



 RWTH Aachen University
4 HKS (cmyk)

REDUX Recycling GmbH

und

IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik

und Metallrecycling

**Verfahrensentwicklung zur Verwertung von Zink-
Kohle- und Alkali-Mangan-Altzellen mit
optimierter Recyclingeffizienz**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az. 24679 – 21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich, Dr.-Ing. Ricardo Sanchez,
Dipl.-Ing. M. Ridderbusch & C. Möser

Aachen, September 2008

1	Inhaltsverzeichnis	
1	Inhaltsverzeichnis	0
2	Abbildungsverzeichnis	2
3	Tabellenverzeichnis	4
4	Zusammenfassung	5
5	Einleitung	6
6	Hauptteil.....	7
6.1	Stand der Technik zum Recycling von Primärbatterien	7
6.1.1	Industrielle Verfahren zur Verwertung von zink- und manganhaltigen Batterien.....	7
6.1.1.1	Sumitomo-Prozess.....	7
6.1.1.2	Inmetco-Prozess	8
6.1.1.3	Recytec-Prozess.....	8
6.1.1.4	B.U.S AG, Wälzrohr-Verfahren	9
6.1.1.5	VALDI-Prozess	11
6.1.1.6	Integration in bestehende EAF-Prozesse der Stahlindustrie.....	12
6.1.2	Vergleichende Bewertung der Recyclingverfahren	15
6.1.3	Motivation zu Festlegung auf einen SAF-Prozess	17
6.2	Charakterisierung des eingesetzten Batterieschrottes.....	18
6.2.1	Vorbereitung und Analyse der pyrolysierten Primärbatterien.....	18
6.2.2	Vorbereitung und Analyse der schwarzen Masse.....	23
6.2.3	Fazit der Chargierung der vorbereiteten Materialien.....	23
6.3	Thermochemische Voruntersuchungen und experimentelle Methodik zum Lichtbogenofenprozess	23
6.3.1	Thermochemische Analyse der Reduktion im Lichtbogenofen	24
6.3.1.1	Phasengleichgewichte	24
6.3.1.2	Wirkung der Kohlenstoffzugabe auf den Reduktionsgrad.....	26
6.3.1.3	Wirkung der Schmelztemperatur auf die Zusammensetzung in der Schlackenphase.....	28
6.3.2	Schmelzversuche im Labormaßstab.....	29
6.3.2.1	Beschreibung des Labor-Lichtbogenofens.....	30
6.3.2.2	Ablauf und Planung der Labormaßstabversuche.....	31
6.3.3	Schmelzversuche im Pilot-Maßstab	34
6.3.3.1	Beschreibung des Pilot-Lichtbogenofens.....	35
6.3.3.2	Koks-Einblasanlage	37
6.3.3.3	Ablauf und Planung der Pilotmaßstabversuche	38
6.4	Ergebnisse und Bewertung der Lichtbogenofen Versuche	41
6.4.1	LBO-Labormaßstabsversuche	41
6.4.2	LBO-Pilotmaßstabversuche.....	46
6.5	Zusammenfassung und Fazit.....	59
7	Literaturverzeichnis.....	62

2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung	1: Schematische Darstellung des Batrec-(Sumitomo)-Prozesses [BW95]	8
Abbildung	2: Schematische Darstellung einer Wälzanlage	9
Abbildung	3: Darstellung der Wälzanlage mit SDHL-Verfahren in Freiberg-Deutschland [FAP94]	10
Abbildung	4: Schematische Darstellung der Ferromanganherstellung im EAF [RHJ99]	12
Abbildung	5: Gleichstrom Elektrolichtbogenofen	13
Abbildung	6: Erwartete durchschnittliche metallische Recyclingquoten in einem SAF-Prozess während der Recycling von Primärbatterien [RFB06]	17
Abbildung	7: Pyrolysierte Batterien (links) und ihre Komponenten (rechts)	18
Abbildung	8: Kegeltrennverfahren zur Beprobung von Schüttgut (hier pyrolysierte Primärbatterien)	19
Abbildung	9: Königswasserlaugung von Primärbatterien	20
Abbildung	10: Rückstand nach 24 stündiger Königswasserlaugung von pyrolysiertem Batterieschrott	21
Abbildung	11: Phasengleichgewichte in einem DC-SAF-Prozess für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien. (FactSage 5.3.1)	25
Abbildung	12: Wirkung des MnO ₂ /Fe Verhältnis auf den Mn-Gehalt der Legierung (berechnet bei 1 500 °C mit FactSage 5.3.1) 1) Original pyrolysiertes Primärbatterieschrott, 2) Zugabe von 50 % schwarzer Masse, 3) Zugabe von 150 % schwarzer Masse, 4) Zugabe von 200 % schwarzer Masse; 5) Zugabe von 330 % schwarzer Masse, 6) Mindestgehalt kommerzieller FeMn-Legierungen (Zugabe von mind. 550 % schwarzer Masse)	26
Abbildung	13: Effekt der Kohlenstoffzugabe auf die Reduktion des Manganoxids in einem SAF-Prozess für die Herstellung von FeMn aus Primärbatterieschrott, berechnet mit FactSage 5.3.1	27
Abbildung	14: Theoretische Zusammensetzung der FeMn-Legierung in Abhängigkeit der Temperatur (Verhältnis C/MnO = 0,5) berechnet mit FactSage 5.3.1	28
Abbildung	15: Einfluss der Temperatur auf die Schlackenkomponenten im Gleichgewicht für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien berechnet mit FactSage 5.3.1	29
Abbildung	16: Skizze 70 KW Labor-Lichtbogenofens	30
Abbildung	17: Labor-Lichtbogenofen am IME in Aachen	31
Abbildung	18: Hergestellte Pellets, a) Größe und b) Lufttrocknung	32
Abbildung	19: Ablaufdiagramm des Prozesses zum Recycling gebrauchten Primärbatterien im Elektrolichtbogenofen	34
Abbildung	20: Schematische Darstellung des Pilot-Lichtbogenofens des IME	35
Abbildung	21: Pilot-LBO mit Hohlelektrode am IME	36
Abbildung	22: IME-Einblasanlage	37
Abbildung	23: Gebrauchte Einblaslanze	37
Abbildung	24: Theoretisches und experimentelles Verhältnis zwischen Mangan und Eisen in Ferromanganlegierungen aus pyrolysierten Primärbatterien	42
Abbildung	25: Theoretische und experimentelle Basizität der LBO-Labormaßstabversuche	42

Abbildung 26:	MnO in der Schlacke als Funktion der experimentellen Basizität	43
Abbildung 27:	Mn-Ausbeute als Funktion der experimentellen Basizität	43
Abbildung 28:	Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Mangangehalt in der Metallphase (Labormaßstabversuche)	44
Abbildung 29:	Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Mangangehalt in der Schlackenphase (Labormaßstabversuche)	44
Abbildung 30:	Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Siliziumgehalt in der Metallphase (Labormaßstabversuche)	45
Abbildung 31:	Produkte der LBO-Labormaßstabsversuchen: FeMn Legierung, Flugstaub und Schlacke	45
Abbildung 32:	Beprobte Metallprodukte der LBO-Labormaßstabsversuche (Auswahl: a) Versuch 19, b) Versuch 20, c) Versuch 18)	46
Abbildung 33:	Mn/Fe-Verhältnis der Legierungen der Pilotversuche	47
Abbildung 34:	a: FeMn-Ingot und b: Flugstaub (hoher ZnO-Inhalt) aus den Schmelzversuchen zum Recycling von pyrolysierten Primärbatterien	48
Abbildung 35:	Effekt der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung auf den Mangangehalt der Metallphase (Pilotmaßstabversuche)	49
Abbildung 36:	Effekt der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung auf den Mangangehalt in der Schlackenphase (Pilotmaßstabversuche)	49
Abbildung 37:	Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Si-Gehalt in der Metallphase (Pilotmaßstabsversuche)	50
Abbildung 38:	Effekt der Kalziumkonzentration in der Schlacke auf den Mangan-Gehalt in der Schlackenphase (Pilotmaßstabversuche)	50
Abbildung 39:	Effekt der Kalziumkonzentration in der Schlacke auf den Mangangehalt in der Metallphase (Pilotmaßstabversuche)	51
Abbildung 40:	Manganbilanz von Pilotversuch 23	52
Abbildung 41:	Eisenbilanz von Pilotversuch 23	52
Abbildung 42:	Zinkbilanz von Pilotversuch 23	53
Abbildung 43:	Manganoxidabnahme in der Schlackenphase	54
Abbildung 44:	Sankey-Diagramm des untersuchten SAF-Prozesses für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien (normierte Werte auf 100 % von Versuch 23) [RFB06]	60

3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Wirkungen von Bestandteil einer Marktmischung von Alkali-Mn-(60 %)- und Zn-C-(40 %)-Batterien auf einen Stahlwerks-Lichtbogenofen (EAF) [Pop01]	14
Tabelle 2:	Vor- und Nachteile pyro- und hydrometallurgischer Verfahren [Kie88]	16
Tabelle 3:	Weitere verwendete pyrometallurgische Verfahren zum Recycling von Primärbatterien [Mut96]	16
Tabelle 4:	Ergebnisse der ICP-Analyse nach Verdünnung auf 5l und Umrechnung auf gelöste Metallinhalte der Batterieschrottproben	21
Tabelle 5:	Ergebnisse der C- und der RFA- Analyse des Laugungsrückstandes nach 24 stündiger Königswasserlaugung	21
Tabelle 6:	Umrechnung auf nicht gelöste Metallinhalte der Batterieschrottproben nach Königswasserlaugung	22
Tabelle 7:	Kalkulierte Gesamtelementmengen der Elemente in den pyrolysierten Primärbatterien in Gramm	22
Tabelle 8:	Prozentanteile der Elemente in den pyrolysierten Primärbatterien	22
Tabelle 9:	Durchschnittliche Konzentration an Elementen im pyrolysierten Batterieschrott	22
Tabelle 10:	Analysenergebnisse der schwarzen Masse des Primärbatterieschrotts	23
Tabelle 11:	Einsatzmaterialien und Schlackenzusammensetzung (Labormaßstabversuche)	32
Tabelle 12:	Einsatzmaterialien und Schlackenzusammensetzung für die LBO-Pilotmaßstabversuchen	39
Tabelle 13:	Einsatzmaterialien der Einblasversuche	39
Tabelle 14:	Chemische Zusammensetzung der Produkte (Legierung, Schlacke und Flugstaub) der LBO-Labormaßstabversuche	41
Tabelle 15:	Gewichte und chemische Zusammensetzung der Produkte (FeMn-Legierung, Schlacke und Flugstaub)	46
Tabelle 16:	Chemische Zusammensetzung der Produkte (FeMn-Legierung, Schlacke und Flugstaub)	47
Tabelle 17:	Mn und Fe-Ausbeuten der Pilotmaßstabversuche	48
Tabelle 18:	Schlackenanalysen des ersten und zweiten Versuches	55
Tabelle 19:	Manganverbleib des ersten und zweiten Versuches	56
Tabelle 20:	Analyse des entstandenen Flugstaubs	56
Tabelle 21:	Metallanalyse	57
Tabelle 22:	Kohlenstoffeffizienz	57
Tabelle 23:	Massenverteilung der Versuche	59

4 Zusammenfassung

Um die Manganausbeute im Zuge der Ferromangan-Produktion aus gebrauchten Primärbatterien zu erhöhen, wurden im Vorfeld zum DBU-Projekt Versuche zum Schlacke-Metall-Gleichgewicht unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Vier synthetische Schlackenserien: CaO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, wurden in verschiedenen Zusammensetzungen mit zwei verschiedenen synthetischen FeMn-Legierungen (50 und 90 Massen-% Mn) zur Reaktion gebracht. Fünf Schlackenzusammensetzungen wurden identifiziert, die es ermöglichten mehr als 80 Massen-% Mn in der Legierung zu halten. Der wichtigste Faktor zur Steigerung des Mangangehalts in der FeMn-Legierung ist der CaO-Gehalt in der Schlacke bei gleichzeitig geringen Konzentrationen an MgO, die die Basizität der Schlacke verbessert. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Schlackenzusammensetzung von 54 Gew.-% CaO, 6 Gew.-% SiO_2 , 37 Gew.-% Al_2O_3 und 3 Gew.-% MgO erzielt.

Im Rahmen des hier berichteten Projektes wurde die Erzeugung einer FeMn-Legierung und eines ZnO-Konzentrates aus pyrolysiertem Primärbatterieschrott praxisnah untersucht. Durch karbothermische Reduktion in einem Gleichstrom-Lichtbogenofen (SAF-Prozess) des IME, RWTH-Aachen konnte im Labormaßstab wie auch in Pilot-Versuchen die prinzipielle Machbarkeit anhand von drei verschiedenen Schlackenzusammensetzungen nachgewiesen werden. Parallel wurde der Prozess mittels thermochemischer Rechnungen (Software FactSage 5.3.1) theoretisch modelliert. Ein signifikanter Einfluss von verschiedenen Prozess-Parametern wie Temperatur, Schlackenzusammensetzung und Kohlenstoffzugabe konnte aufgezeigt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine FeMn-Legierung mit $\text{Mn/Fe} > 1$ und ein ZnO-Konzentrat als getrennte Produkte gewonnen und Recyclingeffizienzen für Mn zwischen 44 und 62 %, für Fe zwischen 56 und 96 % und für Zink mit mehr als 90 % erreicht werden können.

5 Einleitung

Primäre Batterien sind leicht und handlich, relativ preisgünstig und werden folglich durch Haushalte weltweit in elektrischen und elektronischen Geräten, wie z. B. Radios, Taschenlampen, Spielzeugen und in vielen weiteren elektrischen Verbrauchern verwendet. Die heutzutage vorwiegend im Gebrauch befindlichen Primärbatterien sind die Zink-Kohlenstoff- und Alkali-Mangan-Batteriesysteme. Ihre Menge stellt zusammen zwischen 85 - 90 Gew.-% des gesamten Verbraucher-Batterie-Marktes in Europa dar [Pww01]. Folglich wird die Bezeichnung „Primärbatterie“ nahezu ausschließlich zur Beschreibung von Zink-Kohlenstoff- und Alkali-Mangan-Batterien verwendet, wenn über Batterierecycling gesprochen wird.

In den letzten 30 Jahren stieg die Menge der häuslichen und industriellen Abfälle stetig. Das Wachstum der Weltbevölkerung und das Streben nach einem höheren Lebensstandard erhöhte den Verbrauch von Rohstoffen, aber auch deren unnötige Vergeudung. Letzteres stellt mittlerweile, durch das Aufkommen steigender Reststoffströme, weltweit ein Problem dar. Die Entsorgungskosten sind sehr hoch, da die Speicherkapazitäten von Restmüll- und Sondermülldeponien beschränkt sind. Deshalb sind Konzepte der Wiedernutzbarmachung und Wiederverwendung von Materialien aus Reststoffen erforderlich, um den zu entsorgenden Reststoffstrom zu minimieren. Die Rückgewinnung von Wertstoffen schafft oft ökonomische sowie ökologische Vorteile. Hohe Mengen unterschiedlichster Wertstoffe aus dem Reststoffstrom können wieder genutzt werden. So wächst in vielen Industriestaaten seit Jahren der Anteil von recycelten Materialien im Rohstoffstrom. Die meisten dieser Staaten, wie z. B. Japan und Deutschland haben erfolgreiche Recyclingprogramme mit im Land verteilten Sammlungscentren, auch für Batterien, geschaffen [TR98].

Hohe Metallmengen werden täglich als Abfall entsorgt, obwohl die meisten von ihnen recycelt werden könnten. Folgende Gründe machen ein Metallrecycling erforderlich: a) die natürlichen Ressourcen sind nur begrenzt verfügbar und b) metallhaltige Abfälle verursachen Umweltbelastungen. Der Verbrauch von Primärbatterien steigt jährlich an. Nach deren Gebrauchsphase fallen verschiedene Arten, Größen und Modelle als Reststoff an. Diese enthalten eine Reihe wertvoller Metalle, die meist dem Rohstoffkreislauf entzogen werden, obwohl für das Batterierecycling bereits verschiedene Technologien existieren. Die wichtigsten recycelbaren Metalle aus Primärbatterien stellen z. Zt. Mangan, Zink und Eisen dar. Die vorhandenen Prozesse sind allerdings nicht effizient genug, so dass es erforderlich ist, neue Prozesse zu entwickeln bzw. die vorhandenen Technologien zu verbessern, damit diese Metalle effizienter aus dem Abfallstrom abgetrennt und als wertvolles Material dem Stoffkreislauf wieder zugeführt werden können.

In dieser Arbeit wird die Durchführbarkeit der Erzeugung einer FeMn-Legierung und eines ZnO-Konzentrates aus Primärbatterieschrott untersucht. Der Arbeit ist in zwei experimentelle Bereiche unterteilt. In dem ersten experimentellen Schritt werden Metall-Schlacke-Gleichgewichtversuche durchgeführt, um die Zusammensetzung der Schlacken für den Submerged Arc Furnace Prozess (SAF-Prozess) festzulegen. Anschließend erfolgen zunächst im Labor- und später im Pilot-Maßstab Versuche im Lichtbogenofen, um die gefundene günstigste Schlackenzusammensetzung zu testen. Die Gleichgewichtversuche sowie der SAF-Prozess werden zusätzlich mit der thermochemischen Software FactSage[®] 5.3.1 theoretisch modelliert. Der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern, wie Temperatur, Schlackenzusammensetzung und Kohlenstoffzugabe wird analysiert.

6 Hauptteil

6.1 Stand der Technik zum Recycling von Primärbatterien

Die Mehrzahl der benutzten Gerätebatterien in Entwicklungsländern wird weder für eine umweltverträgliche Deponierung aufbereitet noch wertstoffmäßig recycelt. Dieses liegt sowohl an den nicht verfügbaren Recyclingtechnologien, den fehlenden separaten Erfassungs- und Sammelstrukturen als auch an dem geringen ökonomischen Anreiz zur Rückgewinnung der Wertstoffe aus Gerätebatterien. Das Recycling von Gerätebatterien ist in den Industrieländern oftmals nur deshalb ökonomisch tragfähig, weil die Kosten für die vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Entsorgungswege entsprechend hoch sind bzw. anderweitige finanzielle Anreize geschaffen wurden (Pfand, Abgabe, etc.) [Kie88], [Kre01].

Die Wahl der Recyclingtechnologie hängt von der Wirtschaftlichkeit des Prozesses und den Gesetzesvorgaben ab. Nach der Trennung der Bestandteile des Batterieschrotts durch mechanische Verfahren stehen im Grunde zwei Recyclingmethoden, pyro- und hydrometallurgisch, zur Verfügung [LK95].

6.1.1 Industrielle Verfahren zur Verwertung von zink- und manganhaltigen Batterien

Ziel dieser Prozesse ist die Rückgewinnung der Metalle und andere Wertstoffe im Hochtemperatur-Prozessfenster. Pyrometallurgische Verfahren sind auch in der Lage das in Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien enthaltene Quecksilber abzutrennen [NN90].

Die Batterien der chemischen Systeme Alkali-Mangan sowie Zink-Kohle weisen erhebliche Gehalte an Zink auf, so dass bei der Verwertung dieser Batterien neben der Vermeidung ihrer Deponierung die Wiedergewinnung des Zinks im Vordergrund steht. Die unter ökonomischen Gesichtspunkten besonders interessante Verwertung dieser Batteriesysteme in bestehenden Produktionsanlagen der Nichteisen (NE) Metallindustrie und der Eisen- und Stahlindustrie sowie ihrer Zulieferer wird im Folgenden dargestellt. Daneben kommen spezialisierte Verfahren zum Einsatz, die auch Batterien mit höheren Quecksilbergehalten verwerten können, wie der bei der Batrek Industrie AG eingesetzte Batrek-(Sumitomo-)Prozess oder der Oxyreducer der Citron S.A. Auch der bei VALDI zur Ferrolegierungsherstellung betriebene Elektrolichtbogenofen kann quecksilberhaltige Batterien verwerten. Diese Verfahren sind jedoch im Vergleich zur Deponierung auf Sonderabfalldeponien teurer, so dass einige Sammelsysteme wirtschaftlichen Motiven die Beseitigung der Verwertung partiell oder vollständig vorziehen.

6.1.1.1 Sumitomo-Prozess

Dieser Prozess wurde entwickelt, um ausgediente Zn-MnO₂ Batterien zu behandeln. Geschaffen in den 80er Jahren war dies einer der ersten Prozesse zur Behandlung von Haushaltsbatterien. Zurzeit wird der Sumitomo Prozess industriell in Wimmis in der Schweiz bei der Batrek Industrie AG betrieben. Eine Einheit mit einer Kapazität von 2 000 Tonnen Primärbatterien pro Jahr wurde 1992 installiert. Drei Jahre später, im Jahr 1995, konnten bereits bis zu 3 000 Tonnen pro Jahr verarbeitet werden [FF90]. Der Prozess besteht aus zwei Hauptschritten. Im ersten Schritt verdampft das Quecksilber bei einer Temperatur von 750 °C, bevor im zweiten Schritt die

Reduktion des MnO_2 in einem Induktions-Elektroofen bei 1 500 °C erfolgt [Kre98]. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

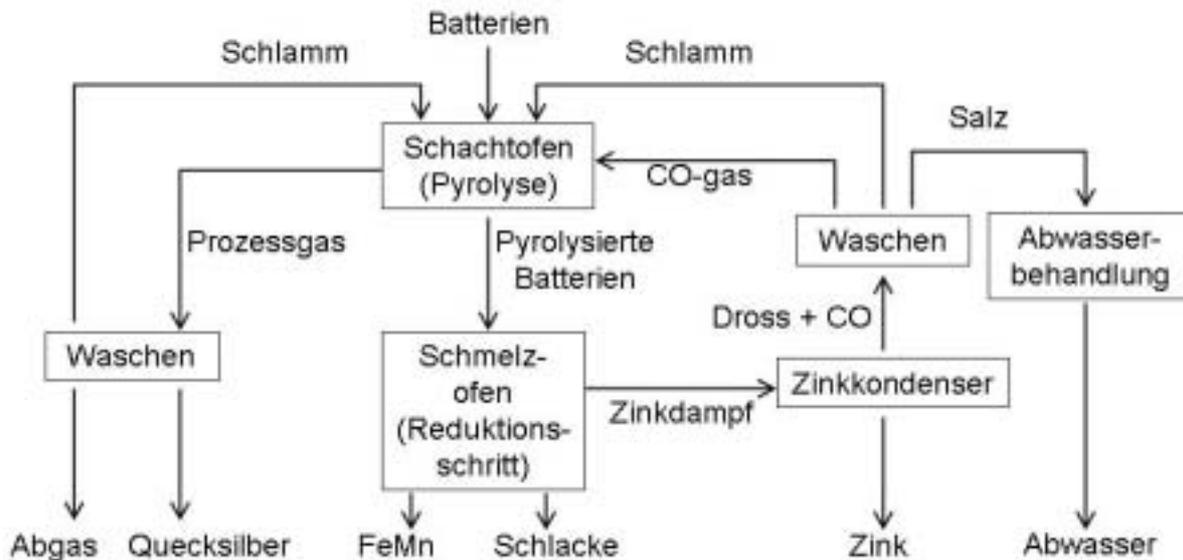


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Batrec-(Sumitomo)-Prozesses [BW95]

6.1.1.2 Inmetco-Prozess

Der Prozess der Firma Inmetco in den USA wurde geschaffen, um Fe, Zn und Pb aus Stahlwerksflugstaub zurück zu gewinnen [Kre99], [Kreb99]. Zunächst wird der Flugstaub mit Kohlenstoff, vermischt und anschließend pelletiert. Die hergestellten Pellets mit einem Durchmesser von ca. 12 mm werden zunächst in einem Drehherdofen bei 1 350 °C eingesetzt. Dort findet die Reduktion von Zink- und Bleioxiden statt. Die Metalle Blei und Zink werden nach ihrer Verflüchtigung in der Ofenatmosphäre reoxidiert und im Filterstaub angereichert. Nach ungefähr 15 Minuten ist dieser Prozess nahezu abgeschlossen. Die im Drehrohrföfen erzeugten, im Grunde metallischen, Fe-Cr-Pellets werden in einem Elektrolichtbogenföfen geschmolzen.

Der Inmetco-Prozess erlaubt ebenfalls die Behandlung anderer eisenhaltiger aber quecksilberfreier Sonderabfälle, wie z. B. Batterien. So werden NiCd, NiFe, NiMH, Li-Ionen und Zn-Mn-Batterien durch den Inmetco-Prozess recycelt [OET01], [HMS92], [GPM83], [NN05]. In NiCd-Batterien enthaltenes Cadmium wird durch das Gassystem zusammen mit anderen flüchtigen Metallen abgeschieden und gesammelt. Der anfallende Flugstaub wird im Anschluss an andere Unternehmen zur Wiedergewinnung der Metalle verkauft.

6.1.1.3 Recytec-Prozess

Ein weiterer in der Schweiz betriebener Prozess ist das Recytec-Verfahren. Die installierte Kapazität beträgt 2000 Tonnen Haushaltsbatterien pro Jahr. Der Prozess ist dem ersten Schritt des Sumitomo-Prozesses ähnlich. In einem Schachtofen werden bei einer Temperatur von 650 °C [Amm95] Quecksilber und Quecksilberchloride, die in Alkali-Primärbatterien enthalten sind, beseitigt. Der so behandelte Batterieschrott wird anschließend weiter verkauft.

6.1.1.4 B.U.S AG, Wälzrohr-Verfahren

Die B.U.S AG ist eines der größten Unternehmen zur Verwertung metallhaltiger Abfälle in Europa. Sie betreibt an einer Reihe von Standorten im In- und Ausland Wälzrohre, die hauptsächlich zur Verwertung von EAF-Staub eingesetzt werden [FAP94]. Dabei steht die Gewinnung eines Staubkonzentrats (Wälzoxid) im Vordergrund, in dem Zink derart angereichert ist, dass es zur Zinkgewinnung genutzt werden kann. Die Erzeugung einer Schlacke, die im Straßen- und Wegebau nutzbar ist, ist prozentscheidend. Der prinzipielle Aufbau einer Wälzanlage ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Hauptprodukt des Wälzprozesses, das Wälzoxid, enthält in der Regel zwischen 50 - 60 Gew.-% Zink sowie 7 - 13 Gew.-% Blei. Das Wälzoxid wird an Zinkhütten verkauft, die das oxidische Material laugen und metallisches Zink erzeugen. Je nachdem ob das Wälzrohr mit saurer oder basischer Schlacke betrieben wird, werden neben Koks, der als Reduktionsmittel und Energieträger dient, SiO_2 (Silika) oder Kalk zugesetzt und damit die erwünschte Basizität eingestellt. In Freiberg, wo die Verwertung von Batterien im Wälzrohr erprobt wurde, setzte die B.U.S AG erstmalig das SDHL-Verfahren ein. Das innovative Verfahren, das eine erhebliche Verbesserung des klassischen Wälzprozesses darstellt, ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

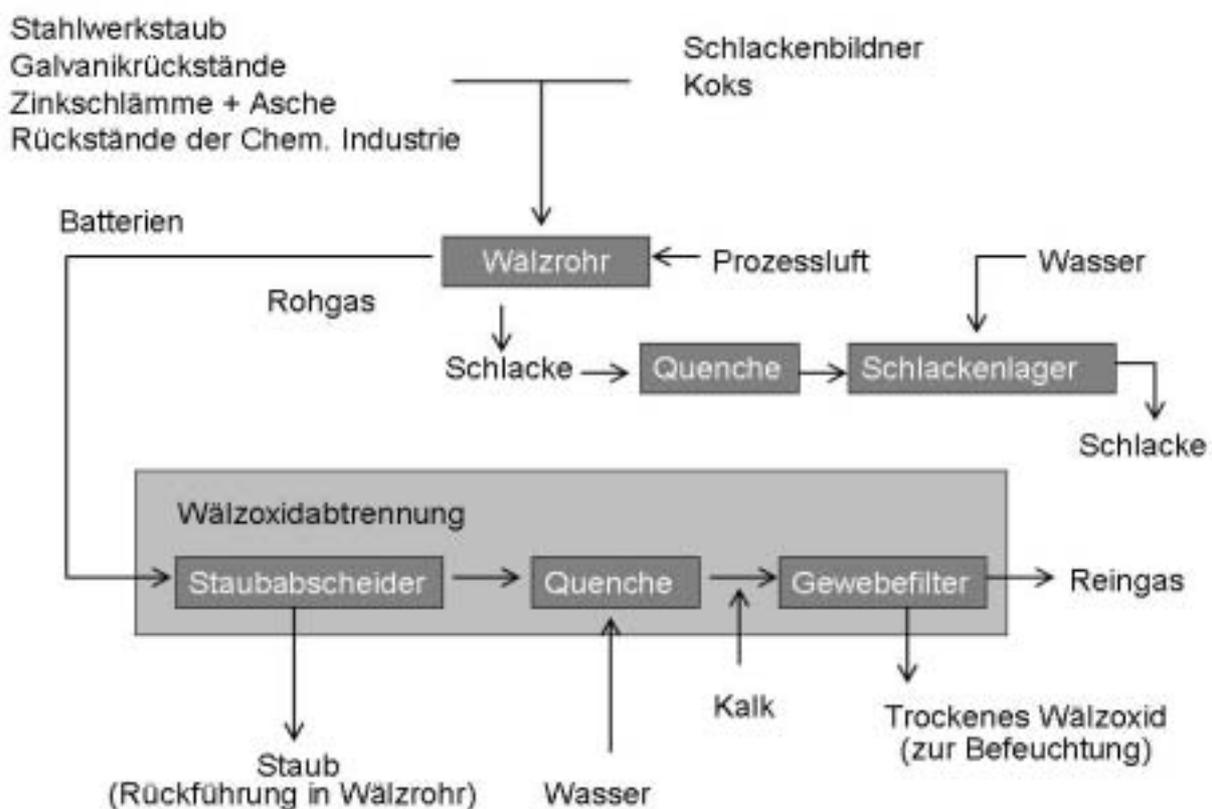


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Wälzanlage

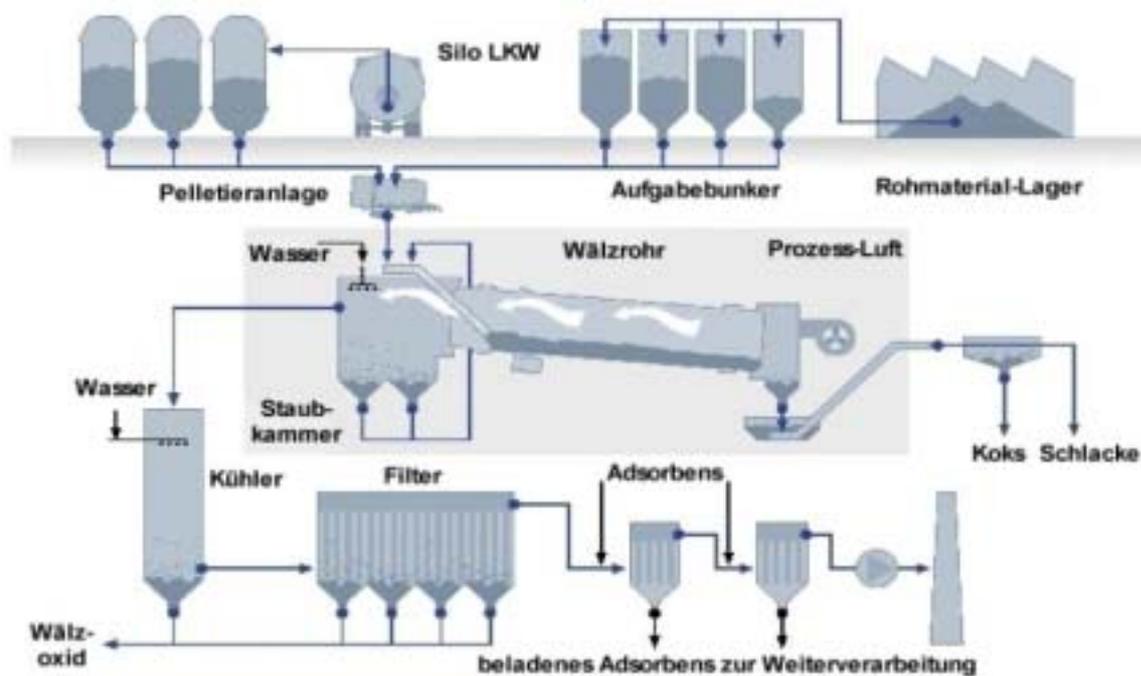


Abbildung 3: Darstellung der Wälzanlage mit SDHL-Verfahren in Freiberg-Deutschland [FAP94]

Staubförmige Einsatzstoffe werden in Silos gelagert, während stichfestes, feuchtes Material sowie vorpelletierte Stahlwerksstäube in Rohmateriallagern gebunkert werden. Die staubförmigen Einsatzstoffe werden in einer Pelletieranlage mit Koks und Zuschlagstoffen gemischt und in den Ofeneintragsbunker gebracht. Die stichfesten bzw. vorpelletierten Einsatzstoffe werden entweder direkt in den Eintragsbunker gefördert oder zunächst in die Pelletieranlage gebracht. Das Wälzrohr wird aus den Ofeneintragsbunkern über ein Aufgaberohr beschickt. Dabei wird mit Hilfe von Bandwaagen die erforderliche Mischung aus Koks und dem sonstigen Aufgabegut erzeugt. Das Wälzrohr besitzt eine Länge von rund 40 m und einen Durchmesser von rund 3,6 m (außen). Es ist leicht geneigt und wird mit bis zu 1,6 Umdrehungen je Minute gedreht (Normalbetrieb 1 U/min). Durch die Drehung wandert die Charge innerhalb von 4 bis 6 Stunden durch den Ofen und wird dabei zunächst getrocknet und erhitzt. Bei etwa 1 100 bis 1 200 °C werden die im Aufgabematerial enthaltenen Metalloxide reduziert. Dabei werden Zink und Blei verdampft und mit dem Gasstrom zum Gasaustritt des Rohrs geführt. Mit dem Sauerstoff der Prozessluft bilden die Metalle wieder Oxide, die in den nachgeschalteten Gasreinigungsstufen abgeschieden werden.

Das Prozessgas wird durch eine Staubkammer geführt, in der sich schwere Partikel absetzen. Diese werden erneut in das Wälzrohr chargiert. Das von groben Partikeln befreite Prozessgas wird anschließend in sogenannte Gasmischkammern geleitet, wo es mit der Abluft der Nassentschlackung zusammengeführt wird. Dadurch wird das rund 800 °C heiße Prozessgas auf rund 350 °C gekühlt. Ebe das Gas in die Produktfilter geleitet werden kann, muss es in einem Flachrohrkühler auf etwa 135 °C gekühlt werden, wobei bereits ein Teil des Wälzoxids abgeschieden wird. Die Produktfilter (4 Kammern) sind Gewebefilter, in denen das Wälzoxid aus dem Prozessgasstrom entfernt wird. Hierdurch können evtl. vorhandene Dioxine und Quecksilber aus dem Abgas entfernt werden [NN00].

6.1.1.5 VALDI-Prozess

VALDI ist ein Gemeinschaftsunternehmen von AFE Metal und TREDI. Es wurde 1997 zur Verwertung komplexer metallhaltiger Kuppelprodukte und Abfälle wie Stäube, Oxide, Hydroxide, Schlämme, Katalysatoren und nicht zuletzt Batterien gegründet. In Feurs (Frankreich) setzt VALDI zur Verwertung von Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien als zentrales Aggregat einen 3,5 MVA Elektrolichtbogen (EAF) ein, der eine Schmelzleistung von rund 1,5 t/h besitzt. Es werden Batterien mit einem Quecksilbergehalt von bis zu 500 ppm eingesetzt [RHJ99]. Neben der Anlage in Feurs betreibt Valdi in Le Palais einen weiteren Ofen mit verdecktem Lichtbogen (SAF-Prozess), der eine Schmelzleistung von rund 3 t/h besitzt. In der Sortierstufe, die in einem Partnerunternehmen durchgeführt wird, werden aus dem gesammelten Batteriegemisch verschiedenen Fraktionen separiert und an geeignete Verwertungsunternehmen weitergeleitet. VALDI verwertet die Fraktionen Alkali/Mangan- und Zink/Kohle-Batterien, wobei der hohe Grenzwert von 500 ppm Hg für das Einsatzmaterial keine Trennung zwischen den jüngeren, quecksilberfreien und älteren, z. T. hoch quecksilberhaltigen Batterien erforderlich macht. Batterien, die in einer Dimension mehr als 50 mm aufweisen, werden zunächst gebrochen, damit sie problemlos in den EAF gefördert werden können. Die Chargierung erfolgt automatisch und kontinuierlich durch einen Einfülltrichter über dem Ofen. Die Batteriechargierung wird erst begonnen, nachdem bereits ein „Schmelzesumpf“, das heißt eine gewisse Grundmasse an flüssiger Schmelze im Ofen vorliegt. Die Zuführung weiterer Batterien wird gestoppt, wenn der Schmelzspiegel an seinem oberen Ende angekommen ist. Zusammen mit den Batterien wird kontinuierlich Kalk, Aluminium- und Siliziumoxidgemische und gebrauchtes Dolomit Feuerfestmaterial sowie ein Reduktionsmittel hinzugefügt, um die Bildung einer gut abtrennbaren Schlacke zu erleichtern bzw. die Reduktion des Mangandioxids aus den Batterien zu erreichen. Das Mangan bildet zusammen mit den Eisen- bzw. Stahlbestandteilen aus den Batterien ein Ferromangan, das in Masseln abgegossen und verkauft wird. Die glasartige Schlacke wird seit Beginn 2000 extern weiterverwertet. In ihr sind die mineralischen Bestandteile sowie zum Teil die Alkalien und Halogene gebunden.

Das Zink der Batterien verdampft bei den hohen Temperaturen im Ofen von ca. 1 600 °C, oxidiert im Gasstrom und wird in Filtern als Produkt abgeschieden. Neben dem Zink werden im Gasreinigungssystem, das aus einer Kaltluftquensche, einer Aktivkohleeindüsung sowie einen Gewebefilter besteht, als weitere Staubbestandteile Quecksilber (als Zinkverbindung) sowie über mechanische Verstaubung mit geführte feine Bestandteile des Einsatzmaterials und die eingedüste Aktivkohle abgeschieden. Die Kaltluftquensche zu Beginn des Abgasreinigungssystems verhindert durch die zügige Abkühlung der heißen Prozessgase von etwa 1 100 °C auf 200 °C die Bildung von Dioxinen. So wurde bei einer Messung eine Konzentration von Dioxinen und Furanen von 0,17 pg/Nm³ festgestellt [RN01]. Hauptenergieträger ist die über die Elektroden eingebrachte elektrische Energie, durch die die zum Einschmelzen und zur Verdampfung des Zinks erforderliche Wärmeenergie in den Prozess eingebracht wird. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der Ferromanganherstellung im EAF.

