

Behandlingsteknologier for batterier

Fase 2. Afprøvning af metode til behandling af alkali- og
brunstensbatterier

Steen Vestervang og Nanna Dreyer Nørholm
Kommunekemi a/s

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENDRAG OG KONKLUSION	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 ANLÆGSKONSTRUKTION OG FORSØGSMETODE	15
1.1 PYROLYSEANLÆGGET	15
1.1.1 <i>Konstruktionsfase</i>	15
1.1.2 <i>Indkøring af anlæg (forsøg 1-7)</i>	16
1.1.3 <i>Endelig udformning</i>	19
1.2 FORSØGSMETODE (FORSØG NR. 8-14)	21
1.2.1 <i>Forsøgsdesign</i>	22
1.2.2 <i>Registreringer og målinger</i>	23
1.2.3 <i>Efterbehandling af de pyrolyserede batterier</i>	24
2 RESULTATER	26
2.1 VISUEL BEDØMMELSE AF BATTERIERNE	26
2.1.1 <i>Pyrolysen</i>	26
2.1.2 <i>Efterbehandling af batterierne</i>	26
2.2 MASSEBALANCE	26
2.3 KVIKSØLVINDHOLD I GASSEN	27
2.4 INDHOLD I RESTFRAKTIONER	28
2.4.1 <i>Pulverfraktionen</i>	28
2.4.2 <i>Jernfraktionen</i>	29
2.4.3 <i>Ikke-jernfraktionen</i>	29
2.5 KVIKSØLVINDHOLD I DE ANVENDTE BATTERIER	31
3 DISKUSSION	32
3.1 PYROLYSEN	32
3.1.1 <i>Omsætning af plastic, papir m.v.</i>	32
3.1.2 <i>Fordampning af kviksølv</i>	32
3.1.3 <i>Bestemmelse af kviksølv i pyrolysegassen</i>	32
3.2 EFTERBEHANDLING AF DE PYROLYSEREDE BATTERIER	33
3.3 OPARBEJDNING AF RESTFRAKTIONER	33
3.3.1 <i>Oparbejdning af ufraktionerede batterier</i>	34
3.3.2 <i>Oparbejdning af fraktionerede batterier</i>	34
3.3.3 <i>Oparbejdning af ufraktionerede contra fraktionerede batterier</i>	35
3.4 VURDERING AF DEN ANVENDTE METODE I FORBINDELSE MED FULDSKALA-ANLÆG	35
3.5 KVIKSØLVINDHOLD I DE UNDERSØGTE BATTERIER	36

Forord

Denne rapport beskriver resultaterne af fase 2 i projektet ”Vurdering af eksisterende behandlingsteknologier og de bedst egnede løsninger for batterityper indsamlet i Danmark”. Projektet er delvist finansieret af midler fra Udviklingsordningen under Program for renere produkter m.v.

Projektet er delt i to faser:

Fase 1. Kortlægning af eksisterende behandlingsmetoder.

Fase 2. Praktisk afprøvning af en metode til behandling af alkali- og brunstensbatterier.

Formålet med fase 2 har været:

- Afprøvning af en behandlingsmetode i pilotskala for brugte alkali- og brunstensbatterier.
- Undersøgelse af kviksølvindholdet i alkali- og brunstensbatterier indsamlet i Danmark.

Fase 2 er påbegyndt i 2002 og de praktiske forsøg er afsluttet i foråret 2003. Fase 2 er udført af Kommunekemi a/s ved cand. scient. Steen Vestervang og maskin-ingeniør Nanna Dreyer Nørholm.

Projektets fase 2 har været fulgt af en følgegruppe bestående af:

- Anne Nielsen (formand), Miljøstyrelsen
- Steen Vestervang, Kommunekemi a/s

Sammendrag og konklusion

Sammendrag

Formålet har været at afprøve en metode til behandling af brugte alkali- og brunstensbatterier samt undersøge indholdet af kviksølv i brugte alkali- og brunstensbatterier indsamlet i Danmark.

Afprøvning af metode til oparbejdning af batterier

I pilotskala er udviklet og konstrueret et pyrolyseanlæg til batterier.

Efter en indkøringsfase, hvor der er gennemført 7 indledende forsøg (forsøg nr. 1–7) og hvor anlægget løbende er blevet tilrettet, er den egentlige forsøgsserie påbegyndt (forsøg nr. 8–14).

Til forsøgene har været anvendt i alt 518 kg brugte alkali- og brunstensbatterier, der er modtaget på Kommunekemi i 2002. Batterierne er tilfældigt udtaget fra fire forskellige tromler, og det er sikret, at der ikke har været knapceller blandt de anvendte batterier.

Forsøgene er gennemført ved pyrolyse af batterierne i en reaktor. Pyrolyse er en opvarmning uden tilførsel af ilt, og opvarmningen er sket ved at føre varm, iltfattig (ca. 2% O₂) røggas fra en gasoliebrænder igennem pyrolysatoren. Batterierne er herved blevet opvarmet til 550-600 °C.

Ved opvarmningen omsættes plastic og andet organisk materiale fra batterierne, ligesom kviksølv fordamper. Det er fundet, at omkring 98% af kviksølvindholdet fjernes fra batterierne ved pyrolysen.

Efter at batterierne er pyrolyseret, er der to muligheder i forbindelse med den videre oparbejdning:

- De pyrolyserede batterier sendes uden videre bearbejdning til oparbejdning på zink- eller stålværk
- De pyrolyserede batterier adskilles i fraktioner, der kan sendes til forskellige oparbejdere

Ved oparbejdning af ufraktionerede batterier er genanvendelsesgraden ikke så høj, som hvis batterierne deles op i fraktioner, da det på zink- eller stålværker ikke er muligt at genanvende både zink, jern og mangan.

