Metalle Zink, Mangan und Quecksilber aus den beiden bekannten Zink/Braunstein-Batteriesystemen.

Die bei den meisten bekanntgewordenen naßchemischen Verfahren zur Aufarbeitung dieser Batterien erhaltenen bzw. eben rückgewonnenen Rohstoffe sind nicht rein genug, um sie wieder dem Wirtschaftskreislauf zuführen zu können. Bei den bis jetzt bekannten thermischen Verfahren läßt sich nur das Zink unter sehr hohem Energieeinsatz zurückgewinnen.

Die vorliegende Erfindung hat sich das Ziel gesetzt, ein Verfahren zu entwickeln, welches eine Rückgewinnung von Zink- und Mangan in Form ihrer Hydroxide mit genügend hoher Reinheit ermöglicht, um die in denselben enthaltenen Metalle wieder für die Gewinnung von Zink oder für die Herstellung von Zinkverbindungen, z.B. für Batterien einsetzen zu können.

Das nach dem zu entwickelnden neuen Verfahren erhaltene Manganhydroxid sollte einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen und kann für die Produktion von verschiedenen Manganverbindungen eingesetzt werden. Darüber hinaus war es Ziel der Erfindung, im wesentlichen das gesamte in den Batterien in geringen Mengen vorhandene Quecksilber in metallischer Form zurückzugewinnen.

Gegenstand des Patentes Nr. (Anmeldung A2028/2000) ist ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber auf naßchemischem Wege sowie zur Aufarbeitung der Rückstände und/oder Stäube, die im Zuge der thermischen bzw. pyrolytischen Behandlung von gebrauchten und recycelten Haushalts-Batterien, insbesondere Zink/Kohle- und Alkali/Mangan-Batterien anfallen. Letzteres

geschieht durch Abtrennung der darin enthaltenen umweltschädigenden und/oder wiederverwertbaren Metalle, wie insbesondere Eisen, Zink und Mangan, wobei die genannten Umsetzungsprodukte der in den Batterien enthaltenen Metalle bzw. Metallverbindungen, insbesondere von Zink, Eisen, Mangan, mit den bei der Pyrolyse der Batterien freigesetzten Gasen, wie Chlorwasserstoff sowie Luftsauerstoff enthaltenden Rückstände und/oder Stäube, nach Abtrennung von einer magnetischen, insbesondere Eisen enthaltenden Grobfraction und nach Zerkleinerung und/oder Mahlung und Aufschlämmung in Wasser

- mit Salzsäure, bei pH-Werten im Bereich zwischen 1 und 3
- unter Vermeidung jeglicher Gas-, insbesondere Wasserstoff-Entwicklung,
- und unter durch die Oxidationswirkung der Mangan(III,IV)oxide unterstützter Überführung von noch im metallischen Zustand vorliegendem Eisen und Zink sowie der Mangan(III,IV)oxide in die entsprechenden 3- bzw. 2-wertigen Salze nass aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden,
- danach in einer ersten Fällungsstufe aus der so erhaltenen Lösung durch Anhebung des pH-Wertes, vorzugsweise durch Zugabe von Lauge, insbesondere Natronlauge, auf Werte im Bereich von 3,4 bis 4 das Eisen als Eisen(III)hydroxid ausgefällt und abgetrennt wird,
- und danach in einer zweiten Fällungsstufe aus der nunmehr im wesentlichen die Mangan(II)- und Zink(II)-Salze enthaltenden Lösung
- durch Einstellung von deren pH-Wert auf 5 bis 6, ebenfalls mittels einer Lauge, insbesondere hin Natronlauge, das Zink als Zinkhydroxid, bevorzugt in einer Reinheit von mindestens 95%, bis zu 98%,
- und schließlich in einer dritten Fällungsstufe durch weitere pH-Steigerung auf Werte im Bereich von 6,5 bis 8 und unter Zuführung von Sauerstoff, insbesondere Luft, das Mangan als Mangan(II,III)hydroxid(e), bevorzugt in einer Reinheit von mindestens 95%, insbesondere von bis zu 98%, ausgefällt und jeweils abgetrennt wird,

und weiters das bei der Pyrolyse der Batterien aus denselben in die Abgase freigesetzte Quecksilber bzw. dessen Verbindungen, wie insbesondere Quecksilber(II)chlorid, in einem Abgas- bzw. Abluftwäscher absorbiert wird bzw. werden. Gemäß Anspruch 9 des genannten Patentbeschlusses ist vorgesehen, dass die vom Batterie-Pyrolyse-Ofen (1) ausgehenden Abgase durch eine, vorzugsweise mit Wasser beschickte Abgaswäsche-Einrichtung (2) geführt werden, welche mit einer Einrichtung (3), zur Abscheidung des Schlammes aus dem ausgeschleuderten Abwasser sowie einem für die Reduktion des Quecksilber(II) durch Zinn(II)chlorid vorgesehenen Reduktions-Turm (4) ausgestattet ist.

Die Erfindung geht nun von der Kombination der Gegenstände 1 und 9 des Stammpatents aus und betrifft somit ein wie dort geoffenbartes Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- zur Eliminierung, insbesondere der im aus dem Abluftwäscher (2) kommenden Waschwasser vorhandenen bzw. gebildeten Niederschläge, Schlämme od.dgl. bzw. zur Entschlammung des Waschwassers
- in das sich innerhalb der Einrichtung, insbesondere innerhalb des Behälters (3), zur Schlamm-Abscheidung befindliche bzw. in das dieselbe bzw. denselben durchströmende Waschwasser eine Wasserstoffperoxid-Lösung eingebracht bzw. zudosiert wird.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensführung besteht darin, dass das bisher immer nur in unbefriedigendem Maß und meist nicht reproduzierbar stattfindende Absetzenlassen des in den Waschwässern vorhandenen Niederschlags-Schlammes nicht mehr notwendig ist, und damit die dafür benötigte Zeit eingespart werden kann.

Es hat sich gezeigt - siehe dazu den Anspruch 2 -, dass eine handelsübliche Wasserstoffperoxid (Perhydrol-)Lösung sehr rasch eine Klärung der insbesondere von Mn(III)- und Mn(IV)-Verbindungen verursachten Niederschläge und Schlämme herbeiführt, wobei hier das H_2O_2 als Reduktionsmittel wirkt, mit dem die genannten, teilweise schlecht löslichen Mangan-Verbindungen zu löslichen Mn(II)Verbindungen reduziert werden.

Um Überschüsse beim Verbrauch des Perhydrols und damit unnötige Kosten zu vermeiden ist eine Ausführungsart des neuen Verfahrens gemäß Anspruch 3 von Vorteil, bei welcher die Zugabe des Peroxids in den - an sich jetzt seiner eigentlichen Funktion einbüßenden - Schlammabscheide-Behälter nicht in einer jeweils starr vorgegebenen Menge erfolgt, sondern nur in einer Zugabe-Menge, welche gerade zu einer Klärung des Wassers ausreicht oder diese Menge in der

Praxis nur wenig überschreitet.