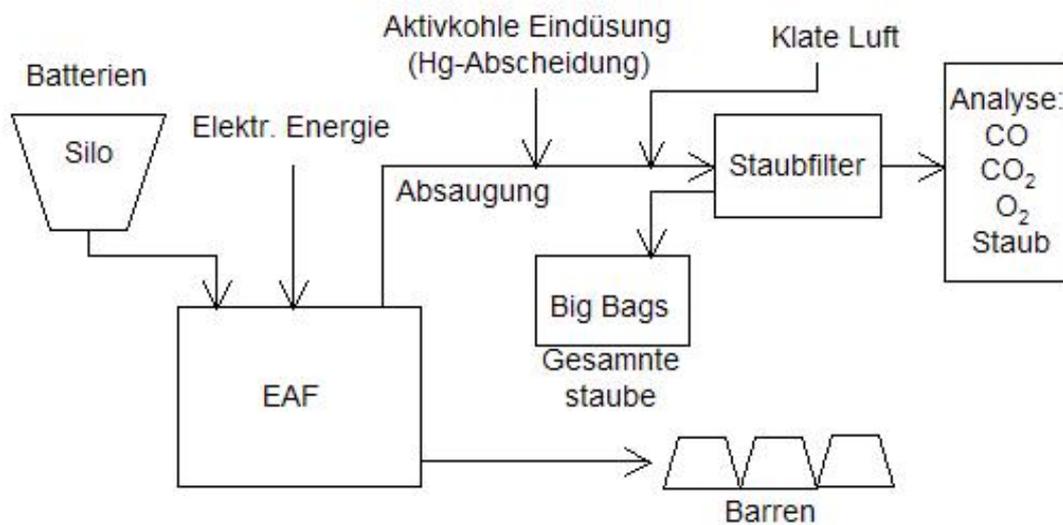


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Ferromanganherstellung im EAF [RHJ99]

6.1.1.6 Integration in bestehende EAF-Prozesse der Stahlindustrie

Stahlschrott ist weltweit das am meisten recycelte Material. Die Elektrolichtbogenöfen (EAF) der Stahlwerke sind bei weitem die größten Verbraucher dieses Materials. Lichtbogenöfen produzieren im Jahr 2004 mehr als 38 % (62 Mio t) der Europäischen Stahlproduktion und mehr als 33 % weltweit (280 Mio t). Dieser Anteil wird weiter wachsen.

Lichtbogenöfen sind in der Lage, ein sehr breites Spektrum von Stählen, von Armierungsstählen bis zu hochlegierten und rostfreien Stählen von geringerer Qualität, zu produzieren. Daher sind sie zur Batteriewiederverwertung gut geeignet. Die Elektrolichtbogenöfen der Ferrolegierungs-Industrie arbeiten mit abgedecktem Lichtbogen, damit durch den großen elektrischen Widerstand der Erze kein Kurzschluss entsteht. Je nach Größe und Aufgabetemperatur des Einsatzmaterials beträgt hier der Bedarf an elektrischer Energie beispielsweise 2 000 – 3 800 kWh/t_{FeCr} bei der Fe-Cr-Produktion. Reine Schrottschmelzöfen der Stahlindustrie benötigen rund 500 Wh/t_{Stahl} an elektrischer Energie zuzüglich weiter Energie für Gasbrenner und Kohle. Zur Optimalen Energieausnutzung gehen die neuesten Entwicklungen bei Drehstromöfen hin zur Erhöhung der Sekundärspannung und zur Bauweise von Doppelschachtöfen, was ein Vorheizen des Aufgabegutes bewirkt. In Abbildung 5 ist ein Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen dargestellt.

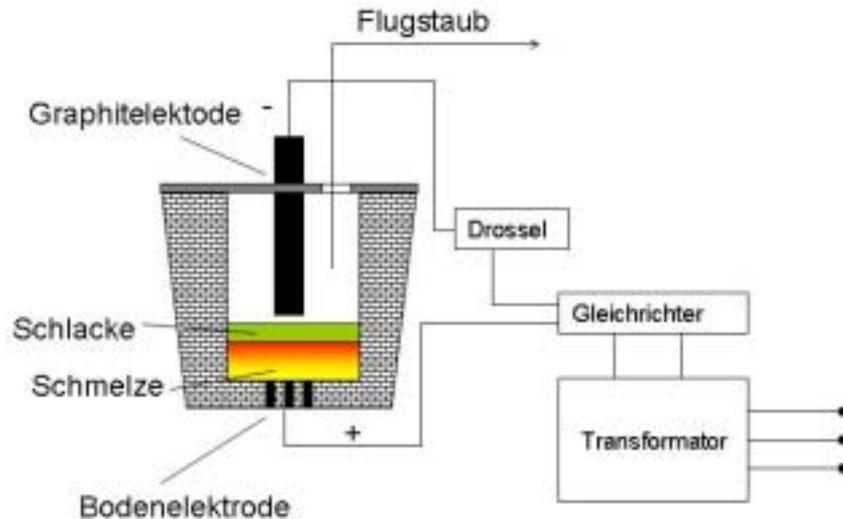


Abbildung 5: Gleichstrom Elektrolichtbogenofen

Da die Batterieindustrie kein Quecksilber mehr bei Zink-Kohlenstoff-Batterien und Alkali-Manganbatterien einsetzt, kann man sie als einen idealen Zusatz zu Stahlschrott ansehen, der effizient und effektiv in EAF Stahlwerken recycelt werden kann. Heute können Alkali- und Zink-Kohle-Batterien erfolgreich innerhalb der bestehenden Prozesse der Metallindustrie recycelt werden. Das Hauptinteresse hinsichtlich des Recyclings von Batterien richtet sich z. Zt. auf den Elektrolichtbogenofen, wie er bei der Stahlherstellung verwendet wird. Das Schmelzen von Stahlschrott mittels des Elektrolichtbogenofens hat bereits einen sehr hohen Stellenwert und ist somit bezeichnend als der größte und erfolgreichste Recyclingprozess in der Metallindustrie.

Das Elektrolichtbogenverfahren stellt den ersten Schritt im Recycling von Stahl und Zink aus inländischen, gewerblichen oder industriellen Bereichen dar. Darin sind Materialien aus der Bau- und Fahrzeugindustrie aber auch bspw. Elektro-Haushaltsgeräte, Speise- und Getränkebehälter sowie zahlreiche weitere Verbrauchsgegenstände eingeschlossen. Zudem hat mittlerweile die Metallindustrie erkannt, dass ihre Abfallströme sehr nützliche und vor allem wertvolle Bestandteile enthalten, die gewonnen werden können. Ofenschlacke kann bspw. zerkleinert, gesiebt und anschließend als Produkt für die Bauindustrie verkauft werden. Gereinigter Walzzunder wird auch in verschiedenen Bereichen wieder eingesetzt, wie bspw. in der Zementindustrie oder der Eisenlegierungsindustrie. Zinkreicher Flugstaub z. B. wird in die Zinkindustrie verkauft, wo er im Wälzprozess behandelt und das enthaltene Zink zurückgewonnen wird. Bei ausreichend hohem Zinkgehalt im Flugstaub ist auch ein direkter Einsatz im Imperial-Smelting-Ofen möglich, wobei ein vorangehender Wälzprozess nicht mehr benötigt wird und viele damit in Verbindung stehenden Umweltbelastungen vermieden werden.

Die quecksilberfreien Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien bieten sehr gute Synergien zu den allgemein eingesetzten Materialien, die beim Recyclingprozess mittels des Elektrolichtbogenofens chargiert werden. Stahl, Mangan, Kohlenstoff und Zink, die 65 Mass.-% der Batterien bilden, werden alle erfolgreich recycelt oder konnten im Rahmen des Gesamtprozesses anderweitig genutzt werden. Die übrigen Bestandteile, wie z. B. Feuchtigkeit, Papier, Bitumen werden größtenteils harmlos verbrannt bzw. im Laufe des Stahlherstellungsprozesses verflüchtigt [Pop01]. Tabelle

1 zeigt die Wirkungen einer Marktmischung von Alkali-Mn (60 %)- und Zn-C (40 %) Batterien auf einen LBO.

Tabelle 1: Wirkungen von Bestandteil einer Marktmischung von Alkali-Mn-(60 %)- und Zn-C-(40 %)-Batterien auf einen Stahlwerks-Lichtbogenofen (EAF) [Pop01]

Bestandteil	(%)	Wirkung auf dem Prozess
Mangan	19,36	Geht hauptsächlich als MnO zur Schlackenmenge.
Zink	16,72	Konzentriert sich hauptsächlich in Filteranlagenstaub als ZnO, erlaubt rentablere Wiederverwertung in Drehrohröfen, etc.
Kohlenstoff	5,91	Recycelt in flüssigem Stahl oder kann als Energielieferant zugesetzten Kohlenstoff ersetzen
Kaliumhydroxid	3,22	Geht als K ₂ O in den Filterstaub
Stahl	21,62	Geht in flüssigen Stahl und vergrößert die Ausbeute
Nickel	0,32	Löst sich hauptsächlich in flüssigem Stahl auf; eine 1% Batteriezugabe könnte Cu in der Schmelze um zirka 0,005% und Ni durch etwa 0,003% steigern. Dies ist in den meisten niedrigen Qualitätsstählen bedeutungslos
Blei	0,02	
Zinn	0,01	
Messing	0,75	
Papier	0,87	Verbrennung zu CO ₂ , H ₂ O
Bitumen	0,44	
Plastik	3,00	Verbrennung zu CO ₂ , H ₂ O und HCl; das meiste HCl wird an Metalle im Filterstaub gebunden.
Zinkchlorid	0,32	zu Zn-Metall.
Ammonium Chlorid	2,57	Zerfällt zu NO ₂ , HCl und H ₂ O
Sauerstoff	13,98	An Mn gebunden in der Schlacke und als andere Oxide verlässt es den Ofen
Wasser	11,00	Verdunstet

Bei jedem Gewichtprozent Batteriezugabe nimmt das Stahlgewicht um etwa 0,2 % zu. Allerdings enthalten Batterien auch kleine Mengen an Begleitmetallen wie Nickel, Zinn und Kupfer, so das für jedes zugegebene Gewichtprozent auch diese Elementgehalte um rund 0.01 % steigen was für einige Stahlgüten problematisch sein kann, jedoch bei Baustahl z. B. unerheblich ist. Allgemein wird angenommen, dass eine 3-prozentige Batteriezugabe, die zu einer Kupferzunahme von etwa 0,015 % führt, die Grenze darstellt, unter der es zu keiner negativen Produktbeeinflussung kommt.

Etwa 6 % des Batteriegewichtes sind Kohlenstoff, der entweder direkt verbrannt und zur verfügbaren Energie hinzugefügt wird oder der sich im Stahlbad löst und vom eingebrachten Sauerstoff vor dem Abstich oxidiert wird. In beiden Fällen ist dies eine nützliche Zugabe oder ein Ersatz, der normalerweise mit 0,5 bis 2 % des Schrottgewichtes berechnet werden kann. Das Manganoxid (Braunstein) der Batterien wird normalerweise in der Schlacke eingebunden, die dadurch mengenmäßig um etwa 250 kg pro Tonne hinzugefügter Batterien ansteigt. Bei einem typischen Stahl/Schlackenverhältnis bedeutet die 1-prozentige Batteriezugabe eine 2,5-prozentige Schlackenzunahme. Für die Qualität der Schlacke im

Stahlherstellungsprozess ergeben sich keine signifikanten Auswirkungen, noch für deren Verarbeitbarkeit und Verkauf. Es ist möglich, dass etwas Mangan im Stahl zurückgehalten wird und somit den Bedarf bei Legierungszusätzen reduziert, was besonders gilt, wenn mit niedrig aktivem Sauerstoff im Bad gearbeitet wird.

Eine zu beachtende Zugabe für Stahlhersteller ist die Zinkkomponente, und zwar im Hinblick auf die Umwelt, aber auch auf die Wirtschaftlichkeit/Produktivität. In der Regel wird der größte Teil des Zinks verdampfen und zum Zinkoxidgehalt in den Entstaubungsanlagen beitragen. Für die meisten Öfen kann der gesteigerte Zinkgehalt des Filterstaubs um bis zu 6 % für jede 1-prozentige Batteriezugabe zunehmen. Wo Filterstaub an eine Sekundär-Zinkverarbeitungsanlage weitergegeben wird, kann diese Zunahme einen geldwerten Nutzen bedeuten, da die Stahlwerke für ihre Staubaufarbeitung durch den Zinkverarbeiter nach einer vom Zinkinhalt abhängigen Skala bewertet werden: hoher Zinkgehalt = niedriger berechneter Preis. In außergewöhnlich schnellen Öfen, wo die „power on“-Zeit weniger als 30 Minuten pro Durchlauf beträgt, ergeben sich Hinweise auf eine teilweise Auflösung des Zinks in Stahlbad, was letztlich zu Problemen während des Stranggießens führen könnte.

6.1.2 Vergleichende Bewertung der Recyclingverfahren

Pyrometallurgische Prozesse bieten ein höheres Potenzial und bieten erhebliche Vorteile aufgrund der kurzen bzw. entbehrlichen Vorbereitung des Primärbatterieschrotts (Tabelle 2). So gewährleistet der Gleichstrom-Elektrolichtbogenofen innerhalb der pyrometallurgischen Prozesse das bestmögliche Recycling von Primärbatterien. Die Stärken dieser Methode liegen in folgenden Aspekten:

- Eine große Menge an Primärbatterien kann in nur einem Prozessschritt mit hoher Produktivität behandelt werden; alle metallischen Elemente wie der Kohlenstoffinhalt werden wiedergewonnen oder im Prozess verwendet, wobei Kohlenstoff als Reduktionsmittel fungiert
- Die Metalle werden in Form von zwei sekundären Hochqualitätsprodukten wiedergewonnen: das metallisch kondensierte Zink (Ingots) und die Eisen-Mangan-Legierung, deren Qualität und Form der der Primärprodukte, die in der Edelstahlindustrie verwendet werden, und dem Zink für die chemische und metallurgischen Industrie vergleichbar sind.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile pyro- und hydrometallurgischer Verfahren [Kie88]

Verfahren	pyrometallurgisch	hydrometallurgisch
Vorteile	hohe Reaktionsgeschwindigkeiten	sehr selektiv und trennscharf bei den chemischen Reaktionen
	gute Raum-Zeit-Ausbeuten	hohe Reinheit der Produkte
	hohe Durchsätze	gut steuer- und optimierbar bei gleichmäßig zusammengesetzten Einsatzstoffen
	weniger empfindlich bei Schwankungen der Rohstoffzusammensetzungen	i. d. R. keine Probleme mit der Reinhaltung der Luft
Nachteile	weniger selektiv und trennscharf bei chemischen Reaktionen	geringere Reaktionsgeschwindigkeiten
	Wiederholung von Prozessstufen häufig erforderlich	geringere Durchsätze
	Abgas- und Lärmprobleme	empfindlich gegen Schwankungen in der Rohstoffzusammensetzung Deponie- und Abwasserprobleme Einsatz z.T. gefährlicher Chemikalien

Tabelle 3 fasst alle verfügbaren Informationen über die verschiedenen Prozesse zum Recycling von Primärbatterien durch pyrometallurgische Verfahren zusammen.

Tabelle 3: Weitere verwendete pyrometallurgische Verfahren zum Recycling von Primärbatterien [Mut96]

Verfahren / vgl. Abschnitt	Betreiber	Standort (Land)	Verwertungskapazität für Batterien	Einsetzbare Batteriesysteme*
Wälzprozess	B.U.S. AG, Duisburg	Freiberg (D) + weitere Standorte	mehrere Tausend t/a je Standort	zinkhaltige Batterien (quecksilberfrei)
Batrec (Sumitomo Prozess)	Batrec Industrie AG, Wimmis (Schweiz)	Wimmis (CH)	3.500 t/a (erweiterung auf 5.000 t/a geplant)	zinkhaltige Batterien
Elektrolichtbogenofen Ferrolegierungstherstellung	Valdi, Feurs, Le Palais (Frankreich)	Feurs (F), Le Palais (F)	15.000 t/a (geplante Werte)	zinkhaltige Batterien
DK- (Hochofen-) Prozess Gissereirohstoffsenerzeugung	DK Recycling und Roheisen GmbH, Duisburg	Duisburg (D)	mehrere Tausend t/a (noch nicht bestimmbar)	zinkhaltige Batterien (quecksilberfrei)
Elektrolichtbogenofen (Stahlerzeugung)	Verschiedene in den USA, England, Spanien und Niederlande	z.B. Alblasterdam (NL), Sherness (UK), Alabama (USA)	1-3% des Einsatzmaterials entsprechend jeweils mehreren Tausend t/a	zinkhaltige Batterien
Erachem-Prozess	Revatech S.A., Erachem Europe	Lütich (B), Tertre (B)	3.000-4.000 t/a	zinkhaltige Batterien
DMA	Chemtec, Österreich	Simmering (Au)	3.000 t/a	zinkhaltige Batterien, Li
Dörschelofen	ABRG mbH, Arnoldstein	Arnoldstein (Au)	Projektstadium	zinkhaltige Batterien
Oxyreducer-Verfahren	Citron S.A. Rogerville (Frankreich)	Rogerville (F)	23.000 t/a (genehmigt) sonst 130.000 t/a	Gros sortierte Batteriemischungen

6.1.3 Motivation zu Festlegung auf einen SAF-Prozess

Ferromangan und Zinkoxid sollen in einem einstufigen Prozess erzeugt werden, um den Recyclingprozess von Primärbatterien zu garantieren. Die Anwendung von pyrometallurgischen anstelle von hydrometallurgischen Prozessen bietet ein höheres Potential und größere Vorteile aufgrund der kurzen oder sogar völlig entbehrlichen Vorbereitung des Primärbatterieschrotts. Somit gewährleistet der Elektrolichtbogenofen innerhalb der pyrometallurgischen Prozesse, das bestmögliche Recycling von Primärbatterien. Die Stärken dieser Methode liegen in folgenden Aspekten: a) eine große Menge an Primärbatterien kann in nur einem Prozessschritt mit hoher Produktivität behandelt werden; alle metallischen Elemente wie der Kohlenstoffinhalt der Primärbatterien werden wiedergewonnen oder im Prozess verwendet, wobei Kohlenstoff als Reduktionsmittel fungiert und b) die Metalle werden in Form von zwei sekundären Hochqualitätsprodukten wiedergewonnen: die Zinkoxid- und die Ferromangan-Legierung, deren Qualität und Form die der Primärprodukte ähnelt, die in der Edelstahl- und metallurgischen Industrie verwendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Durchführbarkeit untersucht eine FeMn-Legierung und ein ZnO-Konzentrat aus Primärenbatterieschrott in einem Gleichstrom SAF-Prozess zu gewinnen. Die erwarteten "metallische Recyclingquoten" sind in Abbildung 6 gezeigt (durch karbothermische Reduktion) (SAF-Prozess). Diese Arbeit ist in zwei experimentelle Bereiche unterteilt. Im ersten experimentellen Schritt wurden Metall-Schlacke-Gleichgewichtsversuche durchgeführt, um die Zusammensetzung der Schlacken für den SAF-Prozess festzulegen. Anschließend erfolgten zunächst im Labor- und später im Pilot-Maßstab Versuche im Lichtbogenofen, um die gefundene günstigste Schlackenzusammensetzung zu testen. Die Gleichgewichtsversuche, sowie der SAF-Prozess wurden hierzu mit der thermo-chemischen Software FactSage 5.3.1 theoretisch modelliert. Der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern wie Temperatur, Schlackenzusammensetzung und Kohlenstoffzugabe wurden analysiert.

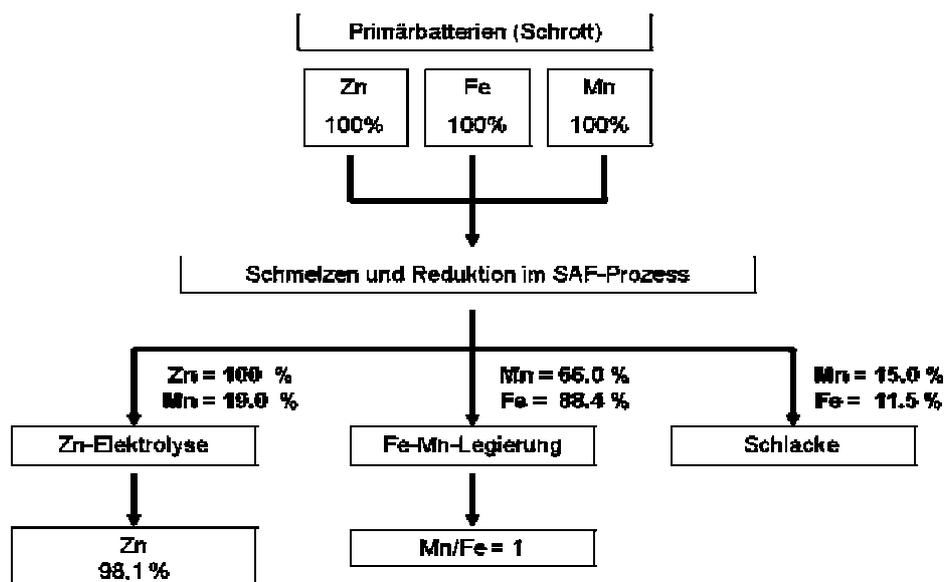


Abbildung 6: Erwartete durchschnittliche metallische Recyclingquoten in einem SAF-Prozess während der Recycling von Primärbatterien [RFB06]

6.2 Charakterisierung des eingesetzten Batterieschrottes

6.2.1 Vorbereitung und Analyse der pyrolysierten Primärbatterien

In einem Schachtofen wurden zuerst etwa 2 000 kg gebrauchte Primärbatterien bei ca. 700 °C pyrolysiert, um enthaltenes Quecksilber, Elektrolyt und Kunststoffe zu eliminieren. Nach der Abkühlung wurden die pyrolysierten Primärbatterien zum Schutz vor atmosphärischer Feuchtigkeit in einem hermetisches Gefäß gelagert. Die Mischung aus pyrolysierten Primärbatterien enthält Mangan- und Zinkoxide, Eisen, Verbrennungsrückstände sowie pulverisiertes und nichtpulverisiertes Graphit. Abbildung 7 (links) zeigt die pyrolysierte Primärbatteriemischung und (rechts) ihre Komponenten.



Abbildung 7: Pyrolysierte Batterien (links) und ihre Komponenten (rechts)

Aus dieser Menge wurden etwa 200 kg der pyrolysierten Primärbatterien entnommen, mechanisch gemischt und homogenisiert. Da die Mischung verschiedene Komponenten mit starken Schwankungen in der Korngröße enthält, ist dies essentiell für eine repräsentative Probennahme. Die eigentliche Probennahme erfolgte nach dem sog. „Kegeltrennverfahren“. Dafür wurden ca. 100 kg der homogenisierten Primärbatterien zu einem kegelförmigen Haufen aufgeschüttet. Dieser Haufen wurde intensiv vermischt und anschließend in vier Teile unterteilt. Zwei diagonal gegenüberliegende Teile wurden aus der Mischung entfernt und verworfen, während die restlichen beiden Viertel erneut gemischt und homogenisiert wurden. Mit dieser neuen Mischung wurde das Vorgehen solange wiederholt, bis eine repräsentative, handhabbare Probenmenge von ca. 600 bis 900 g für die Analyse zur Verfügung stand. Abbildung 8 zeigt das Prinzip des Kegeltrennverfahren.

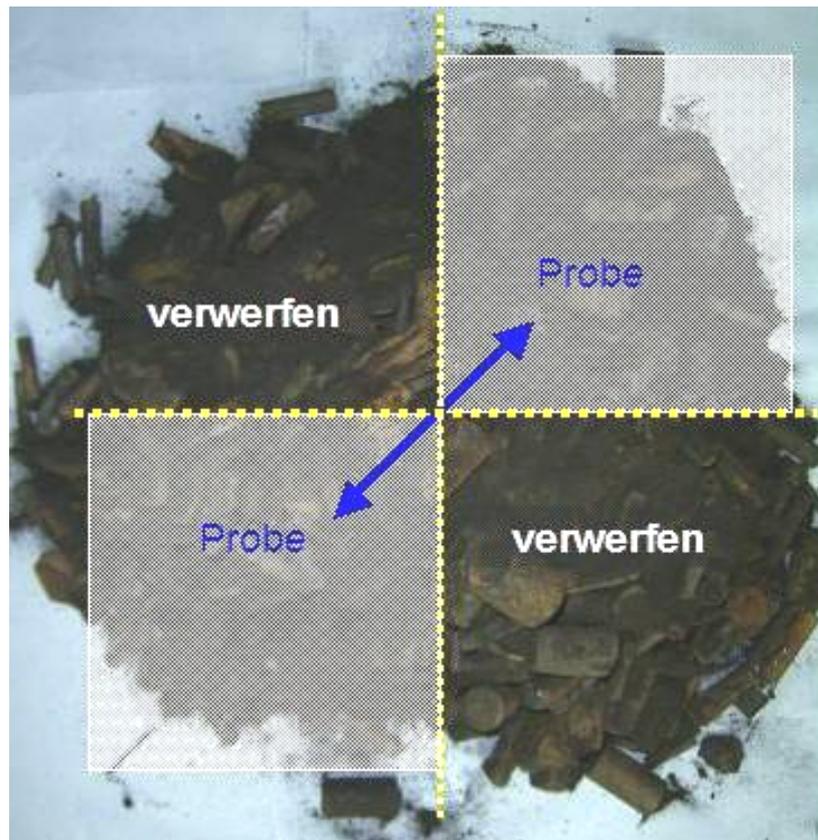


Abbildung 8: Kegeltrennverfahren zur Beprobung von Schüttgut (hier pyrolysierte Primärbatterien)

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der pyrolysierten Primärbatterien wurden die folgendes Vorgehen gewählt. Zunächst wurde das Probengewicht für jeden Versuch ermittelt. Die jeweilige Probe wurde dann in einen Glasbehälter, der mit Königswasser gefüllt war, überführt. Königswasser ist eine Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure im Verhältnis 3 : 1 und stellt den Aufschluss des Großteils der in den Proben enthaltenen Verbindungen sicher. Zu Beginn der Versuche wurde die Lösung bis auf eine Temperatur von 90 °C erwärmt, die Batterien wurden langsam und stetig in die Lösung chargiert. Während der gesamten Laugung arbeitete ein Teflon-Rührer bei ungefähr 300 U/min, um eine gute Mischung der Lauge sicherzustellen. Bei jedem der drei Versuche wurden ca. zwei Liter Königswasser verwendet, die Laugungsdauer betrug jeweils 24 h.

Die Einwaagegewichte der jeweiligen Versuche betragen:

- Erster Versuch: 649,85 g
- Zweiter Versuch: 793,17 g
- Dritter Versuch: 819,03 g

Die Probenmenge war für jeden Versuch verschieden, da es sich um eine aleatorische Probennahme handelte, bei der die große Inhomogenität des Materials (Batterien und Pulver) zu einer starken Schwankung der Probenmassen führt. Abbildung 9 zeigt die Laugung der Mischung aus pyrolysierten Primärbatterien.



Abbildung 9: Königswasserlaugung von Primärbatterien

Die Gewichte der Laugungsrückstände waren:

- Laugungsrückstand Probe 1: 51,79 g → 7,97 % der Einwaage
- Laugungsrückstand Probe 2: 151,50 g → 19,10 % der Einwaage
- Laugungsrückstand Probe 3: 139,29 g → 17,01 % der Einwaage

Aus der Menge des Laugungsrückstandes ergibt sich der Anteil, der durch die Laugung in Lösung gebracht werden konnte:

- gelöster Anteil Probe 1: 598,06 g → 92,03 % der Einwaage
- gelöster Anteil Probe 2: 641,67 g → 80,90 % der Einwaage
- gelöster Anteil Probe 3: 679,67 g → 82,99 % der Einwaage

Bereits eine Stunde nach dem Beginn der Laugung hatte sich die Lauge dunkel verfärbt, während des folgenden Erhitzens erfolgte ein starkes Aufschäumen des Kohlenstoffs, das Volumen dieses Schaums betrug ca. 2 Liter. Während der Versuchsdurchführung verdampfte ein Teil der Lösungsmenge, am Ende der Laugungsversuche war es nicht möglich, das Volumen der Lösung genau zu bestimmen, weil die Phasengrenze zwischen der Lösung und dem Schaum aus Kohlenstoff nicht genau zu bestimmen war. Auch nach 24 h war der Aufschluss nicht vollständig abgelaufen, so dass noch feste Partikel in der Lauge zu beobachten waren. Dieser Laugungsrückstand wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Abbildung 10 zeigt den Laugungsrückstand nach dem Abfiltrieren. Es ist deutlich zu erkennen, dass insbesondere die Kohlenstoffelektroden der Batterien nicht von der Säure angegriffen wurden.

Die Lösung wurde mittels ICP-Analyse (Inductive Coupled Plasma) analysiert, der Kohlenstoffgehalt des Laugungsrückstandes wurde im LECO-Ofen und die Metallgehalte des Laugungsrückstandes wurden nach der RFA-Methode analysiert.

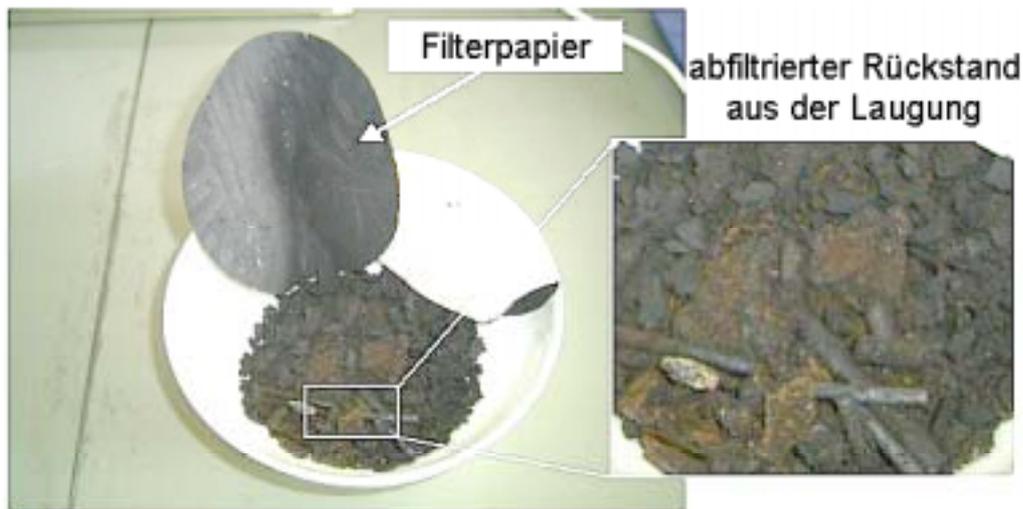


Abbildung 10: Rückstand nach 24 stündiger Königswasserlaugung von pyrolysiertem Batterieschrott

Für die ICP Analyse wurde die Rest-Lauge auf fünf Liter verdünnt. Am Ende der Analysen wurden aus den Resultaten der ICP-, Kohlenstoff- und RFA-Analysen rechnerisch die Gesamtkonzentrationen der Elemente bestimmt. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Analysen dargestellt.

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analyse der Lauge. Dabei bezieht sich die Angabe „g/l“ bzw. „mg/l“ auf die verdünnte Lauge. Für Ni fällt auf, dass der Wert der zweiten Probe deutlich über denen der anderen liegt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass NiCd-Batterien in dem Probenmaterial enthalten waren, was z. B. auf einen Sortierfehler zurückzuführen sein kann.

Tabelle 4: Ergebnisse der ICP-Analyse nach Verdünnung auf 5l und Umrechnung auf gelöste Metallinhalte der Batterieschrottproben

Probe	ZnO in g	MnO ₂ in g	K in g	Cu in g	Ni in g	Fe in g	Summe in g
Laugung Probe 1	191,00	218,50	25,70	7,25	1,50	180,50	624,45
Laugung Probe 2	234,46	208,37	22,91	9,35	19,69	196,20	690,99
Laugung Probe 3	260,30	238,16	26,98	8,14	2,38	159,53	695,49

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der C- und der RFA-Analysen des Laugungsrückstandes. Hieraus wird deutlich, dass der größte Teil des Rückstandes aus Kohlenstoff besteht, wie bereits aus Abbildung 10 zu vermuten war.

Tabelle 5: Ergebnisse der C- und der RFA- Analyse des Laugungsrückstandes nach 24 stündiger Königswasserlaugung

Probe	C in %	Al in %	Si in %	Cl in %	MnO ₂ in %	Fe in %	ZnO in %	Summe in %
RS Probe 1	65,0	0,463	1,44	5,03	3,58	4,89	2,67	83,07
RS Probe 2	30,0	0,442	1,24	5,02	12,3	9,30	11,5	69,85
RS Probe 3	35,5	0,499	1,50	3,83	10,3	10,6	7,72	69,84

Tabelle 6 zeigt die Umrechnung der Ergebnisse auf nicht gelöste Metallinhalte der Batterieschrottproben.

Tabelle 6: Umrechnung auf nicht gelöste Metallinhalte der Batterieschrottproben nach Königswasserlaugung

Probe	C in g	Al in g	Si in g	Cl in g	MnO ₂ in g	Fe in g	ZnO in g
RS Probe 1	33,66	0,24	0,75	2,61	1,85	2,53	1,38
RS Probe 2	45,45	0,67	1,89	7,60	18,70	14,09	17,42
RS Probe 3	49,45	0,63	2,09	5,33	14,32	14,71	10,76

Die Resultate der ICP-, der C- und der RFA-Analysen wurden zusammengeführt, um die Gesamtmengen und -konzentrationen der Elemente zu bestimmen. Diese sind in Tabelle 7 nach Gewicht und in Tabelle 8 nach Prozentanteilen bezüglich der gesamten Einsatzmenge dargestellt. Es fällt auf, dass die Summe der Analysen in Tabelle 8 für Probe 1 über 100 % beträgt. Dies ist durch Wäge- oder Analysefehler bedingt. Tabelle 18 zeigt die Durchschnittswerte und die Standard-Abweichung für jedes Element für die drei Laugungsversuche.

Tabelle 7: Kalkulierte Gesamtelementmengen der Elemente in den pyrolysierten Primärbatterien in Gramm

Probe	ZnO in g	MnO ₂ in g	Fe in g	C in g	K in g	Cu in g	Ni in g	Al in g	Si in g
Probe 1	192,38	220,35	183,03	33,66	25,70	7,25	1,50	0,24	0,75
Probe 2	251,88	227,08	210,29	45,45	22,91	9,35	19,69	0,67	1,89
Probe 3	271,06	252,48	174,24	49,45	26,98	8,14	2,38	0,63	2,09

Tabelle 8: Prozentanteile der Elemente in den pyrolysierten Primärbatterien

Probe	ZnO in g	MnO ₂ in g	Fe in g	C in g	K in g	Cu in g	Ni in g	Al in g	Si in g	Summe in %
Probe 1	29,60	33,91	28,17	5,18	3,95	1,12	0,23	0,04	0,11	102,31
Probe 2	31,76	28,63	26,51	5,73	2,89	1,18	2,48	0,08	0,24	99,04
Probe 3	33,10	30,83	21,27	6,04	3,29	0,99	0,29	0,08	0,26	96,15

Tabelle 9: Durchschnittliche Konzentration an Elementen im pyrolysierten Batterieschrott

Statistik	ZnO in g	MnO ₂ in g	Fe in g	C in g	K in g	Cu in g	Ni in g	Al in g	Si in g
Mittelwert	31,49	31,12	25,32	5,65	3,38	1,10	0,26	0,07	0,20
Std-Abw.	1,76	2,65	3,60	0,43	0,54	0,09	0,04	0,03	0,08

6.2.2 Vorbereitung und Analyse der schwarzen Masse

Um die schwarze Masse von den Primärbatterien zu trennen, wurden zuerst die Batterien in einer Hammermühle zerkleinert. Die zerkleinerten Primärbatterien wurden danach durch die magnetische Trennungstechnik behandelt. Der magnetische Anteil (insbesondere Stahlbleche) wurde von dem nicht magnetische Anteil getrennt (reich in MnO_2 , ZnO und Graphit). Als nächster Schritt wurde der nicht magnetische Anteil gesiebt. Die Maschenweite des benutzten Siebes betrug 2,0 mm.

Aus eine Menge von etwa 300 kg Primärbatterieschrott der Firma Redux GmbH wurde eine repräsentative Probe von etwa 20 kg genommen, zerkleinert und in drei Fraktionen geteilt: a) Metallfraktion (Stahl), b) Kunststofffraktion und c) Pulverfraktion (Zink- und Manganoxiden sog. schwarze Masse). Die schwarze Masse wurde zuerst getrocknet und gesiebt und durch nasschemische Analyse analysiert.

Die Werte der chemischen Analyse der vorbereiteten Pellets sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Analysenergebnisse der schwarzen Masse des Primärbatterieschrotts

Element	Zn in %	Mn in %	C in %	Cu in %	Fe in %	Si in %	Al in %	Na in %	K in %	Hg in ppm
Mittelwert	23,4	33,2	7,83	0,55	0,37	< 0,05	< 0,05	0,17	4,52	32

6.2.3 Fazit der Chargierung der vorbereiteten Materialien

- Zn, Mn, Fe und C sind die Hauptkomponenten der pyrolysierten Primärbatterien, zusammen machen sie ca. 93 Gew.-% aus (vgl. Tabelle 8)
- Die Anteile von Fe (ca. 25 %) und Mn (ca. 31 %) sind in der Lage Ferromanganlegierungen zu bilden.
- In geringeren Konzentrationen enthalten die Batterien Cu, Ni, Al, K und Si. Die Mittelwerte der untersuchten pyrolysierte Primärbatterien liegen für K bei 3,4 Gew.-%, für Cu bei 1,1 Gew.-%, für Ni bei 0,3 Gew.-%, für Al bei 0,1 Gew.-% und für Si bei 0,2 Gew.-%.
- Das Verhältnis von Mangan und Eisen in den pyrolysierten Primärbatterien liegt bei ca. 1,2. Theoretisch ist es möglich eine Ferromanganlegierung mit ca. 50 Gew.-% Mn zu bilden. Wenn das Eisen durch eine physikalische Trennmethode von der sogenannte schwarze Masse getrennt würde, wäre es (theoretisch) möglich, eine Ferromanganlegierung mit ca. 80 Gew.-% Mn zu bilden.

6.3 Thermochemische Voruntersuchungen und experimentelle Methodik zum Lichtbogenofenprozess

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Versuchsreihen im Lichtbogenofen durchgeführt. Die ersten Schmelzversuche erfolgten im Labormaßstab und wurden in einem Laborlichtbogenofen durchgeführt, um die wichtigsten Parameter des Prozesses zu untersuchen. Danach wurden die ermittelten Prozessparameter auf den Pilotmaßstab umgesetzt. Im Vorfeld sollte eine thermochemische Modellierung Werte für sinnvolle Parameterbereiche liefern.

6.3.1 Thermochemische Analyse der Reduktion im Lichtbogenofen

6.3.1.1 Phasengleichgewichte

Für die Effizienz der Ferromangan-Produktion sind die Gas-Schlacke-Metall-Reaktionen entscheidend. Das Verständnis dieser Reaktionen erlaubt es die Verteilung der Elemente, wie Mn, Si, P und K zwischen den Phasen vorherzusagen und zu kontrollieren. Da die Metallphasen keine idealen Lösungen darstellen, werden Lösungsmodelle benötigt, um die Aktivitäten für die Schlacken- und Metallphasen zu berechnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Software FactSage 5.3.1 für die Modellierung des LBO-Prozesses verwendet. Gleichgewichtsberechnungen wurden durchgeführt, um den Effekt der Temperatur, der unterschiedlichen Schlackensysteme und der Kohlenstoffmenge in einem verdecktem Lichtbogenofenprozess für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien zu bestimmen. Das „Equilib“ Modul der FactSage-Software erlaubt die Bestimmung des Gleichgewichtes von mehrphasigen Multikomponentensystemen bei gegebenen Temperaturen, Drücken und unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Abbildung 11 zeigt die Massenverteilung der im Gleichgewicht befindlichen Phasen im Prozess in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Diagramm kann in drei Gebiete eingeteilt werden. Das erste liegt bei niedrigen Temperaturen zwischen 800 und 900 °C, wo die Reduktion von ZnO mit festem C stattfindet. Oberhalb von 900 °C wird das gesamte ZnO durch CO umgesetzt, dadurch bleibt die Menge an gasförmigen Zn in dem Temperaturbereich von 900 bis 1 600 °C unverändert. Zwischen 900 °C und 1 100 °C (Gebiet 2) verändert sich kaum etwas. Die Bildung der metallischen Fe-Phase (Gebiet 3) erfolgt vollständig bei ca. 1 100 °C. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur oberhalb 1 200 °C findet die karbothermische Reduktion der Manganoxide statt und die Konzentration des Mangans nimmt in der Legierung deutlich bis auf max. 60 % zu.