For at undersøge muligheden for fraktionering er batterierne efter pyrolysen neddelte i en pulverfraktion og en metalfraktion. Metalfraktionen er yderligere delt i en jernfraktion og en ikke-jernfraktion. Ved det anvendte udstyr var fraktioneringen ikke så god, som det var ønskeligt, men dette kan umiddelbart forbedres ved et fuldskaalanlæg.

Alle fraktionerne er analyseret for indholdsstoffer, og på baggrund heraf ses, at pulverfraktionen og ikke-jernfraktionen primært består af zink og mangan. Kviksølvindholdet er i gennemsnit under 5 mg/kg, og disse fraktioner kan således sendes til oparbejdning hos virksomheder, der er specialiserede i oparbejdning af zink og mangan.

Zink og mangan udgør til sammen omkring 40% af den oprindelige batterivægt før pyrolyse.

Kulstofindholdet, der er ca. 3% af den oprindelige batterivægt, kan nyttiggøres som energitilskud ved en termisk oparbejdning af zink og mangan.

Jernfraktionen udgør ca. 20% af den oprindelige batterivægt før pyrolyse, og jernet kan umiddelbart genanvendes i stålindustrien, da jernet kun i meget begrænset omfang er oxideret (rustent) på grund af det lave iltindhold ved pyrolysen.

Genanvendelsesgraden er således på omkring 60% af den oprindelige batterivægt, hvortil kommer, at yderligere 3% af vægten kan nyttiggøres som energi.

Øvrige	37%	Tabes
Kul	3%	Kan nyttiggøres
Jern	20%	Kan genanvendes
Zink Mangan	40%	Kan genanvendes

Figur 1 Genanvendelsesgrad for alkali- og brunstensbatterier. Figuren angiver hvor mange vægtprocent af batterivægten der kan genanvendes og nyttiggøres. Øvrige stoffer er bl.a. salte, vand, plastic og oxygen.

Kviksølvindhold i de anvendte batterier

De anvendte batteriers gennemsnitlige kviksølvindhold er fastlagt ved at bestemme kviksølvindholdet i pyrolysegassen og sætte dette i forhold til mængden af batterier. Hertil er lagt kviksølvindholdet i restfraktionerne efter pyrolysen.

Det gennemsnitlige kviksølvindhold i de 518 kg anvendte batterier er i de 7 forsøg bestemt til 117 ± 11 mg Hg pr. kg batterier.

Sammenlignes med fire virksomheder i Europa, der oparbejder brugte alkali- og brunstensbatterier, opgiver de tre alle et gennemsnitligt indhold på omkring 200 mg Hg pr kg batterier, mens den fjerde opgiver et indhold på ikke mindre end 1.500 mg Hg pr kg batterier.

Den meget høje værdi hos den sidstnævnte virksomhed skyldes givetvis at knapceller ikke sorteres fra inden behandlingen.

Hos de øvrige tre virksomheder er værdierne noget højere end værdien fundet i den aktuelle undersøgelse, og det kan ikke udelukkes, at den højere værdi skyldes forekomst af knapceller i de behandlede batterier.

Konklusion

- Ved den afprøvede metode, er det ved pyrolyse og efterfølgende fraktionering muligt at forbehandle batterierne i Danmark, således at jern, zink og mangan, der udgør omkring 60% af batterivægten, kan genanvendes.
- Plastic og andet organisk materiale, der er problematisk i forbindelse med genanvendelse af batterierne, kan fjernes ved pyrolysen.
- Ligeledes kan omkring 98% af kviksølv mængden i batterierne fjernes ved pyrolysen.
- De anvendte batterier i undersøgelsen havde et kviksølvindhold på 117 ± 11 mg/kg. Dette er lavere end Batterioparbejdningsselskaber i Europa opgiver.

Summary and conclusions

Summary

The purpose was to test a method of treatment of used alkaline manganese batteries and zinc-carbon batteries and to examine the contents of mercury in these batteries collected in Denmark.

Test of method for processing batteries

In pilot scale we have developed and constructed a pyrolysis plant for batteries.

After a test phase, where 7 initial tests were carried out (test nos. 1-7) and the plant was continuously adjusted, the final test series was started (test nos. 8-14).

A total of 518 kgs of spent alkaline manganese batteries and zinc-carbon batteries, received at Kommunekemi in 2002, were used for the tests. The batteries were taken at random from four different drums, and it was ensured that no button cells were among the spent batteries.

The tests were carried out by pyrolysis of the batteries in a reactor. Pyrolysis is heating without addition of oxygen. The heating was carried out by conducting warm flue gas, poor in oxygen (app. 2% O₂) from a gas oil burner through the pyrolysator. In this way the batteries were heated to 550-600 °C.

During the heating, plastic and other organic material from the batteries are transformed and the mercury evaporates. It has been found that app. 98% of the mercury content is removed from the batteries during the pyrolysis. After pyrolysis, two possibilities as regards the further processing remain:

- Without further treatment the pyrolysed batteries can be sent for processing at zinc works or at steel works
- The pyrolysed batteries can be separated into fractions to be sent to different processing companies.

By processing of unfractionated batteries, the degree of recycling is not as high as if the batteries are separated into fractions. In zinc or steel works it is not possible to recycle both zinc, iron and manganese.

To examine the possibility of separating into fractions, after pyrolysis the batteries are subdivided into a powder fraction and a metal fraction. Additionally the metal fraction is subdivided into an iron fraction and a non-iron fraction. Separation was not as good as it should have been in the shredding equipment used, but it could be improved easily in a full-scale plant.