Anspruch 4 gibt eine - wie gefunden wurde - für die Verteilung günstige Stelle im Klär-Behälter an, von wo aus die Einbringung des Wasserstoffperoxids in das sich im genannten Behälter befindliche Waschwasser in besonders effektiver Weise erfolgen kann.

Insbesondere im Hinblick auf eine kontinuierliche Kreislaufführung zumindest eines Teiles der Gaswäscher-Wässer bevorzugt ist der Einsatz einer Steuerung und Regelung der Perhydrol-Zugabe-Mengen in Abhängigkeit von den Änderungen der Lichtabsorptions-Eigenschaften der von sich bildenden Schlämmen zu befreienden Waschwässer selbst, wie sie aus dem Anspruch 5 hervorgeht.

Was den die konkrete Aufarbeitung von Haushalts-Batterien betreffenden Teil der Erfindung betrifft, gliedert sich derselbe in folgende vorbereitende und verfahrensmäßige Teilschritte:

1. Vorsortierung: Diese dient in erster Linie zur Abtrennung der Knopfzellen und Nickel-Cadmium-Batterien bzw. Akkumulatoren von den ebenfalls aufzuarbeitenden Zink- und Mangan-basierten Haushalts-Batterien.

2. Thermische Behandlung: Diese dient zur Abtrennung von Quecksilber und für die Pyrolyse bzw. Verbrennung der in und auf den Batterien vorhandenen organischen Bestandteile, wie z.B. Harze, Papier, diverse Bindemittel, Lacke u.dgl.. Da die thermische Behandlung im Drehrohrofen erfolgt und dabei Luft nicht ausgeschlossen wird, erfolgt die Oxidation der während der Batteriebenutzung (Entladung) entstehenden Mangan (III-Verbindungen zu Mangan(IV)oxid, also zu Braunstein

3. Zerkleinerung und Abtrennung: Nach der thermischen Behandlung werden die vorher pyrolytisch behandelten Batterien einer Zerkleinerung v.a. durch Schreddern und anschließend einer magnetisch/mechanischen Trennung unterworfen, wobei drei Fraktionen gebildet werden:

a. magnetische Grundfraktion: enthält v.a. Eisenschrott

b. magnetische Feinfraktion: enthält Zn, MnO₂, und Rest-Eisen

c. nichtmagnetische Feinfraktion: enthält Zink, MnO₂, Kohlenstoff

4. Naßchemische Schritte: Diese sind im wesentlichen folgende:

4.1. Rückgewinnung des metallischen Quecksilbers aus der Abluft bzw. aus den Abgasen des Ofens, in dem die thermische Behandlung der Altbatterien durchgeführt wird.

4.2. Behandlung der beiden o.a. Feinfraktionen unter Rückgewinnung von Zink und Mangan in Form ihrer Hydroxide.

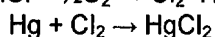
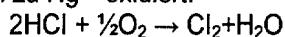
4.3. Umsetzung der sonst noch in Batterien vorhandenen Schwermetalle bzw. der während des Verfahrens gebildeten (Schwer-)Metallionen in inerte deponiefähige Verbindungen.

Im einzelnen ist zu den oben kurz umrissenen Schritten Folgendes auszuführen:

1. Vorsortierung: Die bei den gebrauchten Batterien vorhandenen Fremdstoffe, die etwa 1% ausmachen, werden händisch aussortiert und einer entsprechenden Entsorgung zugeführt. Des weiteren werden mittels Siebung Knopfzellen aussortiert. Nickel-Cadmium-Batterien können händisch oder magnetisch herausgeholt werden.

Für die Weiterverarbeitung verbleiben dann die Zink/Kohle- und die Alkali/Mangan-Batterien.

2. Thermische Behandlung: Die Batterien werden nach Vorsortierung in einem Drehrohrofen bei etwa 650°C und bei etwa 0,8bar hitzebehandelt. Alle in den Batterien vorkommenden Chloride, wie insbesondere Ammoniumchlorid und Zinkchlorid, werden zersetzt. Während Ammoniak zu NO_x und Zink zu Zinkoxid aufoxidiert wird, geht der Chlorwasserstoff in die Gasphase. Quecksilber, welches als Quecksilber(II)-Chlorid und/oder als metallisches Quecksilber in Form von Zinkamalga vorliegt, wird vollständig zu HgCl₂ umgesetzt, restliches metallisches Quecksilber wird gemäß folgenden Gleichungen zu Hg²⁺ oxidiert:



Das genannte HgCl₂ verläßt den Ofen über die Gasphase. Das HgCl₂ gelangt in die Abluftwäsche, stabilisiert sich dort in Form von Cl-Komplexen und verbleibt vollständig in der sauren Lösung der Abluftwäsche. Das in der Gasphase vorhandene HgCl₂ wird also aus der Abluft durch die Wäsche vollständig herausgeholt.

3. Zerkleinerung und Auftrennung der Metalle bzw. Metallverbindungen in den Rückständen der Pyrolyse: Nach der Entmerkurisierung und Pyrolyse der organischen Bestandteile werden die in Feststoff-Form ausgetragenen Batterie-Rückstände zerkleinert bzw. geschreddert und einer anschließenden Sortierung unterworfen. Dabei entsteht eine metallisches Eisen enthaltende Magnet-Fraktion, eine sogenannte magnetische und eine nichtmagnetische (Fein-)Fraktion. Die Eisen-(Grob-)Fraktion kann als Eisenschrott entsorgt werden.

In den beiden anderen Fraktionen ist die chemische Zusammensetzung sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch den Gehalt an in Königswasser unlöslichen Bestandteilen, welche auf den hohen Ruß- und Graphitgehalt in der nichtmagnetischen Fraktion (aus den Zink/ Kohle-Batterien) zurückzuführen sind.

Beide Fraktionen werden wegen ihrer Ähnlichkeit gemeinsam naßchemisch behandelt.

4. Die naßchemische Behandlung der magnetischen und nichtmagnetischen (Fein-) Fraktionen erfolgt, wie im Folgenden beschrieben:

4.1. Rückgewinnung des in Batterien vorhandenen Quecksilbers:

Die aus dem Pyrolyse-Ofen kommende Abluft enthält relativ große Mengen an Chlorwasserstoffgas, Zinkchlorid sowie Cadmiumchlorid und, wie bereits erwähnt, fast das gesamte, in den Batterien vorhandene Quecksilber(II)-Chlorid. Zur Reinigung und Entmerkurisierung der Abluft bzw. der Abgase aus dem Ofen wird eine Naßwäsche eingesetzt. Die hohen Konzentrationen an Chlorwasserstoff und anderen Verbindungen verursachen eine rasche Senkung des pH-Wertes der Abluftwäsche. Daher ist es günstig, das Waschwasser kontinuierlich mit Frischwasser zu verdünnen.

Das in der Abluftwäsche ausgeschleuderte Wasser hat einen pH-Wert von ca. 1-2 und einen Hg-Gehalt von ca. 30mg/l und enthält u.a. auch noch etwas Zink- und Cadmium-Chlorid, desweiteren gelöste und eben auch ungelöste Mangan(III,IV)-Verbindungen.

