Aufbereitungsverfahren für verbrachte Kleinbatterien

Autor(en): **Bohac, P. / Biber, R. / Vital, A.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **106 (1988)**

Heft 3

PDF erstellt am: **19.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-85618

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Aufbereitungsverfahren für verbrauchte Kleinbatterien

Der weltweit steigende Bedarf von netzunabhängigen elektrochemischen Energiequellen führte bei galvanischen Elementen zu jährlichen Produktionszuwachsraten von bis zu 20%. Allein in der Schweiz werden jährlich rund 5000 Tonnen Kleinbatterien im Gesamtwert von über 100 Millionen Franken umgesetzt; umgerechnet bedeutet dies ca. 16 Batterien pro Einwohner und Jahr. Etwa 20-30% davon werden in der Schweiz produziert [1, 2].

VON P. BOHAC, ZÜRICH
R. BIBER, ZÜRICH
A. VITAL, ZÜRICH

Die wichtigsten Konsumbatterien lassen sich nach ihrer Bauweise und Inhalt in vier Haupttypen einteilen:

1. Zink/Kohle-Primärzellen (Leclanché Trockenelemente)
2. alkalische Zink/Mangandioxid-Zellen (Alkali-Mangan-Batterien)
3. Quecksilberzellen (HgO/Zn) und Silberoxidzellen (Ag_2O_2/Zn)
4. wiederaufladbare Nickel/Cadmium-Zellen (Ni/Cd-Akkus)

Die erste Gruppe der Zink/Kohle-Batterien bildet mit einem Massenanteil von ca. 75% den häufigsten Batterietyp. Der Marktanteil der Alkali-Mangan-Zellen macht heute ca. 25% aus, weist jedoch eine stark steigende Tendenz auf, da diese Batterien eine zwei- bis dreifache Energiedichte und eine bessere Entladekennlinie als die Leclanché-Elemente aufweisen. Die beiden letzten Bautypen sind zusammen in der gesamten Menge der Konsumbatterien mit weniger als 5% vertreten; sie werden bereits weitgehend separat gesammelt und einem Verwertungsprozess zugeführt (Rücklaufquote von ca. 80%).

Zur Unterdrückung der Selbstentladung werden die Zinkanoden der Batterien mit Quecksilbersalzen amalgamiert. Dadurch erhöht sich die Wasserstoffüberspannung und die Zinkkorrosion wird zurückgedrängt. Die umweltfreundlicheren Zink/Kohle-Elemente enthalten ca. 0,005–0,01% Hg, die höher belastbaren Alkalizellen 0,4% bis maximal 1% Hg. Man schätzt, dass heute durch unerlaubte Beigabe von Trokkenbatterien in den Siedlungsabfall pro Einwohner jährlich mehr als ein Gramm dieses hochgiftigen Elementes an die Umwelt gelangt; über 80% dieser Menge stammt von Alkali/Mangan-Elementen.

Obwohl die neue Stoffverordnung eine Reduktion des Hg-Gehaltes in Alkalielementen bis auf ca. die Hälfte des heutigen Wertes vorsieht, bleibt die Umweltgefährdung durch Quecksilberkontamination aus Konsumbatterien immer noch sehr hoch. Der steigende Konsum von Alkali/Mangan-Zellen dürfte sogar die Wirkung der gesetzlich vorgeschriebenen Quecksilberreduktion bald überwiegen.

Die prozentualen Anteile weiterer chemischer Bestandteile der Kleinzellen variieren sowohl je nach Batterietyp wie auch nach Hersteller. Eine Tonne des rohstoffreichen Konsumbatterieabfalles enthält etwa 270 kg Mangandioxid, 210 kg Eisen (Stahlmantel), 160 kg Zink und 20 kg Kupfer (Kontaktstifte). Bei der Entladung wird MnO_2 teilweise zu MnO (OH) reduziert; Zinkmetall geht zugleich in ZnO bzw. $ZnCl_2$ über. Ausserdem enthalten Batterien Kohlenstoff als Leitmaterial, Papier- und Kunststoffseparatoren, Wasser und Elektrolytsalze (NH_4Cl, KOH, $ZnCl_2$ sowie Binde- und Gelierungsmittel (Stärke, Methylcellulose, Polyvinylalkohol). Die Zinkanodenbecher werden zur Verbesserung mechanischer Verformbarkeit mit bis zu 1% Pb und 0,1% Cd legiert. Der Gesamtmaterialwert der in einer Tonne Batterieschrott enthaltenen Rohstoffe (Bild 1) beträgt fast 1000 Fr. (Grosshandelspreise).