Contents of all fractions were analysed. From this analysis it was demonstrated that the powder fraction and the non-iron fraction primarily consist of zinc and manganese. The mercury content is on average under 5 mg/kg and these fractions can thus be sent for processing with companies, specialized in processing zinc and manganese. Zinc and manganese make up app. 40% of the original battery weight before pyrolysis.

The carbon content, app. 3% of the original battery weight, can be utilized as energy supplement by thermal processing of zinc and manganese.

The iron fraction makes up app. 20% of the original battery weight before pyrolysis. The iron can be immediately recycled in the steel industry, as the iron is only oxidized (corroded) to a limited degree because of the low oxygen content during the pyrolysis.

The rate of recycling is thus at app. 60% of the original battery weight. Additionally 3% of the weight can be utilized as energy.

Other substances	37%	is lost
Coal	3%	can be utilized
Iron	20%	can be recycled
Zinc Manganese	40%	can be recycled

Figure 1. Degree of recycling for alkaline manganese batteries and zinc-carbon batteries. The figure indicates the percentage by weight of the battery that can be recycled and utilized. Other substances include salts, water, plastic and oxygen.

Mercury content in spent batteries

The average mercury content of spent batteries has been calculated by determining the mercury content in the pyrolysis gas and comparing this to the quantity of batteries. To this is added the mercury content of the remaining fractions after the pyrolysis.

The average mercury content in the 518 kgs of spent batteries has been determined as 117 ± 11 mg Hg per kilogramme of batteries.

If above mercury content is compared to results from four companies in Europe that process spent alkaline manganese batteries and zinc-carbon batteries, three of these state an average content of app. 200 mg Hg per kilogramme of batteries, while the fourth company states a content of no less than 1,500 mg Hg per kilogramme of batteries.

The very high value from the latter company is obviously due to the fact that the button cells have not been separated before the treatment.

With the other three companies the values are somewhat higher than the value in this examination. The high value may be due to existence of button cells in the treated batteries.

Conclusions

- By using this test method - pyrolysis and subsequent separation into fractions – it is possible to carry out pre-treatment of the batteries in Denmark. This allows for recycling of iron, zinc and manganese making up app. 60% of the battery weight.
- Plastic and other organic material, problematic in connection with the recycling of the batteries, can be removed during pyrolysis.
- 98% of the mercury content in the batteries can likewise be removed during pyrolysis.

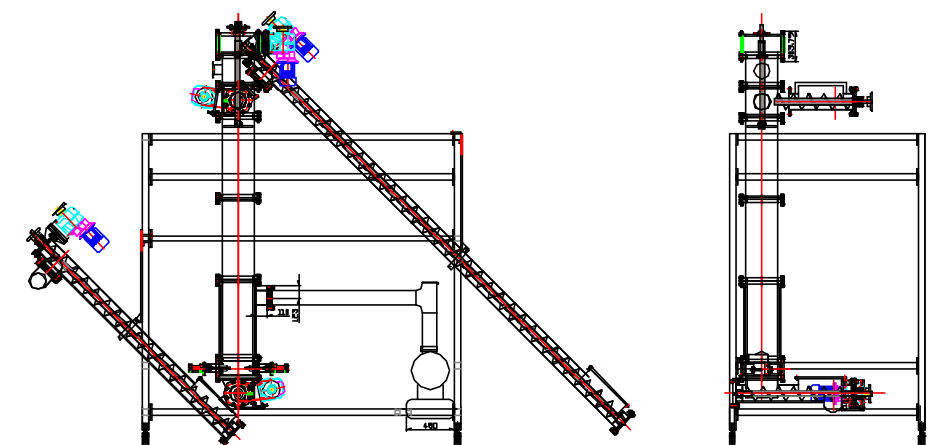
The batteries used in the examination had a mercury content of 117 ± 11 mg/kg. This is lower than the result, stated by battery processing companies in Europe.

1 Anlægskonstruktion og forsøgsmetode

1.1 Pyrolyseanlægget

1.1.1 Konstruktionsfase

Pyrolyseanlægget er opbygget i Kommunekemis Viden- og Afprøvningscenter med et lodretstående Ø 300 mm reaktorkammer, hvor råmateriale tilføres i toppen og færdigbehandlet materiale udtages i bunden. Opvarmningen sker ved at der indblæses varm røggas i bunden af reaktoren. Røggassen produceres i en inertgasgenerator ved afbrænding af fyringsgasolie i et brændkammer. Pyrolysegassen, der udvikles under processen, ledes sammen med den indblæste gas til et scrubberanlæg, hvor den renses og køles, og ledes videre til Kommunekemis forbrændingsanlæg F IV, hvor den afbrændes ved høj temperatur.



Figur 1.1 Konstruktionstegning af pyrolyseanlægget i sin oprindelige udformning.