Aus dem Waschwasser wird in dem Klärbehälter der Schlamm absetzen gelassen. Die feststofffreie saure Lösung wird aus einem oberen Auslaß des Klärers in einen dafür vorgesehenen mit Sandfilter ausgerüsteten Turm eingeleitet.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung offenbart der Anspruch 6. Praktisch gleich bei der Einlaufstelle der sauren Lösung in den Turm - wenn zur Vorsorge gegen Schlämme noch vorhanden - unterhalb des Sandfilters erfolgt durch die Zudosierung einer salzsauren SnCl_2 -Lösung die Reduktion der Quecksilber(II)ionen in der Abluftwäscher-Lösung zu metallischem Quecksilber. Das abgeschiedene Quecksilber wird von einer dafür vorgesehenen tiefliegenden Auslaßstelle in einen Behälter abgelassen und der Wiederverwertung zugeführt. Die Reduktion des Quecksilbers geht z.B. von ursprünglich 32mg/l auf 0,020mg/l herunter, ist also praktisch 100%-ig.

- 4.2. Verarbeitung der magnetischen und nichtmagnetischen Feinfraktionen bzw. Stäube. Die Auswahl der an sich bekannten, jedoch den Zielen der Erfindung entsprechenden chemischen Reaktionen erfolgte aufgrund der chemischen Umsetzungen und physikalischen Veränderungen der Batteriebestandteile durch die thermische und mechanische Behandlung. Die Zusammensetzung der Batterien vor der Behandlung im DMA-Ofen ist im wesentlichen folgende:

Bei den Primärzellen der Gruppen Zink/Braunstein - „sauer“ (Zink/Kohle) - und Zink/Braunstein - „alkalisch“ (Alkali/Mangan) - besteht die negative Elektrode (Lösungselektrode) aus Zink, mit einem sehr hohen Reinheitsgrad. Die Zusammensetzung geeigneter Zinklegierungen für die Batterieherstellung ist die folgende:

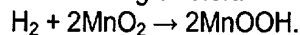
	Blei %	Cadmium %	Zink
Gelötete Becher	0,1 - 0,6	0,0 - 0,3	Rest
Gezogene Becher	0,06 - 0,1	0,05 - 0,07	Rest
Gespritzte Becher	0,1 - 1,0	0,0 - 0,06	Rest

Die Resistenz des Zinkblechs gegen den korrodierenden Einfluß der Elektrolytlösung wird durch Amalgamierung der Oberfläche erhöht. Zur Amalgamierung des Zinks setzt man der Elektrolytlösung stets etwas Sublimat (Quecksilber(II)chlorid) zu. Die Menge dieses Zusatzes muß so

beressen sein, daß dadurch das Zinkmaterial nicht brüchig wird. Im Mittel beträgt diese Menge ungefähr 0,3%, bezogen auf die Wassermenge der Elektrolytpaste. Quecksilber liegt in Batterien nur als Hg^{2+} oder als Hg^0 in Form von Zinkamalgame vor. Die positive Elektrode besteht aus der Depolarisationsmasse und dem Stromableiter. Ihre Bestandteile sind Mangandioxid, Graphit, Acetylenruß, Salmiak, Zinkchlorid und Wasser. Die Elektrolytzusammensetzung ist folgende: Salmiak, Zinkchlorid, Sublimat, Wasser. Weitere Batteriebestandteile sind z.B. Quellmittel wie Weizenmehl, diverse Stärken oder Zellosederivate sowie die Kohlestifte aus einer plastischen Masse aus Anthrazitkohle und Bindemitteln.

Bei den Bedingungen im Pyrolyse-Ofen zersetzen sich alle in den Batterien vorhandenen Chloride, wie Ammoniumchlorid und Zinkchlorid. Während der Ammoniak zum größten Teil zu NO_x und die Zinkionen zu Zinkoxid aufoxidiert werden, geht der Chlorwasserstoff in die Gasphase. Ein Teil des metallischen Zinks verdunstet unter den Behandlungsbedingungen, z.B. $T \approx 640^\circ\text{C}$; $p = 0,8\text{bar}$, oder gelangt infolge von Turbulenzen in Form fester Teilchen in die Gasphase. Bei der immer vorhandenen Feuchtigkeit reagiert in der Gasphase Salzsäure mit Zink zu Zinkchlorid.

Der dabei entstehende Wasserstoff wird zum größten Teil durch den in der Gasphase ebenfalls vorhandenen Braunstein nach folgender Gleichung oxidiert:



Die gleiche Funktion, nämlich das Verhindern der Bildung von Wasserstoff, übt Braunstein als Depolarisator bei der Entladung in Batterien aus.

Das gebildete Zinkchlorid, welches als feiner Staub vorliegt, wird zum Teil als solcher aus dem Ofen ausgetragen und gelangt in die Rauchgasabkühlungswege des Ofens und wird letztendlich in den Abluftwäschern absorbiert. In den Abluftwäschern gehen geringe Mengen an zinkchloridhaltigen Wassertröpfchen durch Turbulenzen in die Gasphase über. Diese salzhaltigen Wassertröpfchen werden dann abgeschieden.

Cadmium beschreitet den gleichen Weg wie das Zink, ist jedoch wegen seines geringeren Gehalts in Hauhalts-Batterien nach den beiden Abluftwäschen nicht mehr nachweisbar.

Manganverbindungen, welche in Altbatterien noch zum größten Teil als Braunstein (MnO_2) bzw. in der reduzierten Form MnOOH vorliegen, können bei der Pyrolyse wegen ihrer niedrigen Partialdrucke nicht durch eine Phasenumwandlung in die Gasphase gelangen. Dies erfolgt durch Turbulenzen, verstärkt durch lokale Gasentwicklung (HCl -, CO_2 -, NO_x -Bildung). Durch die hohe Abgasströmung werden sie aus dem Ofen ausgetragen und setzen sich als brauner Schlamm in den Abluftleitungen und in den Abluftwäschern ab.

Quecksilber, welches wie erwähnt nur als Hg^{2+} und Hg^0 in Batterien vorliegen kann, wandelt sich sogar bei geringen Konzentrationen an Chlorwasserstoff in der Gasphase vollständig in HgCl_2 um, wie bereits oben durch die erläuternden Gleichungen dargestellt.

Ein Teil des leichtflüchtigen HgCl_2 wird unterwegs zu den Wäschern an den bereits in der Leitung abgesetzten Manganverbindungen und an den durch die Abgase ausgetragenen Feststoffen adsorbiert. Gelangt HgCl_2 in die Wäscher, stabilisiert es sich dort in Form von Cl-Komplexen und bleibt vollständig in der sauren Lösung der Abluftwäsche. Das Quecksilber wird durch die beiden Wäschen vollständig aus der Abluft herausgeholt.

Analysen der sauren Waschlösungen haben gezeigt, daß es nur als lösliches Hg(II) vorliegt.