Die verbrauchten Kleinbatterien werden seit einigen Jahren zur Umweltentlastung gesammelt; etwa 1000 Tonnen fliessen bereits jährlich an Sammelstellen zurück. Über 95% des Sammelgutes bestehen aus bloss 5 verschiedenen Typengrössen (IEC-Norm). Es sind dies: Mignon R6, Baby R14, Mono R20 sowie die Flachzellen Normal 3R12 und E-Block 6R61 (Bild 2).

Mit Ausnahme von Knopfzellen werden Batterien mangels Wirtschaftlichkeit und entsprechender Verfahren heute noch nicht aufbereitet und müssen daher auf einer Sondermülldeponie gelagert werden. Da die Schweiz seit der Schliessung der Deponie Kölliken im Jahre 1985 über keine Sondermülldeponie verfügt, werden die Batterien z.Z. auf Sondermülldeponien nach Frankreich und in die DDR exportiert. Diese Ablagerung von Sondermüllabfällen bietet jedoch keine befriedigende Lösung zur Beseitigung der Schadstoffe

Bild 1. Durchschnittliche stoffliche Zusammensetzung des Batterieabfalles

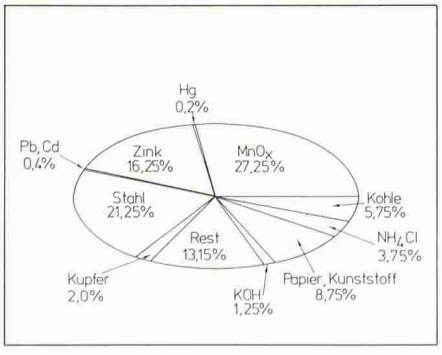
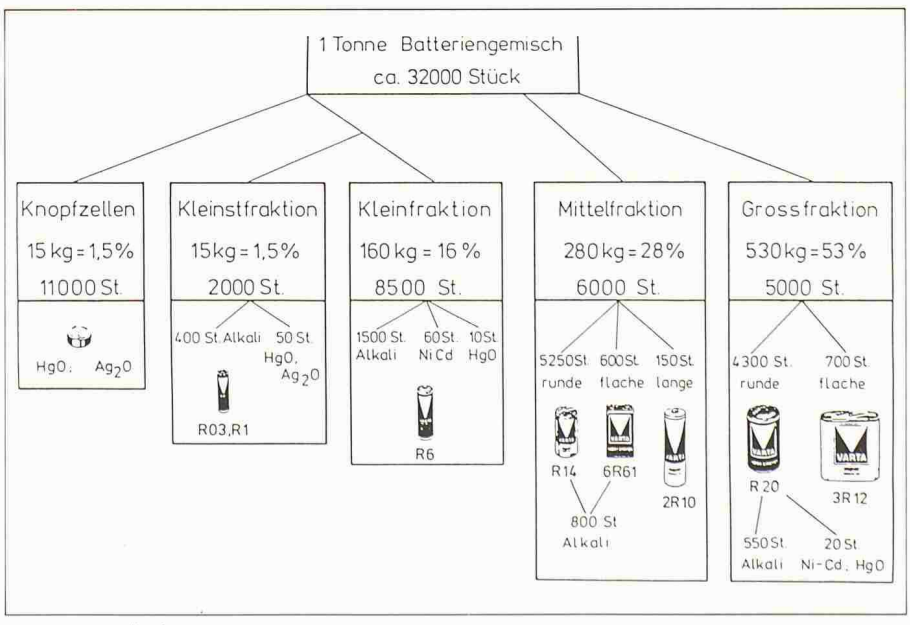