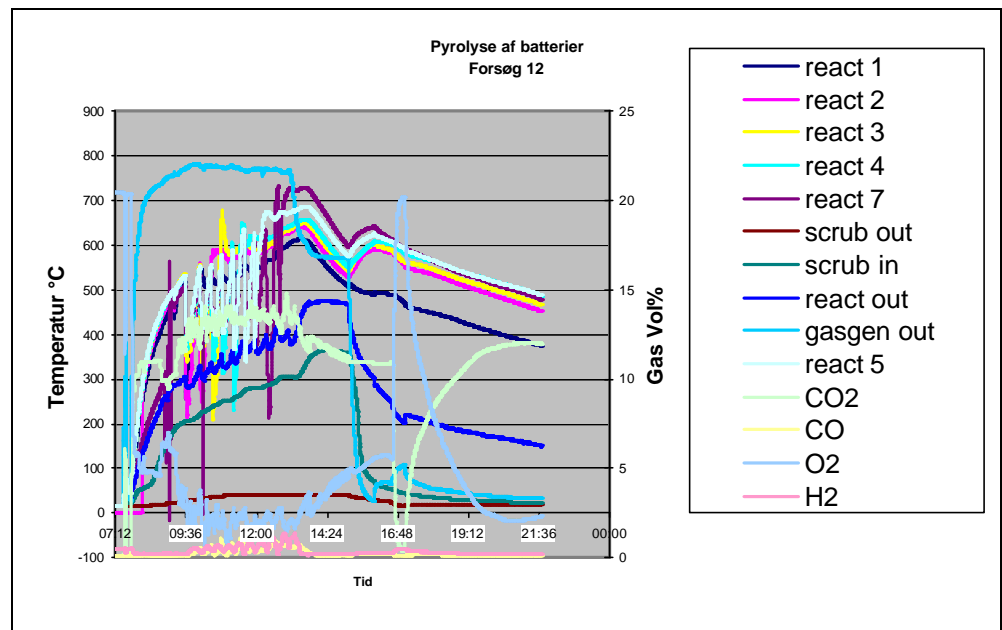
Reaktoren er opbygget i moduler, således at det er let, at foretage ønskede ombygninger. Der er etableret sluser til at lede materialet ind og ud af systemet, for at undgå at der trænger luft ind i systemet.

Oprindeligt blev pyrolysatoren udført med et fødesystem bestående af en transportsnegl og en indfødningsnegl, som skulle føre materialet frem til reaktorens top samt med et system til udtagning af behandlet materiale fra reaktorens bund. Sidstnævnte bestod af et udtagsmodul, en udtræksnegl og en transportsnegl, der skulle aflevere materialet i en 200 l stålromle.

Reaktoren er i hele dens højde forsynet med lommer til måling af temperatur.

1.1.2 Indkøring af anlæg (forsøg 1-7)

Der er etableret dataopsamlingsudstyr til registrering af pyrolysegassens sammensætning og temperaturerne i anlægget under pyrolyseprocessen.



Figur 1.2 Eksempel på trendkurver fra dataopsamling.

De opsamlede data, der løbende blev vist på en monitor, blev brugt som styringsparametre under forsøgene.

Inden den udformning af anlægget, hvor det var muligt at pyrolysere batterier under de konditioner, der oprindeligt var planlagt, var nået, måtte der temmelig mange justeringer og deciderede ombygninger til. De væsentligste problemer opstod omkring transporten af batterierne og ved opretholdelsen af en tilstrækkelig lav iltprocent i systemet.

Det viste sig, at transportsneglen ikke kunne transportere batterierne op til indfødningssneglen. Når der var for få batterier, blev de stående på samme sted i sneglen, indtil der var tilstrækkelig mange batterier bagved, der skubbede på. Men når der var for mange batterier i sneglen, blev motoren for belastet til at den kunne trække sneglen rundt. Samme problem opstod ved transportsneglen til udmadningen og det blev besluttet at demontere begge transportsnegle, og placere slusekammeret til indfødning af batterier direkte på indfødningssneglen samt forsyne udtrækssneglen med et dæksel, som kunne fjernes ved udmadning af batterierne.



Figur 1.3 Udtagsmodul inden havari

Senere viste det sig også, at de pyrolyserede batterier pakkede så hårdt sammen i reaktoren at det ikke var muligt at tage dem ud ved hjælp af udtagsmodul; det havarerede simpelthen. Det blev ligeledes - sammen med udtrækssneglen - demonteret. I stedet blev der monteret et blinddæksel i bunden af reaktoren, som skulle fjernes manuelt, når anlægget efter endt pyrolyse skulle tømmes. Efter denne ombygning var der ikke længere problemer med at håndtere batterierne.

Inertgasbrænderen måtte tilpasses således, at køleluft og forbændingsluft blev forsynet fra to forskellige kilder, fordi det var umuligt at regulere på temperatur eller luftoverskud i røggassen uden at påvirke den anden parameter væsentligt.

Injektoren, der sørger for afsugning af pyrolysegassen til forbrændingsanlægget F IV, etablerede et så stort undertryk ved inertgasbrænderen, at det ikke var muligt at komme ned på en iltprocent lavere end 8-9%. Hensigten var at ligge på max. 2%. Det var nødvendigt at etablere et falskluft indtag i afsugningsledningen for at reducere undertrykket ved pyrolysatoren og sikre, at iltprocenten kunne holdes på max. 2%.

Det var ikke muligt at opretholde et konstant tryk i afsugningsledningen pga. varierende trykforhold i F IV. Iltprocenten i inertgassen blev øjeblikkeligt påvirket af variationerne, hvilket betød, at trykket hele tiden skulle overvåges og justeres ind.

I samme afsugningsledning er der monteret en Vortex-flowmåler, der kontrollerer at vi har tilstrækkeligt flow ind i ovnen på F IV, således at der ikke kan ske en tilbagebrænding i gasledningen. Det viste sig, at der satte sig en belægning på flowmålerens føler, så den ikke kunne give et korrekt signal. Derfor måtte flowmåleren jævnligt demonteres og renses. En analyse af belægningen viste, at der var et stort indhold af zink.

Spjældet i inertgasledningen kunne ikke fungere efter at have været udsat for de meget høje temperaturer, og en ny ventil måtte bygges op. Det viste sig dog, at det var vanskeligt at få den tilstrækkelig tæt.

Inertgasbrænderen måtte repareres et par gange, fordi den var blevet noget medtaget og dermed utæt pga. den kraftige varmepåvirkning. Det ses på figur 14.



Figur 1.4 Inertgasbrænderen blev noget bulet pga. varmen.