Aus der Gasphase wird eine Staubfraktion mit der Bezeichnung „Hg-Zyklon“ abgeschieden. Dieser Staub unterscheidet sich von den anderen als Feststoff ausgetragenen Fraktionen durch den pH-Wert des Eluats und den Cadmiumgehalt. Ein wesentlicher Unterschied zu den anderen Stäuben liegt darin, daß alle vorkommenden Metalle als ionische Verbindungen vorliegen. Er enthält, wie bereits bei der Beschreibung der Vorgänge im Falle von Zink und Mangan in der Gasphase dargestellt wurde, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Bleichlorid und Manganverbindungen.

Die als Feststoff ausgetragenen Rückstände werden einer Sortierung unterworfen. Dabei werden eine metallische Eisen- (Grob-)Fraktion und sogenannte magnetische und nichtmagnetische Fraktionen erhalten.

Die Fällung des Quecksilbers mittels Zinn(II)chlorid erfolgt unter den im Abluft-Wäscher gegebenen Bedingungen ohne Energiezufuhr oder pH-Änderung. Das Abwasser nach der Hg-Fällung wird nach Abtrennung der Zn- und Mn-haltigen Lösung gemeinsam mit dem zurückgebliebenen Fe(III)-Hydroxid behandelt.

Was den Staub aus dem Hg-Abscheidungs-Zyklon betrifft, besteht dieser im wesentlichen aus

Chlorsalzen und diversen Manganoxiden, wie Mn(III)- und Mn(IV)-Oxid. Dieser Staub weist im Gegenteil zu den als Feststoffe ausgetragenen magnetischen und nichtmagnetischen Stäuben, wegen der herrschenden hohen Salzsäurekonzentration keine metallischen Batteriebestandteile auf.

5 Die chemische Behandlung dieser Stäube besteht aus einer Anhebung des pH-Wertes mit Kalkmilch. Die amphotere Eigenschaft von Blei begrenzt den oberen Spielraum des pH-Wertes, daher kann eine sulfidische Nachbehandlung notwendig sein. Der nach dieser Behandlung angefallene Schlamm wird mittels Kammerfilterpresse entwässert und kann als ungefährlicher Hydroxide-Kuchen deponiert werden.

10 Da dort kein reaktives System, wie Zink/Braunstein, vorhanden ist, kommt es auf der Deponie zu keinen weiteren Reaktionen.

Das Abwasser nach der Kammerfilterpresse wird für die Endkontrolle in Abwassertanks eingeleitet und unter Einhaltung der Grenzwerte für Abwasserparameter in das öffentlichen Abwassersammelsystem eingeleitet.

15 Zur Verarbeitung der magnetischen und nichtmagnetischen Rückstands-(Fein) Fraktionen bzw. Stäube ist folgendes näher auszuführen: In den beiden Staubfraktionen liegen, wie in den Batterien selbst, relativ viel metallisches Zink und Braunstein nebeneinander vor. Der pH-Wert des Eluats der Aufschlämmlung dieser Stäube in Wasser liegt bei 11,5. Bei diesem pH-Wert und der sehr geringen Konzentration an Leitsalzen, wie NH_4Cl , KCl , NaCl , kann nur eine geringe Menge an Zink durch den Braunstein oxidativ in Lösung gehen. Bringt man aber den pH-Wert des Eluats durch geringfügige Zugabe von Salzsäure auf 8-9, so folgt sofort eine Temperaturerhöhung. Bei dieser exothermen Reaktion löst sich metallisches Zink oxidativ auf, gleich dem Vorgang in Batterien. Die dabei freiwerdende elektrische Energie geht in Wärmeenergie über.

25 Wie die obige Darstellung zeigt, sind alle notwendigen substantiellen Voraussetzungen für eine oxidative Auflösung des Zinks mit Hilfe des Braunsteins vorhanden.

Die Stäube werden in Wasser aufgeschlämmt und mit einer Pumpe in ein Reaktionsbecken oder dergleichen gepumpt. Wie bereits erwähnt, kommt es bei diesem Vorgang, wegen des Fehlens von Leitsalzen, zu keinen unkontrollierten exothermen Reaktionen. Im Reaktionsbecken wird mit dem eventuell recycliertem Abwasser aus der Chemisch-Physikalischen(CP)-Anlage Staub/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:2 hergestellt und mit frischer Salzsäure ein pH-Wert von 2-3 eingestellt. Bei diesem pH-Wert gehen metallisches Zink und Eisen oxidativ in Lösung, wobei gleichzeitig das Mangan des Braunsteins von Mn(IV) auf Mn(II) reduziert wird.

30 Da es bei dem gegebenen pH-Wert zu keiner reaktionshemmenden Hydroxid- also eventueller Schutzschichtbildung kommt, gehen das gesamte Zink, Eisen und Braunstein als Chloride in Lösung; die Temperatur der Lösung steigt auf ca. $50^\circ - 60^\circ\text{C}$.

35 Laborversuche haben gezeigt, daß andere in Batterien vorkommende Metalle, wie Cadmium und Nickel bei den beschriebenen Bedingungen nicht oxidativ aufgelöst werden. Vermutlich wird der gesamte Braunstein für die Oxidation der unedleren Metalle, wie Zink und Eisen aufgebraucht bzw. die elektrochemische Potentialdifferenz Ni/MnO_2 und Cd/MnO_2 reicht nicht aus, um diese Elemente zu oxidieren. Nickel und Cadmium sind bei den Reaktionsbedingungen nicht löslich und bleiben neben Graphit und Ruß als unlöslicher Anteil im Schlamm.

40 Durch die entsprechende pH-Einstellung fällt Eisen(III)-Hydroxid als Schlamm aus, in der Lösung bleiben nur Zn^{2+} und Mn^{2+} . Da sich der Schlamm sehr gut und schnell absetzt, kann die Zn^{2+} - und Mn^{2+} -haltige Lösung von oben in ein zweites Reaktionsbecken oder dgl. dekantiert werden. Der pH-Wert des im Reaktionsbecken abgesetzten Schlammes wird mittels Kalkmilch auf 8-9 gebracht, wodurch das ausgefallene Fe(III)-Hydroxid als Adsorptionsmittel für alle anderen Ionen fungiert. Der Schlamm wird abgepreßt und kann als Eisen(III)-Hydroxidschlamm deponiert werden.

45 Im zweiten Reaktionsbecken wird der pH-Wert der Zn^{2+} und Mn^{2+} -haltigen Lösung mit 25%-iger Natronlauge auf 5-6 gebracht. Durch genaue Abstimmung von pH-Wert, Temperatur, Ort der Laugenzudosierung sowie Rührgeschwindigkeit fällt das Zinkhydroxid quantitativ praktisch aus. Die Fällungsreaktion ist beendet, wenn die Zinkionenkonzentration in der Lösung den Wert von unter 500mg/l erreicht. Das angefallene Zinkhydroxid wird mit einer Kammerfilterpresse abgepreßt und bei Bedarf dort nochmals mit Wasser gewaschen.