Bild 2. Batterietypenverteilung im Sammelgut



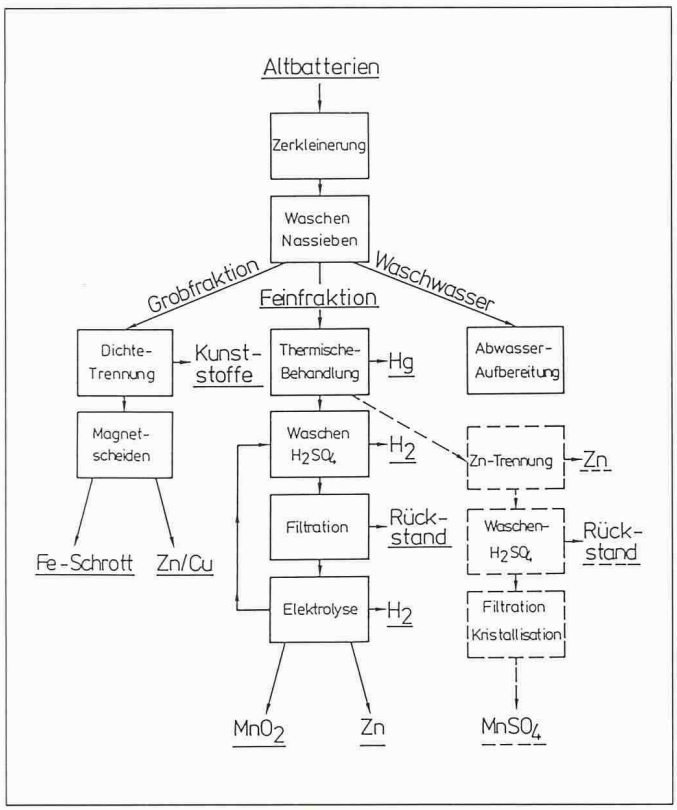


Bild 3. Flussdiagramm des Aufbereitungsverfahrens für Kleinbatterien

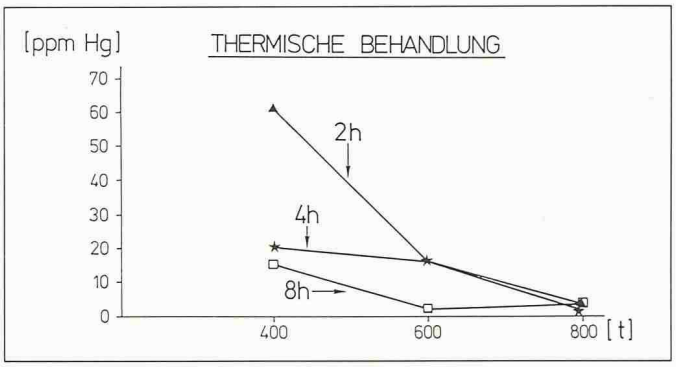


Bild 4. Hg-Restgehalt bei thermischer Behandlung

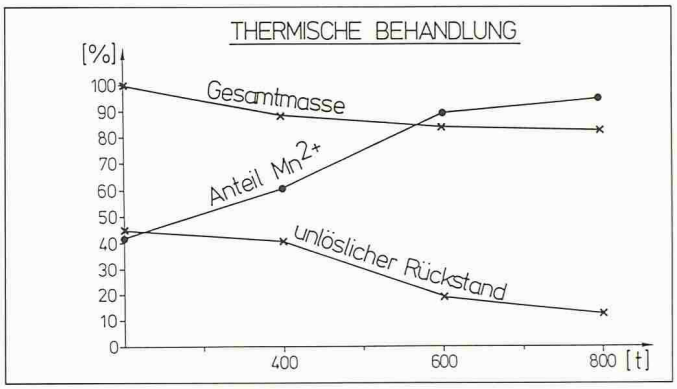


Bild 5. Reduktion des Mangandioxids mit Kohle

und ist mit beträchtlichen Kosten von ca. 350.– Fr./Tonne Batterieabfall verbunden.