Zwischen 600 und 1 600 °C findet die Verbrennung des festen Kohlenstoffs (enthalten im Braunkohlenkoks) statt. Dabei wird CO erzeugt, oberhalb von 1 100 °C löst sich zudem Kohlenstoff in der Metallphase. An der Phasengrenze zwischen Metall und Schlacke kann eine Reduktion von Manganoxid zu Mangan durch den gelösten Kohlenstoff stattfinden. Der Anstieg des Mangangehaltes ab 1 100 °C in der Legierung verdeutlicht diesen Reaktionsverlauf. Um 1 500 °C erreicht die Konzentration des Mangans in der Legierung den höchsten Wert, fällt aber danach wieder leicht ab, da das Mangan teilweise wieder verdampft wird. Die Modellierungsergebnisse in FactSage zeigen, dass die Temperatur für den Prozess für diesem Fall bei ungefähr 1 500 °C liegen muss, damit die höchste Konzentration an Mangan erreicht werden kann. Die Verdampfung des Mangans aus der Metallphase ist bei 1 500 °C um bis zu 50 % geringer in Vergleich zu 1 600 °C.

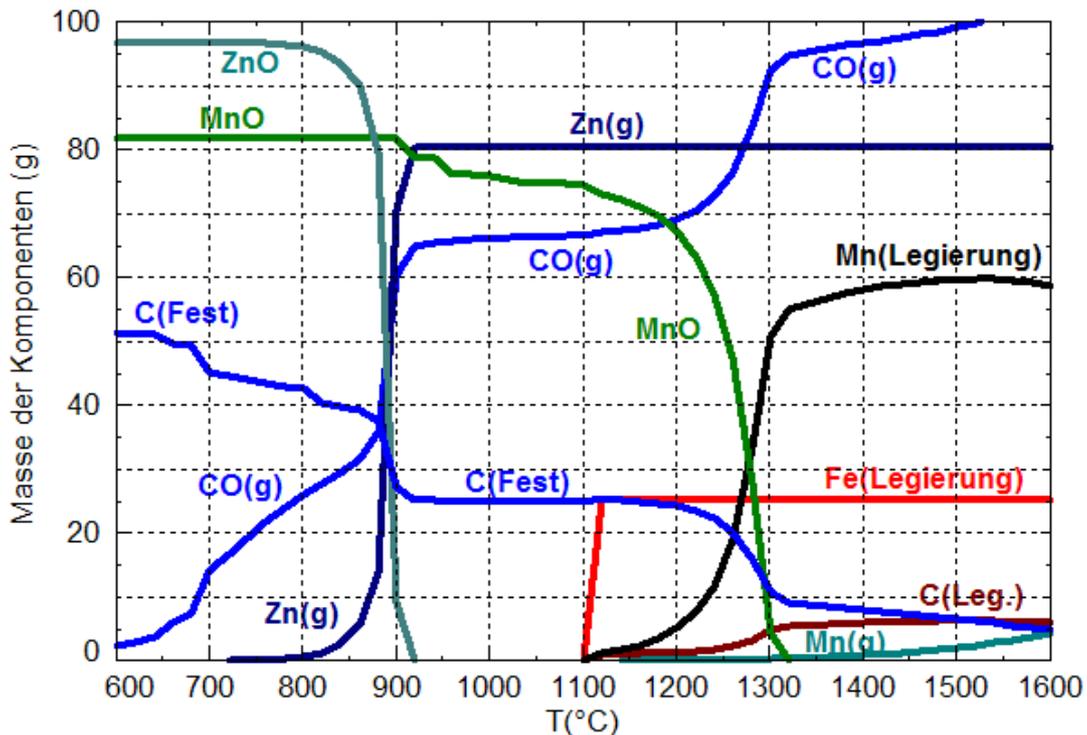


Abbildung 11: Phasengleichgewichte in einem DC-SAF-Prozess für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien. (FactSage 5.3.1)

Mit den analytisch ermittelten Zusammensetzungen der Primärbatterien kann berechnet werden, dass eine FeMn-Legierung mit etwa 20 bis maximal 25 Gew.-% Mn zu erzeugen ist. Aufgrund des hohen Eisengehaltes in den Primärbatterien (Stahlhüllen) sind keine höheren Werte für Mangan in der Legierung zu erreichen. Um die Konzentration des Mangans in der Ferromangan-Legierung auf 50 % zu erhöhen, muss das Verhältnis von MnO_2 zu Eisen ungefähr 5 betragen. Die kommerziell hergestellten Ferromanganlegierungen weisen sogar einen Mangangehalt von über 60 % auf. Hierfür muss das Verhältnis von MnO_2 zu Fe nach theoretischen Berechnungen mindestens 7 betragen.

Abbildung 12 stellt diese Zusammenhang zwischen den MnO_2/Fe -Verhältnis und den theoretisch zu erwartenden Mn-Gehalt in der Legierung dar. Die markierten Arbeitslinien stellen folgende Situation dar.

1. Original pyrolysiertes Primärbatterieschrott
2. Zugabe von 50 % schwarzer Masse
3. Zugabe von 150 % schwarzer Masse
4. Zugabe von 200 % schwarzer Masse
5. Zugabe von 330 % schwarzer Masse
6. Mindestgehalt kommerzieller FeMn-Legierungen (Zugabe von mind. 550 % schwarzer Masse)

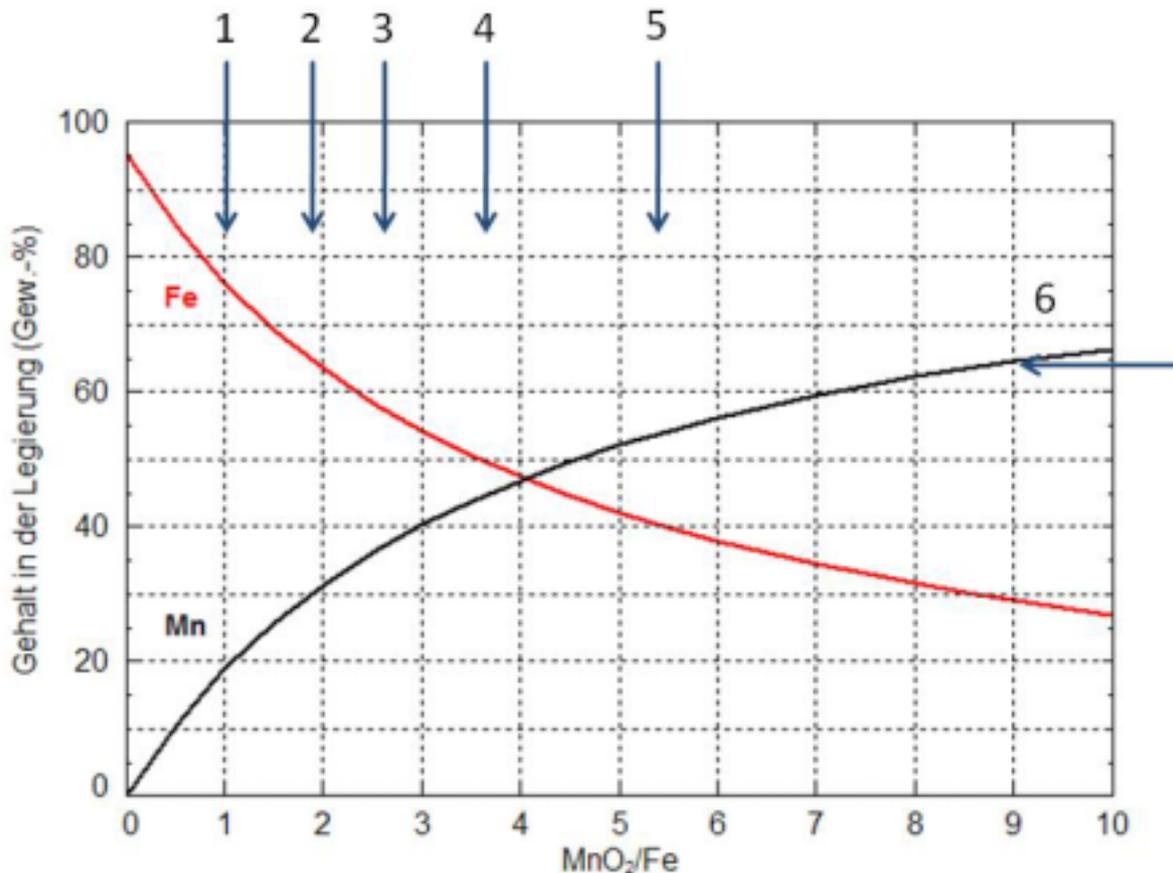


Abbildung 12: Wirkung des MnO_2/Fe Verhältnis auf den Mn-Gehalt der Legierung (berechnet bei 1 500 °C mit FactSage 5.3.1) 1) Original pyrolysierter Primärbatterieschrott, 2) Zugabe von 50 % schwarzer Masse, 3) Zugabe von 150 % schwarzer Masse, 4) Zugabe von 200 % schwarzer Masse; 5) Zugabe von 330 % schwarzer Masse, 6) Mindestgehalt kommerzieller FeMn-Legierungen (Zugabe von mind. 550 % schwarzer Masse)

6.3.1.2 Wirkung der Kohlenstoffzugabe auf den Reduktionsgrad

Abbildung 13 zeigt das nach FactSage Berechnungen zu erwartende Ergebnis der Manganreduktion in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzugabe (im rechnerischen Gleichgewicht). In dem Diagramm kann beobachtet werden, dass die MnO-Konzentration in der Schlackenphase mit der Erhöhung der Kohlenstoffmenge abnimmt. Bei einer Sättigung des Kohlenstoffs in der Legierung steigt die nicht reagierte Kohlenstoffmenge (in Form von in der Legierung gelöstem Kohlenstoff) an. Der Mangangehalt der Legierung bleibt unter diesen Bedingungen konstant. Dies ist bei Betrachtung des "Gibbschen Phasengesetzes" zu erwarten. Das System kann als ein Vierkomponenten-System mit den Hauptkomponenten Fe-Mn-C-O betrachtet werden, in dem es vier koexistierende Phasen (Gas, Schlacke, Legierung, Kohlenstoff) gibt, so dass nur zwei Freiheitsgrade vorhanden sind - die Temperatur und der Gesamtdruck. Die Temperatur und der Gesamtdruck werden geregelt, so dass bei Kohlenstoffsättigung das System unveränderlich ist, da keine Freiheitsgrade mehr existieren.

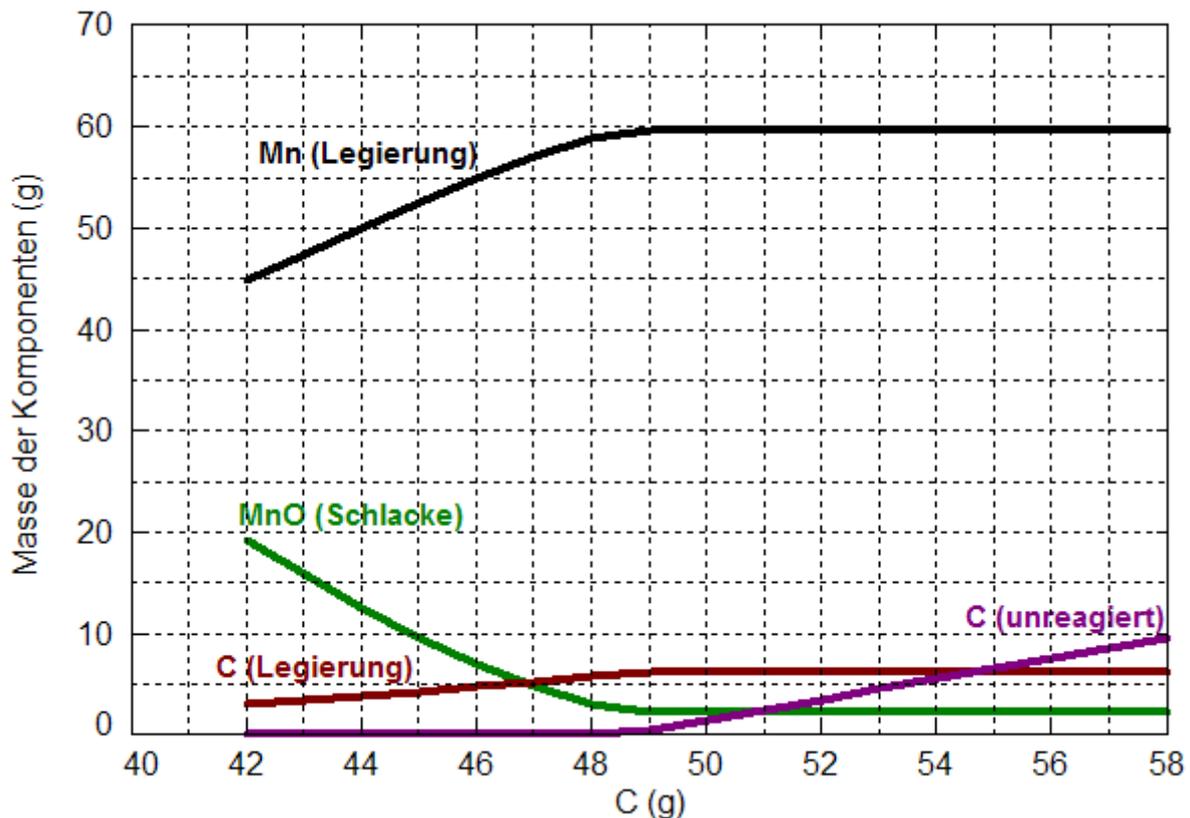


Abbildung 13: Effekt der Kohlenstoffzugabe auf die Reduktion des Manganoxids in einem SAF-Prozess für die Herstellung von FeMn aus Primärbatterieschrott, berechnet mit FactSage 5.3.1

Abbildung 14 zeigt die theoretische Zusammensetzung der resultierenden FeMn-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Konzentration des Mangans steigt mit der Erhöhung der Temperatur von 1 300 °C bis 1 500 °C an. Die Konzentration des Eisens nimmt in diesem Temperaturbereich entsprechend ab. Der Mangangehalt der Legierung wird bei Temperaturen zwischen 1 500 °C und 1 600 °C wenig beeinflusst, nimmt mit weiter steigenden Temperaturen aber wieder ab. Dies liegt begründet in der partiellen SiO₂-Reduktion und dem damit steigenden Siliziumgehalt der Legierung. Typische Siliziumgehalte in einer kommerziellen FeMn-Legierung "High carburé" sollten nicht über 1,25 Gew.-% liegen.

Von 1 200 °C bis 1 400 °C steigt die Lösung des Kohlenstoffs in der Legierung an. Ab 1 450 °C aber bleibt die Konzentration des Kohlenstoffs ungefähr konstant.

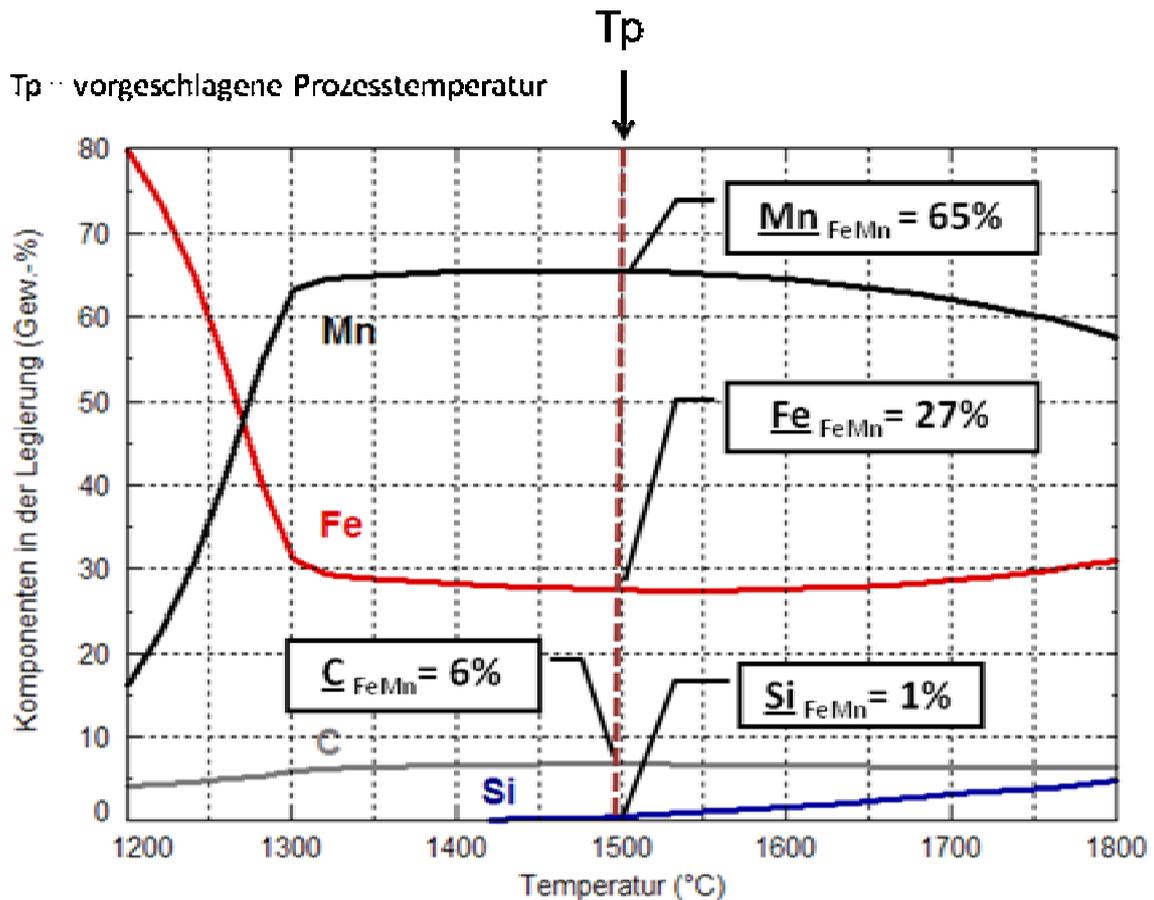


Abbildung 14: Theoretische Zusammensetzung der FeMn-Legierung in Abhängigkeit der Temperatur (Verhältnis C/MnO = 0,5) berechnet mit FactSage 5.3.1

6.3.1.3 Wirkung der Schmelztemperatur auf die Zusammensetzung in der Schlackenphase

Abbildung 15 zeigt das theoretisch berechnete Gleichgewicht in der Schlackenphase in Abhängigkeit von der Temperatur für die Herstellung einer Ferromangan-Legierung aus Primärbatterieschrott in einem SAF-Prozess. In der flüssigen Schlackenphase erscheinen bei 1300 °C Kalziumoxid und Manganoxid als Hauptkomponenten. Zwischen 1350 und 1600 °C ist Kalziumoxid die Hauptkomponente der Schlacke, womit eine hohe Basizität und gleichzeitig günstige Bedingungen für die karbothermische Reduktion des Mangans in der Schlacke gegeben sind. Ungefähr bei 1310 °C fängt die Abnahme der Konzentration des MnO in der Schlacke an. Dieser Konzentrationsabfall setzt sich mit weiterer Erhöhung der Temperatur fort.

Bei 1300 °C ist Siliziumoxid das dritthäufigste Oxid in der geschmolzene Schlacke. Die Siliziumoxidkonzentration wird von 1470 bis 1600 °C geringer wegen der partiellen Reduktion von SiO₂ aus der Schlacke zu Silizium in der Metallphase (s. o.). Hier muss die Wichtigkeit der Siliziumkonzentration beachtet werden, um während des Prozesses günstige Bedingungen in der Schlackenphase zu haben. Die ideale Temperatur des Prozesses liegt bei ungefähr 1500 °C, da dann eine ausreichende Konzentration von SiO₂ aufrecht erhalten wird und gleichzeitig eine günstige Viskosität in der geschmolzenen Schlackenphase eingestellt werden kann.

Von 1 350 bis 1 600 °C steigt die Konzentration des Aluminiumoxids (Al_2O_3) mit der Erhöhung der Temperatur an, weil die Konzentration des MnO in der Schlackenphase verringert wird. Die Gegenwart des Al_2O_3 in der Schlackenphase ist sehr wichtig, besonders, weil dadurch niedrigere Werte des Verteilungskoeffizienten von Mangans erreicht werden. Eine höhere Konzentrationen des Aluminiumoxids in der Schlacke (mehr als 20 Gew.-%) bedingt eine höhere Viskosität, so dass der Prozess schwieriger zu betreiben ist, da folgende Prozessgrößen steigen: Energieverbrauch, Schmelztemperatur der Schlacke, Verarbeitungszeit usw. Höhere Konzentrationen des Aluminiumoxids in der synthetischen Schlacke begünstigen das Vorhandensein von Metalltropfen in der Schlackenphase nach dem Prozess, wodurch ökonomisch bedeutende Verluste entstehen.

Zwischen Temperaturen von 1 300 bis 1 600 °C bleibt die Konzentration des Magnesiumoxids ungefähr konstant. Jedoch führt die Gegenwart des Magnesiumoxids zu einer steigenden Basizität der geschmolzene Schlacke und so zu noch günstigeren Bedingungen zur Reduktion von Manganoxid.

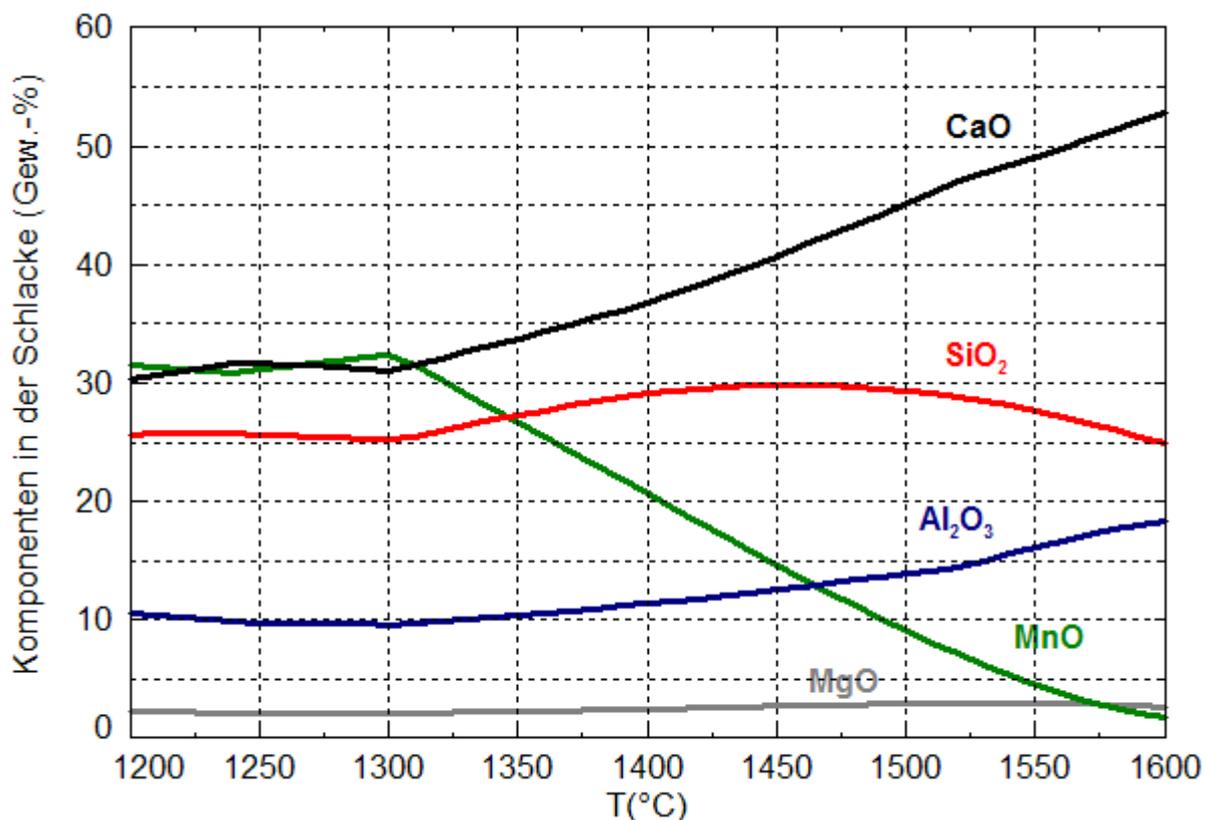


Abbildung 15: Einfluss der Temperatur auf die Schlackenkomponenten im Gleichgewicht für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien berechnet mit FactSage 5.3.1

6.3.2 Schmelzversuche im Labormaßstab

Ziel dieser Versuche war die Untersuchung der Durchführbarkeit pyrolysierter Primärbatterien in einem Gleichstromelektrolichtbogenofen zu recyceln. Basis waren die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche zur Bestimmung (gewählte Schlackensysteme CaO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)

6.3.2.1 Beschreibung des Labor-Lichtbogenofens

Eingesetzt wurde ein Gleichstromelektrolichtbogenofen mit einem Fassungsvermögen von ca. 6 l. Eine detaillierte Skizze des Ofens zeigt Abbildung 16, der Aufbau des Labor-Lichtbogenofens ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Feuerfest-Zustellung besteht - je nach Bedarf - entweder aus „Permasit GS“ der Firma Radex, einer Stampf-, Gieß- und Spritzmasse, die 95 % MgO enthält, oder aus einer „Perchromit“ Stampf- und Gießmasse der Firma Lafarge Refractories, die 25 % MgO, 25 % Cr₂O₃, 27 % Al₂O₃ und 12 % Fe₂O₃ enthält. Zum Schutz des äußeren Stahlmantels befindet sich hinter der Stampfmasse zusätzlich eine Lage Isoblock-Papier der Firma FMB und eine Schicht „Basacast Iso 15 - 75“-Feuerleichtbeton der Firma „Lafarge Refractories“, der zu 94 % aus Al₂O₃ besteht. In dieser Feuerfestzustellung ist die wassergekühlte Kupferbodenelektrode eingelassen. Als Kopfelektrode kommt eine Voll- oder Hohlelektrode aus Graphit mit einem Durchmesser von 50 mm zum Einsatz, die über eine Hydraulik stufenlos in der Höhe verstellbar ist. Ebenfalls mit Hilfe einer Hydraulik kann der Ofen zum Abgießen gekippt werden, alternativ ist auch ein Abstechen der Schmelze möglich. Die erzeugten Abgase werden von einer Ringabsaugung erfasst und in einem wassergekühlten Funkenabscheider und anschließend in einem Sackfilter gereinigt. Um Abgas- und Flugstaubemissionen zu vermeiden, wird der Ofen mit zwei Stahlblechen abgedeckt, solange keine Granulat-Chargierung, Probennahme oder Temperaturmessung vorgenommen werden muss. Die Stromversorgung des Ofens erfolgt über einen Schweißgleichrichter, der Sekundärströme von 120 – 700 A und Sekundärspannungen von 24 – 44 V zur Verfügung stellt. Zur Überwachung des Ofens können die Temperaturen der Bodenelektrode und der Feuerfestzustellung an verschiedenen Stellen, des Kühlwassers und des Abgases am Ausgang des Funkenabscheiders mit einem PC-gestützten Datenerfassungsprogramm gemessen werden. Die Temperatur der Schmelze wird diskontinuierlich mit Messlanzen ermittelt.

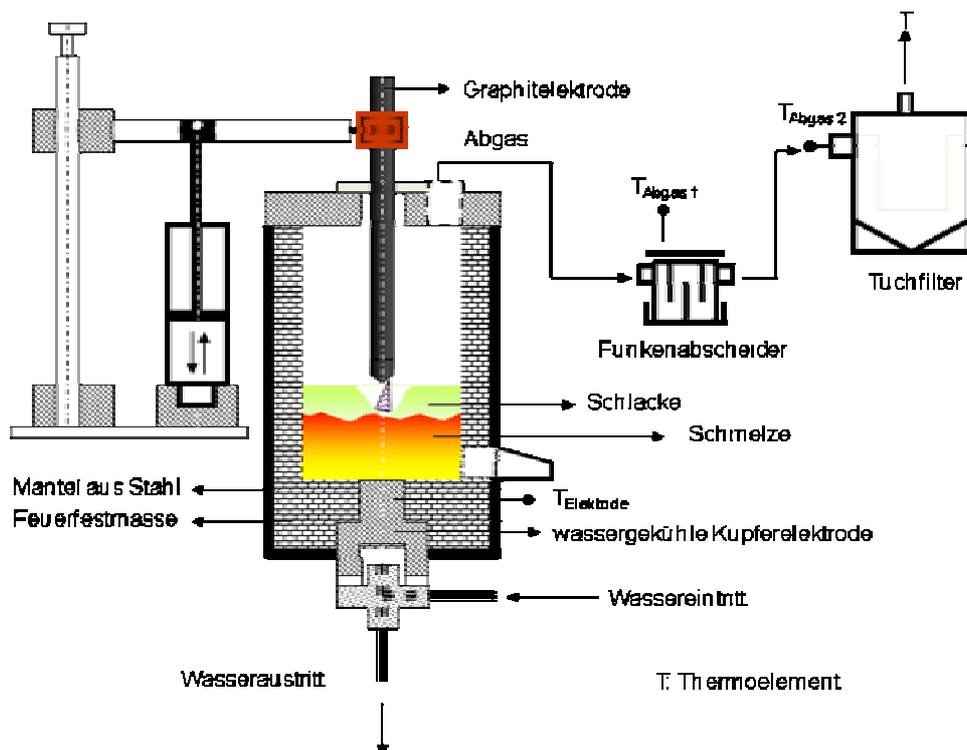


Abbildung 16: Skizze 70 KW Labor-Lichtbogenofens



Abbildung 17: Labor-Lichtbogenofen am IME in Aachen

6.3.2.2 Ablauf und Planung der Labormaßstabversuche

Die Untersuchung des Recyclingprozesses wurde wie folgt geplant: In den ersten drei Experimenten wurde Batterieschrott ohne Zugabe von Schlacken verwendet. In Versuch 4 bis 6 wurde eine FeMn-Legierung mit etwa 25 Gew.-% Mn als Metallvorlage verwendet. Dies erfolgte um die gebrauchten Primärbatterien einfacher und schneller einzuschmelzen und um einen semi-kontinuierlichen Prozess zu simulieren. In weiteren Experimenten wurde keine Metallvorlage verwendet jedoch pelletierte „schwarze Masse“ zugegeben, um den Inhalt des Mangans im Prozess zu erhöhen.

In einem Pelletierteller wurden Grünpellets hergestellt. Der Tellerinnendurchmesser beträgt ca. 500 mm bei einer Innenwandhöhe von ca. 110 mm. Die schwarze Masse aus den pyrolysierten Primärbatterien wurde zusammen mit 5 Gew.-% CaO gemischt und pelletiert. Als Bindermedium wurde eine verdünnte Glaswasserlösung (mit einer Konzentration von 15 Vol.-% Na_2SO_4) zugegeben. Bei einer Drehzahl von etwa 33 U/min wurden Pellets von 1 bis 2 cm Durchmesser hergestellt. Anschließend wurden die hergestellten Grünpellets 24 Stunden an Luft und danach bei ca. 200 °C für weitere 24 Stunden getrocknet.

Abbildung 18 a zeigt die Größe der hergestellten Pellets und Abbildung 18 b die Lufttrocknung der pelletierten schwarzen Masse.

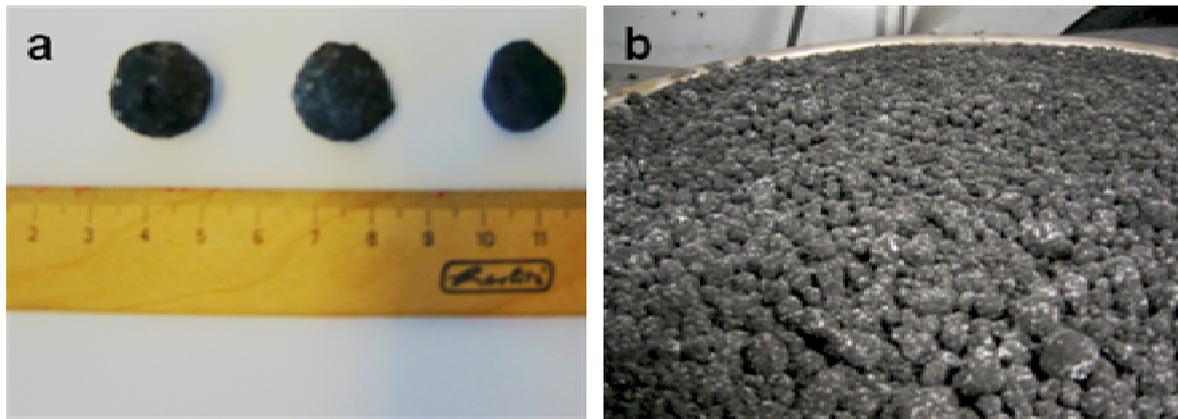


Abbildung 18: Hergestellte Pellets, a) Größe und b) Lufttrocknung

Drei verschiedene Schlacken auf Basis von CaO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurden getestet. Die Einsatzmaterialien, die in den LBO-Versuchen verwendet wurden, sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Einsatzmaterialien und Schlackenzusammensetzung (Labormaßstabversuche)

Versuch Nr.	Pyrol. Batt. in g	Vorlage FeMn25 in g	Schwarze Masse in g	MnO_2/Fe	Schlacke in Gew.-%				Braunkohlenkoks in g	Menge der Schlacke in g	*Basizität
					CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO			
1	6000	---	---	1,0	---	---	---	---	1220	---	---
2	6000	---	---	1,0	---	---	---	---	1220	---	---
3	6000	---	---	1,0	---	---	---	---	1220	---	---
4	3000	3000	---	0,7	56,3	43,7	---	---	611	300	1,29
5	3000	3000	---	0,7	46,7	38,3	15,0	---	611	300	0,88
6	3000	3000	---	0,7	45,7	37,3	14	3	611	300	0,95
7	6000	---	3000	1,9	56,3	43,7	---	---	1978	450	1,29
8	6000	---	3000	1,9	46,7	38,3	15,0	---	1978	450	0,88
9	6000	---	3000	1,9	45,7	37,3	14	3	1978	450	0,95
10	3000	---	3000	2,5	56,3	43,7	---	---	1380	300	1,29
11	3000	---	3000	2,5	46,7	38,3	15,0	---	1380	300	0,88
12	3000	---	3000	2,5	45,7	37,3	14	3	1380	300	0,95
13	3000	---	6000	3,8	56,3	43,7	---	---	1739	450	1,29
14	3000	---	6000	3,8	46,7	38,3	15,0	---	1739	450	0,88
15	3000	---	6000	3,8	45,7	37,3	14	3	1739	450	0,95
16	3000	---	6000	3,8	45,7	37,3	14	3	1739	450	0,95
17	3000	---	10000	5,4	56,3	43,7	---	---	2490	450	1,29
18	3000	---	10000	5,4	46,7	38,3	15,0	---	2490	450	0,88
19	3000	---	10000	5,4	45,7	37,3	14	3	2490	450	0,95
20	3000	---	10000	5,4	56,3	43,7	---	---	2490	450	1,29

* Basizität: $B = (\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3)$

Jeder Versuch läuft dabei prinzipiell nach folgendem Schema ab:

- Zuerst wurden ca. 0,5 kg Braunkohlenkoks chargiert, um den Ofen vorzuheizen (ca. 60 Minuten). Danach wurde der glühende Braunkohlenkoks wieder entfernt.
- Bei den Versuchen mit Metallvorlagewurden 3 g FeMn₂₅ in den heißen Ofen chargiert.
- Es wurde die Hälfte der Schlackenkomponenten chargiert und eingeschmolzen.
- Danach wurden die pyrolysierten Primärbatterien, die entsprechende Kohlemenge und die restlichen Schlackenkomponenten in den LBO gegeben.
- Die Chargierung der pyrolysierten Primärbatterien und des Kohlenstoffs erfolgte kontinuierlich innerhalb von ca. 30 Minuten.
- Nach Ende der Materialzugabe erfolgte eine Haltezeit von 20 Minuten um eine vollständige Reduktion sicherzustellen.
- Geringe Anteile von Mn und nahezu das gesamte Zn wurden verdampft und als Flugstaub im Funkenabscheider und Sackfilter aufgefangen.
- Die Temperatur der Schmelze wurde mittels eine Lanzentauchthermoelementes dreimal gemessen.
- Bei einer Temperatur von ca. 1 550 °C wurde die Schmelze in eine vorgewärmte zylindrische Kokille abgestochen.
- Nach der Erstarrung wurde das Metall und die Schlacke aus der Kokille entnommen und die Metallphase von der Schlackenphase abgetrennt.
- Alle Schmelzprodukte (Metall, Schlacke und Flugstaub) wurden für eine Massenbilanz und zur Bestimmung der Metallausbeute gewogen, beprobt und analysiert.

Abbildung 19 zeigt das Ablaufdiagramm des untersuchten Prozesses zum Recycling gebrauchter pyrolysierter Primärbatterien über den SAF-Prozess.