50 Das Mn^{2+} -haltige Abwasser kann dann in die 3. Stufe, z.B. in ein Flotationsbecken, geleitet werden. Dort fallen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{Mn}(\text{OH})_3$ bzw. MnOOH durch Einblasen von Luft und Zugabe von

25%-iger Natronlauge aus.

Die Mangan(II)- und (III) - Hydroxide werden auf der Kammerfilterpresse abgepreßt und bei Bedarf nochmals gewaschen.

Das Abwasser aus der Kammerfilterpresse kann zum Teil wieder bei der Rückstands-Laugung bzw. in den ersten Verfahrensschritte eingesetzt werden, der Rest kann mit den anderen Abwässern für die weitere Behandlung in mit Rührwerk ausgerüstete Tanks geleitet werden. Die noch vorhandenen Schwermetallionen im Abwasser werden mit handelsüblichen Polysulfiden, z.B. mit DC1201 (Fa.Esolution, Sandleitengasse 15-17, A 1160 Wien), als Polysulfide ausgefällt. Die in sehr geringer Menge ausgefallenen Polysulfide können dann abgezogen werden. Das Wasser wird schließlich einer Endkontrolle unterzogen.

An dieser Stelle soll besonders darauf verwiesen werden, daß das neue Verfahren durch langsame, sorgfältige, aber kontinuierliche Zudosierung von Natronlauge unter heftigem Rühren zur Vermeidung von Konzentrationsstaus und zu hohen Konzentrations-Gradienten dafür sorgt, daß es bei der Zinkfällung als Hydroxid zu keiner Mitfällung des Mangans kommt. Auf diese Weise gelingt es zum ersten Mal das Zink und das Mangan als Hydroxide voneinander getrennt jeweils mit Reinheiten zwischen 95 und 98% zu erhalten.

Die saure Lösung aus den Abluftwäschen kann wie folgt behandelt werden:

Das ausgeschleuderte Waschwasser wird zum Absetzen des darin vorhandenen Schlammes in einen z.B. konisch gebauten Absetz-Behälter eingeleitet. Der Schlamm besteht hauptsächlich aus Manganverbindungen und an diesen adsorbierten Schwermetallionen. Der Schlamm kann in den Reaktionsschritt der Fe(III)-Hydroxidfällung eingebracht werden.

Die feststofffreie, überstehende saure Lösung wird in einen, gegebenenfalls zur Vorsorge gegen Schlämme, mit Sandfilter ausgerüsteten Turm eingeleitet. Gleich bei der Einlaßstelle der sauren Lösung in den Turm unterhalb des Sandfilters erfolgt durch die Zudosierung einer SnCl_2 - Lösung die Reduktion von Quecksilber(II)ionen zu metallischem Quecksilber. Das abgeschiedene Quecksilber wird von einer dafür vorgesehenen Auslaßstelle in einen Behälter abgelassen und der Wiederverwertung zugeführt.

Was den Aufschluß der zerkleinerten Batterien sowie deren Rückstandsfraktionen nach dem Pyrolyseofen betrifft, so hat sich dafür - siehe dazu Anspruch 7 - Salzsäure im Konzentrationsbereich zwischen 20 und 35% besonders bewährt.

Der optimale Temperaturbereich für den Aufschluß liegt im Bereich zwischen 45 und 65°C, wozu im Detail auf den Anspruch 8 zu verweisen ist. Bei Arbeits-Temperaturen in diesem Bereich ist einerseits eine wirtschaftlich vertretbare Dauer der Umsetzung gesichert, andererseits kommt es zu keinen Problemen wegen zu hoher Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie oben auch kurz angedeutet, besteht eine bevorzugte Verfahrensvariante gemäß Anspruch 9 darin, die Fällung des Mangans in der dritten Verfahrensstufe etwa zwischen neutral und leicht alkalisch und bei Temperaturen zwischen 35 und 60°C vorzunehmen.

Gemäß einer weiteren, die Aufarbeitung des in der ersten Fällungsstufe gefällten Eisen(III)hydroxids betreffenden Ausführungsvariante nach Anspruch 10 wird dem Eisenhydroxid, welches infolge seiner hohen Oberfläche, die kleine Mengen Schwermetalle fix adsorbiert enthält, Kalkmilch zugesetzt, und es wird nach Abpressen in der Kammerfilterpresse ein unbedenklich deponierfähiger Filterkuchen erhalten.

Ebenfalls schon oben kurz erwähnt, ist die Fällung von Resten umweltrelevanter Schwermetalle in den Abwässern der Eisen-, Zink- und Mangan-Fällung als Hydroxide. Gemäß Anspruch 11 werden diese zu schwerlöslichen Polysulfiden umgesetzt, welche dann ebenfalls deponierfähig sind.

Einen weiteren wesentlichen Gegenstand der Erfindung bildet eine neue Anlage zur Durchführung des neuen Batterie-Aufarbeitsverfahrens wie es im einzelnen und in seinen Varianten oben beschrieben ist.

Die erfindungsgemäße Anlage gemäß Anspruch 12 für die Aufarbeitung von Batterien gemäß einem der bisher beschriebenen Verfahrens-Varianten mit einem Ofen, insbesondere Drehrohrföfen (1), in welchem die Alt-Batterien auf etwa 650°C erhitzbar sind, mindestens einer Zerkleinerungs-Einrichtung, vorzugsweise Schredder (5), und anschließender Sortierung (56), für die aus dem Ofen (1) ausgetragenen, thermisch behandelten Batterien bzw. von deren Rückständen mindestens einer Laugungseinrichtung (6) für den nassen Aufschluß der zerkleinerten Batterien

bzw. von deren Rückständen und mindestens einer Fällungsstufe (7,8,9), wie Becken, Behälter u.dgl. sowie weiters mit mindestens einer Abluftwäsche-Einrichtung (2,3,4) für die Abscheidung von mit den Abgasen aus dem Ofen (1) ausgetragenen Quecksilber, Stäuben, Dämpfen u.dgl. ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Naß-Aufschlußstufe (6) mit Zuführung für Salz-

5 säure und Wasser bzw. behandeltes Abwasser aus der Abwasser-Sammel-Anlage (11) aufweist, in welcher Aufschluß-Stufe (6) die oxidative Auflösung des Zinks und Eisens durch den Braunstein durchgeführt wird und danach in der ersten Fällungsstufe (7) durch pH-Einstellung mittels Lauge, die Eisen(III)-hydroxidfällung erfolgt, wobei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit einer Trenneinrichtung, vorzugsweise

10 Kammerfilterpresse (KFP) abgetrennt und die Lösung, welche im wesentlichen Zink- und Mangansalze enthält, in eine mit Lauge versorgbare zweite Fällungsstufe (8) geleitet wird, in welcher die Fällung des Zinks als Hydroxid erfolgt, welches mittels einer Trenn-Einrichtung, vorzugsweise Kammerfilterpresse, abgefiltert wird, wobei die von der zweiten Fällungsstufe (8) ausgehende, nunmehr im wesentlichen mangansalzhaltige Lösung in eine dritte Fällungsstufe (9) mit Laugenzu-