Das zunehmende Umweltbewusstsein, Engpässe bei Sonderdeponien wie auch das Bestreben zur Verwertung der Sekundärrohstoffe führten weltweit zu einer Suche nach Aufbereitungsmöglichkeiten für gebrauchte Kleinbatterien. In zwei Patentschriften schlugen z.B. Tschuchida und Mitarbeiter [3–5] eine Auflösung des Batterieschrottes mit Salzsäure vor. Aus der Lösung lässt sich Eisen durch Neutralisation mit NH_4OH bei pH 5 als Hydroxid, Mangan bei pH 9 und nach einer Zugabe von MnO_2 bzw. H_2O_2 als Mn_2O_3 abtrennen. Das US-Patent von Bell und Brown [6] beschreibt eine gleichzeitige Abscheidung von metallischem Zink und Mangandioxid bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Mn^{2+}- und Zn^{2+}-haltigen Lösung.

In einer Patentanmeldung der Metallgesellschaft AG [7] werden die Kleinbatterien nach einer mechanischen Zertrümmerung unter Zugabe von Zusätzen chlorierend geröstet (580 °C bis 700 °C). Aus dem Abgas wird das verflüchtigte Quecksilber ausgewaschen; das Röstprodukt wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und edlere Metalle dann aus der Lösung durch Zementation mit Zink ausgefällt.

Bei einem Verfahren der Firma PEWA-Recycling [8] werden die Batterien auf etwa 500 °C erhitzt und dabei Quecksilber herausdestilliert. Der Rückstand nach der Pyrolyse kann, gemäss einem Prozess von DECO-Hanulik [9], in Tetrafluoroborsäure teilweise anodisch aufgelöst werden; an der Kathode scheidet sich gleichzeitig ein Metallgemisch ab (Fe,Mn,Zn,Cd,Hg,Pb,Ni,Ag).

Von W.J.Th. van Gemert und B.H. Kolster [10] wurde eine Batteriesortierung mit Röntgenstrahlen entwickelt und eine nasschemische Batterieaufbereitung, bestehend aus einem Waschprozess in Salzsäure und nachfolgender Ausfällung von MnO_2 mit Natriumhypochlorid, untersucht.

In Japan ist bereits seit 1985 auf Hokkaido eine thermische Versuchsanlage zur Batterieentsorgung mit einer Kapazität von 20 Tonnen/Tag im Betrieb [11, 12]. Die Batterien werden zunächst mechanisch von ihren Metallhüllen befreit und dann in zwei Drehrohröfen bei 600–800 °C thermisch behandelt. Aus den Dämpfen wird nach ihrer Kondensation das Quecksilber abgetrennt; der Rückstand besteht aus Manganoxid mit ca. 30–40% Zink. Die Entsorgungskosten in der ca. 5 Millionen DM teueren Anlage betragen rund 800 DM/Tonne.

Alle bisher vorgeschlagenen Verfahren zur Aufbereitung von Kleinbatterien besitzen verschiedene Nachteile. Entweder wird nur ein Teil der enthaltenen Rohstoffe zurückgewonnen und es verbleibt eine grosse Menge kaum brauchbarer Rückstände, oder das Verfahren ist sehr kompliziert und kostspielig. Das Bundesamt für Umweltschutz hat daher im Frühjahr 1983 die Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung an der ETH Zürich (AFIF) mit der Abklärung von Entsorgungs- bzw. Aufbereitungsmöglichkeiten für Kleinbatterien beauftragt, die in erster Linie die Umweltgefahr der Quecksilberbelastung eliminieren, gleichzeitig aber auch eine Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe in wiederverwendbarer Form und zu möglichst wirtschaftlichen Bedingungen ermöglichen soll. Die verbleibenden Reststoffe sollen in eine endlagerungsfähige Form gebracht werden.