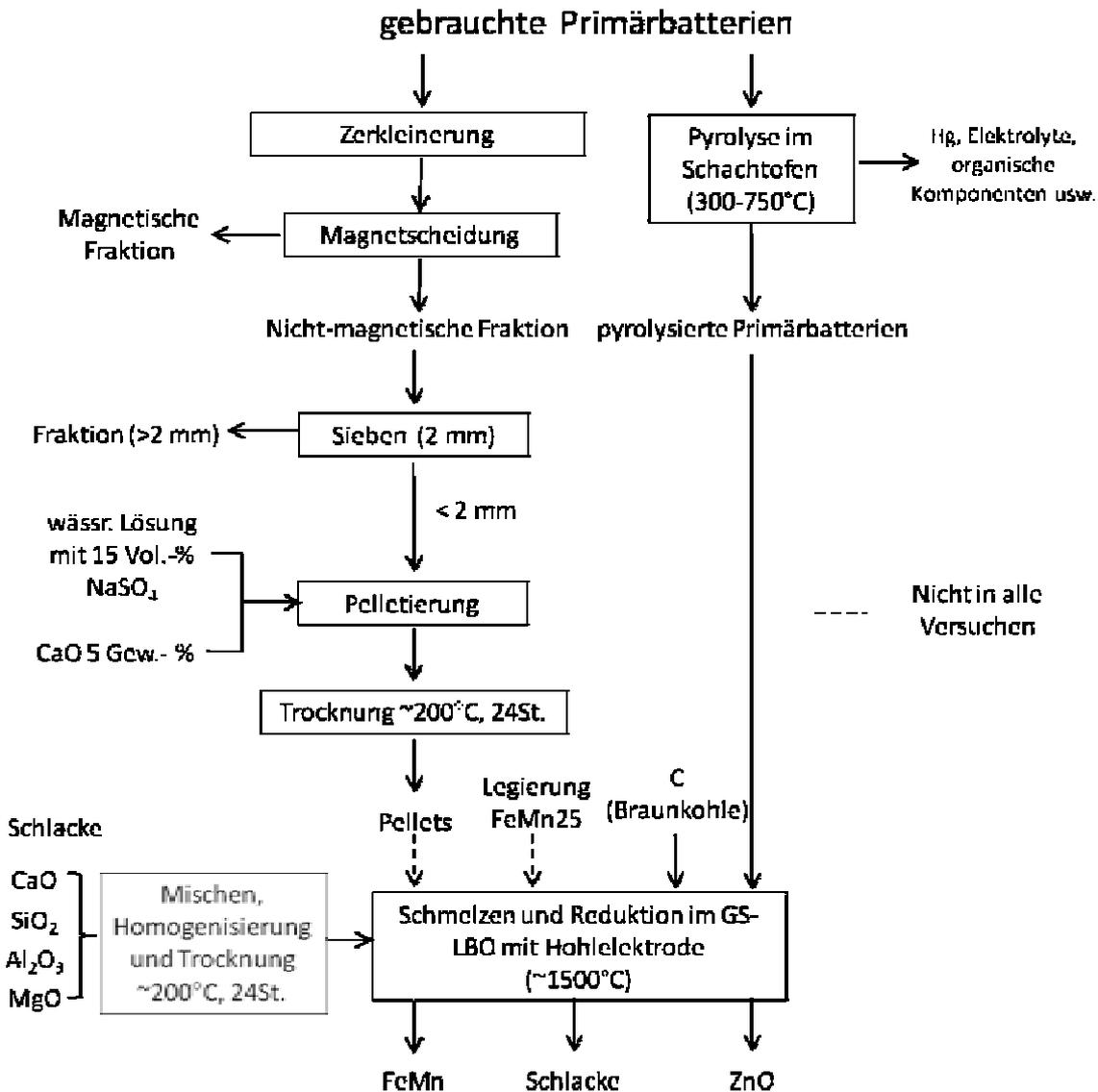


Abbildung 19: Ablaufdiagramm des Prozesses zum Recycling gebrauchten Primärbatterien im Elektrolichtbogenofen

6.3.3 Schmelzversuche im Pilot-Maßstab

Versuche im Pilot-Lichtbogenofen dienen der Übertragbarkeit der Laborergebnisse ausgehend von etwa 6 bis 13 kg Einsatzmenge auf eine Einsatzmenge von 200 bis 300 kg. Der Vorteil gegenüber dem Labor-Lichtbogenofen besteht vor allem darin, dass aufgrund der Ofenabmessungen und der Einsatzmengen ein industrieller Prozess besser dargestellt werden kann, insbesondere da die Wärmebilanz besser ist und somit die Temperaturen besser eingestellt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass für den Pilot-Lichtbogenofen die Erstellung genauerer Massenbilanzen möglich ist. Aufgrund der größeren Einsatzmengen machen die auftretenden Verluste, z. B. durch Anfrieren der Schlacke im Ofen, nur einen geringen Anteil der Gesamtmasse aus, so dass der relative Fehler geringer und der erzeugte Flugstaub weniger durch andere Versuche verunreinigt wird.

6.3.3.1 Beschreibung des Pilot-Lichtbogenofens

Der Pilot-Lichtbogenofen des IME hat eine Höhe von ca. 990 mm und einen Durchmesser von ca. 520 mm (an der Ofensole) bis maximal ca. 650 mm (am oberen Randbereich), das Fassungsvermögen ergibt sich daraus zu ca. 500 kg Schlacke. Im Gegensatz zum Labor-Lichtbogenofen wird der Pilot-Lichtbogenofen nicht ausschließlich mit einer feuerfesten Stampfmasse zugestellt, sondern mit Chrom-Magnesium-Feuerfeststeinen ausgemauert, die mit einer Schicht aus Perchromit-Stampfmasse hinterfütert sind. Der selbsttragende Deckel besteht aus einer keramisch-plastischen Stampfmasse und hat zur Chargierung von grobstückigem Material sowie für die Durchführung der Elektrode und für den Abgasaustrag drei Öffnungen. Abbildung 20 zeigt den Pilot-Lichtbogenofen schematisch.

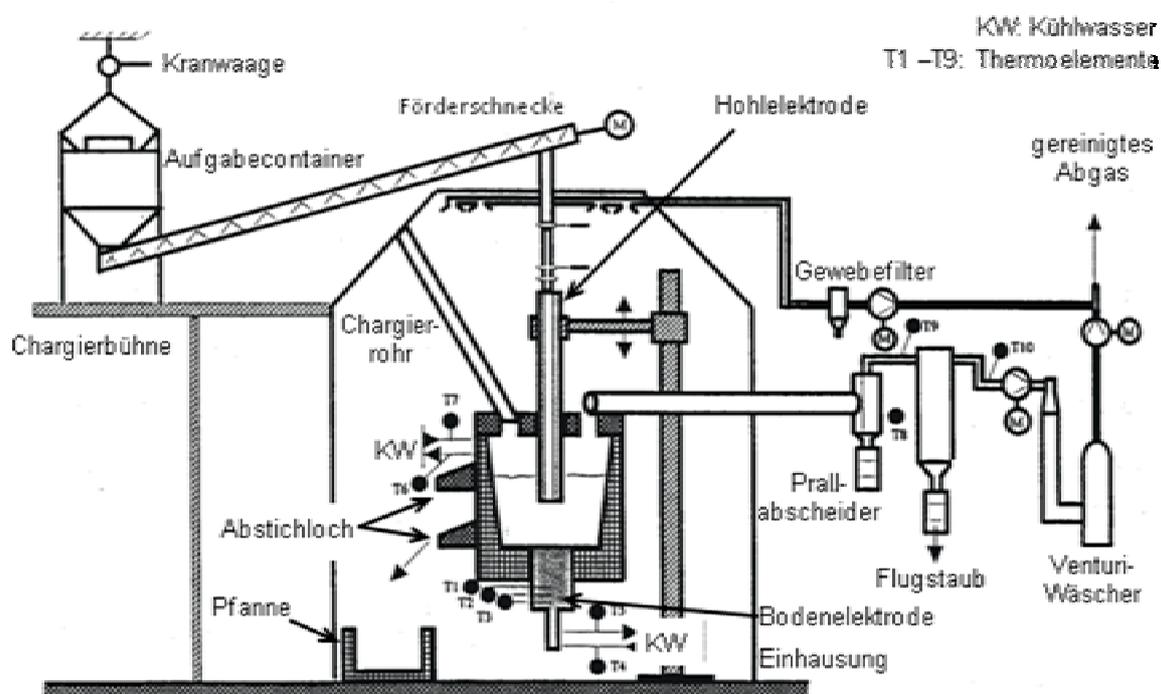


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Pilot-Lichtbogenofens des IME

Die maximale Leistung des Pilot-Lichtbogenofens beträgt 450 kW, der Ofen kann im Gleich- (maximal: 5 234 A, 94 V) oder Wechselstrombetrieb (maximal: 4 290 A, 110 V) betrieben werden. Die Messung der verbrauchten elektrischen Leistung erfolgt sowohl vor als auch nach dem Gleichrichter. Je nach Bedarf kann der Pilot-Lichtbogenofen nur mit konstantem Strom oder mit konstantem Strom und konstanter Leistung betrieben werden. Die Spannung wird über die vertikale Position der Kopfelektrode eingestellt, bei Betrieb mit konstantem Strom geschieht dies manuell, bei Betrieb mit konstanter Leistung dagegen automatisch. Als Kopfelektrode können Voll- oder Hohlelektroden zum Einsatz kommen, der Außendurchmesser der Elektroden beträgt 150 mm, der Innendurchmesser der Hohlelektroden beträgt 60 mm, so dass feinkörniges Einsatzmaterial aus einem Aufgabecontainer über eine Förderschnecke durch die Hohlelektrode in den Ofen chargiert werden kann. Zwei über der Holeyktrode angebrachte Pressluftschieber gewährleisten, dass das Chargiersystem gasdicht abgeschlossen werden kann, falls keine Chargierung erfolgt. Das Gewicht des Aufgabecontainers kann mit einer Kranwaage gemessen

werden und die Umdrehungsgeschwindigkeit der Förderschnecke kann stufenlos eingestellt werden. Über ein elektrisches System kann der Elektrodenarm stufenlos in der Höhe verstellt werden, während ein Schwenken in horizontaler Richtung manuell erfolgt. Zum getrennten Abstechen von Schlacke und Metall verfügt der Pilot-Lichtbogenofen über zwei Abstichlöcher auf unterschiedlichen Niveaus.

Ebenso wie der Labor-Lichtbogenofen verfügt auch der Pilot-Lichtbogenofen über eine wassergekühlte Bodenelektrode aus Kupfer; im Gegensatz zum Labor-Lichtbogenofen ist hier aber auch der Ofenmantel mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Die Ofenabgase werden mit einem Durchsatz von maximal 5 000 m³/h aus dem Ofen abgesaugt und anschließend in einem Prallabscheider und einem Schlauchfilter, in dem auch der Flugstaub in Spannringfässern anfällt, gereinigt. Anschließend erfolgt zur Neutralisation von Gasen, wie z. B. SO₂, eine Nasswäsche des Abgases in einer Venturi-Waschanlage mit einem Fassungsvermögen von 800 l Waschlösung. Die Ofeneinhausung verfügt über ein separates Abluftsystem mit einer gesonderten Filteranlage. Über eine PC-gestützte Datenerfassung können die Temperaturen des Kühlwassers von Ofenmantel und Bodenelektrode, des Abgases (an verschiedenen Messstellen), das Gewicht des Aufgabekontainers sowie Sekundärspannung und Sekundärstrom erfasst werden. Die Temperatur der Schmelze muss mit einer Messlanze gemessen werden. In Abbildung 21 ist der Pilot-LBO am IME abgebildet.

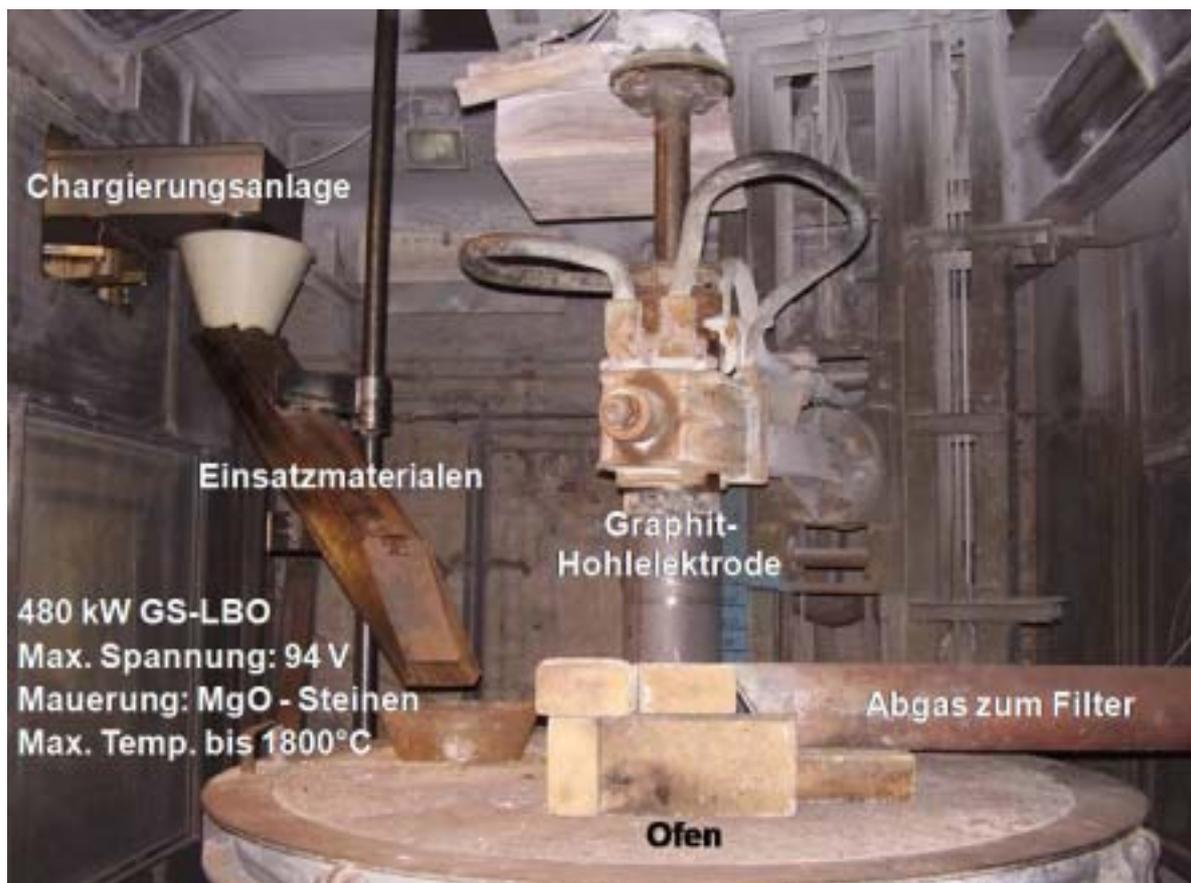


Abbildung 21: Pilot-LBO mit Hohlelektrode am IME

6.3.3.2 Koks-Einblasanlage

Der Pilot-Lichtbogenofen verfügt über eine Einblasanlage zum Einblasen von feinkörnigen Feststoffen. In der hier durchgeführten Versuchsserie wurde Koks einblasen. Der eingesetzte Braunkohlen-Koks besitzt eine Körnung zwischen 0,1 und 1,5 mm und eine ungefähre spezifische Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Kohlenstoffanteil des Kokes liegt bei 86 %.

Der Sendbehälter der Einblasanlage (Abbildung 23) hat ein Fassungsvermögen von 45 l, dies entspricht bei einer Koksschüttdichte von $0,53 \text{ t/m}^3$ einem maximalen Koks-inhalt von 23,85 kg. Die Gewichtserfassung, die zur Steuerung des Einblasens dient, arbeitet mit einer Genauigkeit von 0,1 kg. Fehler bei der Gewichtsermittlung können durch einen Druckanstieg im Behälter, ein Aufstützen auf den Behälter und durch die Nichterfassung der Koksmenge in Schlauch und Lanze entstehen. Das gemessene aktuelle Gewicht des Sendbehälters wird zur späteren Auswertung mittels Profi-Bus zum Messwert-PC übertragen und dort aufgezeichnet. Der trichterförmige Bunker ist mit mehreren Düsen ausgestattet, durch die Luft zur Auflockerung der Schüttung einblasen werden kann. Weiterhin wird oberhalb der Schüttung während des Einblasvorganges Luft in den Sendbehälter einblasen, um so die Koksförderung nach unten zur Förderleitung zu unterstützen. Zur Säuberung der Lanze und um einem Verschluss vorzubeugen, besteht die Möglichkeit, sowohl vor als auch nach dem eigentlichen Einblasen von Feststoff die Lanze für null bis 99 Sekunden mit Luft zu Spülen. Der maximale Förder- und Arbeitsdruck der pneumatischen Anlage beträgt maximal 3 bar. Die Einstellung der Drücke für die Injektion und den Behälter erfolgt manuell über stufenlose Ventile. Die Dosierung des Material-Förderstroms erfolgt stufenlos über ein Kugelventil. Die Bedienung der Einblasanlage erfolgt über eine S7 Steuereinheit, die über ein Touchpanel gesteuert wird.



Abbildung 22: IME-Einblasanlage



Abbildung 23: Gebrauchte Einblaslanze

Die bei den Einblasversuchen benutzte Lanze (Abbildung 23) ist ein modifiziertes Thermoelementschutzrohr. Es besteht aus einem SiC-ummanteltem Stahlrohr und wird am oberen Ende mit einem weiteren Stahlrohr, welches bis aus der Ofeneinhausung reicht, mittels Muffe verbunden, die an den Förderschlauch der Einblasanlage angeschraubt wird. Das Einsetzen von einfacheren selbstverzehrenden Stahllanzen ist in der Pilotanlage zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich, da kein kontinuierliches Nachführen der Lanze möglich ist. Die Lanze verfügt am unteren Ende über eine Bohrung, durch die der Kohlenstoff in die Schmelze gelangt.

Die Lanze wurde in zwei verschiedenen Größen eingesetzt. Während sich beim kürzeren Modell (Länge ca. 90 cm) die Verbindungsmuffe unterhalb des Ofendeckels im Ofenraum befindet und somit enormer Hitze (bis zu etwa 1 100 °C) ausgesetzt ist, was zum Versagen der Muffe führen kann, ist diese bei dem längeren Modell (Länge 135 cm) über dem Deckel und so vor Hitze besser geschützt. Der Nachteil der längeren Lanze liegt in der wesentlichen schwereren Positionierung im Ofen aufgrund des begrenzten Platzangebotes in der Ofeneinhausung.

Die Lanze wird durch die Chargieröffnung des Ofendeckels in die Schmelze eingeführt, positioniert und mittels einer Halterung außerhalb des Ofens, befestigt. Es ist wichtig, dass der Übergang zwischen Lanze und Halterung elektrisch isoliert ist, um ein gefahrloses Arbeiten an der Halterung zu ermöglichen und Kurzschlüsse zur Ofeneinhausung zu vermeiden. Schwachpunkte der Konstruktion ist der Übergang zwischen Stahlrohr und eigentlicher Einblaslanze, da dieser Belastungen ausgesetzt ist und eine Nachjustierung der Lanze ist nur schwer möglich, da die Halterung dafür nicht ausgelegt ist.

6.3.3.3 Ablauf und Planung der Pilotmaßstabversuche

Insgesamt wurden sieben Versuche durchgeführt, wobei im Pilotofen ein semikontinuierlicher Prozess im Gegensatz zum Laborofen simuliert werden kann. Die ersten zwei Versuche wurden mit der Hohlelektrodenteknik durchgeführt. Hierbei wurde eine Schlacke aus einem industriellen Induktionsofen-Prozess getestet. In dem ersten Versuch wurden Stahl und eine Ferromangan-Legierung mit ungefähr 30 Gew.-% Mn vorgelegt, im zweiten Versuch nur die Ferromangan-Legierung. Der dritte und vierte Versuch wurden ohne Metallvorlage und mit vorbereiteten synthetischen Schlacken durchgeführt. Dabei kamen Vollelektroden zum Einsatz. Die Einsatzmaterialien, die in den ersten vier Pilot-Versuchen geschmolzen wurden, sind in Tabelle 12 aufgelistet. Der Ablauf lässt sich prinzipiell wie folgt zusammenfassen:

- Ca. 200 g Stahlschrott wurde in den Pilot-LBO chargiert, um den Ofen vorzuheizen (ca. 2 Stunden). Danach wurde der geschmolzene Stahl in eine Pfanne abgestochen.
- In den Versuchen 21 und 22 wurde eine FeMn30 Legierung als Metallvorlage vorgegeben.
- Es wurde die Hälfte der Schlacke chargiert.
- In den Versuchen 21 und 22 wurde die entsprechende Braunkohlemenge durch die Hohlelektrode chargiert.
- Die Metallvorlage und die Schlacke wurden anschließend mit Hilfe des Lichtbogens geschmolzen.

- Danach wurden die pyrolysierten Primärbatterien in Versuch 23 und 24 mit Pellets (schwarze Masse) vermischt und mit der entsprechenden Kohlenstoffmenge chargenweise hinzugegeben.
- Die Chargierung der pyrolysierten Primärbatterien, der pelletierten schwarzen Masse und des Kohlenstoffs erfolgte innerhalb von ca. 180 Minuten kontinuierlich mittels eines automatischen Chargierungssystems.
- Nach vollständiger Aufgabe erfolgte für 60 Minuten die Schmelzreduktion im LBO.
- Flugstaub wurde im Funkenabscheider und im Sackfilter aufgefangen.
- Bei einer Temperatur von ca. 1600 °C wurde die Schmelze in eine vorgewärmte Pfanne abgestochen.
- Nach der Erstarrung wurden Metall und Schlacke aus der Pfanne entnommen und beide Phasen separiert.
- Alle Schmelzprodukte (Metall, Schlacke und Flugstaub) wurden gewogen, beprobt und analysiert.

Während des Prozesses wurde die Temperatur in der geschmolzene Schlacke diskontinuierlich alle 20 Minuten mittels einer Temperaturmesslanze bestimmt.

Tabelle 12: Einsatzmaterialien und Schlackenzusammensetzung für die LBO-Pilotmaßstabversuchen

Versuch Nr.	Pyrol. Batterien in kg	Vorlage FeMn30 in kg	S.M. (Pellets) in kg	Schlackenzusammensetzung				Verhältnis MnO/Fe	Braunkohle in kg	Schlackenmenge in kg	Basizität
				CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
				in Gew.-%							
21	152	100*	---	10**	17**	5**	10**	0,62	30,4	60	0,9
22	138	100*	---	10**	17**	5**	10**	0,58	25,6	30	0,9
23	200	---	100	56,3	43,7	---	---	2,4	60,0	30	1,29
24	200	---	100	45,7	37,3	14	3	2,4	60,0	30	0,95

S.M.: schwarze Masse

*ca. 30 Gew.-% Mn in der FeMn-Legierung die als Metallvorlage eingesetzt worden ist. Im Versuch 21 wurde Stahlschrott für die Vorheizung (ca. 40 kg) mit 99,9 % Fe verwendet.

**annähernde Werte der Schlackenzusammensetzung (Schlacke aus der Industrie).

Bei den drei durchgeführten Einblasversuchen (vgl. Tabelle 13) wurde vor jedem Versuch eine Schmelze zum Reinigen des Lichtbogenofens und zum Vorheizen der Feuerfestzustellung durchgeführt. Für diese Schmelze wurden zwischen 150 und 200 kg geschredderter Stahlschrott oder FeMn40 eingesetzt. Der Temperaturbereich vor dem Abstechen lag bei diesen Vorschmelzen zwischen 1520 und 1683 °C. Der Abstich erfolgte jeweils nach ca. zwei Stunden, nachdem das Mantelkühlwasser bei niedrigem Durchfluss einen deutlichen Temperaturanstieg verzeichnete.

Tabelle 13: Einsatzmaterialien der Einblasversuche

Versuchs-Nr.	Schlacke in kg	FeMn40 in kg	Koksmenge in kg	t _N in min	t _R in min	T _{mittel} in °C	T _{max} in °C	Elektr. Leistung in kWh
25	-	75	35,2	149	162	1 452	1 703	577

26	220	75	14	152	59	1 653	1 670	470
27	205	70,7	6	199	61	1 754	> 1 760	491

t_N Neutralzeit; t_R Reduktionszeit; T_{mittel} gemittelte Temperatur

Bei jedem Versuch wurde eine FeMn40 Schmelze vorgelegt (70-75 kg), um zum einen einen besseren Wärmeübergang zu gewährleisten und zum anderen um die Entstehung einer Ferromanganphase bzw. die Manganausbringung zu fördern. Das vorgelegte Ferromangan dient als eine Art Sammlerphase für das Mangan aus der Schlacke. Bei den ersten beiden Versuchen (V25, V26) erfolgte die Chargierung der armzuschmelzenden Schlacke mittels der automatischen Chargiervorrichtung mit einer Chargierleistung von 200 kg/h bis 300 kg/h. Die chargierte Einsatzmenge betrug bei diesen Versuchen zwischen 205 kg und 220 kg. Bei Versuch 27 erfolgte die Chargierung der Schlacke manuell, eine automatische Chargierung war aufgrund der Grobstückigkeit der Schlacke, die aus den ersten beiden Versuchen wieder eingesetzt wurde, nicht möglich. Die für den dritten Versuch benötigte Koks menge wurde auf der Grundlage zweier Schnellanalysen (RFA) der Schlacken der ersten beiden Versuche ermittelt.

Nach der vollständigen Chargierung und einer Haltezeit von ca. 60 min („Neutralzeit“ t_N), um ein vollständiges Aufschmelzen und gegebenenfalls eine Homogenisierung der Schmelze zu gewährleisten, wurde mit dem Einblasen von Braunkohlekoks begonnen.

Hierfür wurde die Einblaslanze durch die Chargieröffnung in der Schmelze positioniert und befestigt. Im Gegensatz zu Versuch 25 und 26 wurde für Versuch 27 eine längere Lanze ausgewählt, um die thermische Belastung auf den Übergang Stahlrohr/ Lanze zu reduzieren.

Während der Versuche wurden mehrfach Proben von Metall und Schlacke genommen, sowie die Temperatur mit einer Messlanze überprüft. Die Schlackenproben wurden in Form von Löffelproben genommen. Zur Probennahme des Metalls kamen spezielle Einwegprobennehmer aus Keramik zum Einsatz. Diese Art der Probennahme war jedoch nicht immer erfolgreich, da teilweise Schlacke in den Probenraum einfluss oder der Probennehmer in der Schmelze verloren wurde. Nach Beenden des Einblasvorganges wurde die Schmelze zwischen 40 und 60 min gehalten und dann abgestochen. Das Halten der Schmelze dient zum Einstellen der Abstichtemperatur bzw. der Viskosität der Schmelze. Des Weiteren hatten die Reduktionsreaktionen Zeit vollständig abzulaufen. Die Zeit zwischen dem Beginn des Einblasens und dem Abstich stellt die Reduktionszeit t_R dar. Tabelle 13 zeigt unter anderem die maximalen Temperaturen der einzelnen Versuche. Besonders im ersten und dritten Versuch liegen diese deutlich über dem in Kapitel 4.1.3 bestimmten optimalen Temperaturbereich. T_{mittel} gibt den mittleren Wert aller über den Versuch aufgenommenen Temperaturen an. Bei Versuch 27 lässt sich erkennen, dass die mittlere Temperatur besonders hoch ist, so dass es sich beim Maximalwert nicht nur um eine kurzzeitige Temperaturspitze handelt, sondern davon ausgegangen werden muss, dass die Temperaturen über einen großen Zeitraum in einem Bereich über 1700 °C lagen.

6.4 Ergebnisse und Bewertung der Lichtbogenofen Versuche

6.4.1 LBO-Labormaßstabsversuche

Tabelle 14 gibt die Zusammensetzung der Produkte wieder unter Angabe des erreichten Mn/Fe-Verhältnisse und der tatsächlich eingestellten Basizität der Prozessschlacke.

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung der Produkte (Legierung, Schlacke und Flugstaub) der LBO-Labormaßstabversuche

Versuch Nr.	Legierung Gew.-%						Schlacke Gew.-%					Flugstaub Gew.-%		
	Mn	Fe	Si	Cu	C	Mn/Fe	Mn	Ca	Si	Al	Mg	Zn	Mn	Fe
1	14,9	78,7	0,3	3,2	2,9	0,19	46,4	---	---	---	---	29,8	29,7	---
2	2,5	90,2	0,2	5,6	1,5	0,03	57,5	---	---	---	---	30,4	30,3	---
3	4,8	86,6	0,2	6,2	2,2	0,06	55,5	---	---	---	---	31,0	29,4	---
4	33,8	58,7	---	3,2	4,3	0,58	41,5	3,9	10,2	---	0,5	17,5	10,5	12,1
5	34,5	57,3	---	3,7	4,5	0,60	45,9	3,9	4,2	---	---	22,6	12,2	10,5
6	36,2	55,5	---	3,8	4,5	0,65	46,1	4,5	4,5	4,7	4,1	21,0	11,6	11,4
7	20,6	71,2	0,3	3,6	3,8	0,29	41,5	4,2	9,6	---	---	39,5	14,8	1,3
8	19,7	75,1	---	1,5	3,7	0,26	46,0	2,1	---	---	0,6	43,8	10,2	0,9
9	21,3	69,4	0,3	3,2	3,7	0,31	49,5	4,5	5,8	1,3	4,7	45,0	5,0	0,9
10	27,2	67,5	0,2	2,1	3,0	0,40	61,0	2,1	1,9	1,0	0,9	43,0	7,2	0,8
11	26,3	65,7	0,3	3,7	4,0	0,40	49,5	4,2	9,7	1,1	0,6	34,3	11,0	1,5
12	27,5	66,9	0,3	1,5	3,8	0,41	53,2	1,7	5,2	0,6	0,8	46,2	9,5	0,9
13	29,1	61,3	0,3	4,7	4,6	0,47	27,2	6,8	6,4	6,4	8,2	48,7	9,6	0,3
14	29,5	64,9	0,3	1,9	3,4	0,45	58,2	2,9	1,5	2,7	1,1	33,2	12,4	1,7
15	30,8	63,1	0,2	2,1	3,8	0,49	48,6	3,5	5,9	5,0	2,0	41,3	11,9	1,6
16	36,3	57,7	0,1	2,2	3,7	0,63	50,5	2,3	4,7	6,5	3,0	45,9	7,6	0,7
17	32,2	61,8	0,2	3,1	2,7	0,52	52,0	3,7	1,9	0,6	2,1	38,4	14,0	1,1
18	33,8	58,6	0,3	2,5	4,8	0,58	38,8	6,9	9,9	4,4	1,7	41,0	7,1	0,8
19	35,7	56,5	0,1	2,2	5,5	0,63	24,6	3,8	---	---	8,5	41,0	13,2	1,1
20	37,7	53,9	0,1	2,7	5,6	0,70	43,9	1,5	7,1	5,0	3,1	39,3	1,0	1,0

In allen Versuchen wurde in der Schlackenphase ein Zinkgehalt < 0.1 Gew.-% ermittelt. In der metallischen Phase lag die Zinkkonzentration noch geringer und wird nicht beachtet. Gestützt auf diese Tatsache gilt als sicher, dass das gesamte Zn reduziert wird als metallisches Zn verdampft und nach Rückoxidation durch Falschluff den Ofen im Abgasstrom als ZnO verlässt.

Abbildung 24 zeigt das theoretische und experimentelle Verhältnis zwischen Mangan und Eisen in der FeMn-Legierung über das Verhältnis MnO_2/Fe für die LBO-Labormaßstabversuche. Obwohl die experimentellen Mn/Fe-Verhältnisse niedriger sind als die theoretischen, ist die Tendenz die gleiche. Die Steigerung der Tendenz wurde erwartet aufgrund einer Erhöhung des MnO_2/Fe -Verhältnisses. Abbildung 24

bestätigt die Theorie und die Aussage der Labormaßstabversuche, dass das Verhältnis Mn/Fe mit Erhöhung des Verhältnisses MnO_2/Fe im Prozess ansteigt.

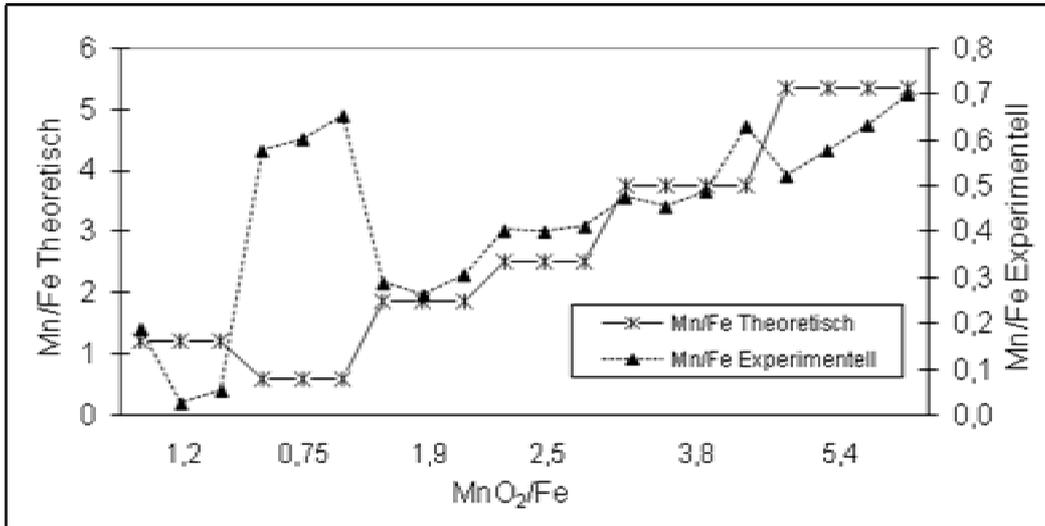


Abbildung 24: Theoretisches und experimentelles Verhältnis zwischen Mangan und Eisen in Ferromanganlegierungen aus pyrolysierten Primärbatterien

Abbildung 25 zeigt die Werte der theoretischen und experimentellen Basizitäten der Schlacke für die LBO-Labormaßstabversuche.

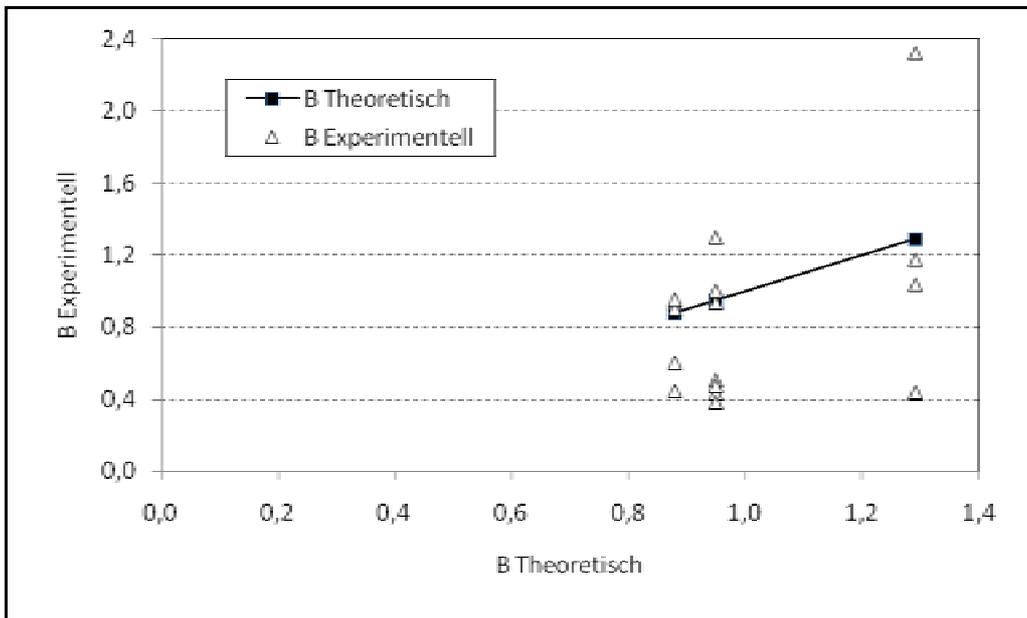


Abbildung 25: Theoretische und experimentelle Basizität der LBO-Labormaßstabversuche

Abbildung 26 zeigt den MnO-Gehalt in der Schlacke als Funktion der experimentellen Basizitäten der Labormaßstabversuche. Mit der Erhöhung der Basizität nimmt der Gehalt des Mangans in der Schlacke ab. Bei Basizitäten zwischen 0,4 und 0,6 nimmt den Gehalt des Mangans in der Schlacke von ca. 50 auf ca. 40 Gew.-% ab. Bei einer Basizität zwischen 1,0 und 1,2 den Gehalt von Mangan in der Schlacke verringert sich bis 24 Gew.-%.

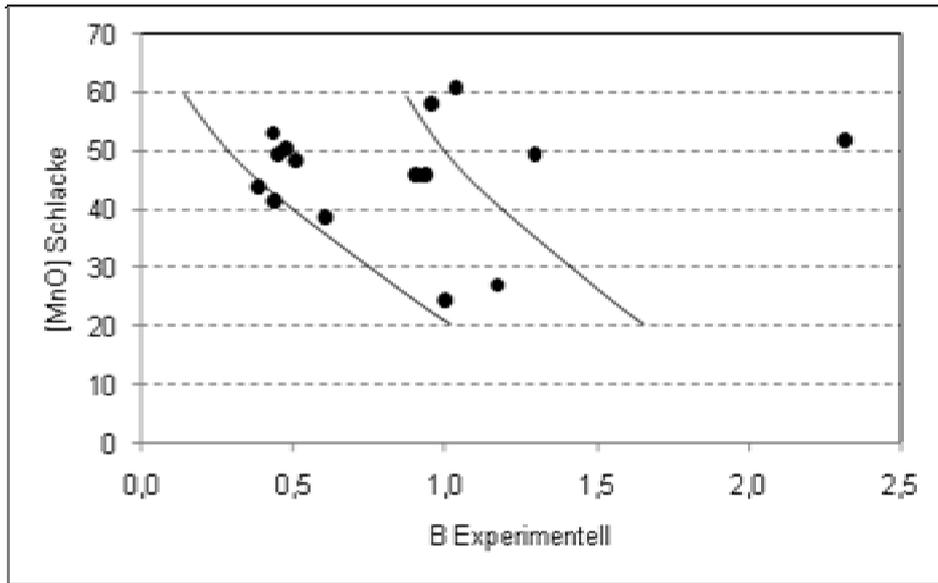


Abbildung 26: MnO in der Schlacke als Funktion der experimentellen Basizität

Abbildung 27 zeigt die Mn-Ausbeute als Funktion der experimentellen Basizität von Versuch 4 bis 20. Die höchsten Ausbeuten (ca. 60 % Mn) wurden erreicht bei einer Basizität von 1 und für die durchgeführten Versuche mit Metallvorlage.

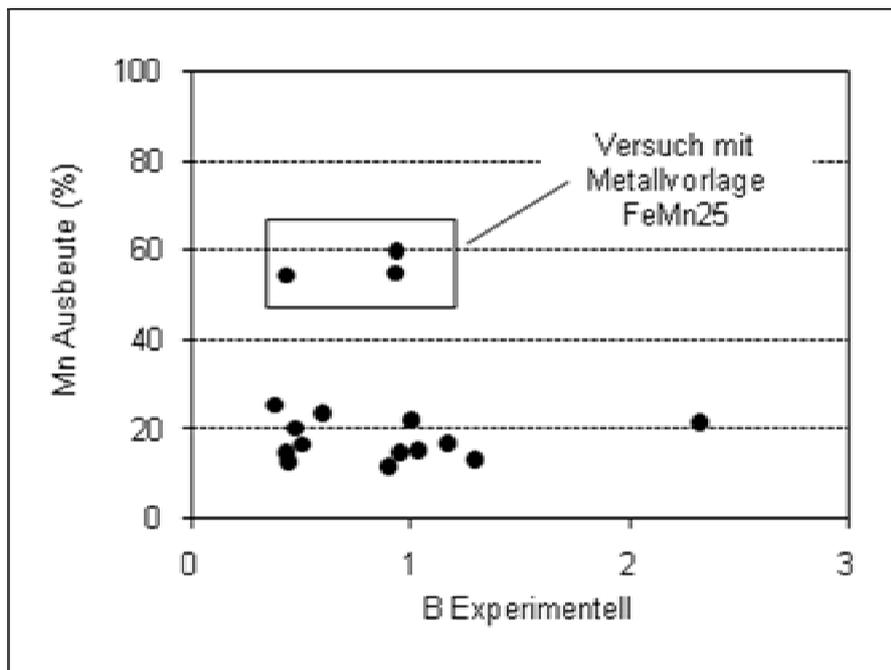


Abbildung 27: Mn-Ausbeute als Funktion der experimentellen Basizität

Für die Reduktion des Manganoxids aus der Schlacke wurde die Kohlenstoffkonzentration in der Legierung experimentell als Schlüsselparameter gefunden. Die Mangankonzentration in der Metallphase in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung ist in Abbildung 28 für die Versuche im Labormaßstab gezeigt. Die Konzentration des Mangans in der Schlackenphase in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung ist für die Labormaßstabversuche in Abbildung 29 gezeigt. Die Reduktion des Mangans aus der Schlackenphase steigt mit der Erhöhung des Kohlenstoffs in der Legierung an

und ergibt einen entsprechenden Anstieg des Mangangehaltes in der Legierung. Die Mangangehalte in der Schlacke (unter 30 Gew.-%) wurden erst bei Kohlenstoffkonzentrationen oberhalb 4 Gew.-% in der Legierung gefunden, dann konnte Mangan in der Legierung mit Ausbeuten von über 50 Gew.-% wieder gewonnen werden.