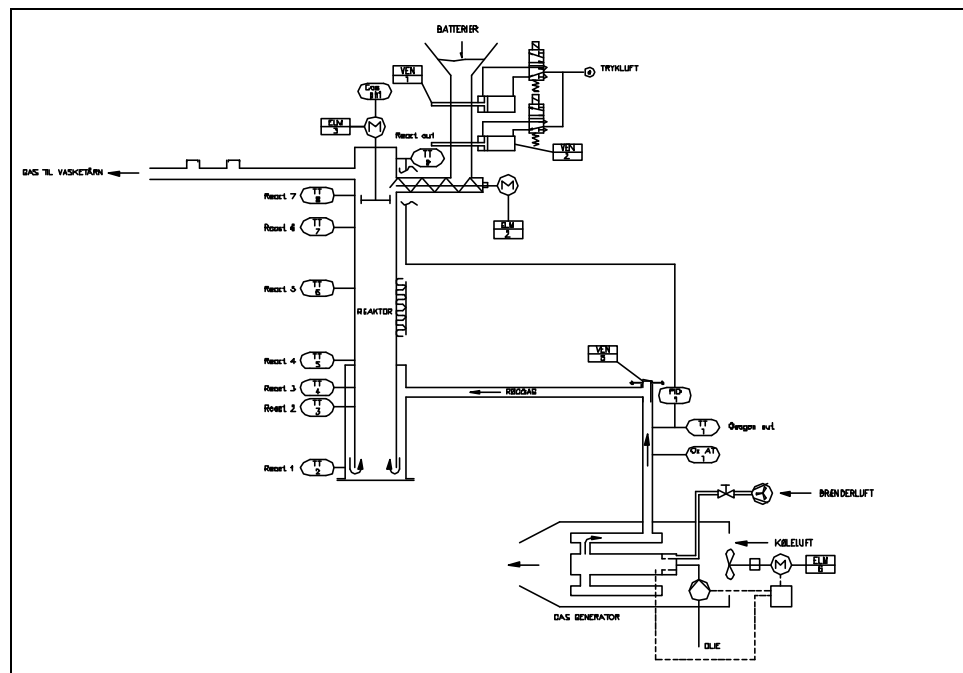
Den høje varmebelastning på samlinger og bevægelige dele sammenholdt med at systemet var under vakuum gjorde, at der var mange steder, en ekstra tætningsindsats var påkrævet, for at undgå at der trængte luft ind i systemet.

1.1.3 Endelig udformning

Efter at have kørt 7 forsøg havde anlægget taget en form som var anvendelig til pyrolysen af batterierne og de følgende 7 forsøg, blev kørt med den anlægsopbygning, der er vist i figur 1.5 og 1.6.



Figur 1.5 Pyrolyseanlægget i sin endelige udformning



Figur 1.6. P&I-diagram af pyrolyseanlægget i sin endelige udformning.

De meget synlige ændringer bestod i at de lange transportsnegle blev fjernet sammen med hele udmadningsmekanismen. Det betød, at der var en del mere manuelt arbejde med håndtering af batterier og pyrolyseprodukter end oprindeligt planlagt.

1.2 Forsøgsmetode (forsøg nr. 8-14)

Forsøg nr. 1-7 har været brugt i forbindelse med indkøring af forsøgsanlægget. Fra forsøg nr. 8 har anlægget kørt stabilt og der er ikke foretaget flere konstruktive ændringer. Ved undersøgelsen er derfor kun forsøg nr. 8-4 lagt til grund.

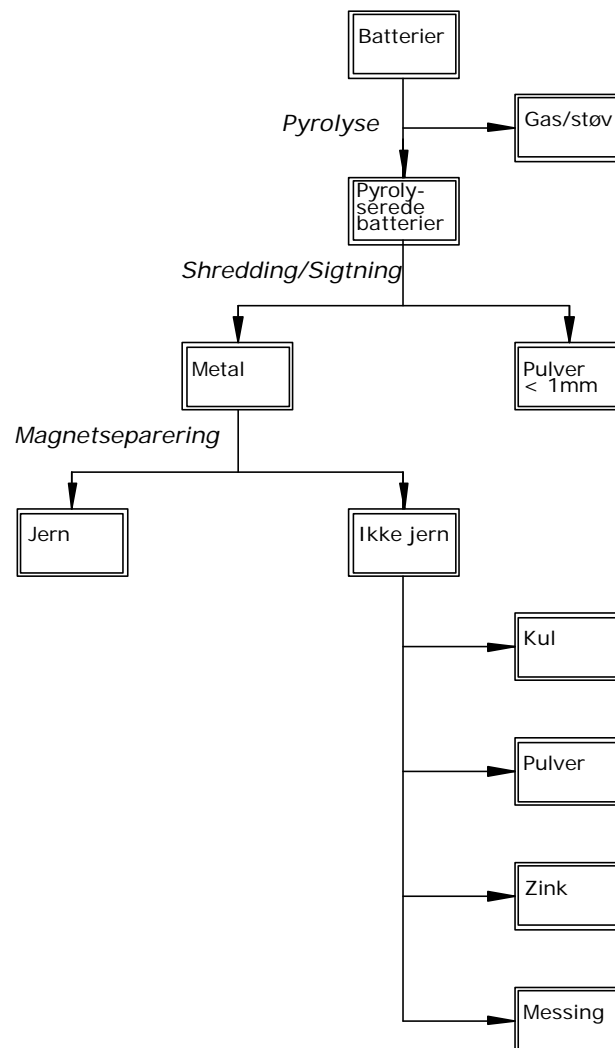
Forsøgene er gennemført ved at pyrolysere batterierne i en reaktor, hvor gassen fra reaktoren er analyseret for kviksølv.

Efterfølgende er de pyrolyserede batterier blevet delt i en pulverfraktion og en metalfraktion ved knusning og sigtning.