In der ersten Projektphase unter der Leitung des seit März 1986 pensionierten Dr. A. Gäumann wurde ein Verfahren zur Entlastung der Sonderdeponie durch eine mechanische Aufteilung des Sammelgutes in die verschiedenen Batteriegrössen entwickelt [13]. Mittels Wägetechnik lassen sich die gleich grossen Batterien anschliessend in eine schwere, schadstoffreiche Fraktion (Quecksilber- und Alkali-Zellen) sowie in eine leichtere, schadstoffarme Fraktion (Zn/C-Elemente) auftrennen. Die Sortierung von Altbatterien nach Grösse und Inhalt erleichtert zudem die Materialrückgewinnung aus Batterien unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Grundidee bei der Aufbereitung von Alkali-Mangan-Batterien besteht im Auswaschen des Elektrolytes aus vorher zerkleinertem Batterieschrott

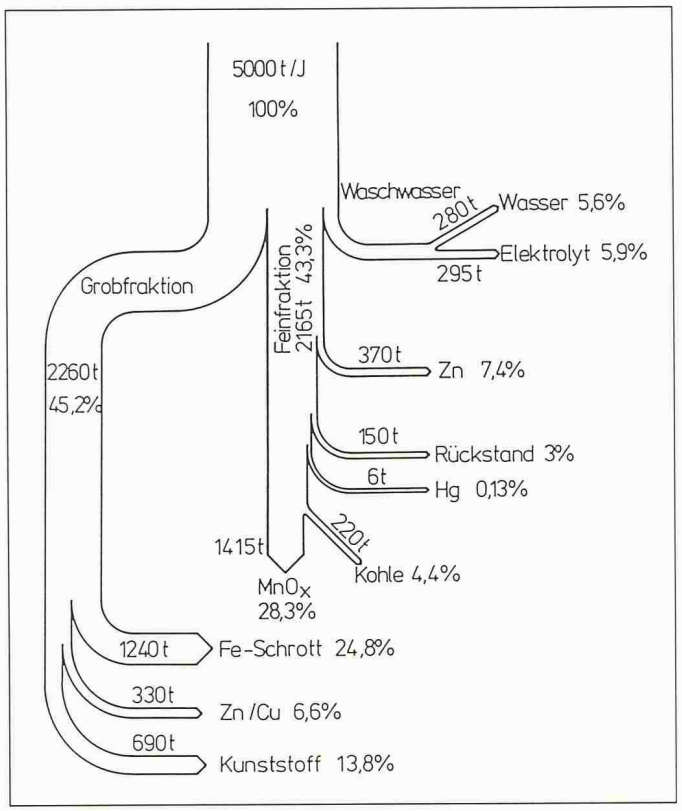


Bild 6. Materialfluss der Batterieaufbereitung

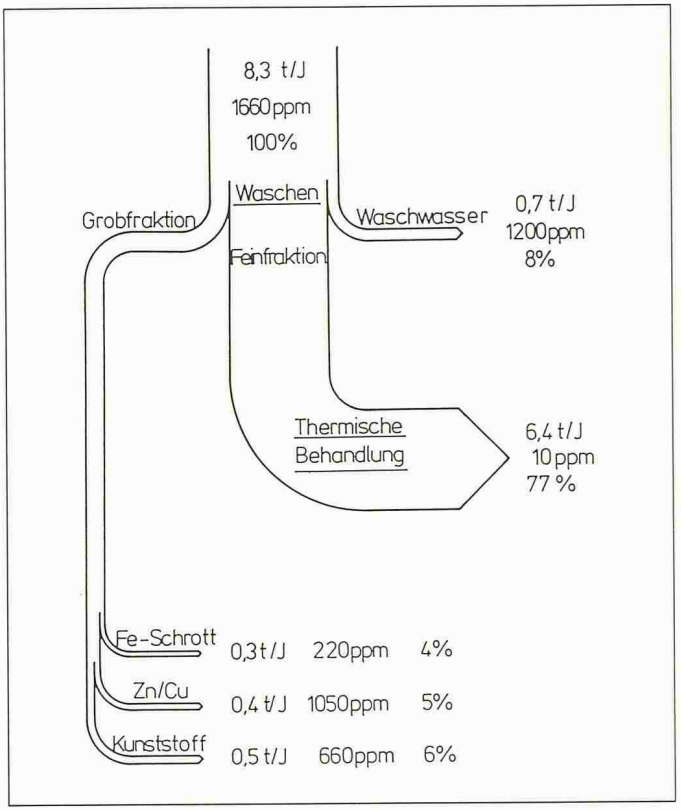


Bild 7. Quecksilber-Schadstofffluss

und der Auftrennung des festen Materials in eine Grob- und eine Feinphase [14].