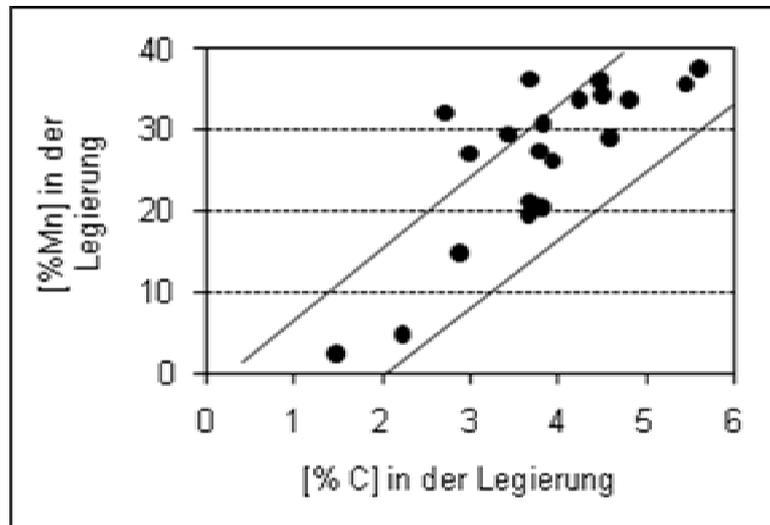


Abbildung 28: Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Mangangehalt in der Metallphase (Labormaßstabversuche)

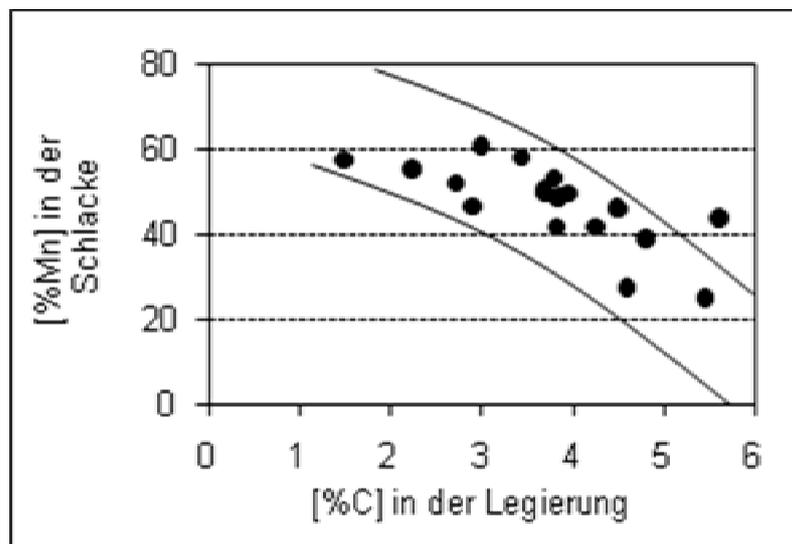


Abbildung 29: Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Mangangehalt in der Schlackenphase (Labormaßstabversuche)

Abbildung 30 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Si- und C-Gehalt der Legierung. Tendenziell steigt die Konzentration des Siliziums mit der Erhöhung der Konzentration des Kohlenstoffs in der Legierung an. Diese Steigerung wurde nach der Modellierung des Prozesses mit FactSage erwartet (vgl. Abbildung 14, Kap. 6.3.1.2). Das Gleichgewicht von etwa 1 % bei 1 550 °C wurde nicht erreicht. Die höchsten Siliziumkonzentrationen von etwa 0,3 Gew.-% wurden oberhalb 4 Gew.-% Kohlenstoff in der Legierung erreicht. Die Typische Siliziumgehalte einer kommerziellen FeMn-Legierung „High carburé“ sollten nicht über 1,25 Gew.-% liegen.

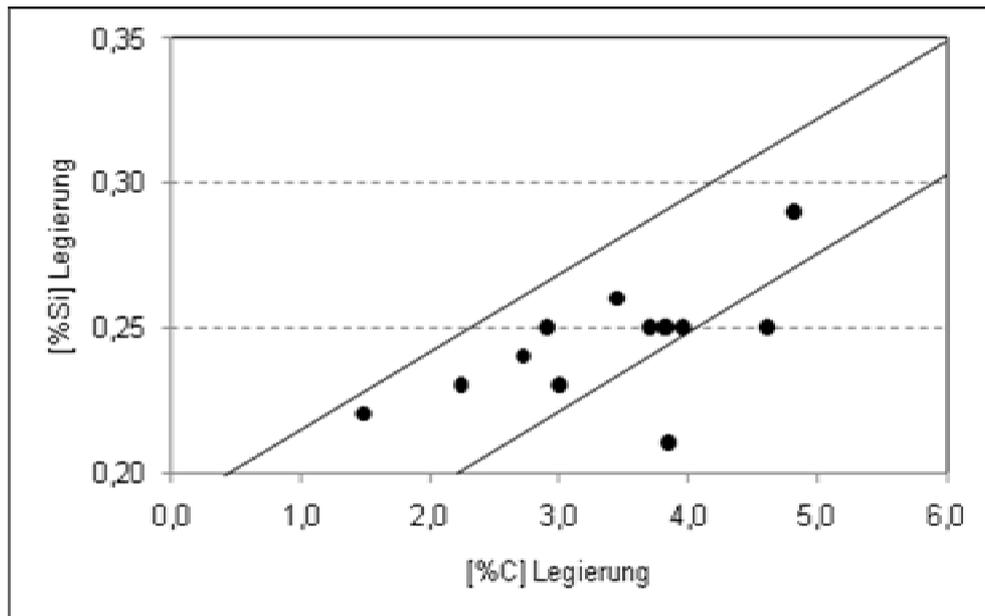


Abbildung 30: Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Siliziumgehalt in der Metallphase (Labormaßstabversuche)

Beispiele der Produkte der Labormaßstabversuche (Legierung, Flugstaub und Schlacke) sind in Abbildung 31 dargestellt.

Die Proben der Legierungen wurden aus dem Zentrum der FeMn-Ingots genommen und ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Es zeigte sich, dass nicht in allen Versuchen nach der Abkühlung der Produkte eine einfache Trennung der Phasen (Metall und Schlacke) möglich war.



Abbildung 31: Produkte der LBO-Labormaßstabversuchen: FeMn Legierung, Flugstaub und Schlacke

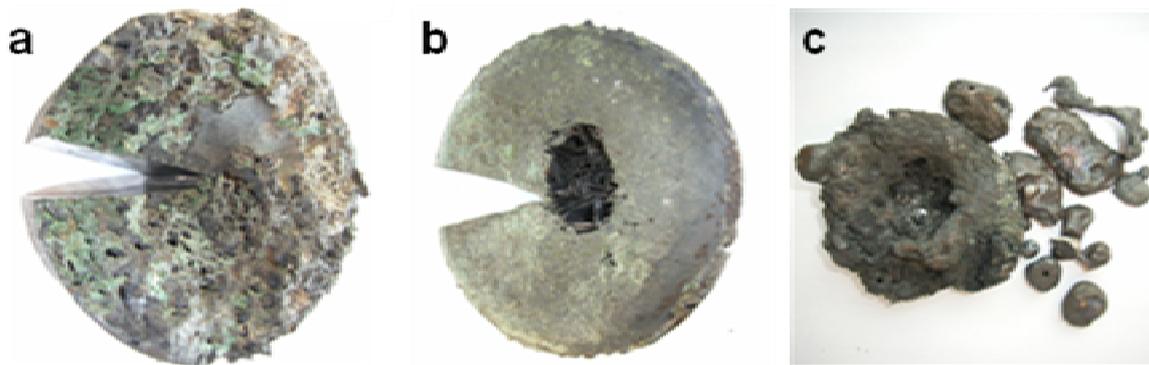


Abbildung 32: Beprobte Metallprodukte der LBO-Labormaßstabsversuche (Auswahl: a) Versuch 19, b) Versuch 20, c) Versuch 18)

Die chemische Zusammensetzung der Anfangsschlacke wie der Ablauf des Prozesses haben einen deutlichen Einfluss auf den Endzustand der metallischen Produkte. Eine einfache Trennung von Metall und Schlacke war besonderes dann nicht möglich wenn der Gehalt des Aluminiumoxides in der Schlacke höher als 15 Gew.-% war. Die besten Ergebnisse wurden mit folgenden Schlackensystemen erzielt: a) CaO = 56,3 %, SiO₂ = 43,7 % und b) CaO = 45,7 %, SiO₂ = 37,3 %, Al₂O₃ = 14,0 %, MgO = 3,0 %.

6.4.2 LBO-Pilotmaßstabversuche

In Tabelle 15 und Tabelle 16 sind die Gewichte der Produkte, die Abstichttemperaturen und die chemische Zusammensetzung der Produkte (FeMn-Legierung, Schlacke und Flugstaub) dargestellt.

Tabelle 15: Gewichte und chemische Zusammensetzung der Produkte (FeMn-Legierung, Schlacke und Flugstaub)

Versuchs-Nr.	Produkte [kg]			Abstichttemperatur [°C]
	FeMn-Legierung	Schlacke	Flugstaub	
21	155*	73	32	1587
22	118*	59	26	1560
23	79	46	60	1562
24	77	45	70	1545

*Versuch mit Metallvorlage FeMn30

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung der Produkte (FeMn-Legierung, Schlacke und Flugstaub)

Versuch Nr.	Legierung Gew.-%					Schlacke Gew.-%						Flugstaub Gew.-%		
	Mn	Fe	Si	Cu	C	Mn	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Zn	Mn	Fe
21	37,9	55,5	0,3	2,7	3,6	34,6	3,7	4,7	---	---	2,0	54,8	6,2	---
22	45,6	47,2	0,3	2,4	4,5	24,6	6,1	7,8	---	---	14,0	40,8	24,9	---
23	47,7	45,3	0,8	1,3	4,9	32,1	7,3	---	6,5	---	1,95	41,0	13,2	1,08
24	52,2	36,8	1,9	3,1	5,8	22,4	15,1	3,8	4,5	7,4	0,26	52,0	23,0	15,0

Abbildung 33 zeigt das Mn/Fe-Verhältnis der Pilotversuche zum Recycling von pyrolysierten Primärbatterien.

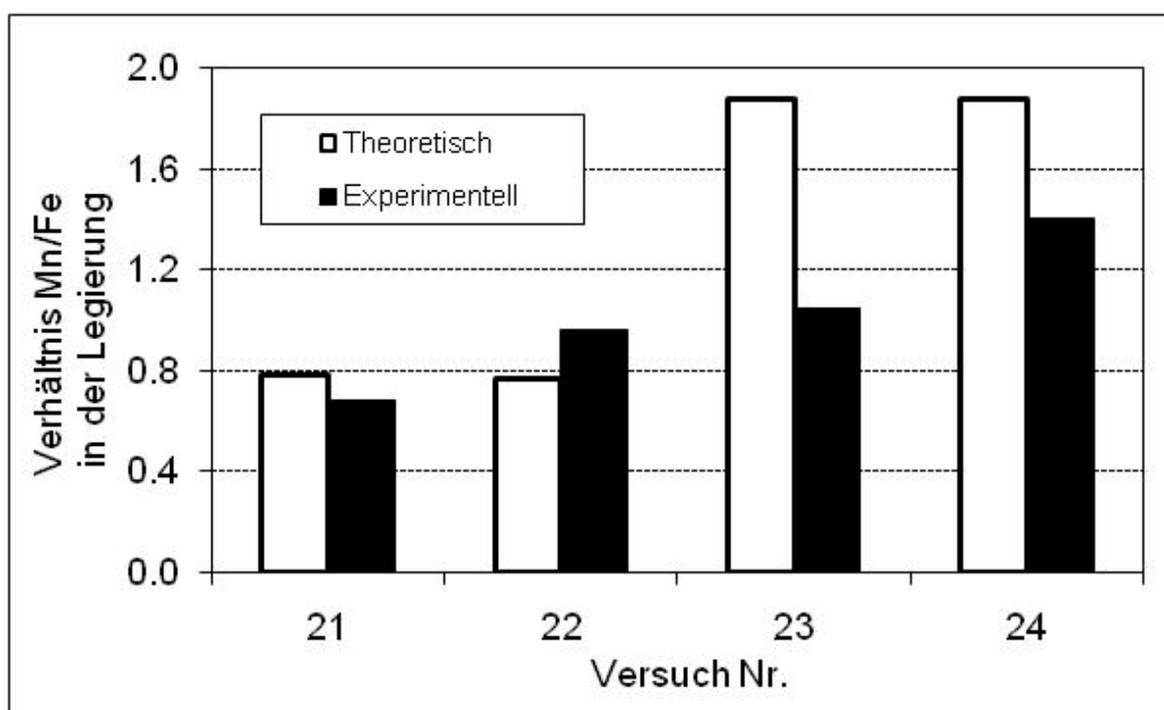


Abbildung 33: Mn/Fe-Verhältnis der Legierungen der Pilotversuche

In den Versuchen 21 und 22 wurden ähnliche Werten für das experimentelle und theoretische Mn/Fe-Verhältnis gefunden. In den Versuchen 23 und 24 waren die experimentellen Werte niedriger als die theoretischen.

Tabelle 17 zeigt die Ausbeuten für Mn und Fe sowie das Mn/Fe-Verhältnis in der Legierung und die Verteilungskoeffizienten des Mangans der LBO-Pilotmaßstabsversuchen.

Tabelle 17: Mn und Fe-Ausbeuten der Pilotmaßstabversuche

Versuch Nr.	Mn-Ausbeute [%]	Fe-Ausbeute [%]	L_{Mn}	Mn Leg./Fe Leg.
21	*60,8	*67,6	0,43	0,7
22	*55,4	*-12,3	0,27	1,0
23	39,5	70,2	0,40	1,1
24	42,1	55,5	0,25	1,4

L_{Mn} : [%Mn] Legierung / [%Mn] Schlacke.

* Die Werte der Versuche 21 und 22 wurden ohne Metallvorlage berechnet. Für diese Berechnungen wurden die höchsten Werte von Fe und Mn der Metallvorlage genommen (60 Gew.-% Fe und 30 Gew.-% Mn). Wegen dieser hohen Werte der FeMn30-Legierung und der starken Schwankung der Vormischung der Primärbatterien wurde eine negative Fe-Ausbeute (Versuch 22) erhalten. Die Berechnungen der Werte (Versuche 21 und 22) sind im Anhang in den Tabellen 64 und 65 dargestellt.

Beispielbilder der Produkte (Ferromangan und Flugstaub) der Pilotmaßstabsversuchen sind in Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 34: a: FeMn-Ingot und b: Flugstaub (hoher ZnO-Inhalt) aus den Schmelzversuchen zum Recycling von pyrolysierten Primärbatterien

Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen die entsprechenden Werte für die Abhängigkeit des Mangangehaltes der Metallphase wie der Schlackenphase vom Kohlenstoffgehalt aus den Pilotmaßstab-Versuchen. Die Reduktion des Mangans aus der Schlackenphase steigt wie bei den Laborversuchen mit der Erhöhung des Kohlenstoffs in der Legierung an. Zwischen 5 und 6 Gew.-% Kohlenstoff wurden Konzentrationen von ca. 50 Gew.-% Mn in der Legierung erreicht. Der Mangangehalt in der Schlacke erreicht auch hier akzeptable Werte um 20 Gew.-%, wie dies bereits im Labormaßstabversuche gezeigt wurde (vgl. Abbildung 35 und Abbildung 36).

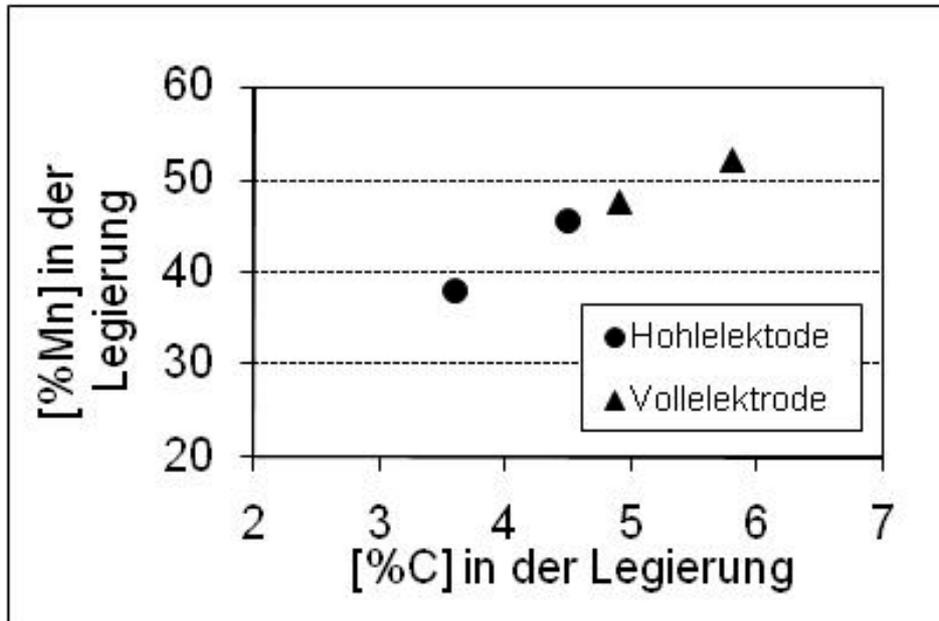


Abbildung 35: Effekt der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung auf den Mangengehalt der Metallphase (Pilotmaßstabversuche)

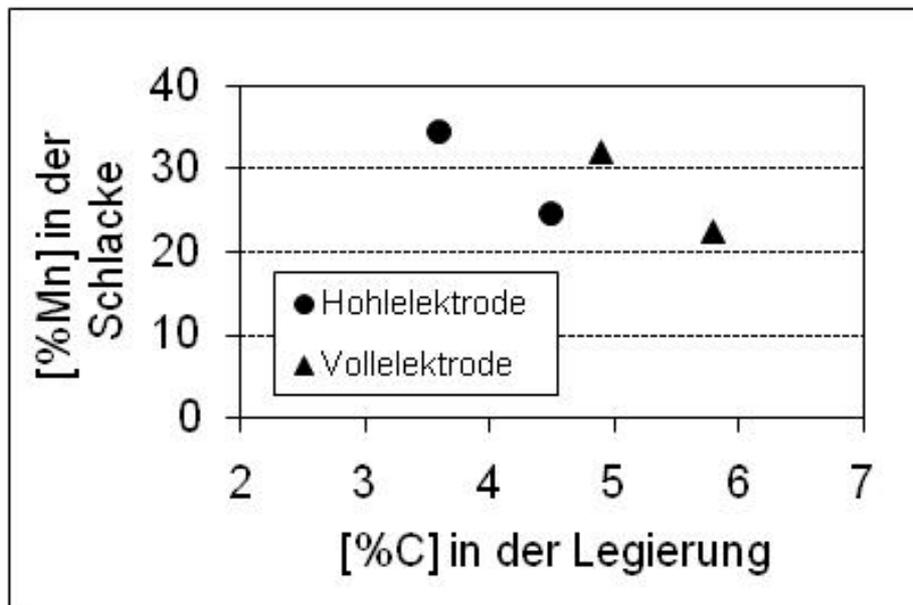


Abbildung 36: Effekt der Kohlenstoffkonzentration in der Legierung auf den Mangengehalt in der Schlackenphase (Pilotmaßstabversuche)

Die Konzentration des Siliziums steigt mit der Erhöhung der Konzentration des Kohlenstoffs in der Legierung an (vgl. Abbildung 37). Bei 5 Gew.-% Kohlenstoff in der Legierung werden für die Vollelektrodenteknik Werte von bis zu 0,8 Gew.-% Silizium in der Legierung erreicht. Bei ca. 6 Gew.-% Kohlenstoff in der Legierung und mit der Verwendung der Hohlelektrodenteknik stieg die Konzentration des Siliziums in der Legierung auf ca. 1,8 Gew.-% an.

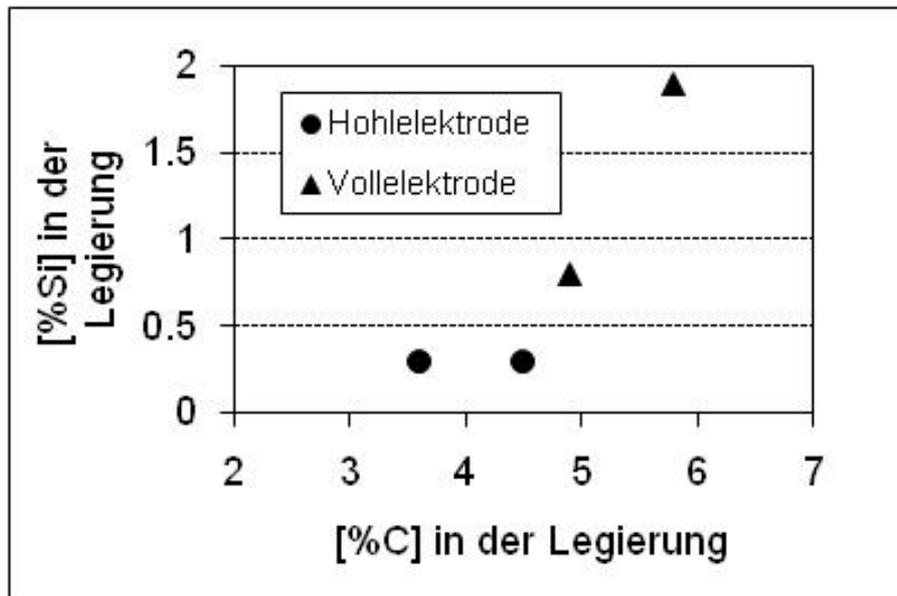


Abbildung 37: Effekt des Kohlenstoffgehaltes in der Legierung auf den Si-Gehalt in der Metallphase (Pilotmaßstabsversuche)

Abbildung 38 zeigt den Mangangehalt in der Schlacke in Abhängigkeit vom Kalziumoxid in der Schlacke. Mit der Erhöhung den CaO-Konzentration in der Schlacke nimmt der Gehalt des Mangans ab. Bei CaO-Konzentrationen zwischen 4 und 8 Gew.-% nimmt die Konzentration des Mangans in der Schlacke deutlich von ca. 35 auf ca. 27 Gew.-% ab. Bei 15 Gew.-% CaO in der Schlackenphase verringert sich der Mangangehalt in der Schlacke auf bis zu 22 Gew.-%.

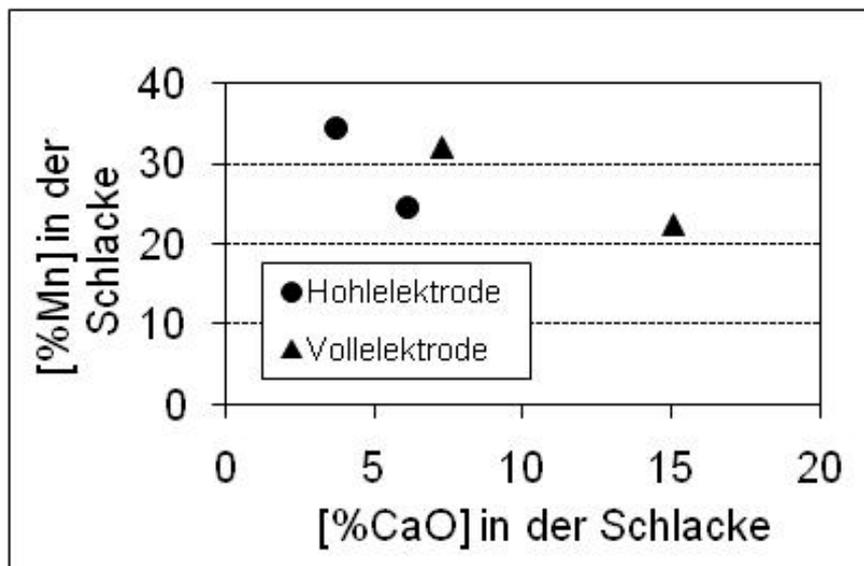


Abbildung 38: Effekt der Kalziumkonzentration in der Schlacke auf den Mangan-Gehalt in der Schlackenphase (Pilotmaßstabversuche)

Abbildung 39 zeigt die entsprechenden Werte für die Abhängigkeit des Mangangehaltes der Metallphase vom CaO-Gehalt in der Schlacke aus den Pilotmaßstabsversuchen. Den Gehalt des Mangans in der Legierung steigt mit der Erhöhung den CaO-Gehalt in der Schlackenphase an. Bei CaO-Konzentrationen

zwischen 4 und 8 Gew.-% steigt die Konzentration des Mangans in der Legierung von ca. 38 auf ca. 47 Gew.-% an. Bei 15 Gew.-% CaO in der Schlackenphase, den Gehalt von Mangan in der Legierung steigt bis 52 Gew.-% an.

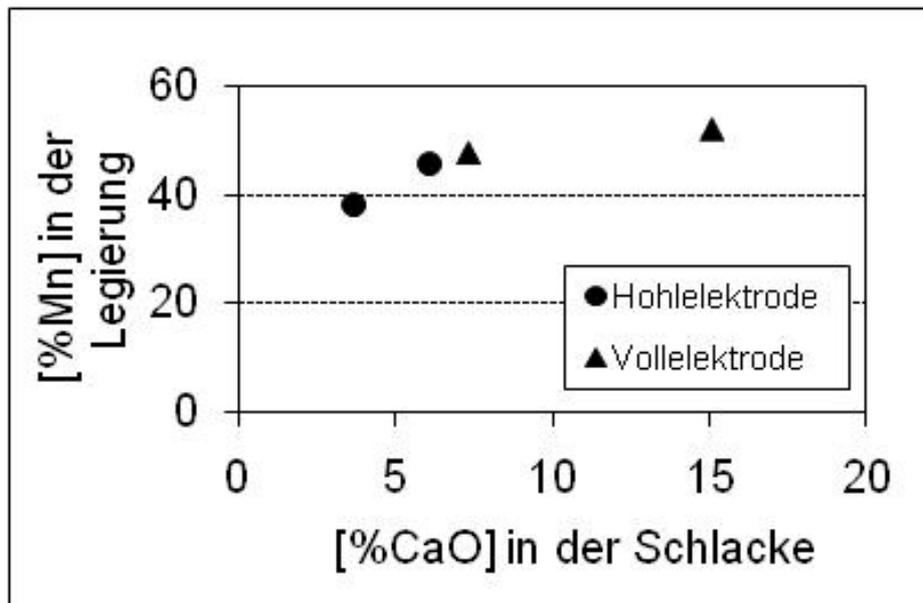


Abbildung 39: Effekt der Kalziumkonzentration in der Schlacke auf den Mangangehalt in der Metallphase (Pilotmaßstabversuche)

Die Massenbilanzen von Mangan, Eisen und Zink sind in Abbildung 40, Abbildung 41 und Abbildung 42 exemplarisch für Versuch 23 dargestellt. Auch hier ist wieder anzumerken, dass für eine saubere Massenbilanz deutlich mehr Versuche gefahren werden müssten. Erst so gelingt es, Verschleppungen zwischen den Versuchen auszugleichen. Ebenfalls werden Verluste in Ausmauerung oder Sumpf relativiert. Zudem ist zu empfehlen, das Filterhaus vor einer Versuchskampagne trotz des damit verbundenen Aufwandes komplett zu reinigen, um die Mengen ordentlich erfassen zu können. Die in den Massenbilanzen vorhandenen Differenzen zwischen Input- und Outputströmen wurden auch aufgrund von Abgasverlusten, bspw. beim Ofenabstich, verursacht.

Die durchgeführten Versuche zur Gewinnung von Mangan, Eisen und Zink aus pyrolysierten Primärbatterien verdeutlichen, dass durch den Einsatz eines Elektrolichtbogenofens die Metallausbeute insgesamt erhöht werden kann. Des Weiteren ist auch ein höherer Mangan- und somit geringerer Eisengehalt im Ferromangan realisierbar. Da die Gehalte des Zinks in der Legierungs- und Schlackenphase fast null waren, wurde die Zinkgewinnung auch erhöht. Somit besteht durch die Elektrolichtbogentechnologie ein hohes Potential. Die Ausbeuten von Mangan im Ferromangan auf deutlich über 50 % zu erhöhen und die Eisenausbeuten über 90 % erhöhen werden können. Ebenfalls die Zinkausbeute über 90 % im Flugstaub, welche gesammelt werden kann und mit Hilfe einer Kondensator direkt als Metall in einem stufigen Prozess wiederzugewinnen.

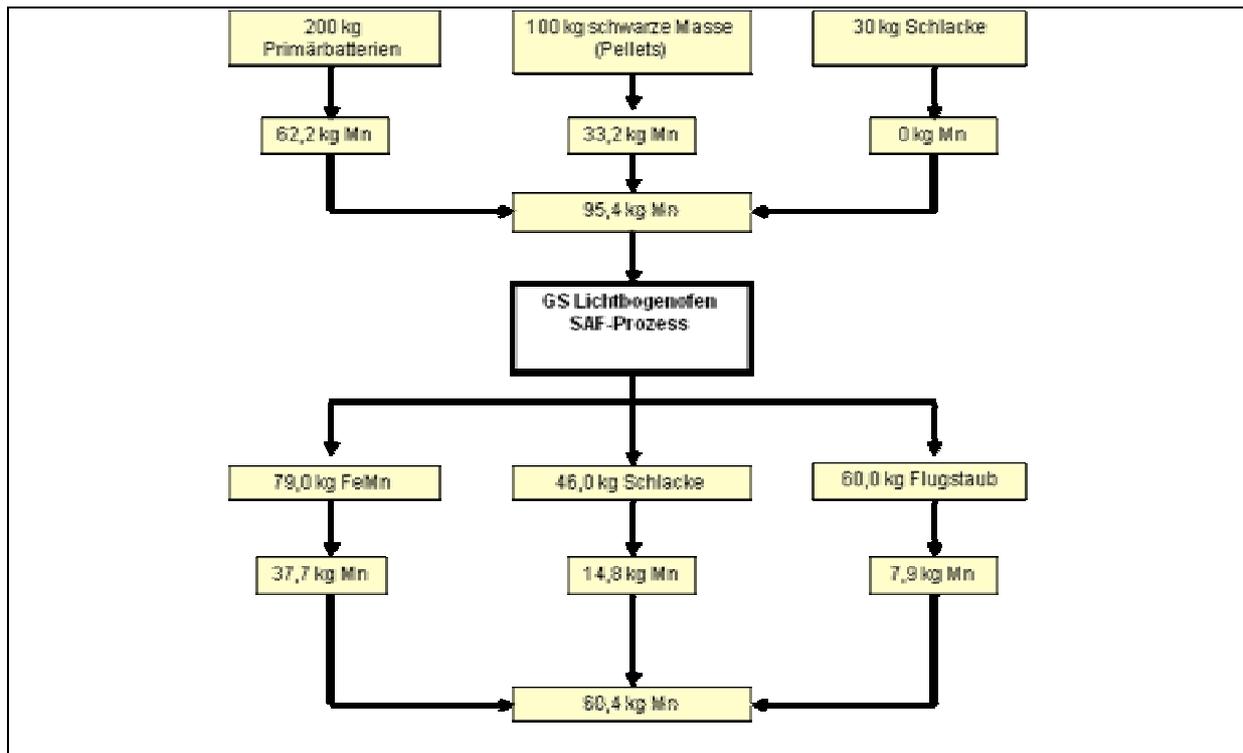


Abbildung 40: Manganbilanz von Pilotversuch 23

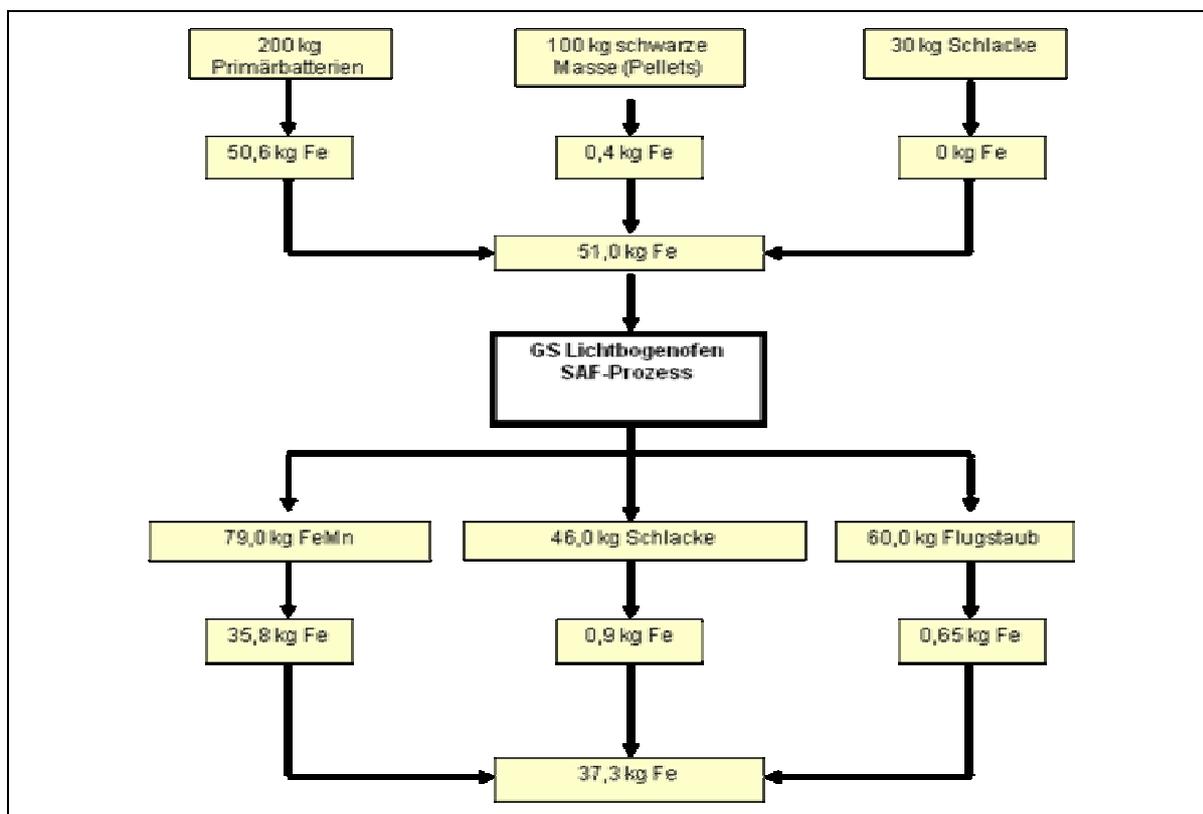


Abbildung 41: Eisenbilanz von Pilotversuch 23

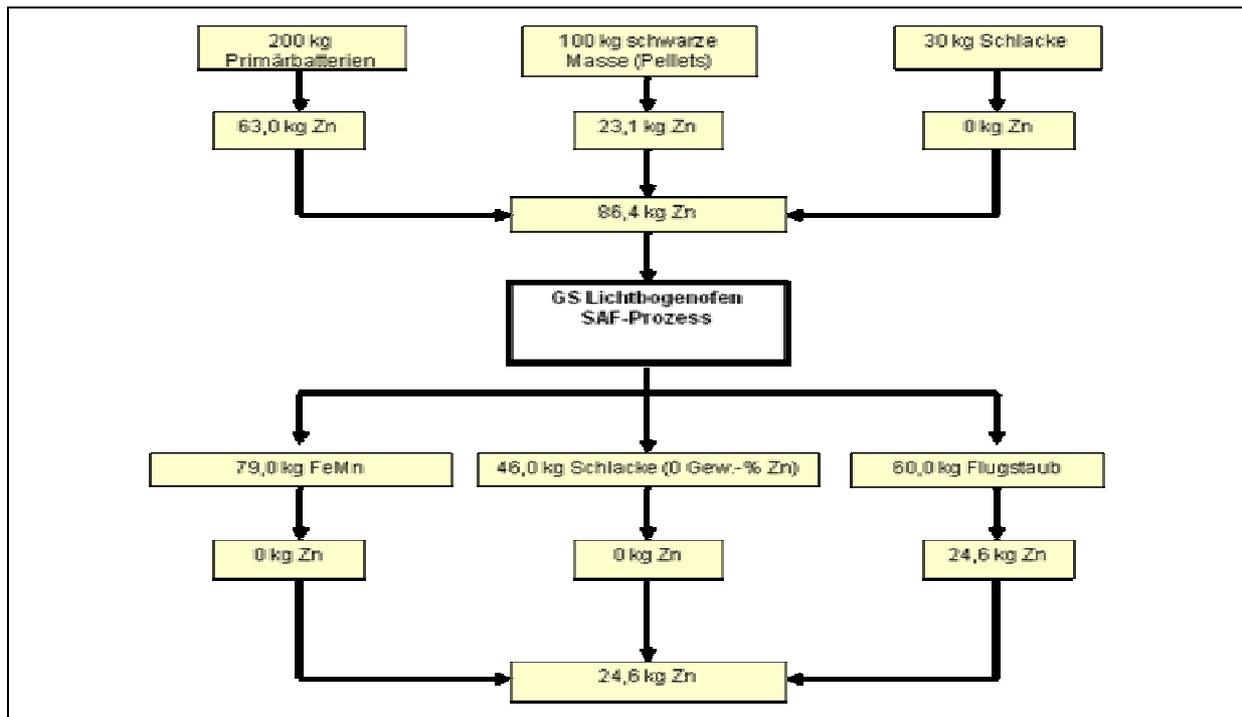


Abbildung 42: Zinkbilanz von Pilotversuch 23

Die Auswertung der Einblasversuche gestaltet sich schwierig, da bei jedem Versuch Schwierigkeiten mit der Einblaslanze auftraten. In Versuch 25 wurde zwar die veranschlagte Kohlenstoffmenge in den Ofen eingebracht, es muss aber davon ausgegangen werden, dass der Koks zumindest am Versuchende nur aufgeblasen wurde und somit ein hoher Anteil des Kohlenstoffs unreaktiv mit dem Abgasstrom ausgetragen worden ist, an der Schmelzoberfläche verbrannt ist oder schlicht an der Reaktion nicht teilgenommen hat und bis zum Ende des Versuches im Ofen verblieben ist. In Versuch 26 hatten zwei Lanzenverluste wegen Materialversagen der Lanzenmuffe einen vorzeitigen Abbruch des Versuches zur Folge. Zwar konnten in Versuch 27 die Fehler der vorherigen Versuche vermieden werden, durch ein Verstopfen der Lanze durch Einfallen und Verkleben des innen liegenden Stahlrohrs musste aber auch dieser Versuch frühzeitig beendet werden. Weder in Versuch 26 noch in Versuch 27 konnte so die veranschlagte Menge Kohlenstoff in den Ofen eingebracht werden.