Metalfraktionen er yderligere delt i en jern- og ikke-jernfraktion ved magnetseparering.

Delprøver af ikke-jernfraktionen er i analysefasen delt i 4 underfraktioner.

På figur 1.7 er processen og de enkelte fraktioner angivet skematisk.



Figur 1.7 Skematisk angivelse af processen og de enkelte fraktioner

1.2.1 Forsøgsdesign

1.2.1.1 *Beskrivelse af de anvendte batterier*

Til forsøgene har været anvendt 4 stk. 200 liters tromler med opsorterede alkali- og brunstensbatterier samt primære lithiumbatterier.

Batterierne er via de kommunale modtagestationer modtaget på Kommunekemi i sommeren 2002, og er herefter sorteret manuelt. Batterierne må formodes at være indsamlet i løbet af foråret 2002 fra både husholdninger og virksomheder.

Det kan være vanskeligt at aldersbestemme de anvendte batterier eksakt, men størsteparten vurderes at være 2-3 år gamle. Nogle er dog ældre og enkelte batterier er op til 20-30 år gamle. Batterierne er generelt fremstillet i Europa, men der er også fundet en del batterier fremstillet i Japan, Taiwan og Kina.

Til hvert af forsøgene er tilfældigt udtaget batterier fra alle fire tromler, og alle andre typer batterier er omhyggeligt sorteret fra, således at der udelukkende er anvendt alkali- og brunstensbatterier til forsøgene.

1.2.1.2 *Pyrolyseforsøgene - Fremgangsmåde*

Der er gennemført 7 delforsøg (forsøg nr. 8-14), hvor der ved de fire første forsøg er anvendt ca. 60 kg batterier og ved de tre sidste ca. 90 kg batterier. Hvert delforsøg har med klargøring, forsøgskørsel og tømning varet ca. 2 dage.

I alt er anvendt 518 kg alkali- og brunstensbatterier.

De enkelte delforsøg er gennemført ved at indføde 1½ - 2 kg Leca-nødder, der virker som isolering i bunden af reaktoren. Herefter er pyrolysezonen opvarmet til ca. 500 °C med varm inert røggas fra oliebrænderen.

Opvarmningen tog ca. 2 timer. Afsugningen gennem scrubbersystemet er reguleret således, at O₂-indholdet i røggassen var under 2%.

Batterierne er indfyret i portioner á 7-9 kg, og den nøjagtige vægt og tidspunkt blev noteret. Hver gang en portion blev indfyret, kunne observeres et temperaturfald i reaktoren og først når temperaturen var nået op på niveau igen, blev næste portion indfyret. Der var således 20-30 minutter imellem indfyring af hver portion.

Temperaturen af røggassen fra gasoliebrænderen blev reguleret således, at sluttemperaturen i reaktoren var ca. 600 °C. Under alle omstændigheder blev det sikret, at alle zoner i reaktoren mindst havde været 550 °C varm i minimum ½ time.

Forsøgstiden, fra indfyring af den første portion batterier til ½ time efter indfyring af den sidste, var hver gang omkring 4 timer. Ved forsøgsafslutningen blev afsugningen og oliebrænderen slukket, hvorefter batterierne afkølede i reaktoren.

Efter afkøling af batterierne til næste dag, blev bunddækslet skruet af reaktoren, og de løse Leca-nødder fjernet. De pyrolyserede batterier var bagt sammen, og faldt ikke umiddelbart ud af reaktoren, men blev fjernet ved at slå dem fra hinanden med en jernstang, således at de faldt ned i en spand. Vægten af de pyrolyserede batterier blev registreret.

1.2.2 Registreringer og målinger

1.2.2.1 *Temperaturmålinger*

Temperaturen er målt flere steder i systemet, og er løbende registreret ved hjælp af datalogger, således at temperaturforløbet kan følges. I reaktionszonen er nederst målt for hver 5 cm, mens der øverst er målt for hver 10 cm. Der er målt ca. 4 cm inde i reaktoren.

1.2.2.2 *Bestemmelse af pyrolysegas/røggas-flow*

Pyrolysegas/røggas-flowet er bestemt i afgangsrøret fra pyrolysatoren ved hjælp af et pitotrør (type S), hvor trykdifferensen mellem det totale og statiske tryk registreres. Ved hjælp af gastemperaturen, der er målt umiddelbart før Pitotrøret, gassammensætningen, vandindholdet, rørdiameteren samt barometertrykket kan flowet herefter bestemmes.

Flowet er under forsøget søgt holdt så konstant som muligt på 40-45 Nm³/h (tør) ved regulering af afsugningen. Dette svarer til den luftmængde, der er nødvendig for gasoliebrænderen, når iltprocenten i røggassen skal ligge på ca. 2%.

1.2.2.3 *Bestemmelse af kviksølv i pyrolysegas*

Der er udtaget gasprøver af pyrolysegassen i afgangsrøret fra pyrolysatoren. Prøverne er udtaget gennem en glassonde med munding i centrum af afgangsrøret. Prøverne er ikke udtaget isokinetisk, da temperaturen i afgangsrøret har ligget på 300-400 °C, hvorfor det antages, at praktisk taget al kviksølv har været på gasform.

Der er fulgt metoden beskrevet i standarden DS/EN 13211, 1. udgave, 2001 "Luft-undersøgelse - Emissioner fra stationære kilder - Manuel metode til bestemmelse af koncentrationen af totalt kviksølv".

Dog er der ikke anvendt et støvfilter før vaskeflaskerne, ligesom forbindelsen på ca. 10 cm mellem sonde og vaskeflaske ikke har været eksternt opvarmet, men i stedet isoleret. På grund af det varmetab i gassen, der herved kan forekomme, er sonden anbragt således, at der er et lille fald ned mod vaskeflaskerne. Eventuel kondenseret kviksølv i sonden vil derfor ikke løbe tilbage i gasrøret, men blive i sonden eller løbe til vaskeflasken. Indersiden af sonden er efter forsøget rensset, og væsken er opsamlet, som beskrevet i standarden.