Aus ökonomischen Erwägungen wie auch aus technischen Gründen wurde jedoch später auf ein relativ aufwendiges Trennen der einzelnen Batterietypen verzichtet und in umfangreichen Laborversuchen nach Möglichkeiten zur gemeinsamen Aufbereitung des gesamten Sammelgutes gesucht [15]. Die Verfahrensvereinfachung sowie die Ersparnis einer Sortieranlage ermöglichen bei der gemeinsamen Aufbereitung von Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien sowohl die Wirtschaftlichkeit wie auch die Zuverlässigkeit des gesamten Recyclingprozesses zu erhöhen.

Das nun vorliegende Materialrückgewinnungsverfahren ohne Batteriesortierung wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen ORFA-Umwelttechnik AG und EIC S. A. Zürich entwickelt und ist aus dem nachfolgenden Flussdiagramm (Bild 3) ersichtlich.

In einer zweistufigen Reissmühle mit relativ langsam gegeneinander rotierenden, gezähnten Schneidmesserwellen aus hochwertigem Stahl (Messerabstand 15 mm/5 mm) wird zunächst das unsortierte Batterie-Sammelgut mechanisch zerkleinert. Nach der Zerkleinerung wird der Batterieschrott im Kreislauf mit etwa 3facher Menge warmen Wassers ausgelaugt und zugleich über ein 2-mm-Sieb nassgesiebt. Dabei werden die groben Teile der Stahlmäntel, Zinkbecher und Kontaktstifte sowie das Papier und die Kunststoffstücke (Grobfraktion) von der pulverigen Füllmasse (Feinfraktion) getrennt. Die wasserlöslichen Elektrolytsalze (NH_4OH, $ZnCl_2$, KOH) gehen in die Waschlösung über, aus der beim Abkühlen eine Salzfraktion auskristallisiert. Nach der Ausfällung von Zinkionen können die Neutralsalze mit Abwasser entfernt werden.

Die Grobfraktion mit einem Massenanteil von ca. 45% der Gesamtmenge wird in einem Aufstromklassierer bzw. Hydrozyklon von leichten Papier- und Kunststoffteilen befreit. Dann werden die Metallstücke mit einem Magnetscheider in Eisenschrott und Nichteisenmetalle (Zn und Cu) zerlegt. Der Quecksilbergehalt der Eisenfraktion liegt im Bereich, der eine Aufarbeitung in schweizerischen Stahlwerken bedenkenlos ermöglicht; die amalgamierten Buntmetalle lassen sich thermisch vom Hg befreien. Für die Kunststoff/Papier-Fraktion ist eine Beseitigung durch Verbrennen in KVA mit Rauchgasreinigung vorgesehen.

Die aus Manganoxiden, Kohle- und Zinkpulver bestehende Feinfraktion (Massenanteil von ca. 40%–45%), die auch den Hauptanteil des Quecksilbers enthält (ca. 0,3%), wird einer thermischen Behandlung bei 700 °C unterworfen. Dabei wird das metallische Quecksilber herausdestilliert. Gleichzeitig reduziert der vorhandene Kohlenstoff höherwertige Manganoxide zu MnO:

$$MnO_x + (x\text{-}1)\,C = MnO + (x\text{-}1)\,CO$$

In Bild 4 ist die Abhängigkeit des Hg-Restgehaltes von der Temperatur und Zeit der thermischen Behandlung aufgetragen; Bild 5 zeigt den Reduktionsverlauf anhand der Abnahme der Gesamtmasse der Feinfraktion und des steigenden Mn^{2+}-Anteiles.