15 führung und Luft- bzw. Sauerstoff-Eintragsleitung für die Fällung des Mangans als Mangan(II,III)-hydroxid eingeleitet wird, wobei in der Abführungsleitung aus der Fällungsstufe (9) eine Trenneinrichtung, vorzugsweise Kammerfilterpresse, für die Trennung der gefällten Mangan (II,III)-hydroxide angeordnet ist und das Abwasser für die weitere Behandlung in den Behälter (10) zuge-

20 führt wird und schließlich nach der Abtrennung der bei der End-Behandlung z.B. mit Polysulfid, entstehenden Feststoffe, vorzugsweise mittels Kammerfilterpresse für eine Endkontrolle in zumindest einen Abwasser-Behälter o.dgl. (11) eingeleitet wird, wobei die vom Batterie-Pyrolyse-Ofen (1) ausgehenden Abgase durch eine, vorzugsweise mit Wasser beschickte Abgaswäsche-Einrichtung (2) geführt werden, welche mit einer Einrichtung, insbesondere Schrägklärer (3), zur Abscheidung des Schlammes aus dem ausgeschleuderten Abwasser sowie einem für die Reduktion des Queck-

25 silber(II) durch Zinn(II)chlorid mit einem Reduktions-Turm (4) ausgestattet ist.

Die Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung, bevorzugt der Behälter (3) zur Abscheidung von Schlamm mit einer von einem Vorratsbehälter (31) für Wasserstoffperoxid aus über eine mit einem Durchfluß-Regelorgan (32), vorzugsweise Dosier-Ventil-Dosierpumpe od.dgl.,

30 ausgestattet, im Inneren derselben bzw. desselben endende Zuführungsleitung (33) mit der genannten Wasserstoffperoxid-Lösung beschickbar ist.

Durch die Zuführung für Wasserstoffperoxid in das sich im Abscheide-Behälter befindliche bzw. in das denselben durchströmende Waschwasser aus den Abgas-Wäschen wird insbesondere die von schwerlöslichen, höherwertigen Mangan-Verbindungen ausgelöste Trübung und intensive Färbung desselben, dadurch beseitigt, dass durch das H_2O_2 das Mangan auf die Oxidationsstufe +2 reduziert wird und keine Niederschläge bzw. Schlämme mehr bildet, welche die Reduktion der

35 Quecksilber(II)-Chloride zu metallischen Quecksilber mittels Zinn(II)Chlorid beeinträchtigen.

Im Grunde genommen hat der oben als Einrichtung bzw. als Behälter für die Abscheidung der Schlämme aus den von den Gaswäschern kommenden Abwässern seine Schlamm-Abscheide- und Klär-Funktion praktisch verloren, da infolge der erfindungsgemäßen H_2O_2 - Zugabe die Schlämme ohnedies beseitigt werden. Dennoch ist es nicht ungünstig, dass der genannte Behälter

40 z.B. für Störfälle immer auch noch ein mechanisches Absetzen eventuell auftretender Schlämme ermöglicht.

Besonders bevorzugt ist eine direkt von der Trübung oder Nichttrübung der Waschwässer mit-hilfe eines entsprechenden Sensors gesteuerte Zugabe des H_2O_2 , die ja nur bis zu einer stabil bleibenden Klärung also Transparenz des Waschwassers zu gehen braucht, wodurch wirkungslo-

45 ser Mehrverbrauch an H_2O_2 vermieden wird.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Arbeits-Beispiel A

Aus 1000kg Staub mit der folgenden Zusammensetzung

Königwasseraufschluß

Name	G/kg Trockensubstanz (TS)
Zink (als Zn)	270
Mangan (als Mn)	374
Eisen (als Fe)	87

Name	G/kg Trockensubstanz (TS)
Nickel (als Ni)	19
Kupfer (als Cu)	3
Chrom (als Cr)	4
Blei (als Pb)	0,25
Cadmium	0,04

- 10 königswasser-unlöslicher Teil 15% (Ruß, Graphit)
werden durch Aufarbeiten gemäß der Erfindung folgende Rohstoffe und Abfälle hergestellt:

Name	Menge g/kg Ts	Bemerkung
Zinkhydroxid	410	1
Manganhydroxid	620	2
Eisenhydroxid	100-150	3

20 Bemerkungen:

1. Das durch das Verfahren hergestellte Zinkhydroxid ergab einen Reinheitsgrad von 95-97%. Der Anteil der Verunreinigungen, die hauptsächlich in Form von gelösten Manganverbindungen in der Restfeuchtigkeit des abgepreßten Filterkuchens verbleibt, kann durch das Waschen des Filterkuchens in der Kammerfilterpresse noch reduziert werden.
- 25 2. Durch die bereits erwähnten Ausfällungsbedingungen und nochmaliges Waschen des Filterkuchens in der Kammerfilterpresse kann ein Produkt mit 95-97% Manganhydroxid hergestellt werden. Die Verunreinigung besteht aus Zinkhydroxid. Bei Bedarf kann dieses Produkt mit Natronlauge gewaschen werden, wodurch Zinkhydroxid als Zinkat in Lösung geht.
- 30 3. Dieser Abfall entsteht bei der oxidativen Auflösung des Staubs beim ersten Verfahrensschritt, in dem Eisen und Zink in Lösung gehen und das Eisenhydroxid durch pH-Erhöhung ausfällt.

Die Zusammensetzung des Abfalls besteht hauptsächlich aus Eisen(III)hydroxid und königswasser-unlöslichen Bestandteilen des Staubs.

- 35 Andere in den Batterien vorkommende Metalle wie Nickel, Chrom u.s.w., welche beim ersten Verfahrensschritt oxidativ nicht gelöst werden, werden gemeinsam mit Fe(III)hydroxid durch die Kammerfilterpresse abgepreßt. Durch Einstellung des pH-Wertes vor dem Pressen werden alle Ionen als Hydroxid oder Sulfid gefällt, so daß eine Deponierung des Abfalls als Eisenhydroxid in einer Reststoffdeponie möglich ist,

40 Arbeits-Beispiel B: Quecksilber-Abscheidung aus dem Waschwasser der Abluftwäsche

Ein Teilstrom aus dem ausgeschleuderten Waschwasser (150l/h) mit einem Quecksilbergehalt von 30-40 mg/l wurde nach gemäß dem Verfahren der Erfindung in der bereits beschriebenen Anlage mit einer 20%-igen SnCl₂-Lösung behandelt. Der Quecksilbergehalt im Abwasser nach der Behandlung mit einer Verweilzeit von 2 Minuten in der Anlage betrug 0,021 mg/l.