Bei den Versuchen wurden während des Versuchsverlaufes Proben der Schlacke und des Metalls genommen. Die Schlacken-Probennahme erfolgte als Löffelprobe über die Abgasöffnung des Ofendeckels und aus dem Schlackenblock nach Versuchsende. Die Metallproben wurden aus dem erstarrten Metallblock eines jeden Versuches genommen, eine Metallprobennahme während der Versuche gelang trotz speziell hierfür vorgesehener Probennehmer nur vereinzelt. Ursachen hierfür waren die stark ausgeprägte Schlackenschicht sowie die verhältnismäßig geringe Metallphase. Die Flugstaubproben konnten am Ende des Versuches aus dem Auffangbehälter des Schlauchfilters entnommen werden.

Die Schlacken- und Flugstaubproben wurden zwecks Analyse mit Hilfe einer Scheibenschwingmühle grob zerkleinert und anschließend mit einer Planetenkugelmühle auf eine Korngröße kleiner 120 µm zermahlen. Um einen Fehler durch selektives Aufmahlen und eine dadurch hervorgerufene Entmischung zu vermeiden, müssen mindestens 99 % einer Probe aufgemahlen werden. Aus den so

aufbereiteten Proben wurden Pulverpresstabletten hergestellt, deren Zusammensetzung mittels RFA (Röntgen-Fluoreszenz-Analyse) analysiert wurde.

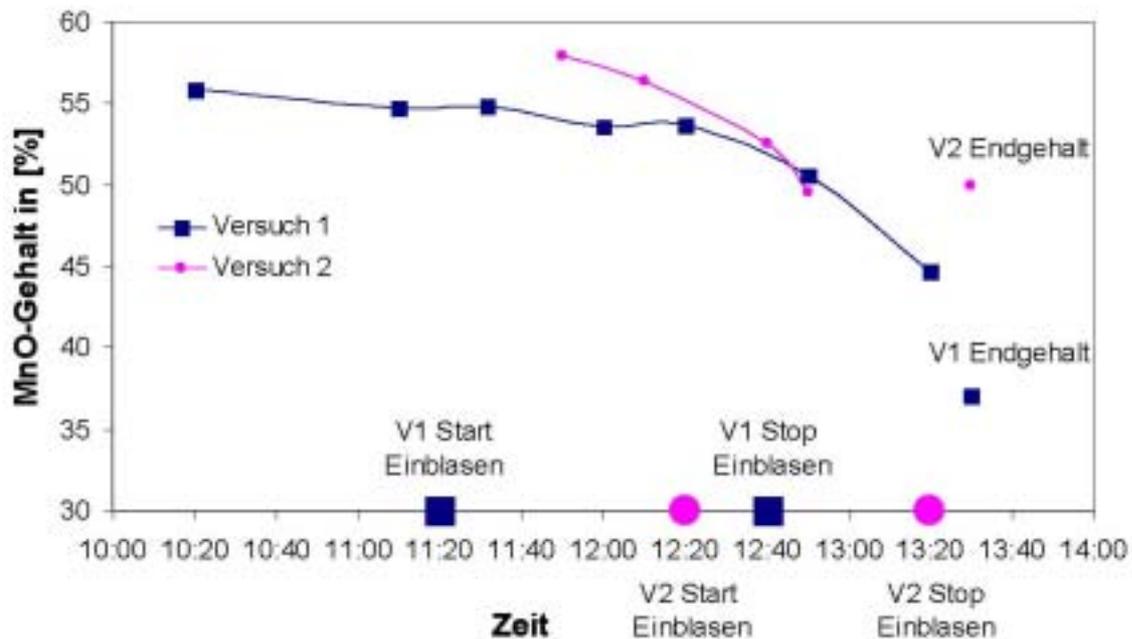


Abbildung 43: Manganoxidabnahme in der Schlackenphase

Betrachtet man die Manganoxidabnahme der Versuche 25 und 26 (vgl. Abbildung 43), so ist diese zwar zu erkennen, fällt aber zumindest bei Versuch 25 weitaus geringer aus, als es für die zugegebene Menge Kohlenstoff zu erwarten gewesen wäre, da die eingeblasene Koksmenge für eine vollständige Manganreduktion berechnet worden ist. Wie in Abbildung 43 gut zu erkennen ist, setzt bei Versuch 25 nach dem Starten des Einblasens leicht zeitversetzt eine Manganoxid-Abnahme in der Schlacke bzw. die damit verbundene Reduktion des Mangans aus der Schlacke ein. Auch nach Beenden des Einblasens setzt sich die Abnahme von Manganoxid fort. Der Endgehalt der Schlacke wurde bei beiden Versuchen aus der erstarrten Schlacke nach Versuchende ermittelt.

Bei Versuch 25 wird vermutet, dass die weitere Manganoxidabnahme nach Versuchende mit einer beim Abstich erneuten Durchmischung von Schlacke und dem durch das Aufblasen auf der Schmelze schwimmenden Kohlenstoff zusammenhängt, so dass dem System erneut Kohlenstoff für die Reduktion zur Verfügung stand. Durch ein längeres Halten und eventuelles Durchmischen der Schmelze vor dem Abstich hätte der Gehalt durchaus einen niedrigeren Wert erreichen können. Zu vermuten ist dies, da sich keine Abschwächung der Manganabnahme zum Ende des Versuches einstellt.

Eine Analyse der Kurve für Versuch 26 gestaltet sich durch die beiden Lanzerverluste schwieriger, allerdings ist hier am Ende des Versuches eine Plateaubildung zu erkennen, es scheint, als stände dem System zu diesem Zeitpunkt nicht mehr genügend Kohlenstoff für eine Manganoxidreduktion zu Verfügung. Im Folgenden zeigt sich allerdings, dass dem System weitaus mehr Kohlenstoff zugesetzt wurde als für die stattgefundene Reduktion benötigt wurde, dieser sich aber zu einem großen Teil im Metall gelöst hat. Es ist unklar, wie viel Kohlenstoff durch die beiden Lanzerverluste in die Schmelze gelangt ist und der Reduktion zur Verfügung stand.

Bei Versuch 25 wurden 30 kg Kohlenstoff (35 kg Koks) in die Schmelze eingeblasen, was der 1,5 fachen für die Mangan-Reduktion benötigten Menge entspricht, in Versuch 26 wurden bis zum Versuchsabbruch 12 kg Kohlenstoff (14 kg Koks) eingebracht. Für Versuch 25 bedeutet eine Manganoxid-Abnahme in der Schlacke von 55,9 auf 37 % bei einer Einsatzmenge von 220 kg eine Gewichtsabnahme von 41,54 kg MnO, was 32,17 kg Mangan entspricht. Bei Versuch 26 ist die Abnahme noch weitaus geringer, hier nimmt der Manganoxidgehalt von 58 auf 50 % ab. Auch hier beträgt die Einsatzmenge 220 kg, die 8 % Abnahme entsprechen einer Masse von 17,6 kg Manganoxid bzw. 13,63 kg Mangan. Die Gehalte der anderen in der Schlacke enthaltenen Oxide bleiben bis auf leichte Schwankungen gleich (vgl. Tabelle 18). Die Zunahme von MgO ist bedingt durch die Auswaschung der Feuerfestzustellung. Besonders interessant ist die Tatsache, dass der Gehalt an Eisenoxid über den Versuch nahezu konstant bleibt, obwohl nach der theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4 davon ausgegangen werden muss, dass Eisenoxid mitreduziert wird. Ein Grund hierfür könnte die geringe Menge Eisenoxid in der Schlacke sein und die damit verbundene geringe Aktivität des Stoffes. Im Weiteren Verlauf der Auswertung wird der dritte Versuch nicht genauer betrachtet, da zum Zeitpunkt der Auswertung die Analyseergebnisse noch nicht vorlagen.

Tabelle 18: Schlackenanalysen des ersten und zweiten Versuches

Versuch 25				Versuch 26			
Probe nach Chargierung		Endschlacke		Probe nach Chargierung		Endschlacke	
Spezies	Gehalt [Gew.-%]						
SiO ₂	15,3	SiO ₂	21,1	SiO ₂	14,1	SiO ₂	15,7
Al ₂ O ₃	5,34	Al ₂ O ₃	8	Al ₂ O ₃	5,09	Al ₂ O ₃	5,5
Fe ₂ O ₃	2,66	Fe ₂ O ₃	3,11	Fe ₂ O ₃	2,95	Fe ₂ O ₃	2,55
MnO	55,9	MnO	37,02	MnO	57,95	MnO	49,95
MgO	7,83	MgO	12,8	MgO	7,85	MgO	11,9
CaO	8,11	CaO	11,5	CaO	8,11	CaO	8,43
S	2,74	S	3,25	S	2,33	S	2,29

Bei der Betrachtung von Tabelle 18 ist zu beachten, dass die erste Probennahme nicht gleichzusetzen ist mit der Analyse der Ausgangsschlacke, diese erste Probennahme erfolgte nach Beendigung der Chargierung und stellt damit den Ausgangspunkt für das Einblasen dar. Der Mangananstieg in der Schlacke (Probe nach Chargierung) gegenüber der Ausgangsschlacke, ist durch eine Oxidation von Mangan aus dem vorgelegten Ferromangan zu erklären

Tabelle 19 zeigt die Manganverteilung auf die verschiedenen Phasen, Mangan in der Schlacke wird als MnO und im Flugstaub als MnO₂ angenommen. Die Menge an Mangan aus dem vorgelegten FeMn40 (jeweils 30 kg) wurde in Tabelle 19 mit in die eingesetzte Menge einbezogen.

Tabelle 19: Manganverbleib des ersten und zweiten Versuches

Nr.	Mn eingesetzt [kg]	Mn ausgebracht					Verteilung		
		Schlacke [kg]	Flugst. [kg]	Metall [kg]	Σ [kg]	Ausbringe n [%]	Schlacke e [%]	Metall [%]	Flugst. [%]
25	122,4	18,9	6	31,2	56,1	45,8	33,7	55,6	10,7
26	122,4	64,2	2,8	45	112	91,5	57,3	40,2	2,5

Die Reduktionseffizienz des eingesetzten Kohlenstoffes ergibt sich aus dem Verhältnis der für die erreichte Manganreduktion theoretisch benötigten Menge zur im Versuch eingesetzten Menge. Am effektivsten wird eine 1,5 fach stöchiometrische Kohlenstoffmenge als am effektivsten betrachtet, im realen Prozess kann sogar eher von einem höheren Faktor ausgegangen werden. Da sich im Flugstaub (vgl. Tabelle 20) auch ZnO wieder findet, muss die benötigte Menge Kohlenstoff für die ZnO-Reduktion (vgl. Gleichung 1 und 2) mit einbezogen werden. Zink hat an der Ausgangsschlacke nur einen Anteil von 0,3 %, dies entspricht einer Masse von 660 g. Es wird daher vermutet, dass die größere Menge Zink im Flugstaub im Zusammenhang mit im Ofen verblieben Zink aus vorherigen Versuchen stammt.



Zinkreduktion in der Schmelze



Rückoxidation im Abgasstrom

So ergibt sich für Versuch 25, bei dem der Flugstaub einen Zinkoxid-Gehalt von 19,6 % (3,2 kg) aufweist, ein Kohlenstoffbedarf von 468 g. Dies entspricht bei einer eingesetzten Kohlenstoffmenge von 30,2 kg einem prozentualen Anteil von 1,6 %. Für das im Flugstaub vorliegende Mangan wird angenommen, dass es als MnO₂ vorliegt, da diese Oxidationsstufe bei der Rückoxidation des verdampften Mangans als thermochemisch stabilsten angesehen wird.

Tabelle 20: Analyse des entstandenen Flugstaubs

	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MnO ₂ [%]	MgO [%]	CaO [%]	SO ₃ [%]	C [%]	ZnO [%]	Summe [%]
Flugstaub V25	1,93	0,53	6,29	58,58	3,16	0,68	2,11	1,39	19,56	94,23
Flugstaub V26	2,57	0,77	6,07	62,46	4,45	1,05	1,81	2,83	10,88	92,89

Für die Manganoxid-Reduktion wird die Differenz an Mangan zwischen eingesetztem Material bzw. der Schmelzzusammensetzung bei der ersten Probennahme und Endschlacke betrachtet (vgl. Tabelle 19), in Versuch 25 wurden 32,2 kg Mangan (41,5 kg MnO) aus der Schlacke reduziert. Die theoretisch hierfür benötigte Menge Kohlenstoff beträgt 7,02 kg. Zusammen mit dem für die Zink-Reduktion benötigten Kohlenstoff ergibt sich eine benötigte Gesamtmenge von 7,488 kg. Geht man davon aus, dass die 1,5 fache stöchiometrische Menge Kohlenstoff benötigt wird, ergeben sich 11,23 kg. Die Metallanalyse von Versuch 25 zeigt (vgl. Tabelle 21), dass im Metall 4,87 % gelöster Kohlenstoff enthalten ist, dies entspricht 3,23 kg. Silizium ist im Metall nicht in signifikanten Mengen enthalten, so dass kein Kohlenstoff für eine

Siliziumreduktion verbraucht wurde. Eingesetzt wurden 30,2 kg Kohlenstoff, so dass nur ca. 47,9 % des eingesetzten Kohlenstoffs verbraucht oder im Metall gelöst wurden.

Tabelle 21: Metallanalyse

Probe	Mn [%]	C [%]	Fe [%]	Summe [%]
V25 Block	47	4,87	48,13	100
V26 Block	44,25	4,75	51	100

Beachtet man, dass in Versuch 25 nur 50 % der eingesetzten Menge aus dem Ofen ausgebracht wurden (vgl. Tabelle 23), ist davon auszugehen, dass noch Schlacke und / oder Metall im Ofen verblieben ist. Daher ist nicht auszuschließen, dass eine größere Menge an Mangan reduziert wurde und damit die Kohlenstoffeffizienz höher liegt als der aus den gewonnenen Produkten errechnete Wert. Da aber keine gesicherten Annahmen über die Verteilung der nicht abgestochenen Mengen auf Schlacke und Metall möglich sind, kann die Kohlenstoffeffizienz des ersten Versuches nur zu den dargestellten 47,9 % berechnet werden.

Besser verhält es sich mit der Reduktionseffizienz von Versuch 26, hier wurden 12 kg Kohlenstoff bis zum Versuchsabbruch eingeblasen. Aus den Analysen der Schlacke ergibt sich eine Differenz zwischen Ein- und Ausgangsschlacke von 17,6 kg MnO (13,6 kg Mn), die zur Reduktion benötigte Menge Kohlenstoff beträgt 3 kg. Zusammen mit dem für die Zink-Reduktion benötigte Menge von 115 g werden 3,12 kg Kohlenstoff für die Reaktionen verbraucht, bei einem 1,5fach stöchiometrischen Bedarf entspricht dies 4,68 kg. Zusammen mit den 4,826 kg Kohlenstoff, die sich im Metall gelöst haben (vgl. Tabelle 21), ergibt sich eine gesamte verbrauchte Kohlenstoffmenge von 9,5 kg bzw. 79 % der eingesetzten Kohlenstoffmenge. Die Analyse der Metallproben erfolgte mittels einer induktiv angekoppelter Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP) auf Eisen und Mangan. Der Kohlenstoffgehalt wurde durch Verbrennen der Probe in einem Sauerstoffstrom und anschließender Messung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Die Eisenanalyse erfolgte nur semiquantitativ durch abfunken der Proben. Eine Übersicht über die Kohlenstoffeffizienz des ersten und zweiten Versuches gibt Tabelle 22.

Tabelle 22: Kohlenstoffeffizienz

Versuch	Kohlenstoff eingesetzt	Kohlenstoffverbrauch für		Kohlenstoff gelöst	Kohlenstoff Gesamt	Effizienz
		Manganreduktion	Zinkreduktion			
25	30,2 kg	10,53 kg	0,7 kg	3,23 kg	14,46 kg	47,90%
26	12 kg	4,5 kg	0,17 kg	4,83 kg	9,5 kg	79%

Tabelle 21 zeigt neben dem Kohlenstoffendgehalt im Metall noch die Gehalte von Mangan und Eisen. Es ist zu erkennen, dass in Versuch 25 ein Metall mit 47 % Mangangehalt erzeugt worden ist, dies sind 7 % Manganzunahme der Metallphase im Vergleich zum vorgelegten FeMn40. In Versuch 26 beträgt die Zunahme 4,25 %. Zu beachten ist, dass die Massenzunahmen der Metallphase in diesem Versuch weitaus höher ist als in Versuch 25 (vgl. Tabelle 19). In beiden Versuchen wurden 75 kg FeMn40 vorgelegt, was 30 kg Mangan entspricht. Für Versuch 25 bedeutet das eine Manganzunahme von nur 1,2 kg. Bei Versuch 26 ist die Massenzuwachsrate mit

15 kg trotz der geringeren eingeblasen Menge Kohlenstoff höher. Wird berücksichtigt, dass in Versuch 25 nur 50 % der eingesetzten Menge aus dem Ofen ausgebracht wurden (vgl. Tabelle 23), ist eine Erhöhung des Mangangehaltes des Metalls bei einem vollständigen Ausbringen der Schmelze aus dem Ofen nicht auszuschließen.

Eine Bewertung der Kohlenstoffeffizienz kann nur unter Vorbehalt erfolgen, da die tatsächlich in die Schmelze eingebrachte Menge Kohlenstoff nicht bestimmt werden kann. Geht man davon aus, dass die gesamt eingeblasene Menge Kohlenstoff in die Schmelze gelangt ist, ist eine Effizienz von 47,9 % im ersten Versuch als zu niedrig zu erachten.

Eine abschließende Bewertung des Verfahrens ist durch die verschiedenen aufgetretenen Schwierigkeiten nur eingeschränkt möglich. Die hohe Kohlenstoffeffizienz von Versuch 26 lässt aber vermuten, dass durch Einblasen von Kohlenstoff eine hohe Reduktionseffektivität erreicht werden kann. Eine Aussage, in wie weit das Kohlenstoffeinblasen einer manuellen Chargierung von Kohlenstoff oder einer Hohlelektrodenchargierung überlegen ist, kann hier nicht getroffen werden, da zum einen das Einblasen noch verbessert werden muss, und da zum anderen keine Vergleichsversuche durchgeführt worden sind.

Das Erstellen einer Massenbilanz gestaltet sich als sehr schwierig, da die Differenzen zwischen eingesetztem Material und Produkten z. T. gravierend sind. Tabelle 23 zeigt die Massen der Eingangsstoffe sowie die der erzeugten Produkte. Dabei wurde Kohlenstoff nicht berücksichtigt, da nicht abgeschätzt werden kann, wie viel Kohlenstoff dem System effektiv zugeführt worden ist. Bei Versuch 25 besteht eine Differenz zwischen dem Gesamteinsatzmaterial (Vorheizen und Einblasversuch) und der Summe der Produkte von -142 kg. Das Entstehen einer so großen Differenz kann nicht erklärt werden, ein Verbleiben von signifikanten Mengen im Ofen ist zwar durchaus möglich, eine so große Menge im Vergleich zur eingesetzten Masse ist aber, vor allem bei den erzielten hohen Temperaturen, kaum zu erklären. Auffällig ist, dass bei allen Versuchen die Vorschmelze an Masse hinzugewinnt. Bei Versuch 26 und 27 kann dieser Mehrbetrag nur aus den vorherigen Versuchen stammen. Besonders in Versuch 27 ist diese Differenz sehr ausgeprägt, es wurden 190 kg Stahlschrott zum Vorheizen und Spülen des Ofens eingesetzt und 276,3 kg aus dem Ofen ausgebracht. Die deutliche Differenz von 86,3 kg kann nur aus Versuch 25 und 26 stammen. Es müssen erhebliche Mengen an Schmelze nach dem Abstich dieser beiden Versuche im Ofen verblieben sein, die bei einer nach jedem Versuch erfolgenden Sichtkontrolle des Ofeninnenraums nicht erkannt und entfernt wurden.

Im Weiteren ist auffällig, dass in Versuch 25 und 27 die metallische Produktphase kleiner ausfällt als die als Sammlerphase eingesetzte Masse an FeMn40. Im ersten Versuch wurden 75 kg FeMn40 vorgelegt, die gesamt abgestochene Metallmenge beträgt trotz Manganabnahme der Schlacke nur 66,4 kg. In Versuch 27 ist die Differenz noch ausgeprägter, hier wurden 70,7 kg FeMn40 vorgelegt und das Produkt weist eine Metallphase von 26,4 kg auf. Zwar könnte theoretisch eine erhebliche Menge Mangan verdampft sein, die Prozesstemperaturen des ersten Versuches liegen im Mittel bei 1452 °C, es wurden aber auch Temperaturen >1700 °C erreicht. In Versuch 26 wurden Temperatur Höchstwerte von 1670 °C gemessen, die mittlere Temperatur liegt bei 1689 °C. Die entstandene Menge Flugstaub müsste dann aber trotz eventueller diffuser Verluste weitaus größer sein. In Versuch 26 ist die Metallphase um 26,6 kg angewachsen, die aus der Schlacke

reduzierte Menge Mangan beträgt 13,63 kg, so dass der Massenzuwachs auch andere Gründe haben muss. Die genaue Herkunft des Metallzuwachses konnte nicht geklärt werden.

Tabelle 23: Massenverteilung der Versuche

Versuch 25					
Vorschmelze		Einblasversuch			
Einsatz (FeMn)	Produkte	Einsatz		Produkte	
		150 kg	154,3 kg	FeMn40	75 kg
		Schlacke	220 kg	Schlacke	66 kg
				Flugstaub	16,3 kg
		$\Sigma = 295 \text{ kg}$		$\Sigma = 148,7 \text{ kg}$	
$\Delta = 4,3 \text{ kg}$		$\Delta = -146,3 \text{ kg}$			
Versuch 26					
Vorschmelze		Einblasversuch			
Einsatz (Stahlschrott)	Produkte	Einsatz		Produkte	
		150 kg	154,4 kg	FeMn40	75 kg
		Schlacke	220 kg	Schlacke	166 kg
				Flugstaub	7,2 kg
		$\Sigma = 295 \text{ kg}$		$\Sigma = 274,8 \text{ kg}$	
$\Delta = 4,4 \text{ kg}$		$\Delta = -20,2 \text{ kg}$			
Versuch 27					
Vorschmelze		Einblasversuch			
Einsatz (Stahlschrott)	Produkte	Einsatz		Produkte	
		190 kg	276,3 kg	FeMn40	70,7 kg
		Schlacke	205 kg	Schlacke	183,4 kg
				Flugstaub	4,3 kg
		$\Sigma = 275,7 \text{ kg}$		$\Sigma = 214,1 \text{ kg}$	
$\Delta = 86,3 \text{ kg}$		$\Delta = -61,6 \text{ kg}$			
Gesamt					
Vorschmelze		Einblasversuch			
Einsatz (Stahlschrott)	Produkte	Einsatz		Produkte	
		530 kg	585 kg	FeMn40	220,7 kg
		Schlacke	645 kg	Schlacke	415,4 kg
				Flugstaub	27,8 kg
		$\Sigma = 865,7 \text{ kg}$		$\Sigma = 637,6 \text{ kg}$	
$\Delta = 55 \text{ kg}$		$\Delta = -228,1 \text{ kg}$			

Eine vollständige Massenbilanz ist nicht möglich, da aufgrund der ungeklärten Massenzu- und abnahmen, ein Schließung dieser nicht begründet oder hochspekulativ ist.

6.5 Zusammenfassung und Fazit

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass durch den Einsatz des Elektrolichtbogenofens nach den hier vorgestellten Untersuchungen die umweltrechtlichen Vorgaben der zu

erwartenden neuen Batterierichtlinie hinsichtlich der Recyclingeffizienz beim Recycling von Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien leichter erfüllt werden können. Zudem lassen sich auf Grund der Realisierbarkeit eines erhöhten Mangananteils im produzierten Ferromangan weit höhere Marktpreise erzielen als zurzeit möglich. Auch könnte der durch die Einstufigkeit zu erwartende geringere Energiebedarf zu geringeren Energiekosten führen, wodurch der Einsatz des Lichtbogenofens zum Recycling von Batterien sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile mit sich bringen würde.

Das Sankey-Diagramm des Prozesses (vgl. Abbildung 44) zeigt eine grafische Darstellung der Massenbilanz unter Angabe der Ausbeuten für die einzelnen metallischen Komponenten. Die angegebenen Werte stellen die besten Ergebnisse aus den experimentellen Arbeiten dar.

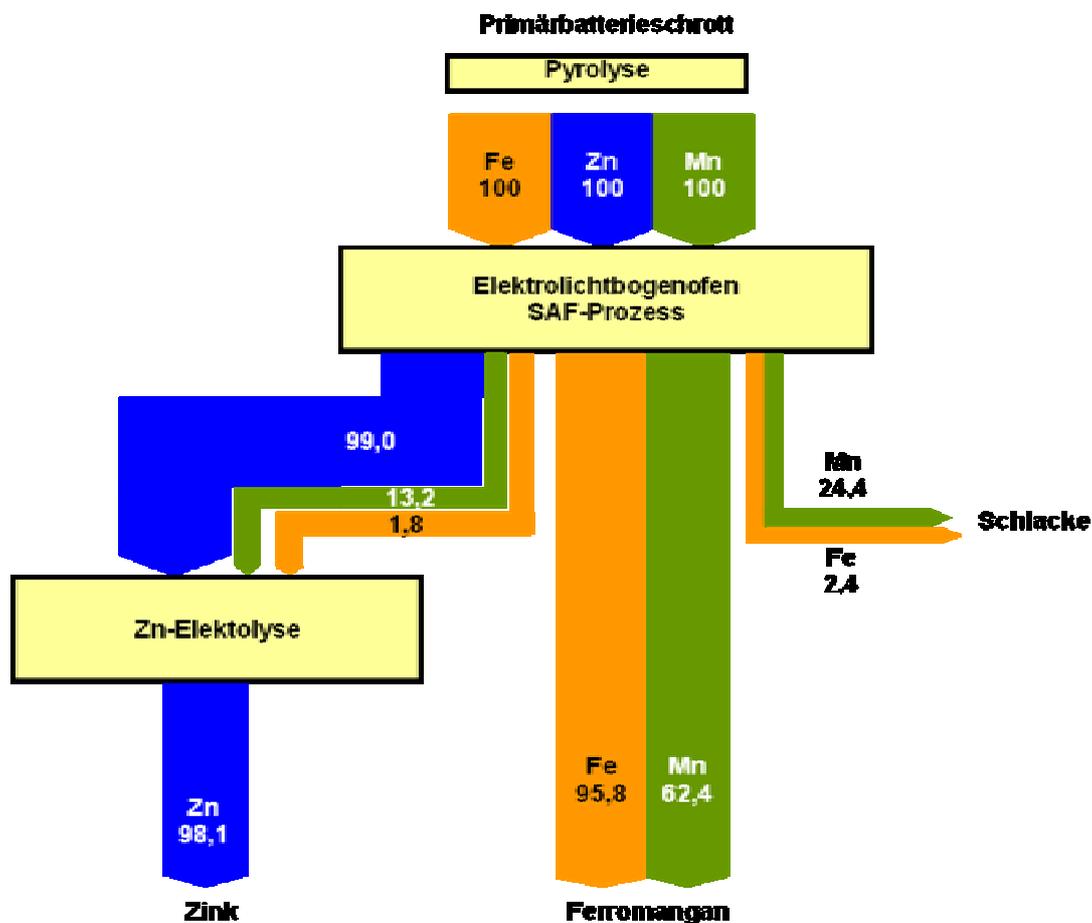


Abbildung 44: Sankey-Diagramm des untersuchten SAF-Prozesses für das Recycling von pyrolysierten Primärbatterien (normierte Werte auf 100 % von Versuch 23) [RFB06]

Die berechneten theoretischen Recyclingquoten der Produkte (Legierung, Flugstaub und Schlacke) aus dem Recycling von pyrolysierten Primärbatterien im Vergleich mit den erzielten experimentellen Recyclingquoten wurden sehr nah gefunden. Im Vergleich mit den experimentellen Werten (normierte Werte auf 100 % in Abbildung 44) und den theoretischen Werten (vgl. Kapitel 6.1.3) in der Legierung wurden bis zu 66,0 % Mn erwartet, experimentell wurden 62,4 % Mn erzielt. Eisen wurde bis 88,4 % in der Legierung erwartet, während experimentell 95,8 % erreicht wurden. In der Schlackenphase wurden 15,0 % Mn erwartet, experimentell wurden 24,4 %

gefunden. Eisen wurde bis 11,5 % erwartet, trotzdem wurde experimentell 2,4 % gefunden. Im Flugstaub wurden 19,0 % Mn berechnet aber experimentell wurden 13,2 % gefunden. Die theoretischen und experimentellen Werte für Zink im Flugstaub waren fast identisch (praktisch 100 %).

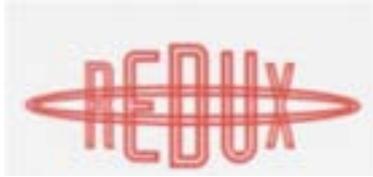
Bei den praktischen Einblasversuchen zeigten sich Schwierigkeiten verschiedener Art mit dem Einblssystem, insbesondere die verwendete Lanze hat konstruktive Schwächen. So ist der Übergang zwischen Lanze und Verbindungsrohr ein Schwachpunkt des Systems, was zwei Lanzenverluste zur Folge hatte. Im Weiteren besteht bei einer Einblasunterbrechung die Gefahr eines Zusetzen der Lanze durch ein Erweichen des inneren Stahlrohres, so dass ein Fortsetzen der Versuche nicht möglich ist. Bei eventuell folgenden Einblasversuchen sollte dieses System überdacht werden und modifiziert werden.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen eine Manganabnahme in der Schlacke durch eine Manganreduktion mit Kohlenstoff. Es können keine gesicherten Aussagen über die Effizienz des Einblasens getroffen werden, die erhaltenen Ergebnisse deuten mit Werten von ca. 50 % bzw. ca. 80 % Kohlenstoffeffizienz aber darauf hin, dass das Kokseinblasen zum Schlackenarmschmelzen durchaus Potenzial hat.

7 Literaturverzeichnis

- [Pww01] G. Pistoia, J. P. Wiaux and S.P. Wolsky: "Used Battery Collection and Recycling" Industrial Chemistry Library, Volume 10.4. 2001, ISBN:0-444-50562-8
- [TR98] Trueb, L. F. und Rüetschi, P.: „Batterien und Akkumulatoren Mobile Energiequellen für heute und morgen“; Springer S. 33-41, 1998, ISBN: 3-540-62997-1
- [Kie88] Kiehne, A.: „Battery Technology Handbook“. Germany, 1988, pp.12-25, ISBN: 0-824-74249-4
- [Kre01] Krebs, A.: "The Future Way for Battery Recycling Batrec Recycling System". 7th International Congress for Battery Recycling 2001. S. 2,3. Swiss
- [LK95] Lardinois, I. und van de Klundert, A.: "Hazardous Waste – Resource recovery of household batteries, photographic materials and used motor oil: existing practices". Urban Solid Waste Series 4, Waste Consultants, Gouda, June 1995
- [NN90] N.N.: Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der TU Clausthal. Einführung in das Hüttenwesen, Skript zur Vorlesung, Clausthal Jahr 1990
- [FF90] Frenay, J. und Feron, S.: "Domestic battery recycling in Western Europe". Proceedings of the Second International Symposium in Recycling of Metals and Engineered Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 2, 1990.1990, S. 639–647.
- [Kre98] Krebs, A.: "Das Wimmis-Projekt der Batrec AG Unternehmensinformation Batrec AG" the 4th International Congress for Battery Recycling, Hamburg, July 1-3, 1998
- [BW95] Burri, R. und Weber, A.: "The Wimmis project". Journal of Power Sources 57 (1995) S. 31–35
- [Kre99] Krebs, A.: "Batrec Industry". 5th International Battery Recycling Congress for Battery-Recycling, Deauville, France, September, S. 27–29, 1999
- [Kreb99] Krebs, A.: "Recycling of household batteries and heavy metal containing wastes" Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastain, Spain, September 5–9, 1999, Vol. II, S. 1109–1116
- [OET01] D.C. De Oliveira, D.C.R. Espinosa and J.A.S. Tenório: "Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries" Proceedings of the TMS Annual Meeting 2001, New Orleans, Louisiana, EUA, Feb. 11–15, 2001, TMS, Warrendale, 2001, S. 167–171

- [HMS92] R.H. Hanewald, D.L. Munson and D.L. Schweyer: "Processing EAF dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgical at Inmetco". Minerals and Materials Processing. 11 (1992) 169-173.
- [GPM83] R.T. Grant, J.K. Pargeter & J.A. MacDougall: "The Inmetco process for waste oxides and iron ores". Metall. Plant Technol. Int. 4 (1983) S. 20-25.
- [NN05] N.N.: "Battery recycling at Inmetco". www.inmetco.com/batt; July 13, 2005.
- [Amm95] Ammann, P.: "Advantages of Pyrolysis in the Recycling of Dry Batteries: The Recytec-Process". R'95 Recovery Recycling Re-integration, collected papers of the R'99, world congress EMPA, 1995.
- [FAP94] J. Frenay, P.H. Ancia, M. Preschia: "Mineralogical and metallurgical processes for the recycling of used domestic batteries". Proceedings of the Second International Conference on Recycling of Metals. 1994, ASM, S. 13-20.
- [NN00] N.N.: „Zinkrecycling Nachhaltige Entwicklung am Standort Freiberg“. Firmeninformation 11/2000.
- [RHJ99] Rentz, O.; Hähre, S.; Jochum, R.; Geldermann, J.; Krippner, M.; Jahn, C.; Spengler, T.; Schultmann, F.: Exemplarische Untersuchung zum Stand der praktischen Umsetzung des integrierten Umweltschutzes in der Metallindustrie und Entwicklung von generellen Anforderungen. Bericht zum Forschungsvorhaben Nr. 29694006. Umweltbundesamt 1999.
- [RN01] Rebeaux, D. und Nicolet, M.: „Pyrometallurgical Process of Recycling at VALDI“. Proceedings of the International Congress for Battery Recycling. Montreux, May, S. 2-4, 2001.
- [Pop01] Pope, P.: "Battery Recycling in EAF". International Conference of Battery Recycling 2001. S. 6.
- [Mut96] Muth, B.: „Batterien, Daten und Fakten zum Umweltschutz“. Springer, 1996. S. 19-26. ISBN: 3-540-61594-6.
- [RFB06] Rombach E.; Friedrich B.; Berger M.: „Recycling efficiency of the re-processing of primary batteries“. International Conference for Battery Recycling ICBR 2006



RWTH Aachen University
4 HKS (cmyk)

Verfahrensentwicklung zur Verwertung von Zink-Kohle und Alkali-Mangan-Alt-Batterien mit optimierter Recyclingeffizienz

Anhang 1

zum technischen Abschlussbericht

-Marktanalyse-

Aktenzeichen: 24679

Referat: 21/2

Auftragnehmer: Redux Recycling GmbH, Max-Planck-Str. 6, 63128 Dietzenbach

Projektleiter: Dipl.-Ing. Andreas Dickhardt / Claudia Möser

Projektpartner: IME / RWTH Aachen

Projektbeginn: 1. Januar 2007

Stand: September 2008

REDUX Recycling GmbH
Max-Planck-Str. 5
D - 63128 Dietzenbach
Telefon: +49 . 6074 . 492980
Telefax: +49 . 6074 . 492974
e-mail: info@redux-gmbh.de

Verzeichnis

- 1 Einleitung
- 2 Sammlung, Sortierung und Verwertung haushaltsüblicher Batterien
- 2.1 SAMMLUNG, SORTIERUNG UND VERWERTUNG HAUSHALTSÜBLICHER BATTERIEN IN DEUTSCHLAND**
- 2.1.1 Batterieaufkommen
- 2.1.2 Batterierücknahme
- 2.1.3 Batteriesortierung
- 2.1.4 Batterieverwertung
- 2.2 Sammlung, Sortierung und Verwertung haushaltsüblicher Batterien in Europa
- 2.2.1 Batterieaufkommen
- 2.2.2 Batterierücknahme und Verwertung
- 3 MARKTENTWICKLUNG UND TENDENZEN VERKAUFTER PRIMÄRBATTERIEN**
- 3.1 Mengen verkaufter Primärbatterien in Deutschland
- 3.2 MENGEN VERKAUFTER PRIMÄRBATTERIEN IN EUROPA**
- 3.3 VERBRAUCHERVERHALTEN ENTLEDIGTER ALMN/ZNC-BATTERIEN**
- 3.4 MENGENPROGNOSE**
- 3.4.1 MENGENPROGNOSE DEUTSCHLAND**
- 3.4.2 MENGENPROGNOSE EUROPA**
- 4 ABFALLSZENARIO HINSICHTLICH ALMN/ZNC BATTERIEN**

1 Einleitung

Das Ziel des Vorhabens ist es, ein innovatives Recyclingverfahren für Altbatterien mit hohem Mengen- und Schadstoffpotenzial zu entwickeln, welches auch die sichere Erfüllung der in diesem Jahr erwarteten europäischen Gesetzesauflagen zur „Recycling Efficiency“ gewährleistet. Entgegen der derzeit vorherrschenden Aufarbeitungspraxis, den Metallinhalt der Altbatterien durch meist mehrstufige Prozesse entweder größtenteils zu verschlacken (Mn) oder mit nur unzureichenden Metallausbeuten zu recyceln (Mn, Zn, Fe), werden durch das hier zu entwickelnde neue emissionsarme ELBO-Verfahren:

- wichtige Gebrauchsmetalle wie Mn, Zn und Fe in deutlich stärkerem Maße in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt (Optimierung des Mn-Ausbringens),
- Produktqualitäten verbessert (Erzeugung marktfähiger Metallprodukte),
- Energieverbrauchszahlen der Prozesskette deutlich gesenkt (Prozesskettenverkürzung und C-Ausnutzung) und
- Prozess- und Transport bedingte Emissionen deutlich vermindert (Prozesskettenverkürzung und abgasarme Elektroofentechnologie).

Hierzu werden Zink-Kohle/Alkali-Mangan-Batterien zunächst gezielt mechanisch/physikalisch aufbereitet, um anschließend ein direktes Recycling wertvoller Eisen-, Mangan- und Zinkinhalte in einem Elektroreduktionsofen zu ermöglichen.

Die Zusammensetzung des momentan zur Verfügung stehenden Batteriegemisches wird im wesentlichen durch das Verhältnis der Zink-Kohle zu den Alkali-Mangan-Batterien zueinander bestimmt und kann in gewissen Grenzen zur gezielten Beeinflussung der erzeugten Produkte durch Zumischung der Eingangsprodukte gesteuert werden.

Um einen Überblick zu erhalten, wie sich die Stoffstromzusammensetzung der Eingangsprodukte künftig entwickeln wird, wurde die nachfolgende Marktanalyse für diese Batterien in Deutschland und in der EU durchgeführt. Aus der Marktanalyse werden zukünftige Trends des Batteriemarktes ermittelt und am Ende eine Prognose über die zu erwartenden Stoffströme erstellt.

2 Sammlung, Sortierung und Verwertung haushaltsüblicher Batterien

2.1 Sammlung, Sortierung und Verwertung haushaltsüblicher Batterien in Deutschland

2.1.1 Batterieaufkommen

In der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich fast 1,5 Milliarden Gerätebatterien und -akkumulatoren in Verkehr gebracht. Dies entspricht einer Masse von mehr als 42 000 t pro Jahr. Der Anteil von Primärbatterien (nicht wieder aufladbar) betrug im Jahr 2006 78,4 % [4].