Der feste Rückstand nach der thermischen Behandlung kann zur Trennung von Mangan und Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Die entstandene Sulfatlösung wird dann von Fremdmetallen (Fe, Cu) gereinigt und in Elektrolysezellen gepumpt, wo eine simultane elektrolytische Rückgewinnung von MnO_2 und Zn stattfindet. Das Mangandioxid wird bei diesem Prozess als wertvolle, aktive Gamma-Form zurückgewonnen und kann erneut zur Batterieherstellung verwendet werden.

Eine Alternativlösung der Feinfraktionaufbereitung nach thermischer Behandlung besteht in der Abtrennung von metallischem Zink und der Verarbeitung der Restphase zum Mangansulfat. Die verschiedenen Trennmöglichkeiten für Zink, wie Destillation bzw. Waelz-Prozess, Dichtetrennung, Flotation und Wirbelstromscheiden werden z.Z. noch untersucht.

Aus Bild 6 und 7 sind der Gesamtmaterialfluss und der Hg-Schadstofffluss ersichtlich.

Das vorgestellte Aufbereitungsverfahren für Kleinbatterien ist für sämtliche Batterietypen ohne vorherige Klassierung des Sammelgutes einsetzbar und erlaubt eine sehr weitgehende Rückgewinnung und Wiederverwertung aller wertvollen Rohstoffe durch eine Kombination von thermometallurgischen und hydrometallurgischen Methoden. Die geschätzten Prozesskosten betragen ca. Fr. 800.- pro Tonne Batterien oder umgerechnet ca. 4 Rp. pro Batterie. Sie sind, ohne Berücksichtigung des Erlöses für zurückgewonnene Rohstoffe, etwa doppelt so hoch wie die heutigen Entsorgungskosten via ausländische Sonderdeponien. Als verwertbare Produkte erhält man Manganverbindungen, metallisches Zink, Kupfer und Quecksilber; kostensenkend würde sich vor allem die Rückgewinnung des elektrochemisch aktiven Mangandioxids auswirken.

Das nach dem Stand der Technik vertretbare AFIF-Verfahren zur Batterieaufbereitung bietet eine umfassende Lösung für ein erfolgreiches Stoffrecycling an, das auch den verstärkten Anforderungen an den Umweltschutz gerecht wird. Im Planungsstadium befindet sich bereits eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von ca. 1 Tonne Altbatterien pro Tag, an der das beschriebene Verfahren im industriellen Massstab getestet werden soll. Die aus Umweltschutzgründen sehr dringliche Realisierung eines gesamtschweizerischen Batterieaufbereitungbetriebes könnte noch in diesem Jahrzehnt verwirklicht werden.

Literatur

[1] *K. Hasler:* Abfall und Recycling, Aktion Saubere Schweiz, Zürich (1984) S. 447-465
[2] *W. Genest:* Müll und Abfall 6 (1985) 194-199
[3] *R. Roberts:* MITRE Technical Report MTR-7449, Series 2 (1977)
[4] *T. Tsuchida* et al.: Japan Kokai 74-106 519, 9. Oktober 1974
[5] *T. Tsuchida* et al.: Japan Kokai 75-60 414, 24. Mai 1975
[6] *D. K. Bell und G. E. Brown:* U. S. Patent 3 438 878, 15. April 1969
[7] *W. Koch, W. Türke und H. Pietsch:* Europäische Patentanmeldung EP 0 150 0821 A2, 18. Januar 1985
[8] Priv. Mitteilung
[9] *J. Hanulik:* Schweiz. Patentanmeldung 1986 (Priv. Mitteilung)
[10] *W. J. Th. van Gemert:* B. H. Kolster, TNO Bericht 85-014786/GJ-55 (TNO, 7300 AH Apeldoorn, NL), Februar 1986
[11] *W. Hirayama:* Die CJC Demonstrationsanlage in Hokkaido, Japan, Vortrag IRC 5, Berlin 29.-31.10.1986
[12] *S. Gotoh:* Vermeidung und Recycling gebrauchter Trockenbatterien, Vortrag IRC 5, Berlin 29.-31.10. 1986
[13] *A. Gäumann und P. Bohac,* Schweiz. Patentanmeldung Nr. 6589/83, 6. Dezember 1983
[14] *A. Gäumann,* ETH-Bulletin (Zürich) 194 (Juni 1985) 15-16
[15] *P. Bohac, R. Beyeler, J. Jelinek und A. Gäumann:* Schweiz. Patentanmeldung Nr. 03 715/86-4, 17. September 1986