- 45 In dem der Quecksilber-Reduktion und Abscheidung mittels Zinn(II)chlorid vorangehenden Abscheide-Behälter, bevorzugt mit konischem Boden, wurde unter Beobachtung der Trübung des aus der Abgaswäsche kommenden Waschwassers handelsübliches Perhydrol so zudosiert, dass die braune Trübung verschwand und das Abwasser, wenn auch leicht gefärbt, klar wurde. Im nachfolgenden Reduktions-Turm konnte das dort eingebaute Sandfilter für im (Abscheide-)Behälter nicht abgesetzten Schlamm weggelassen werden, und es traten dort die durch aus dem (Klär-)Behälter mitgerissene Schlämme bisher verursachten Störungen im Betriebsablauf nicht mehr auf.

- 50 Die nachfolgende Figur zeigt ein Schema der erfindungsgemäß verbesserten Anlage und des in derselben insgesamt ablaufenden Verfahrens zur Aufarbeitung von recycelten Haushalts-Batterien.

- 55 In den Behälter 3 ist eine etwa bis in dessen Mittenbereich reichende und dort eine Auslassöff-

nung oder einen Fluid-Verteiler aufweisende Zuführungsleitung 33 geführt, durch welche - reguliert von einer Dosierpumpe 32 - Wasserstoffperoxid-Lösung aus einem H₂O₂-Vorratstank 31 zugeführt wird. Die Dosierpumpe 32 bzw. dessen Aktivität wird mittels einer mit ihr (steuer-)signalfluß-verbundenen Steuerungseinheit 301 gesteuert, welche ihrerseits über eine Datenleitung von einer sich im Behälter 3 befindlichen Trübungs-Mess-Sonde(-Sensor) 331 mit Messdaten über die jeweilige Trübung des Waschwassers durch Schlämme versorgbar ist.

Zeigen die Messdaten von Sensor 331 an, dass die Lichtabsorption im Waschwasser ein Minimum erreicht hat, so drosselt die Steuerungs-Einheit 301 die Dosier-Einheit 32 so, dass diese die Zuführung von H₂O₂ drosselt oder einstellt, bis der Sensor 331 wieder eine Erhöhung der Lichtabsorption infolge Trübung meldet und die Zudosierungs-Einheit 32 wieder aktiviert.

Legende:

1. Drehrohrföfen
2. Abluftwäscher
3. Klär-Behälter für Abscheidung von eventuell im Waschwasser aus den Abluftwäschern (2) vorhandenen Feststoffen und für die erfindungsgemäß vorgesehene Einbringung von Wasserstoffperoxid zur Klärung des Waschwassers
4. Quecksilberabscheide-Turm mit Sandfilter
5. Schredder
6. Sortierung
7. Oxidative Auflösung des Eisens und Zinks durch Braunstein
8. Zinkhydroxidausfällung
9. Manganhydroxidfällung
10. Abwasserbehandlung
11. Abwassertank für Endkontrolle
12. Zyklon

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Aufarbeitung der im Zuge der thermischen bzw. pyrolytischen Behandlung von gebrauchten und recycelten Haushalts-Batterien, insbesondere Zink/Kohle- und Alkali/Mangan-Batterien, anfallenden Rückstände und/oder Stäube durch Abtrennung der darin enthaltenen umweltschädigenden und/oder wiederverwertbaren Metalle, wie insbesondere Eisen, Zink und Mangan sowie zur Abscheidung von Quecksilber auf naßchemischem Wege, wobei die die genannten Umsetzungsprodukte der in den Batterien enthaltenen Metalle bzw. Metallverbindungen, insbesondere von Zink, Eisen, Mangan, mit den bei der Pyrolyse der Batterien freigesetzten Gasen, wie Chlorwasserstoff sowie Luftsauerstoff enthaltenen Rückständen und/oder Stäuben, nach Abtrennung von einer magnetischen, insbesondere Eisen enthaltenden Grobfraction und nach Zerkleinerung und/oder Mahlung und Aufschlämmung in Wasser
 - mit Salzsäure, bei pH-Werten im Bereich zwischen 1 und 3
 - unter Vermeidung jeglicher Gas-, insbesondere Wasserstoff-Entwicklung,
 - und unter durch die Oxidationswirkung der Mangan(III,IV)oxide unterstützter Überführung von noch im metallischen Zustand vorliegendem Eisen und Zink sowie der Mangan(III,IV)oxide in die entsprechenden 3- bzw. 2-wertigen Salze nass aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden.
 - danach in einer ersten Fällungsstufe aus der so erhaltenen Lösung durch Anhebung des pH-Wertes, vorzugsweise durch Zugabe von Lauge, insbesondere Natronlauge, auf Werte im Bereich 3,4 - 4 das Eisen als Eisen(III)hydroxid ausgefällt und abgetrennt wird,
 - und danach in einer zweiten Fällungsstufe aus der nunmehr im wesentlichen die Mangan(II)- und Zink(II)-Salze enthaltenden Lösung
 - durch Einstellung von deren pH-Wert auf 5 bis 6, ebenfalls mittels einer Lauge, insbesondere Natronlauge, das Zink als Zinkhydroxid, bevorzugt in einer Reinheit von mindestens