2.1.2 Batterierücknahme

In Deutschland ist die erste Batterieverordnung [1] am 01.10.1998 in Kraft getreten. Durch Paragraph 3 in Verbindung mit den Paragraphen 4 und 5 dieser Verordnung sind die Hersteller und Importeure von Batterien verpflichtet dafür zu sorgen, dass die Batterien nach dem Gebrauch zurückgegeben werden und danach einer ordnungsgemäßen Verwertung bzw. Entsorgung zugeführt werden können. Zu diesem Zweck wurde ein gemeinsames Rücknahmesystem GRS Batterien (Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien) geschaffen. Hersteller und Importeure, die ein eigenes Rücknahmesystem betreiben, oder Dritte beauftragten obliegen die gleichen Pflichten hinsichtlich der Batterierücknahme.

Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien

Das bei weitem größte Rücknahmesystem für Deutschland ist die im Jahr 1998 gegründete Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS Batterien). Zum 31.12.2007 waren dort mehr als 900 Batteriehersteller und –importeure registriert, von denen 33.225 t Gerätebatterien auf den deutschen Markt gebracht wurden. Im selben Jahr wurden an den ca. 140 000 Rücknahmestellen 14.132 t Gerätebatterien zurückgenommen. Das entspricht einer Quote von ca. 43 %.

Der Verwertungsanteil, der im Jahr 1999 noch bei 19 % lag, wurde bis 2007 auf 92 % gesteigert. Damit wurden im vergangenen Jahr 13.001 t haushaltsübliche Altbatterien verwertet. Durch die Erste Verordnung zur Änderung der Batterieverordnung wurde die EU-Richtlinie 98/101/EG in nationales Recht umgesetzt. Sie enthält ein Verbot schadstoffhaltiger Batterien sowie einen Grenzwert für den Gehalt an Quecksilber (0,0005 %) in Batterien. Infolge des drastisch gesunkenen Quecksilbergehalts konnten die Verwertungsmöglichkeiten der Altbatterien mittlerweile wesentlich ökonomisiert werden.

Gemäß §10 (1) BattV in der Fassung von Juli 2001 ist jedes Rücknahmesystem einer Erfolgskontrolle unterworfen und deshalb verpflichtet, zum 31.März eines jeden Jahres für die in Verkehr gebrachten Batteriemengen bzw. die zurückgenommenen Mengen an den Sammelstellen qualitative und quantitative Verwertungs- und Beseitigungsergebnisse sowie auch die gezahlten Preise für Sortierung, Verwertung und Beseitigung des vergangenen Jahres bekannt zu geben. Die im Rahmen dieser Untersuchung wiedergegebenen Daten stammen – soweit nicht anders angegeben aus in diesen Publikationen veröffentlichten Daten.

Der Begriff „in Verkehr gebrachte Mengen“ ist juristisch eindeutig festgelegt und bedeutet, die Menge der in den Handel gelangten Batterien, also die an den Endkunden verkaufte und übergebene Batteriemenge. Zur Ermittlung dieser Größe mussten neben inländischen Batterieproduktionen ebenso die Importe abzgl. Exporte mitberücksichtigt werden. Mit der Erweiterung unseres Wirtschaftsraums zum europäischen Wirtschaftsraum sind Ermittlung und Beurteilung von Produktions- bzw. Verkaufszahlen komplexer geworden, und müssen gegebenenfalls mit plausiblen Annahmen untermauert werden.

Weitere Batterie-Rücknahmesysteme in Deutschland

Für die Auswertung der folgenden Abschnitte wird für Deutschland im wesentlichen auf das Zahlenmaterial der GRS-Batterien zurückgegriffen, da es als hinreichend transparent beurteilt wird, und mit ausführlichen Daten seit dem Jahr 1998 zur Verfügung steht. Neben GRS bestehen weitere Rücknahmeeinrichtungen, die hauptsächlich der Entsorgung spezieller Gerätebatterien dienen. Genauere Angaben dazu liefert die im Auftrag des Umweltbundesamtes angefertigte „Untersuchungen von Batterieverwertungsverfahren ...“ [2] aus dem Jahre 2001.

VfW-Rebat

Vergleichbar dem GRS-Batterien bietet die VfW Ag in Köln als Beauftragte Dritter Herstellern und Importeuren eine Rücknahmediendienstleistung für Geräte-, Agrar- und Traktionsbatterien an. Die gegenüber GRS kleinere Entsorgungsdomäne legt der breiten Öffentlichkeit keinen Bericht zur Erfolgskontrolle vor, informiert aber jährlich die beteiligten Behörden (Umweltbundesamt, Landesumweltämter). Gemäß [3] wurden in den Jahren 2000 bis 2004 etwa 10 % des von GRS betreuten Mengenvolumens in Verkehr gebracht. Seit 2005 steigt der Gesamtmarktanteil auf 14,5%. Erwähnenswert erscheint, dass VfW Rebat sich im wesentlichen Hersteller spezieller Batteriesysteme wie Agrarbatterien angeschlossen haben, und sich dadurch eine weitmaschigere, produktspezifischere Rücknahmelogistik entwickelt hat.

Bosch

Das Unternehmen Robert Bosch GmbH ist als Hersteller kabelloser Elektrowerkzeuge für den Heimwerker- und Profimarkt für den größten Teil in Verkehr gebrachter NiCd-Akkus in Deutschland verantwortlich. Unter Einbeziehung seines Reparatur- und Servicezentrums in Willershausen betreibt Bosch ein eigenes

Rücknahmesystem und nutzt dabei die Möglichkeiten einer Reverslogistik über den Fachhandel. Inhalte der vorgeschriebenen jährlichen Erfolgskontrolle wurden nur in [4] teilweise veröffentlicht.

Sonstige

Verschiedene Importeure spezieller Batteriesysteme oder Hersteller spezifischer Anwendungen (Bsp.: Wärmemesszähler, etc.) haben ihren Überwachungsbehörden eine eigene Altbatterierücknahme angezeigt, wobei gemeldete Erfolgsberichte selten zugänglich sind. Darüber hinaus ergibt sich eine unbekannte Anzahl weiterer Importeure und Handelsketten, die sich einer gezielten Überwachung entziehen. Ihr Beitrag zum Mengenaufkommen in D wird auf 5-8% geschätzt.

2.1.3 Batteriesortierung

Die Sammlung der verbrauchten Gerätebatterien und -akkumulatoren erfolgt als Gemisch, da vom Verbraucher eine Vorsortierung nicht geleistet werden kann [11]. Erst nach der Sammlung werden die Batterien die elektrochemischen Systeme getrennt. GRS nutzt für die Sortierung externe Dienstleister, die in ihren Sortierzentren folgende Sortierverfahren einsetzen:

- Röntgenverfahren

Nach einer Größensortierung werden runde und prismatische Einzelzellen mit einer Röntgenquelle bestrahlt. Ein Röntgensensor bewertet anhand der Graustufung das Batteriesystem. Mit diesem Verfahren können > 20 Batterien pro Sekunde mit einer Zuverlässigkeit über 98 % sortiert werden. Ein nach geschalteter UV-Detektor differenziert zusätzlich die als frei von Hg gekennzeichneten Zinkhaltigen Batterien.

- Elektromagnetische Verfahren

Dieses Verfahren identifiziert runde und prismatische Einzelzellen mit Hilfe eines elektromagnetischen Sensors. Neben der Gewichtsbeurteilung werden die verschiedenen elektromagnetischen Eigenschaften der Batterieinhaltsstoffe genutzt,

und die Veränderung des Magnetfeldes ausgewertet. Mit bis zu 6 Batterien pro Sekunde ist die Leistungsfähigkeit des Sortiersystems deutlich geringer. Die Sortierqualität soll eine Sortierreinheit von 98 % erreichen.

- Handsortierung

Hierbei werden die Batterien durch geschultes Personal von Hand nach den unterschiedlichen Typen sortiert.

Die automatisierte Sortierung erfolgt in den Anlagen der Firmen Uni-Cyc GmbH/Bremerhaven und GMA mbH in Schortens. Beiden Anlagen ist gemein, dass lediglich eine unscharfe Trennung zwischen den Akku-Systemen NiCd und NiMH erreicht wird. Darüber hinaus ist zu bemerken, dass lediglich genormte, runde und prismatische Zellen die vollautomatische Sortierung durchlaufen müssen, während ca. 30 Gew.-% eines haushaltsüblichen Altbatteriegemisches wegen der komplexen und stark variierenden Form nur händisch sortiert werden können.

Die Sortierung der Batterien dient der nachfolgenden umwelt- und kostenverträglichen Verwertung. Dabei muss die Sortierung den Spezifikationen der jeweiligen nachfolgenden Verwertungsanlagen angepasst werden.

2.1.4 Batterieverwertung

Der Anteil der verwerteten Batterien konnte laut GRS-Batterien [12] kontinuierlich gesteigert werden. 2007 wurden 92 % der sortierten Batterien (Vorjahr 88 %) der Verwertung zugeführt. Eines der Verwertungsverfahren, das eine hohe Verwertungsqualität garantiert, ist der Hochofen der DK Recycling und Roheisen GmbH. Hierbei werden UV-codierte AlMn-Batterien wiederverwertet und dabei vor allem die Produkte Roheisen, Zinkkonzentrat und Schlacke erzeugt. Nachfolgend werden einige Verwertungsverfahren für bestimmte Batteriesysteme näher beschrieben.

AlMn- und ZnC-Batterien:

Die Verwertungsverfahren unterscheiden sich nach der Tiefe der vorbereitenden Behandlungsschritte. Während die pyrometallurgischen Verwertungsverfahren der in Tab.1. aufgelisteten internationalen Unternehmen das gesamte ZnC/AlMn Gemisch unklassiert einem unspezifischen Massenstrom beimischen, fügt das Redox-Verfahren der Verarbeitung einen Schritt hinzu.

Verfahren	Betreiber	Standort (Land)	Verwertungs- kapazität für Batterien	einsetzbare Batteriesysteme
Wälzprozess	B.U.S. AG, Duisburg	Freiberg (D) + weitere Standorte	mehrere Tausend t/a je Standort	zinkhaltige Batterien (quecksilberfrei)
Elektrolightbogenofen (Ferrolegierung Herstellung)	VALDI, Feurs, Le Palais (Fran- kreich)	Feurs (F), Le Palais (F)	8.000 t/a (2001) 15.000 t/a (2002) (geplante Werte)	zinkhaltige Batterien
DK-(Hochofen-Prozess) (Gießerei Roheisenerzeugung)	DK Recycling und Roheisen GmbH, Duisburg	Duisburg (D)	mehrere Tausend t/a	zinkhaltige Batterien (quecksilberfrei)
Elektrolightbogenofen (Stahlerzeugung)	Verschiedene in den USA, GB, SP und NL	z.B.: Alblasser- dam (NL), Sheerness (UK), Alabama	1 - 3 % des Einsatzmaterials entsprechend jeweils mehreren Tausend t/a	zinkhaltige Batterien (quecksilberfrei)
Oxyreducer-Verfahren	Citron S.A., Rogerville (Frankreich)	(USA) Rogerville (F)	23.000 t/a (genehmigt), sonst 130.000 t/a	grob sortierte Batteriegemische

Tabelle 1.: Bestehende pyrometallurgische Verwertungsverfahren

Im Redux-Verfahren werden dazu die Batterien mechanisch aufgeschlossen, und die magnetisch abtrennbare Stahlfraktion mit hohem Wirkungsgrad separiert. Diese hochwertige Teilfraktion kann Verlust- und Energiearm in den Stoffkreislauf Stahl integriert werden. Das verbleibende Zn/Mn/C Konzentrat erhält eine einheitliche Spezifikation in Zusammensetzung und Konsistenz, sodass sie zielgerichtet in einen optimierten, zu untersuchenden Behandlungsprozess verwertet werden kann.

Batteriesysteme mit untergeordnetem Mengenanfall:

Quecksilberhaltige Knopfzellen:

Die Firma NQR in Lübeck arbeitet nach dem ALD-Verfahren. Hierbei werden die quecksilberhaltigen Abfälle vakuumthermisch behandelt. Bei Temperaturen zwischen 350° C und 650° C verdampft das enthaltene Quecksilber, kondensiert separat anschließend bei niedrigeren Temperaturen und kann so dem Wirtschaftskreislauf wieder zugeführt werden.

NiCd-Batterien:

Das Recycling verbrauchter NiCd-Akkumulatoren erfolgt bei den Firmen Accurec, Mülheim, und SNAM, Frankreich. In der Regel wird das Cadmium im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre abdestilliert, und die zurückbleibende nickelhaltige Stahlhülle zur Stahlerzeugung weitergegeben. Das Cadmium findet in der Regel Verwendung in der Herstellung neuer NiCd-Batterien.

NiMH-Batterien:

Das Batteriesystem NiMH enthält keine signifikanten Schadstoffe, sodass der Batterieschrott häufig vor Erreichen eines Rücknahmesystems im Stoffstrom des nickelhaltiger Legierungen diluiert. Das Augenmerk liegt z.Zt. noch in der Rückgewinnung von Fe und Ni, bei Vernachlässigung der Wertstoffe enthaltender Seltener Erden.

Lithium-Ion Batterien:

Das Recycling wieder aufladbarer Lithiumsysteme (Li-Ion bzw. Li-Polymer) erfolgt überwiegend bei den Firmen Falconbridge/Canada und Umicore/Schweden. In einem gekoppelten pyro- und hydrometallurgischen Verfahren werden die Batterien verdünnt in den Massenstrom unterschiedlichster Primär- und Sekundärrohstoffe eingemischt. Hierbei wird der Schwerpunkt der Rückgewinnung auf die Inhaltsstoffe Kobalt, Nickel und Kupfer gelegt.

2.2 Sammlung, Sortierung und Verwertung haushaltsüblicher Batterien in Europa

2.2.1 Batterieaufkommen

In Europa werden jährlich über 6,2 Milliarden Gerätebatterien und Akkumulatoren in Verkehr gebracht. Dies entspricht in 2006 einer Masse von 170.000 – 180.000 t pro Jahr [4], [5].

2.2.2 Batterierücknahme und –Verwertung

In Europa wirkt die Rücknahme von Altbatterien in Zukunft [6] verpflichtend vorgeschrieben. Mit der am 26.09.2006 verkündeten und in Kraft getretenen Richtlinie wird zum 26.09.2008 ein Cadmiumverbot für Gerätebatterien und -akkumulatoren wirksam, von dem cadmiumhaltige Akkumulatoren in schnurlosen Werkzeugen aber zunächst noch ausgenommen sind. Diese Ausnahme soll zum 26.09.2010 überprüft werden.

Die Richtlinie gibt Mindestsammelziele für Altbatterien/-akkumulatoren von 25% bzw. 45% vor, die bis zum 26.09.2012 bzw. 26.09.2016 erreicht werden sollen. Zudem werden Recyclingquoten von 75% bei cadmiumhaltigen Akkumulatoren und 50% bei sonstigen Batterien und Akkumulatoren vorgeschrieben.

Für die Aufbereitung des gesammelten Datenmaterials, mussten wegen der unterschiedlichen Daten und Zeitpunkte der Veröffentlichungen für Deutschland und Europa für die Hochrechnung und Prognose Festlegungen zu Bevölkerungszahlen getroffen werden. Die nachfolgende Abb.1 gibt einen Überblick über den derzeitigen legislativen Status der europäischen Länder wieder [5].



Abbildung 1.: Gesetzgebung Altbatterie in Europa nach [5]

Mit den in [7] und [8] verwendeten Daten konnte für die 12 aktiven EU Länder eine Einwohnerzahl von 265 Mio. zu Grunde gelegt werden. Dies entspricht den in [5] veröffentlichten Daten, wonach in 2003 durch Sammelsysteme etwa 50 % der EU Bevölkerung und 55 % der in Verkehr gebrachten Batterien erfasst wurden. Bemerkenswert ist hierbei, dass vor allem Bevölkerungsstarke, etablierte EU Länder wie GB, Italien oder Spanien bisher keine Anstrengungen zeigten sich dem

abzeichnenden Trend anzuschließen. Den Erfolg der bisher etablierten Rücknahmesysteme gibt nachfolgende Abb.2. wieder [5].

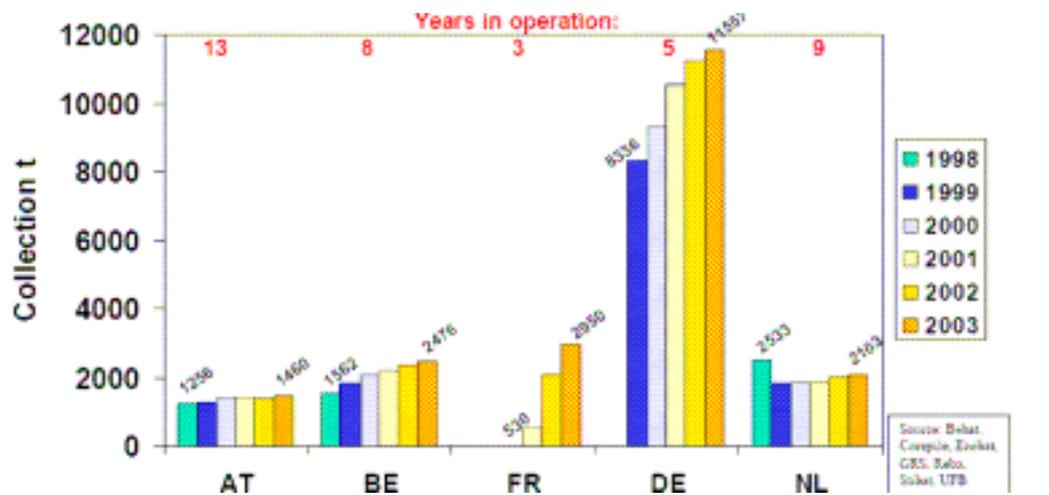


Abbildung 2: Trend der Sammelquoten in relevanten EU-Ländern

Gegenüber diesen teilweise seit 1991 tätigen Rücknahmesysteme liegen über 40% des theoretischen Marktpotentials noch in den EU-Ländern, deren Einstieg in die Batteriesammlung erst mit der Umsetzung der EU-Richtlinie zu erwarten ist. Der zeitliche Verlauf dieser legislativen Entwicklung ist grafisch in Abb. 3 wiedergeben.

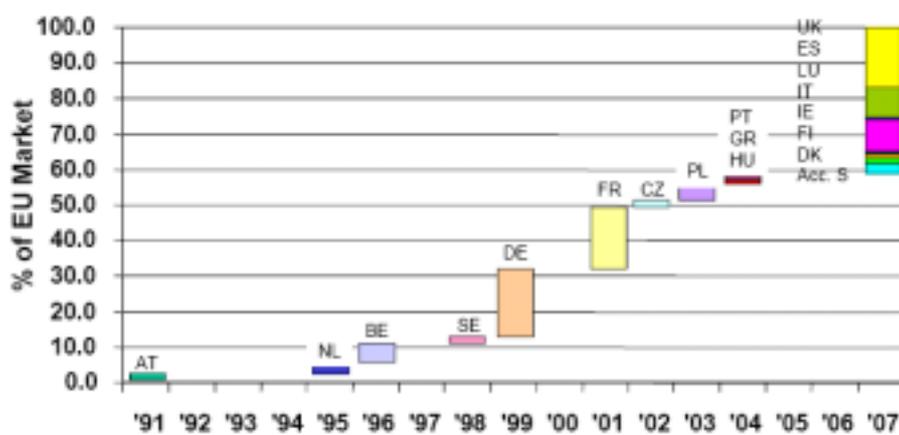


Abbildung 3.: Prognose zur flächendeckenden Sammlung von Batterien in der EU

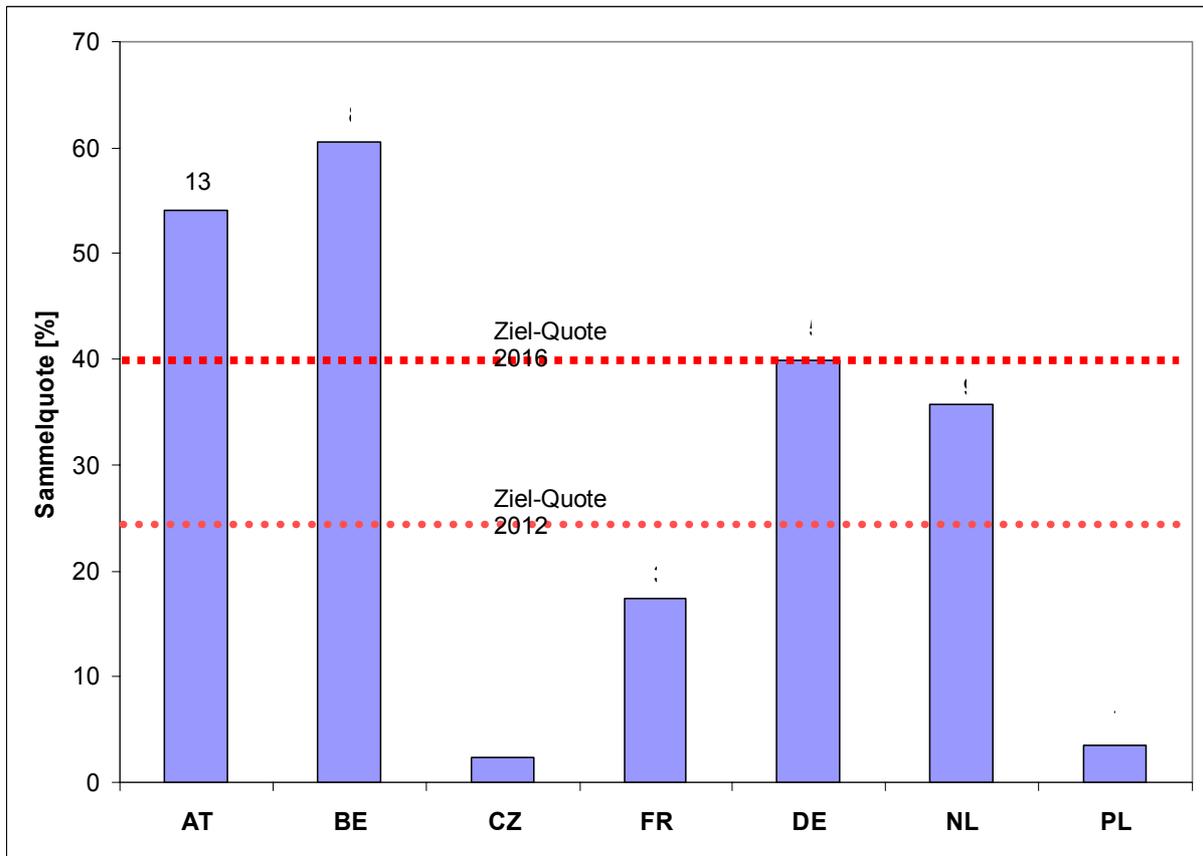


Abbildung 4.: Sammelquoten einzelner EU-Länder in 2003

Da keine aktualisierten Daten über die heutigen Sammelquoten in der EU bzw. in den einzelnen Ländern verfügbar sind, wurden die letzten veröffentlichten Daten aus dem Jahr 2003 in der Abb. 4 verwendet. Weiter ist aus den berechneten Quoten der Einzelländer auch nicht zu entnehmen, wie weit diese nach der neuen EU-Richtlinie vereinheitlicht sind. Die Zahl über den Sammelquoten der Länder gibt an, seit wie vielen Jahren ein System bereits besteht. Man erkennt, dass die etablierten Systeme mit weitaus besseren Quoten arbeiten, als die gerade eingeführten. In wie weit sich die Ziel-Quoten von 40 % in 2016 erreichen lassen, wird neben der Effizienz des Systems im Wesentlichen vom Verhalten der Verbraucher abhängen.

3 Marktentwicklung und Tendenzen verkaufter Primärbatterien

3.1 Mengen verkaufter Primärbatterien in Deutschland

In [12] wird für das Jahr 2007 eine Bilanz der im GRS-System in Verkehr gebrachten, gesammelten, verwerteten und entsorgten Batterien veröffentlicht. Diese Daten sind in der nachfolgenden Tab. 2 aufgeführt. Danach wurden, bezogen auf die in Verkehr gebrachten Batterien, 43 % durch das Rücknahmesystem GRS-Batterien erfasst und hiervon 92 % (entspricht insgesamt 39 %) einer Verwertung zugeführt.

2007 GRS	[mt]	[Gew-%]
in Verkehr gebracht	33.225	100,00%
Rücknahme	14.132	42,53%
Sortierung (der Rücknahme)	13.645	41,07%
Verwertungsquote (der Rücknahme)	13.001	39,13%
Beseitigung (der Rücknahme)	1.131	3,40%

Tabelle 2.: Daten GRS aus 2007

Die Zusammenstellung der nachfolgenden Datentabelle liefert eine Gegenüberstellung der Primärzellen (auch Primärbatterien) und der wieder aufladbaren Sekundärzellen (auch Akkus oder Sekundärbatterien) in Gewichtsmengen und Gew.-% [10] - [12].

Jahr	in Verkehr gebracht	davon Primärbatterien	in %	davon Akkus	in %
	[mt]	[mt]	[%]	[mt]	[%]
1998	23.253	21.363	91,87%	1.890	8,13%
1999	25.023	21.885	87,46%	3.138	12,54%
2000	29.284	24.810	84,72%	4.474	15,28%
2001	29.012	24.767	85,37%	4.245	14,63%
2002	29.982	25.611	85,42%	4.371	14,58%
2003	32.256	26.737	82,89%	5.519	17,11%
2004	33.345	27.044	81,10%	6.301	18,90%

2005	34.625	27.584	79,66%	7.041	20,34%
2006	34.736	27.242	78,43%	7.494	21,57%
2007	33.225	26.097	78,55%	7.128	21,45%

Tabelle 3.: Vergleich verkaufter Primär- und Sekundärzellen, D (GRS)

Als Ergebnis findet sich seit Jahren ein überproportionaler Anstieg der in Verkehr gebrachten Mengen an Sekundärbatterien. Unter Berücksichtigung der verkauften Batterien aller anerkannten Rücknahmesysteme nach Tab. 4 stieg im Jahr 2006 der Sekundäranteil sogar auf 26,41%. Zurückzuführen ist dies auf den zunehmenden Masseneinsatz von Batterien in modernen Kommunikations- und Datenverarbeitungssystemen.

	Primärbatterien	Sekundärbatterien	Gesamt
GRS	26.097	7.128	33.225
VFW	4.460	956	5.416
Bosch	0	1.796	1.796
Gesamt	30.557	9.880	40.437

Tabelle 4.: Vergleich verkaufter Primär- und Sekundärzellen, 2007, D (Gesamt)

Der Markt der Primärbatterien wird von den beiden Typen Alkali-Mangan (AlMn: Zinkanode, Kathode Braunstein/ Graphitfilm, Elektrolyt KOH) und Zinkkohle (ZnC: Zinkanode, Kathode: Braunstein/Kohlestift, Elektrolyt Ammoniumchlorid) beherrscht. Zu „Knopfzellen“ gehören Flachzellen der Typen AgO, AlMn, Zn-Luft und Li-primär. Die Angaben sind in den Abb. 5 bis 8 nach Gewichts- bzw. Stückzahlen-Prozenten aufgliedert.

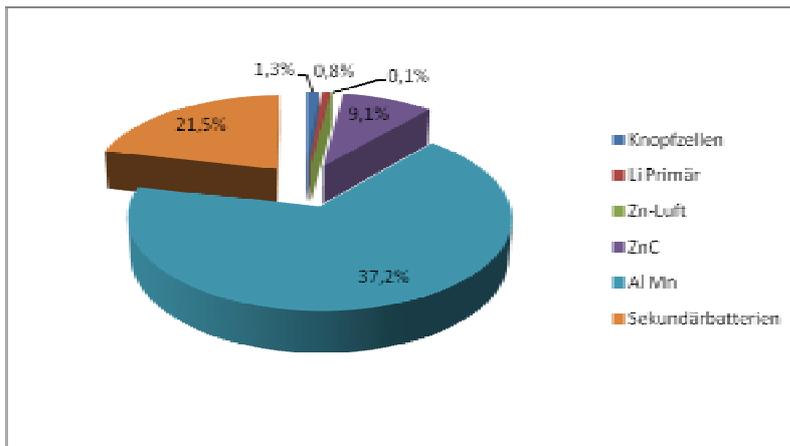


Abbildung 5.: Marktanteil verkaufter Batterien nach Gewicht, 2007, Deutschland (GRS) [12]

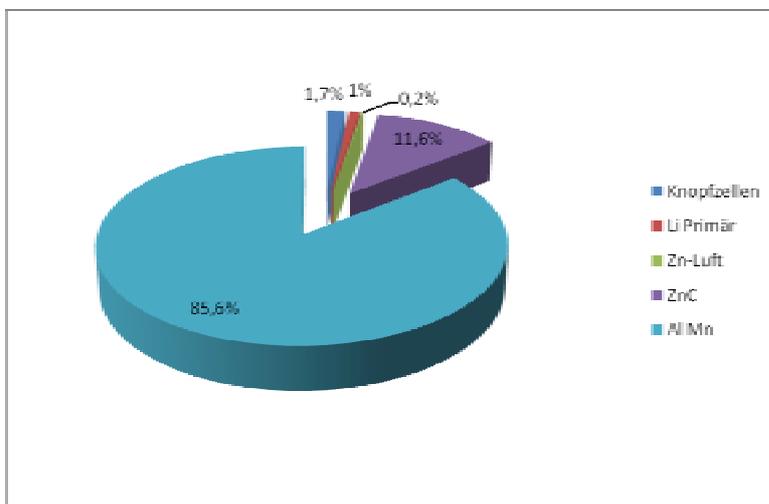


Abbildung 6.: Marktanteil verkaufter Primärbatterien nach Gewicht, 2007, Deutschland (GRS) [12]

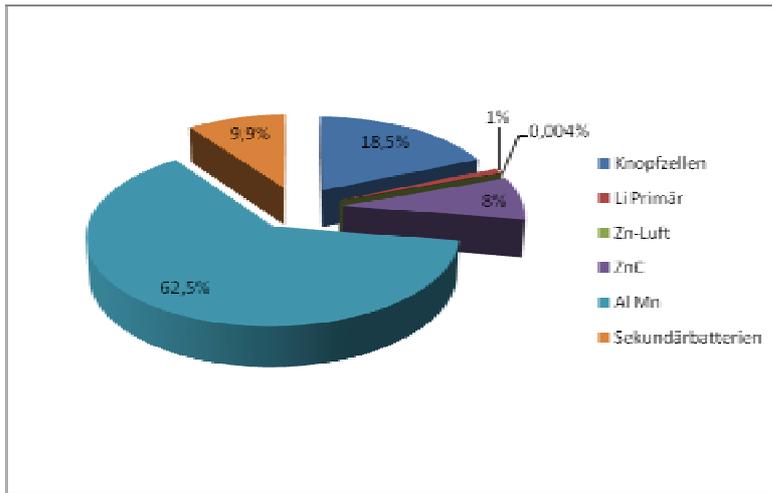


Abbildung 7.: Marktanteil verkaufter Batterien nach Stückzahl, 2007, Deutschland (GRS) [12]

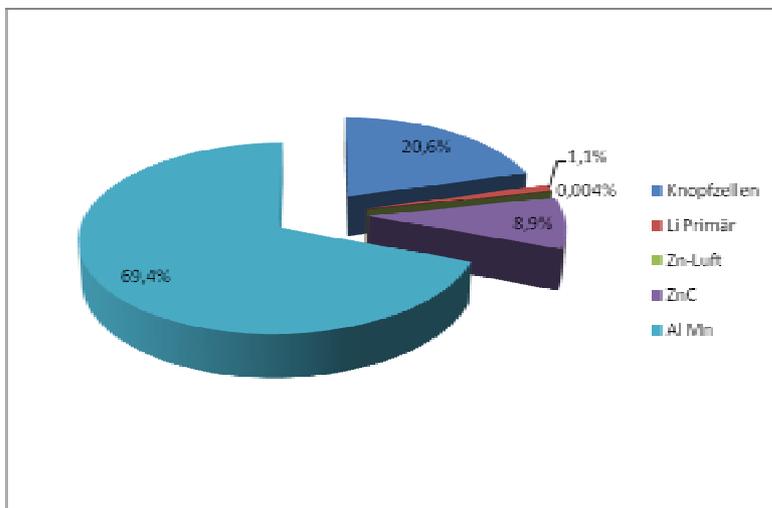


Abbildung 8.: Marktanteil verkaufter Primär-Batterien nach Stückzahl, 2007, Deutschland (GRS) [12]

Die Zusammensetzungen unterscheiden sich je nach Betrachtung von Gewicht oder Stückzahl erheblich voneinander, da Knopfzellen ein wesentlich geringeres Stückgewicht aufweisen als Rundzellen. In den nachfolgenden Betrachtungen werden die Auswertungen stets auf das Gewicht bezogen, da dieses für die Stoff- und Mengenstrombilanz relevant ist.

Die Auswertung der Zusammensetzung verkaufter Primärbatterien ergibt, dass sich die Al/Mn-Batterien gegenüber den Zn/C-Batterien sowohl nach in Verkehr gebrachter Menge, als auch nach Stückzahl durchgesetzt haben. Die auswertbaren Daten von 2000 bis 2006 sind in der nachfolgenden Abb. 9. zusammengefasst.

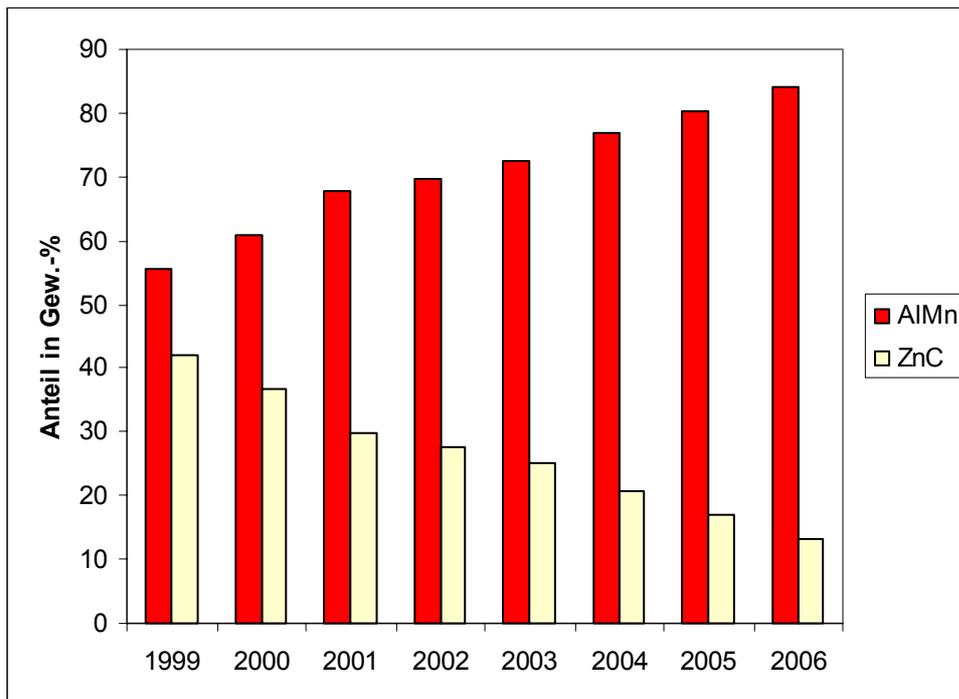


Abbildung 9.: Marktanteil verkaufter AIMn/ZnC nach Gewicht nach [3,10 und 11]

3.2 Mengen verkaufter Primärbatterien in Europa

Da nur wenige EU-Länder über vergleichbar transparente Sammelsysteme verfügen und explizite Daten zur Verfügung stehen, müssen zur Gewinnung aktueller Szenarien ältere Veröffentlichungen mit bevölkerungs- und konsumspezifischen Basisdaten verknüpft werden. Gemäß EPBA wurde in 2002 die Zusammensetzung der in Europa in Verkehr gebrachten Batterien in [4] angegeben mit:

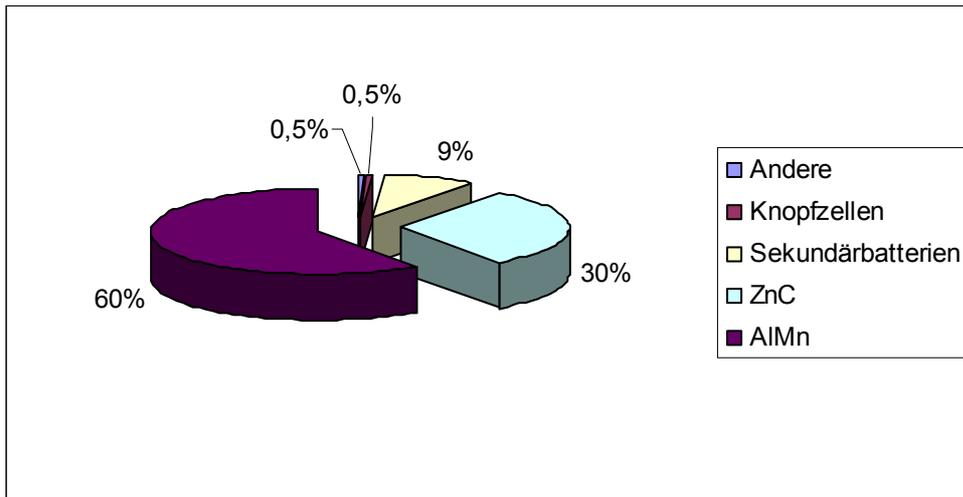


Abbildung 10.: Marktanteil Batteriegruppen Europa, 2002, Gew.-%

Vergleicht man die Daten mit denen Deutschlands aus 2002, so liegt der Anteil wieder aufladbarer Batterien mit 9 % [4] weit unter dem von 15 % [3] in D. Der Anteil der in Verkehr gebrachten ZnC-Batterien von 30 % in der EU verglichen mit dem von 32 % in D ist hingegen annähernd gleich. Dies zeigt, dass es zu großen Unterschieden der Marktanteile unter den Batterietypen innerhalb der verschiedenen Länder kommen kann. Ein Faktor hierfür wird das Pro-Kopf Einkommen eines Landes sein; bei einem höheren Wert wird der Anteil der Sekundärbatterien höher ausfallen als bei niedrigem.

3.3 Verbraucherverhalten entledigter AIMn/ZnC-Batterien

Eine Prognose zu erwartender Mengeströme gebrauchter AIMn/ZnC Batterien soll sich zum einen an den Verkaufszahlen der vorangegangenen Jahre und zum anderen an dem Nutzungs- und Entledigungsverhalten von Konsumenten orientieren. Die gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Sammel- und Entsorgungsergebnissen europäischer Altbatterierücknahmesysteme verglichen und korrigiert. Die technische Gebrauchsdauer von AIMn/ZnC Batterien kann je nach Nutzung der verwendeten Geräte sehr unterschiedlich sein. In den Niederlanden wurde im Auftrag der EPBA eine Studie durchgeführt, die zeigte, dass es bis zu 15 Jahre dauern kann, bis eine Primärzelle in das Rücknahmesystem gelangt, wobei die statistische Gebrauchsdauer bei drei Jahren lag.