Adresse der Verfasser: *P. Bohac,* Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung, ETH - Hönggerberg, 8093 Zürich; *R. Biber,* ORFA - Umwelttechnik AG, Pfingstweidstrasse 101, 8005 Zürich; *A. Vital,* EIC S. A., Mühlebachstrasse 54, 8008 Zürich.

Deponietechnik heute

Abfall-Deponien unterliegen Veränderungen durch chemische Reaktionen, durch biologische Vorgänge und durch Stoffwanderungen. Die Auswirkungen auf die Umgebung dürfen Schutzziele für Boden, Wasser und Luft nicht verletzen. Eine Gefährdung der Umwelt muss auch langfristig ausgeschlossen sein. Mit heute messbaren Freisetzungsmodellen wird das Langzeitverhalten der Deponien besser fassbar und eine Prognose des zukünftigen Freisetzungsverhaltens möglich. Trotz damit verbundener Unsicherheiten können daraus Massnahmen zur Abwendung künftiger Probleme getroffen und Anforderungen an die Deponietechnik hergeleitet werden. Bei der Komplexität der Vorgänge in Deponien ist dabei enge multidisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Ingenieuren und Naturwissenschaftern unumgänglich.

VON CARLO COLOMBI, BERN

Aus den Ordnungsbereichen Hof / Stadt / Fabrik wurde Unnötiges in Freiräume der Umgebung verbracht. Seit Menschengedenken ergaben sich kaum Probleme, solange genügend Platz da war und die Abfälle harmlos waren. Harmlos heisst, dass sie leicht in den natürlichen Stoffhaushalt zurückglitten.

Die Abfallmengen nahmen zu, der Platz ab, die Abfälle begannen zu reagieren, sonderten Abwässer und Gerüche ab. Das nannte man Deponie. Die eigentliche Deponietechnik setzte mit der Symptonbekämpfung ein, Sickerwässer wurden gefasst und behandelt; vorerst wurden noch inerte Zwischenschichten aufgebracht, dann durch die Erfindung des Kompaktors verdrängt. Dichtungen wurden entwickelt, Betriebssysteme reiften aus; für Siedlungsabfälle entstand der «Bioreaktor» mit Gasnutzung quasi als Konkurrenz zur Verbrennung. Abfälle und Deponietypen wurden internationalen Tendenzen entsprechend 1978 auch in der Schweiz behördlich eingeteilt und kategorisiert.

Die Entwicklung der Deponietechnik war mit Fehlschlägen verbunden. Herkömmlich dimensionierte Ingenieurbauwerke widerstanden Druck, Stoffwanderung und Korrosion nicht immer. Deponien müssen fast als Regel so alle 10 Jahre überarbeitet, saniert werden; auch die längst abgeschlossenen.

Den Ingenieuren, Geologen, Chemikern sowie den Betreibern und Behörden kann dabei einiges zugute gehalten werden:

- die wechselnde Abfallzusammensetzung
- die lange «Inkubationszeit», bis negative Erfahrungen erkennbar werden
- die rasch steigenden Ansprüche der Gesellschaft bezüglich Sicherheit und die etwas weniger rasch einsetzende Akzeptanz, dass das auch kostet.
- Fachliche Zuständigkeitsprobleme: der Reihe nach haben sich alle oben erwähnten Berufsgruppen um die Deponie bemüht, und einigermassen gut wurde es nur dort, wo echt interdisziplinär gearbeitet wurde.

Unsere Vorstellung über die Deponietechnik wird in den letzten Jahren stark durch die Systematik der Suche nach Endlagern für radioaktive Abfälle geprägt. Bei diesen lässt die Öffentlichkeit keine «try and error»-Methoden zu,