Prøverne er ved hjælp af en vakuumpumpe udtaget med et konstant flow på omkring 0,75 liter/min. og boblet igennem to serieforbundne vaskeflasker med en svovlsur opløsning af kaliumpermanganat. Efter vaskeflaskerne er gassen tørret, og flowet er kontrolleret ved hjælp af et flowmeter, mens det samlede gasvolumen er målt i gasmåler. Endvidere er gastemperaturen målt ved gasmåleren.

Gasprøveudtagningen er for hvert delforsøg påbegyndt, umiddelbart før den første portion batterier blev indfyret, og afsluttet ca. ½ time efter sidste portion blev indfyret. I alt ca. 4 timer. Den nøjagtige tid blev registreret.

Efter afslutningen af forsøget er vaskeflasker og sonde omhyggeligt skyllet igennem med opløsning af svovlsur kaliumpermanganat samt brintoverilte, og opløsningerne er analyseret for kviksølv på Kommunekemis laboratorium.

Ved hjælp kviksølvindholdet i vaskeflaskerne og de registrerede parametre, kan det gennemsnitlige kviksølvindhold i pyrolysegassen bestemmes. Ud fra dette samt pyrolysegasflowet, mængden af batterier og restindholdet i batterierne kan det gennemsnitlige kviksølvindhold i batterierne fra hvert enkelt forsøg bestemmes.

1.2.2.4 Bestemmelse af vandindhold.

Pyrolysegassen/røggassens vandindhold er bestemt ved gravimetrisk at måle mængden af kondenseret vand i vaskeflaskerne og det efterfølgende tørrerør.

1.2.2.5 Bestemmelse af øvrige gasser

I afgangsrøret fra scrubberen er kontinuert udtaget gasprøver, der efter tørring er analyseret i SATGAS 700 gasanalysator fra FLS Airloq A/S. Prøverne er analyseret for O₂, H₂, CO og CO₂, og resultaterne er løbende blevet opsamlet ved hjælp af datalogger.

1.2.2.6 Bestemmelse af trykdifferens over pyrolysereaktoren.

Trykdifferensen over reaktionszonen i pyrolysereaktoren er løbende aflæst ved hjælp af U-rørsmanometer.

1.2.3 Efterbehandling af de pyrolyserede batterier

1.2.3.1 Knusning og sigtning

De pyrolyserede batterier fra hvert delforsøg er neddelt i ved at køre dem 2 gange igennem en langsomtgående knivshredder med en knivbredde på 14 mm. Efter første neddeling er batterierne sigtet i 1 mm sigte, hvorved fint støv er sigtet fra. Herefter er batterierne neddelt anden gang og sigtet igen.

1.2.3.2 Magnetseparering

Stålfractionen er separeret i en magnetisk og ikke-magnetisk fraktion ved hjælp af en overbåndsmagnet.

Til sidst er alle tre fraktioner: Pulver-, jern- og ikke-jernfraktionerne for hvert delforsøg vejjet.

1.2.3.3 Prøvetagning og analyser

Pulverfraktion

Fra hvert delforsøg er der udtaget 2 repræsentative prøver til analyse.

Den ene prøve er analyseret for Hg, Zn, Mn, Fe, Cd, Cu, Ni, Pb og chlorid, mens den anden prøve er anvendt til dobbeltbestemmelse for Hg, Zn, Mn og Fe.

Prøverne er analyseret på Kommunekemis laboratorium.

Derudover er der af Teknologisk Institut, Århus foretaget en analyse af prøverne ved røntgenfluorescens samt gennemført en elementaranalyse af DB-Lab A/S, Odense. Der er i begge tilfælde udført dobbeltbestemmelse på alle prøverne.

Jernfraktion

Fra jernfraktionerne er der udtaget repræsentative prøver på 3-400 gram. Fra disse prøver er der udtaget delprøver på ca. 100 gram, og det er registreret, hvor stor en vægtandel der består af ikke knuste batterier.

De ikke knuste batterier er klippet i stykker med en bidetang og er sammen med de øvrige metalstykker opløst i "kongevand".

Efter filtrering er filtratet analyseret for Hg, Cd, Ni, Pb, Cu, Fe, Zn, Mn.

Ikke-jernfraktion

Der er for hvert delforsøg udtaget en repræsentativ prøve på ca. 500 gram. Fra disse prøver er der udtaget delprøver på ca. 100 gram, og disse prøver er manuelt delt op i 4 underprøver:

1. Messingelegtroder og kobberstykker
2. Metallisk zink
3. Pulver med klumper over 1 mm
4. Større kulstykker

Herefter er de enkelte fraktioner vejjet og pulveret er knust.

Underprøverne 1 og 2 er opløst i "kongevand", og opløsningen er analyseret for Cu, Zn, Fe, Cd, og Ni på Kommunekemis laboratorium.

Underprøverne 3 er analyseret for Hg, Zn, Mn, Fe, Cd, Cu, Ni, Pb og chlorid.

Underprøve 4 er ikke analyseret.

2 Resultater

2.1 Visuel bedømmelse af batterierne

2.1.1 Pyrolysen

Efter pyrolysen er der foretaget en visuel bedømmelse af batterierne. Batterierne er efter pyrolysen synligt fri for plastic og overfladen er kun svagt oxideret (rusten). Der hvor der ikke er rust, er batterierne gråsorte. Langt de fleste af batterierne har åbnet sig, enten ved at bunden er trykket helt af, eller ved at man kan se åbninger i batteriernes samlinger. Enkelte batterier ser decideret ud til at være eksploderet. Når batterierne blev taget ud af reaktoren, var der en del løst støv, der stammede fra batterierne.