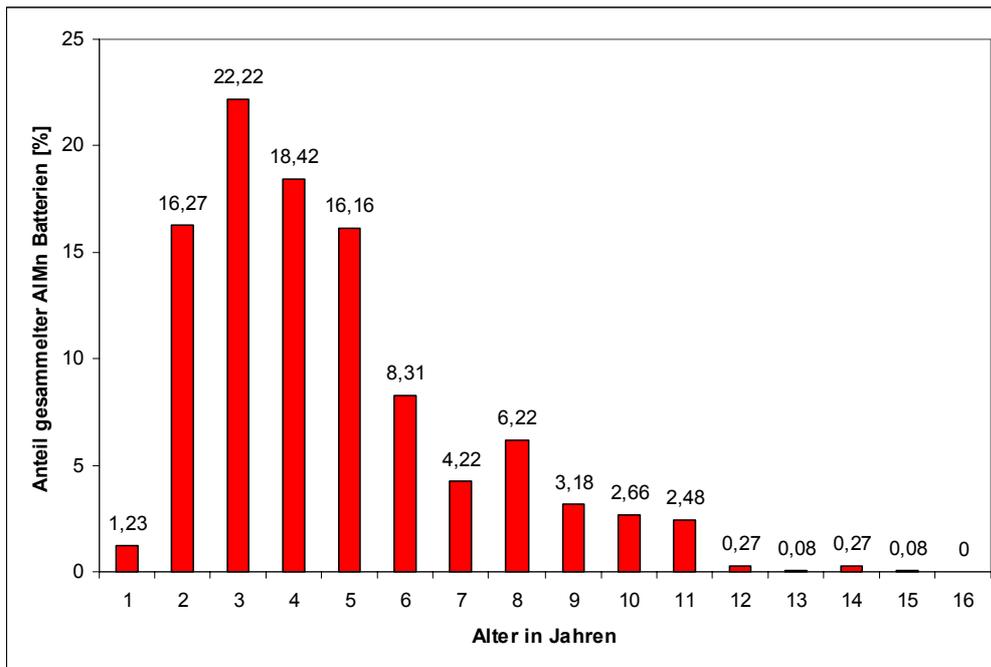


Abbildung 11.: Rücklaufzeit verbrauchter AIMn Batterien nach [13]

Bei regelgerechter Nutzung kann die Lebenszeit beider Batterietypen –ZnC und AIMn - auf 3 Jahre als Mittelwert geschätzt werden.

Für andere Batterien wird über die technische Funktionsfähigkeit hinaus, heutzutage immer häufiger auch die Aktualität des Produktes den Zeitpunkt ab dem die Produkte nicht mehr genutzt werden bestimmen. So ist beispielsweise im Mobilfunksektor die Ersatzbeschaffung eines neuen Handys bei voller Funktionsfähigkeit des Alten durchschnittliche geringer als drei Jahre, da aus Gründen der Kundenbindung und –Werbung die Endgeräte durch die Mobilfunkbetreiber subventioniert werden. Ob sich aus der Nicht-Nutzung des Gerätes auch ein Entledigungswille des Konsumenten ergibt, hängt vom individuellen Charakter des Konsumenten ab. Statistisch gesehen wird das Batterie betriebene Gerät jedoch erst dann vom Endkunden abgegeben, wenn seine ideelle Werthaltigkeit aus unterschiedlichsten Gründen wie lagerungsbedingtem Totaldefekt, fortschrittsbedingter Inkompatibilität oder schlichtem Platzbedarf aufgehoben ist. Die Verzögerungszeit zwischen der letzten Nutzung und dem tatsächlichen Entledigungsvorgang wird auch als „Hoarding Effect“ bezeichnet.

3.4 Mengenprognose

3.4.1 Mengenprognose Deutschland

Da die Aussagen einer Abfallprognose in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des projektbezogenen Recyclingprozesses mit Standort in Deutschland einfließen, und zudem die dichtesten Marktdaten für den deutschen Handelsraum zur Verfügung stehen, beschränken sich die folgenden Betrachtungen zunächst auf Deutschland.

Verknüpft man die Verkaufszahlen von AIMn und ZnC Batterien der vergangenen Jahre aus Tab.3 mit der mittleren Nutzungszeit/Verweilzeit aus Abb. 11, so ergibt sich ein in Abb.12 berechnetes mögliches Abfallaufkommen für ZnC/AIMn für Deutschland. Hierin wurde der Trend für die nächsten Jahre für AIMn mit einer Logarithmusfunktion und für ZnC mit einer Exponentialfunktion nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates aus den Verkaufszahlen 1999 bis 2007 nach [10-12] bestimmt. Die Zunahme in Verkehr gebrachter Batterien zwischen 2004 und 2006 betrug 4,2 %, die weitere Steigerung wurde für die nächsten Jahre mit 2 % p.A. angenommen. Die Dauer vom Verkauf der

Batterie bis zur möglichen Sammlung wurde mit 3 Jahren angenommen. Die Steigerung in Verkehr gebrachter Sekundärbatterien betrug nach [4] durchschnittlich 9,4 % p.A.. Die weitere Zunahme in den Nächsten Jahren wird diesem hohen Niveau sicher nicht mehr folgen, was auch aus dem seit 2003 abnehmenden Steigerungen folgt. Als mittlerer Wert der jährlichen Zunahme in Verkehr gebrachter Sekundärbatterien bis 2016 wurde 1 % p.A. angenommen.

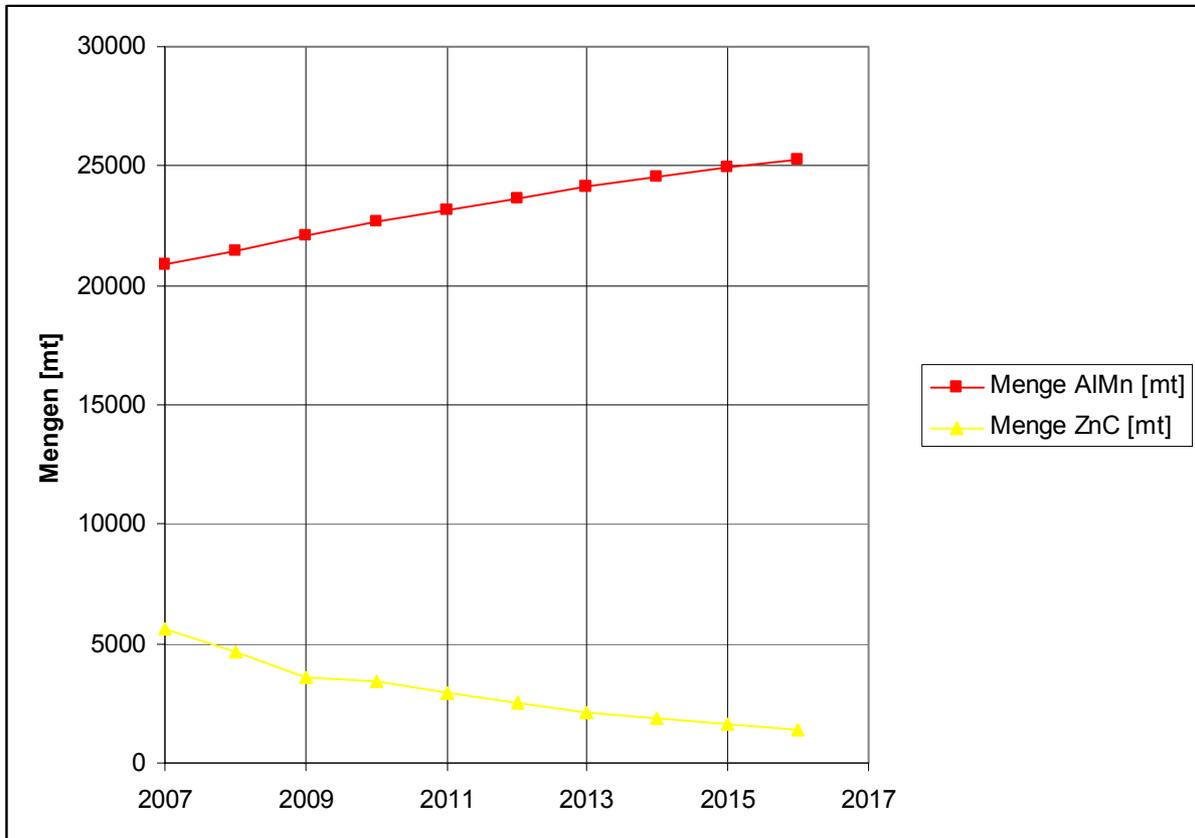


Abbildung 12.: Prognostiziertes Mengenaufkommen ZnC/AlMn in D

3.4.2 Mengenprognose Europa

Unter Berücksichtigung der detaillierten Angaben in D ergibt sich für 2006 eine Menge von 175.000 t in Verkehr gebrachte Batterien in Europa [4]. Mit Annahme einer einheitlichen Trendsituation und einer relativen Steigerung von 2 % p.A. für in Verkehr gebrachte Zellen in EU, ergibt sich die in Abb.13 wiedergegebene mittelfristige Entwicklung hinsichtlich der theoretisch verfügbaren Menge verbrauchter ZnC und AlMn Batterien. Die Entwicklung verkaufter AlMn/ZnC Batterien orientiert sich an den tatsächlichen Anteilen in der EU aus 2002 und folgt dem Trend aus D.

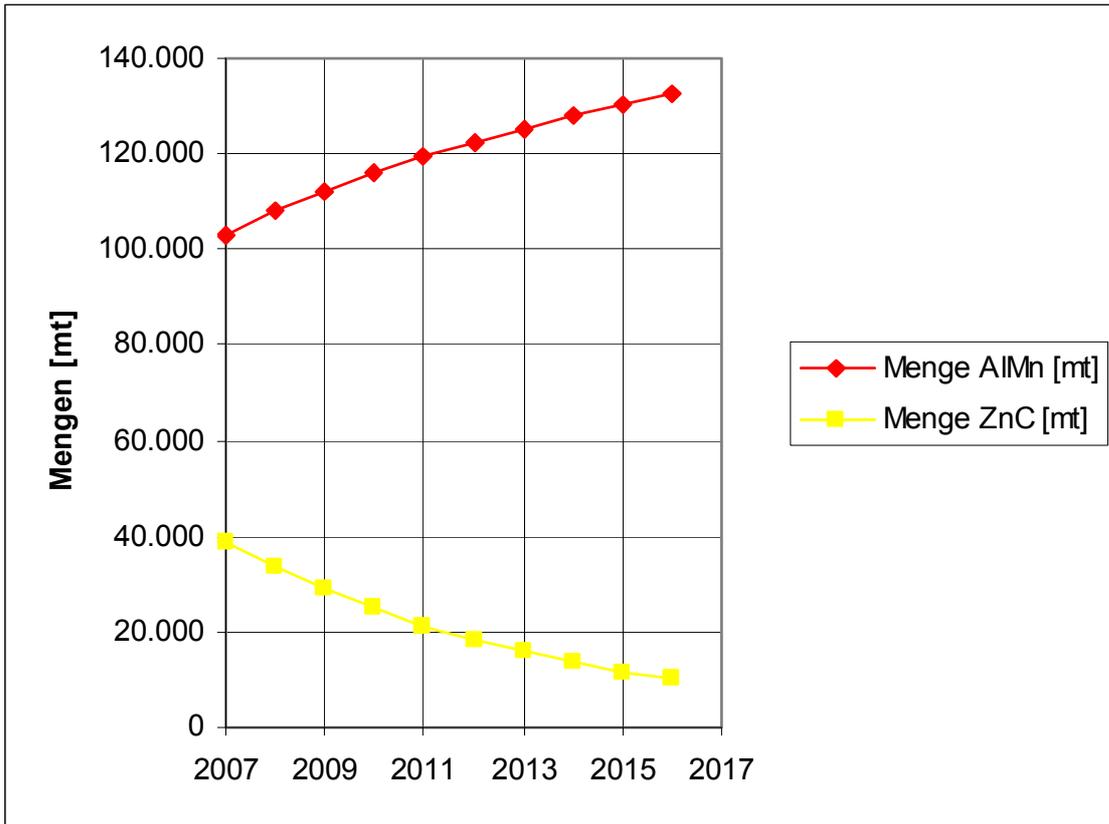


Abbildung 13.: Prognostiziertes Mengenaufkommen ZnC/AlMn in EU

Demnach reduziert sich die Marktbedeutung der günstigeren ZnC bis 2016 auf 10.000 mt während die Menge AlMn-Zellen auf ca. 130.000 t ansteigt. Nach dem Erreichen der obligatorischen Sammelquote von 40 % in 2016 – Einführung und Umsetzung der Sammelsysteme, sowie Akzeptanz bei den Verbrauchern vorausgesetzt - würden damit 57.000 mt Zink-Kohle und Alkali Mangan Batterien zur Verwertung anfallen

4 Abfallszenario hinsichtlich AlMn/ZnC Batterien

Zur genauen Darstellung der in einen AlMn/ZnC eingehenden Stoffströme ist die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der einzelnen Zelltypen ebenso erforderlich, wie die Kenntnis der Verhältnisse eingehender AlMn zu ZnC Batterien. Die nachfolgende Tabelle gibt diese Daten für die Typen wieder.

Batteriesystem	Zink - Kohle	Alkali - Mangan
Inhaltsstoffe		
Material	in %	in %
Zink und/oder Zinkverbindungen	16,7 - 29 %	10 - 18 %
Eisen	1 - 25 %	15 - 59 %
Mangan und/oder Manganverbindungen	22 - 34 %	17 - 38 %
Nickel und/oder Nickelverbindungen	n.v.	0 - 0,7 %
Sonstige Metalle (Aluminium, Kupfer etc.)	bis 1 %	1 - 3 %
Wasser/Elektrolyt	14 - 23 %	5 - 16 %
Kohlenstoff und/oder Kohlenstoffverbindungen	7 - 10 %	0 - 5 %
Kunststoffe/Papier	4 - 13 %	3 - 11 %
Quecksilber	< 0,04	0 - 0,8%

Tabelle 5.: Inhaltsstoffe AlMn/ZnC Batterien nach [14]

5 Literaturverzeichnis

[1] BattV – Batterieverordnung (Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren) In der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001 (BGBl. I S. 1486, geändert durch Gesetz vom 9.9.2001, BGBl. I S. 2331)

[2] Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Forschungsprojekt 299 35 330, Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems; Prof. Dr. O. Rentz u.A.;

Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung Universität Karlsruhe (TH), IM AUFTRAG DES UMWELTBUNDESAMTES; Juli 2001

[3] Situationsanalyse zum Batterierecycling; Alfred Schmidt; Umweltamt Erlangen

Version 1a;11.08.2005

[4] Data on the Portable Rechargeable Battery Market & On the Collection of Portable Batteries at End of Life; Germany; Consolidated data by RECHARGE aisbl April 2007

[5] Collection of Portable Batteries in the EU; Presentation to The 9th International Congress for Battery Recycling June 2 - 4 , 2004 Como Italy. By Khush Marolia on behalf of the EPBA

[6] Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Altakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG [Vgl. ändernde Rechtsakte].

[7] http://ec.europa.eu/publications/booklets/eu_glance/51/index_de.htm

[8] <http://www.europa-waechst-zusammen.de/laender.php?order=habitants>

[9] <http://www.rechargebatteries.org/html/recharge-knowledge-legislation.html>

[10] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, Erfolgskontrolle 2005

[11] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, Erfolgskontrolle 2006

[12] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, Erfolgskontrolle 2007

[13] <http://www.grs-batterien.de/ger/index.php?site=informationen/rundum&siteID=4>

[14] <http://www.epbaeurope.net/recycling.html>

[14] Recycling efficiency of the reprocessing of primary batteries; E. Rombach, B. Friedrich, M. Berger; 11th International Congress for Battery Recycling 2006, Inter-laken CH



RWTH Aachen University
4 HKS (cmyk)

Verfahrensentwicklung zur Verwertung von Zink-Kohle und Alkali-Mangan-Alt-Batterien mit optimierter Recyclingeffizienz

Anhang 2

zum technischen Abschlussbericht

-Ökoeffekt und Verwertungsstrategie-

von

Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich, Dr.-Ing. Elinor Rombach (IME)

Dipl.-Ing. Andreas Dickhardt, Claudia Möser (Redux Recycling GmbH)

Aktenzeichen: 24679
Referat: 21/2

Auftragnehmer: Redux Recycling GmbH, Max-Planck-Str. 6, 63128 Dietzenbach
Projektleiter: Dipl.-Ing. Andreas Dickhardt / Claudia Möser
Projektpartner: IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen, Intzestr. 3, 52056 Aachen

Projektbeginn: 1. Januar 2007

Stand: September 2008

8 Ökoeffekt der vorgeschlagenen Verfahrensentwicklung

Im Vorfeld des hier bearbeiteten Forschungsprojekts konnte festgestellt werden, dass die Verzettlung der Wertmetallinhalte infolge Verschlackung u./od. mehrstufige Prozessabfolge sowie Wertmetallverdünnung in minderwertigen Nebenprodukten die Hauptverlustquellen für das Metallausbringen beim gegenwärtigen Recycling von Zink-Kohle-/Alkali-Mangan-Altbatterien darstellen. In dem vom IME vorgeschlagenen Direktschmelzverfahren werden anstelle von teils umweltrelevanten u./od. minderwertigen Zwischen- oder Endprodukten durch einstufige emissionsarme Lichtbogenofentechnologie qualitativ hochwertige Recyclingprodukte mit gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden Primärprodukte und mit erhöhten Metallausbeuten im Vergleich zu den gängigen Recyclingverfahren erzeugt. Diese direkte Arbeitsweise wirkt nicht nur der Metallverzettlung entgegen, durch Reduzierung der Quellen (Prozesseinheiten, Transportwege) werden auch Emissionen verringert bzw. leichter beherrschbar sowie der zum Recycling erforderliche Gesamtenergieaufwand reduziert bzw. effizienter einsetzbar. Zur qualitativen Darstellung dieses Ökoeffektes dient folgende Abbildung.

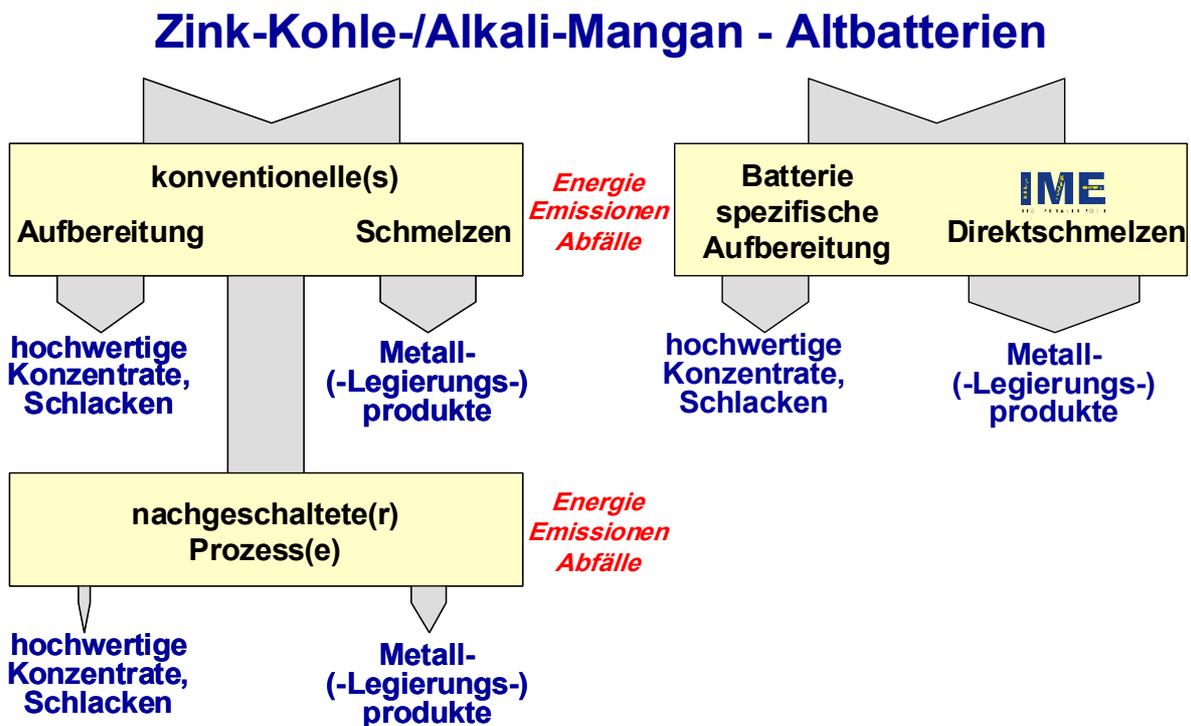


Abb. A2-1: Vereinfachtes Stoffflussschema des Batterierecyclings nach konventionellen (links) und dem vom IME vorgeschlagenen pyrometallurgischen Verfahren (rechts)

Bezogen auf den Stand der Entwicklungsarbeiten zum genannten Forschungsprojekt wird im Folgenden versucht, diesen Ökoeffekt so weit wie möglich zahlenmäßig zu untermauern. Um hierbei den Rahmen des notwendigen Berechnungsaufwandes nicht zu sprengen, konzentrieren sich die entsprechenden Bilanzierungen auf die relevantesten Systemmodule und die in Deutschland bis dato gängigste Systemvariante zum konventionellen Recycling der Zink-Kohle-/Alkali-Mangan-Altbatterien, dem Wälzverfahren.

8.1 Kurzbeschreibung der Vergleichssysteme

System 1 (konventionelle Arbeitsweise): Mechanische Aufbereitung – Wälzrohr und nachgeschaltete Prozesse

Abbildung A2-2 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der konventionellen Arbeitsweise zum Recycling von Zink-Kohle/Alkali-Mangan-Alt-Batterien. In dieser Abbildung wurden die üblichen Mengenverhältnisse durch unterschiedliche Dicken der Stoffstrompfeile qualitativ verdeutlicht.

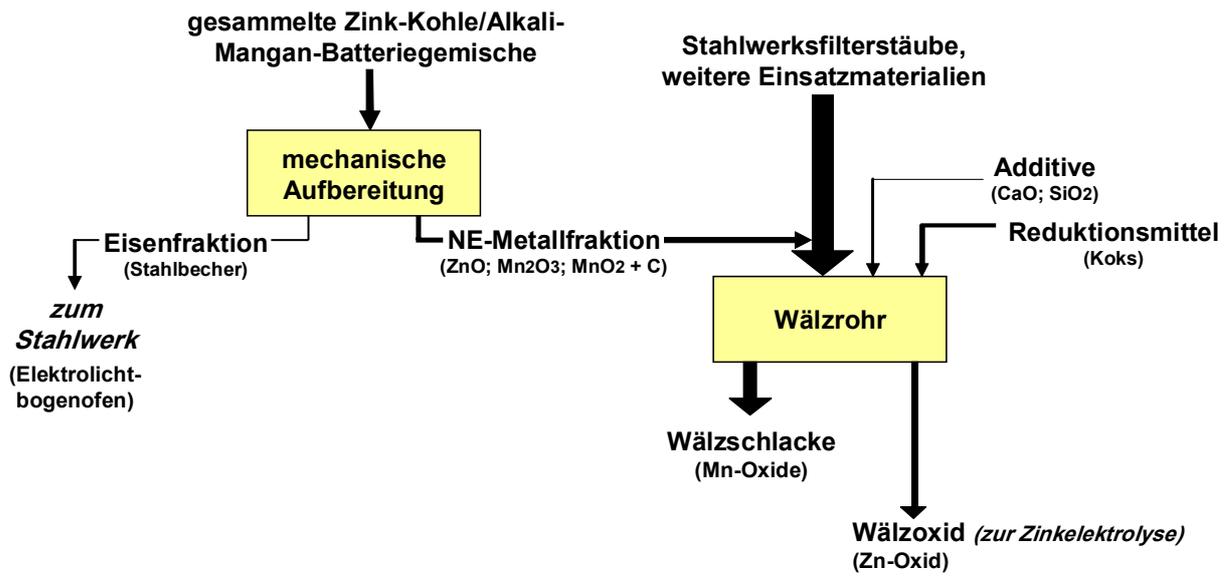


Abb. A2-2: Vereinfachtes Stoffflussschema des Batterierecyclings nach gängiger konventioneller Arbeitsweise (Wälzverfahren)

Die Firma REDUX GmbH betreibt in Dietzenbach eine voll gekapselte Anlage zur chargenweisen **mechanischen Aufbereitung** und Sortierung von Alt-Batterien. In dieser werden u.a. vorsortierte Zink-Kohle- u./od. Alkali-Mangan-Batterieschrotte zunächst in einer Schneidmühle geshreddert und anschließend magnetisch in eine **Eisenfraktion** und eine zinkreiche **NE-Metallfraktion** getrennt. Mit der zinkreichen NE-Metallfraktion wird auch der reaktionsträge Kohlenstoffanteil der Alt-Batterien ausgebracht. In einem der Aufbereitung nachgeschalteten Prozess wird die Eisenfraktion in ein übliches **Elektrostahlwerk** integriert. Hier wird sie zusammen mit Stahlschrott in einem Elektroofen unter Zusatz von Schlackenbildnern bei Temperaturen über 1500°C reduzierend zu **Rohstahl** geschmolzen. Die dabei anfallende **Stahlwerksschlacke** wird im Straßen- und Wegebau verwertet. Entstehende Pb/Zn-reiche Flugstäube (**EAF-Stäube**) werden in Deutschland üblicherweise über die Verfahrensrouten Wälzen/Zn-Elektrolyse der Zinkgewinnung zugeführt.

Die NE-Metallfraktion wird zusammen mit weiteren Zinkoxiden wie beispielsweise EAF-Staub in zentralen Großanlagen zu Wälzoxid verarbeitet. In Deutschland sind hierzu drei **Wälzrohranlagen** in Betrieb (Duisburg, Freiberg, Oker) – weltweit ist das Verfahren vorherrschend. Die angelieferten Einsatzwertstoffe werden zusammen mit Additiven als Hilfsmittel sowie Koks als Brennstoff und Reduktionsmittel nach Pelletierung in einem schwach geneigten Drehrohrfurn bei 1100 - 1200°C behandelt. Die Produkte dieses Prozesses sind ein im Wertmetallgehalt aufkonzentrierter Filterstaub (**Wälzoxid**), der über das Abgasreinigungssystem ausgetragen wird, und

die sogenannte **Wälzschlacke**, die den im Ofen verbliebenen Feststoff darstellt. Zur Qualitätsverbesserung ist es heute meist üblich, das erzeugte Wälzoxid unmittelbar im Anschluss an die thermische Behandlung hydrometallurgisch unter Zusatz von Soda zu waschen. Die dem Wälzrohr nachgeschaltete **Zinkelektrolyse** ist heute das Hauptgewinnungsverfahren für Zink. Ausgehend von Konzentraten und unter stetig wachsender Integration sekundärer Vorstoffe (z.B. Wälzoxid) erlaubt es in einem mehrstufigen pyro-/hydrometallurgischen Ablauf die Feinzinkerzeugung. Während für primäre Vorstoffe die aufeinander folgenden Arbeitsschritte Rösten, H_2SO_4 -Herstellung, Laugung, Laugenreinigung, Gewinnungselektrolyse und Umschmelzen erforderlich sind, erfolgt die Einschleusung sekundärer Vorstoffe (evtl. nach Konditionierung) üblicherweise erst in die (separate) Laugungsstufe. In Deutschland wird derzeit nur noch an einem Standort (Nordenham) eine Variante der Zinkelektrolyse praktiziert, bei der neben **Feinzink**, **Fein-Cd**, **Cu-Zementat**, **Pb/Ag-Rückstand** und H_2SO_4 ein eisenreicher **Jarosit** als Abfall anfällt.

System 2 (Forschungsprojekt): Mechanische Aufbereitung – Elektrolichtbogenofen und nachgeschaltete Prozesse

Abbildung A2-3 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der in diesem Projekt untersuchten IME-Verfahrensentwicklung zum optimierten Recycling von Zink-Kohle/Alkali-Mangan-Alt-Batterien. Auch in dieser Abbildung wurden die üblichen Mengenverhältnisse durch unterschiedliche Dicken der Stoffstrompfeile qualitativ verdeutlicht.

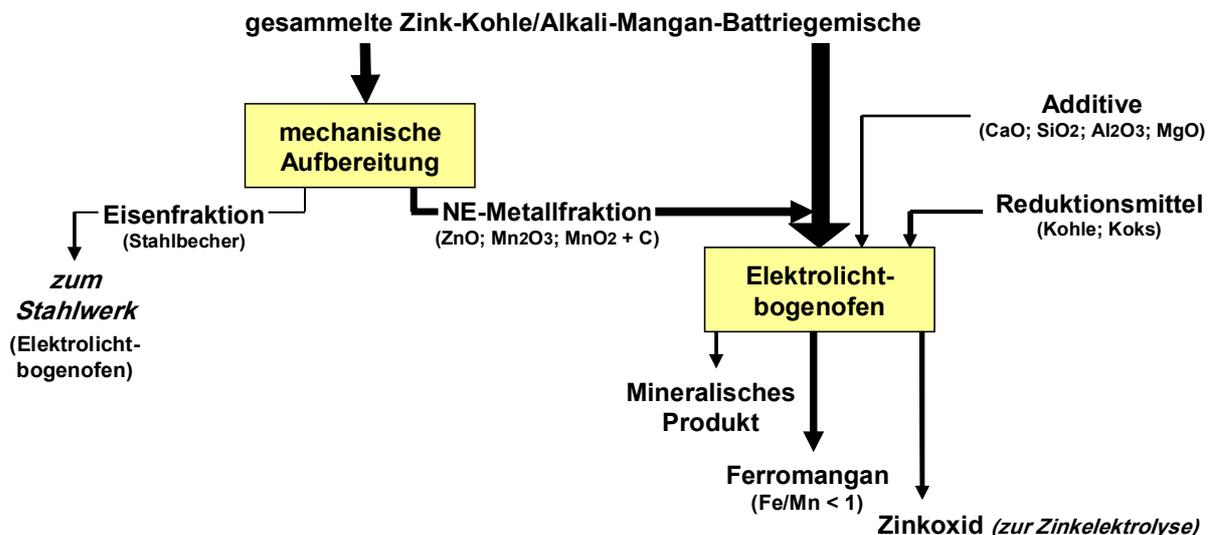


Abb. A2-3: Vereinfachtes Stoffflussschema des Batterierecyclings nach IME-Vorschlag (Direktschmelzen im Elektrolichtbogenofen)

Nicht nur unter ökologischen Gesichtspunkten (Schonung von Ressourcen) sondern auch unter ökonomischen Gesichtspunkten ist ein Downcycling von Metallen wenn möglich zu vermeiden oder zu begrenzen. Daher besteht die Zielsetzung der vom IME entwickelten Arbeitsweise darin, durch ein reduzierendes Aufschmelzen der Alt-Batterien und unter Zusatz von Schlackenbildnern in einem Schritt eine schwer eluierbare Schlacke (**Mineralisches Produkt**) zu erzeugen und dabei einen möglichst hohen Anteil des Mangans zusammen mit dem enthaltenen Eisen in einem **Ferromangan** ($Fe/Mn < 1$) auszubringen. Um dies zu erreichen, ist u.a. eine (Teil-)Integration der bei Redux erzeugten **NE-Metallfraktion** in den Elektrolichtbogenofen vorgesehen, wodurch - nach bisherigem Entwicklungsstand -

ein **Zinkoxidstaub** als Nebenprodukt anfällt, der innerhalb der gängigen Zinkelektrolyse zu verarbeiten sein dürfte. Im Idealfall wäre durch diesen neuen elektrometallurgischen Prozess - neben einem sinnvollen Ausbringen der Mn-Inhalte - die mit der „Verwertung“ der Wälzschlacke verbundene Umweltproblematik der bisherigen Aufarbeitungspraxis lösbar.

8.2 Ergebnisse des Bilanzierungsvergleichs

Im Rahmen des hier dargestellten Forschungsprojekts (FP) konnte das vom IME vorgeschlagene Direktschmelzverfahren im Elektrolichtbogenofen bis zum Entwicklungsstand der Erzeugung von Zinkoxid (vgl. Abbildung A2-3) validiert werden. Eine an den Ofen angeschlossene Flüssigzinkkondensation ist als weitere Optimierungsoption (direkte Erzeugung von hochwertigem Zinkmetall) ebenfalls denkbar. Entsprechende Untersuchungen lagen jedoch nicht im Umfang des vorliegenden Projekts.

Durch die aus dem beschriebenen Bilanzierungsvergleich gewonnenen ersten Ergebnisse sind die resultierenden **Ökoeffekte** bis jetzt belegbar durch:

- **Ausbringen der Wertmetalle Zink, Mangan, Eisen in den Produkten**

Tab. A2-1: Mittlere Wertmetallausbringen (η) der Altbatterien innerhalb der bilanzierten Systeme

Stoffbezeichnung	η_{Zn}	η_{Fe}	η_{Mn}	Produktstatus
System 1: konventionelle Arbeitsweise				
Eisenfraktion	n.b.	98 %	n.b.	Zwischenprodukt
Wälzoxid	94 %	n.b.	n.b.	Zwischenprodukt
Wälzschlacke	n.b.	n.b.	95 %	Abfall (teils verwertet)
System 2: Forschungsprojekt				
Eisenfraktion	n.b.	33 %	n.b.	Zwischenprodukt
Ferromangan (Fe/Mn < 1)	n.b.	64 %	62 %	Endprodukt
Zinkoxid	99 %	n.b.	n.b.	Zwischenprodukt
Mineralisches Produkt	n.b.	n.b.	24 %	Nebenprodukt

Zink: Bei vergleichbarer Qualität der erzeugten Zwischenprodukte (konv.: Wälzoxid; FP: Zinkoxid) kann das Zinkausbringen um etwa 5 % gesteigert werden. (Die denkbare Flüssigzinkkondensation wurde noch nicht getestet.)

Mangan: Statt 95 % des Mangans im Abfall (konv.: Wälzschlacke) für ein Recycling zu verlieren, kann es mit einem Ausbringen von über 85 % in zwei hochwertigen Produkten (FP: ca. 1/3 als Mineralisches Produkt und ca. 2/3 als Ferromangan (Fe/Mn < 1)) ausgebracht werden. Damit liegt die Steigerung für das Manganausbringen allein in Form der hochwertigen Metallform bei über 60 %.

Eisen: Bei vergleichbarem Gesamtausbringen von mehr als 95 %, können im FP ca. 2/3 des Eisens im Ferromangan ausgebracht werden. Durch die angepasste mechanische Aufbereitung werden statt der Gesamteisenmenge nur noch 1/3 des Eiseninhaltes im Zwischenprodukt Eisenfraktion ausgebracht. Da jedoch die Rohstahlgewinnung aus diesem Zwischenprodukt nach identischem Verfahrensprinzip erfolgt

(Elektrolichtbogenofen im Stahlwerk), bleibt der Ökoeffekt hiervon nahezu unbeeinflusst.

- **Abfallanfall**

Aussagen zum Abfallanfall schließen den Qualitätsvergleich von Mineralischem Produkt (FP) und Wälzschlacke (konv.) ein: Die Qualität der Mineralphase (FP: Mineralisches Produkt) dürfte im Gegensatz zum Abfallstatus (konv.: Wälzschlacke) den Produktstatus erreichen. Dies beruht insbesondere darauf, dass es sich um eine Phase handelt, die komplett aus dem schmelzflüssigen Zustand erstarrt und dadurch im Gegensatz zur nur teilgeschmolzenen Wälzschlacke weitgehend inert ist. Anhand von ersten IME-Versuchen zur „Aufbereitung von Wälzschlacken im Elektroofen“¹ durch Schmelzreduktion konnten derartige inerte Eigenschaften durch entsprechende Elutionstests nachgewiesen werden.

Der batteriespezifische Massenanteil der erzeugten Mineralphase dürfte in vergleichbaren Größenordnungen wie der der Wälzschlacke liegen. Zwar nimmt die Menge durch die verminderte Manganverschlackung ab, jedoch sind hierfür leicht erhöhte Additivzugaben erforderlich.

Die Steigerung des entsprechenden Ökoeffektes dürfte damit insgesamt bei nahezu 100 % liegen.

- **aggregatspezifische Energien und Emissionen**

Aufbereitung: Für diesen Teilschritt bleibt der Effekt schwach positiv bis vernachlässigbar: So durchläuft nur noch ca. 1/3 der Mischung aus Zink-Kohle/Alkali-Mangan-Altzellen die gesamte mechanische Aufbereitung, während für die restlichen 2/3 wenigstens die Magnetscheidung wegfällt.

Reduktion im Elektrolichtbogenofen bzw. im Wälzrohr: Aus den genannten Gründen stellt sich der energie- und emissionsspezifische Vergleich dieser beiden Ofenaggregate (incl. Abgasreinigung) als entscheidender Beitrag für den Ökoeffekt dar. Um diesen abzuschätzen, gibt die folgende Tabelle einige Anhaltspunkte. Eine gesicherte quantitative Darstellung ist auf der derzeitigen Datenbasis noch nicht möglich. Es wird deutlich, dass ökologische Vorteile wie niedrigere Emissionen beim Elektroofenschmelzen durch elektrische Energie erkauft werden.

Tab. A2-2: Qualitativer energie- und emissionsspezifischer Vergleich von Wälzrohr und Elektrolichtbogenofen

	Wälzrohr	Elektrolichtbogenofen
Bedarf an Gas, Heizöl	↑↑	↓
Elektrischer Energiebedarf	↓	↑↑
Abgasvolumen	↑↑	↓↓

¹ Lützerath, A., B. Friedrich: „Aufbereitung von Wälzschlacke im Elektroofen“; Proc.: „Vernetzung von Zink und Stahl 2009“, 21.-23.01.2009 in Leoben (Österreich); Heft der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld (2009)

Energiebedarf Nebenaggregate	↑	↓
Emissionen	↑	↓
Diffuse Emissionen	↑	↓

- **Fazit**

Der derzeitige Entwicklungsstand des hier beschriebenen Verfahrenskonzepts zur optimierten Verwertung von Zink-Kohle/Alkali-Mangan-Alt-Batterien liegt im Ausbringen des enthaltenen Zinks als Zinkoxid. Dieses ist von vergleichbarer Produktqualität wie das konventionell erzeugte Wälzoxid; es stellt allerdings noch nicht das optimierte metallische Endprodukt dar, welches durch eine Flüssigmetallkondensation denkbar bleibt. Trotz dieser Einschränkung konnte der positive Ökoeffekt anhand zahlreicher Einzelgrößen belegt werden. Es konnte gezeigt werden, dass das neue Verfahren mit messbar höherer Recyclingeffizienz abfallfrei arbeitet.

9 Verwertung der Ergebnisse durch Redux

Nach Durchführung des hier vorgestellten Forschungsprojekts und basierend auf den daraus ermittelten Ergebnissen, hält die Firma Redux Recycling GmbH, Dietzenbach die vom IME der RWTH Aachen vorgeschlagene Verfahrensentwicklung zur optimierten Verwertung von Primäraltbatterien weiterhin für hoch interessant. Die Installation einer solchen Elektroofenanlage wird im Bereich des Möglichen gesehen. Allerdings reicht der bisherige scale noch nicht aus, um hierzu wirtschaftlich wie auch emissionsseitig gesicherte Aussagen zu treffen.

Aus diesem Grund begrüßt Redux sehr, dass derzeit am IME eine entsprechende 1 MWh Demonstrationsanlage aus Industriemitteln installiert wird, die Ende 2009 in Betrieb gehen soll. An dieser könnte zur weiteren Absicherung und Eingrenzung der Daten durch Redux und IME eine einwöchige Versuchskampagne durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist die Einreichung eines Folgeantrags an die DBU geplant.