- 95%, bis hin zu 98%,
- und schließlich in einer dritten Fällungsstufe durch weitere pH-Steigerung auf Werte im Bereich von 6,5 bis 8 und unter Zuführung von Sauerstoff, insbesondere Luft, das Mangan als Mangan(III,IV)hydroxid(e), bevorzugt in einer Reinheit von mindestens 95%, insbesondere von bis zu 98%, ausgefällt und jeweils abgetrennt wird,
 - und weiters das bei der Pyrolyse der Batterien aus denselben in die Abgase freigesetzte Quecksilber bzw. dessen Verbindungen, wie insbesondere Quecksilber(II)chlorid, in einem Abgas- bzw. Abluftwäscher absorbiert werden,
 - wobei die vom Batterie-Pyrolyse-Ofen (1) ausgehenden Abgase durch eine, vorzugsweise mit Wasser beschickte Abgaswäsche-Einrichtung (2) geführt werden, welche mit einer Einrichtung, insbesondere Schrägklärer (3), zur Abscheidung des Schlammes aus dem ausgeschleuderten Abwasser sowie einem für die Reduktion des Quecksilber(II) durch Zinn(II)chlorid mit einem Reduktions-Turm (4) ausgestattet ist, nach Patent Nr. 409 201, dadurch gekennzeichnet, dass
 - zur Eliminierung, insbesondere Auflösung der im aus dem Abluftwäscher (2) kommenden Waschwasser vorhandenen bzw. gebildeten Niederschläge, Schlämme od.dgl. bzw. zur Entschlammung des Waschwassers
 - in das sich innerhalb der Einrichtung, insbesondere innerhalb des Behälters (3), zur Schlamm-Abscheidung befindliche bzw. in das dieselbe bzw. denselben durchströmende Waschwasser eine Wasserstoffperoxid-Lösung eingebracht bzw. zudosiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in das Waschwasser aus dem Abluftwäscher (2) eine im Wesentlichen 30%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung („Perhydrol“) eingebracht wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffperoxid-Lösung in das sich in der Schlammabscheide-Einrichtung, bevorzugt im Schlammabscheide-Behälter befindliche bzw. in das denselben durchströmende Waschwasser, bevorzugt kontinuierlich, die Wasserstoff-Lösung in einer jeweils Entfärbung und/oder Klärung des Waschwassers herbeiführenden Zugabe-Menge bzw. Zugabe-Geschwindigkeit eingebracht bzw. zudosiert wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffperoxid-Lösung im wesentlichen im Mittel-Bereich des Schlammabscheide-Behälters eingebracht wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass, bevorzugt mittels eines Farb und/oder Trübungs-Mess-Sensors, die Licht-Absorption in dem aus den Abgaswäschern kommenden Waschwasser, vorzugsweise kontinuierlich, gemessen wird und dass bei Überschreiten eines jeweils vorgegebenen Absorptions-Meßwertes am genannten Sensor von einer mit dem Sensor datenfluß-verbundenen Steuerungseinheit aus eine Zugabe bzw. Zudosierung von Wasserstoffperoxid-Lösung in das Waschwasser bis zur Erreichung bzw. Unterschreitung eines dem jeweiligen Waschwasser entsprechenden Klarwasser-Absorptionswertes vorgenommen wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in der durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid geklärten Waschlösung des Abluftwäschers gesammelten und angereicherten Quecksilber-Verbindungen durch Zugabe von Zinn(II)chlorid in wiederverwertbares, metallisches Quecksilber übergeführt werden.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Naß-Aufschluß der Rückstände und/oder Stäube aus der Pyrolyse mit 20 bis 35%-iger Salzsäure vorgenommen wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Naß-Aufschluß der Rückstände und/oder Stäube aus der Batterie-Pyrolyse bei Temperaturen im Bereich von 45 bis 65°C, insbesondere von 50 bis 60°C vorgenommen wird.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung des durch den Naß-Aufschluß der Rückstände und/oder Stäube aus der Batterie-Pyrolyse in Lösung gebrachten, bevorzugt in zweiwertigem Zustand vorliegenden Mangans unter Eintrag von Luft bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 8 und bei Temperaturen im Bereich von 36 bis 60°C vorgenommen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das in der ersten Fällungsstufe abgetrennte Eisen(III)hydroxid samt den von ihm aus der Lösung absorbierten, geringen Mengen an Schwermetallen, wie z.B. Nickel und Cadmium, mit Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, versetzt wird, wonach der so erhaltene, inertisierte Schlamm, vorzugsweise mittels Kammerfilterpresse abgetrennt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Ausfällung und Abtrennung von Eisen, Zink und Mangan in den drei Fällungsstufen anfallenden Abwässer zur Abtrennung der in denselben noch enthaltenen Restmengen an Eisen, Zink und Mangan sowie geringen Mengen an Schwermetallen, wie z.B. Nickel, Cadmium und Quecksilber, durch Zugabe von Polysulfid-Verbindungen, insbesondere von DC 1201 (Fa.Esolution, Sandleitengasse 15-17, A 1160 Wien) als schwerlösliche Polysulfide gefällt und abgetrennt werden.
12. Anlage für die Aufarbeitung von Batterien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einem Ofen, insbesondere Drehrohrofen (1), in welchem die Alt-Batterien auf etwa 640°C erhitzbar sind, mindestens einer Zerkleinerungs-Einrichtung, vorzugsweise Schredder (5), und anschließende Sortierung (6), für die aus dem Ofen (1) ausgetragenen, thermisch behandelten Batterien bzw. von deren Rückständen mindestens einer Laugungseinrichtung (7) für den nassen Aufschluß der zerkleinerten Batterien (100) bzw. von deren Rückständen und mindestens einer Fällungsstufe (7,8,9), wie Becken, Behälter u.dgl. sowie weiters mit mindestens einer Abluftwäsche-Einrichtung (2,3,4) für die Abscheidung von mit den Abgasen aus dem Ofen (1) ausgetragenen Quecksilber, Stäuben, Dämpfen u.dgl., mit mindestens einer Naß-Aufschlußstufe (7) mit Zuführung für Salzsäure behandeltes Abwasser aus der Anlage (11), in welcher die oxidative Auflösung des Zinks und Eisens durch den Braunstein durchgeführt wird und danach durch die pH-Einstellung die Eisen(III)-hydroxidfällung erfolgt, welche mit einer Trenneinrichtung, vorzugsweise Kammerfilterpresse abgetrennt und die Lösung, welche im wesentlichen aus Zink- und Mangansalzen besteht über eine Zuführung in eine mit Lauge versorgbare zweite Fällungsstufe (8) geleitet wird, in welcher die Fällung des Zinks als Hydroxid erfolgt, welches mittels einer angeordneten Trenn-Einrichtung, vorzugsweise Kammerfilterpresse, abgefiltert wird, wobei die von der zweiten Fällungsstufe (8) ausgehende nunmehr im wesentlichen mangansalzhaltige Lösung über eine Leitung in eine dritte Fällungsstufe (9) mit Laugenzuführung und Sauerstoff-Eintragsleitung für die Fällung des Mangans als Mangan(II,III)-hydroxid eingeleitet wird, wobei in der Abführungsleitung aus der Fällungsstufe (9) eine Trenneinrichtung, vorzugsweise Kammerfilterpresse, für die Trennung der gefällten Mangan (II,III)-hydroxide angeordnet ist und das Abwasser für die weitere Behandlung in den Behälter (10) zugeführt wird und nach der Abtrennung der bei der Behandlung entstehenden Feststoffe vorzugsweise mittels Kammerfilterpresse für die Endkontrolle in die Behälter (11) eingeleitet wird, wobei die vom Batterie-Pyrolyse-Ofen (1) ausgehenden Abgase durch eine, vorzugsweise mit Wasser beschickte Abgaswäsche-Einrichtung (2) geführt werden, welche mit einer Einrichtung (3), zur Abscheidung des Schlammes aus dem ausgeschleuderten Abwasser sowie einem für die Reduktion des Quecksilber(II) durch Zinn(II)chlorid vorgesehenen Reduktions-Turm (4) ausgestattet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung, bevorzugt der Behälter (3) zur Abscheidung von Schlamm mit einer von einem Vorratsbehälter (31) für Wasserstoffperoxid aus über eine mit einem Durchfluß-Regelorgan (32), vorzugsweise eine mit einem Durchfluß-Regelorgan (32), vorzugsweise Dosier-Ventil-Dosierpumpe od.dgl., ausgestattete, im Inneren derselben bzw. desselben endende Zuführungsleitung (33) mit der genannten Wasserstoffperoxid-Lösung beschickbar ist.
13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren der Einrichtung, bevorzugt des Behälters (3) zur Schlammabscheidung ein Flüssigkeits-Farb- und/oder Trübungs-Meßsensor (331) angeordnet ist, welcher mit einer Steuerungseinheit (301) datenfluß-verbunden ist, von welcher aus das mit demselben (steuerungs)signalfluß-verbundene Durchfluß-Regel-Organ (32), vorzugsweise Dosier-Ventil, Dosierpumpe oder dergleichen, regel- und steuerbar ist.

AT 410 494 B

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