2.1.2 Efterbehandling af batterierne

Knusning og sigtning: Ved 2 gange knusning og sigtning af batterierne igennem 1 mm sigte blev batterierne delt i en metalfraktion og en pulverfraktion. Ikke alle batterierne var så knuste, at alt pulver var frigivet fra metaldelene. Især var det de små batterier, (AA, AAA og 9V) hvor metal og pulver ikke var helt separeret. Dette skyldes, at den anvendte knuser havde for stort mellemrum mellem knivene, således at de små batterier kunne falde igennem.

Pulverfraktionen fra sigtningen bestod af et mørkebrunt-sort fint pulver med partikler <1mm.

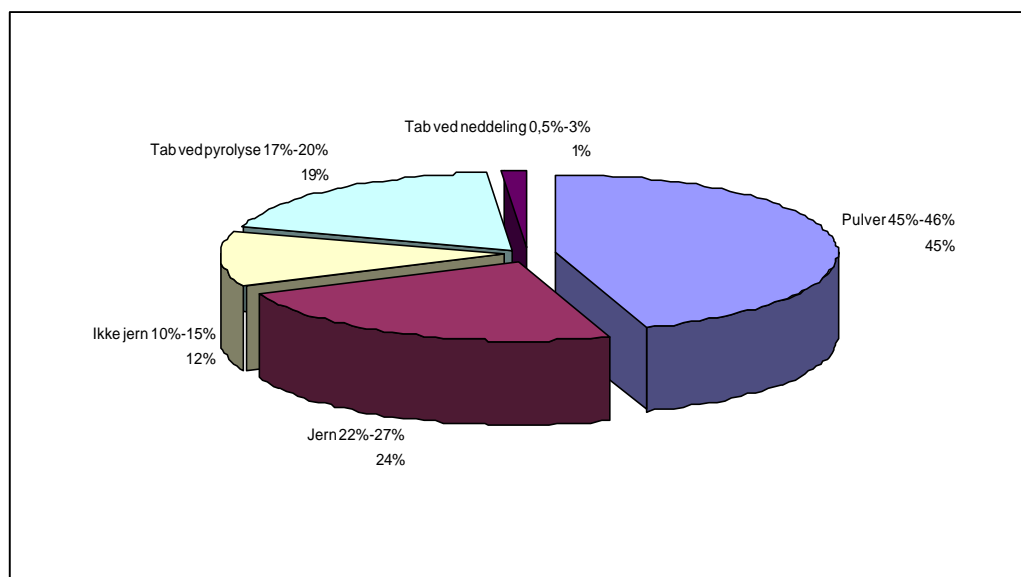
Magnetseparering: Metalfraktionen blev ved magnetseparering delt i en jernfraktion og en ikke-jernfraktion. Ikke-jernfraktionen kunne ses at indeholde stykker af kuleelektroder, pulverdele der ikke var knust til <1mm, små klumper af smeltet zink samt messingelektroder.

I jernfraktionen sad der stadig en del ikke frigivet pulver på jernstykkerne.

2.2 Massebalance

På baggrund af vægten af den samlede batterimængde og vægten af de enkelte restfraktioner efter pyrolysen er massebalancen for pyrolyse og efterfølgende separering af batterierne beregnet. Den relative størrelse af de enkelte restfraktioner samt tabet ved pyrolysen og spild under neddelingen fremgår af figur 4.1. Figuren viser et gennemsnit for alle 7 forsøg, men minimum- og maksimumværdier for de enkelte forsøg er også angivet. Det ses at afvigelsen mellem de enkelte forsøg ikke er større end 5%.

Det ses endvidere af figuren at pyrolyse af 1.000 kg batterier giver ca. 450 kg pulver, 240 kg jern og 120 kg ikke jern. Tabet ved pyrolysen er ca. 200 kg og skyldes primært fordampning af vand og omsætning af plastic.



Figur 2.1 Relativ fordeling af fraktioner angivet som et gennemsnit af alle 7 forsøg. Desuden er angivet minimum og maksimum for de enkelte forsøg.

2.3 Kviksølvindhold i gassen

Kviksølvindholdet i gassen fra reaktoren er bestemt for hvert forsøg. Resultaterne fremgår af tabel 2.1.

Forsøg nr.	Mængde batterier	Middel Hg konc. i gas	Måleperiode	Total mængde Hg fra batch	Hg pr. kg batterier
	Kg	mg/Nm ³	timer	gram	mg/kg (ppm)
8	58,2	48	4,00	7,8	134
9	60,9	49	3,75	7,5	123
10	64,7	35	4,00	6,0	93
11	64,3	24	3,50	3,8	59
12	86,3	71	4,13	12,9	149
13	90,5	51	4,28	9,8	108
14	89,0	62	4,10	11,5	129
Minimum					59
Maksimum					149
Middel					114
Standardafvigelse på middelværdien					11

Tabel 2.1 Resultaterne af kviksølvmålingerne for de enkelte forsøg. Der er angivet mængden af batterier pr. forsøg, middelkoncentrationen af kviksølv i gassen, måleperiodens længde samt den totale mængde kviksølv afdampet. På baggrund af disse parametre er beregnet, hvor meget kviksølv, der har været i gassen i forhold til mængden af batterier.

Af tabellen fremgår det, hvor stort indholdet af kviksølv har været, set i forhold til mængden af batterier i de enkelte forsøg. I tabellen er desuden angivet middelinholdet for alle forsøgene samt standardafvigelsen på middelværdien. Heraf ses at middelinholdet af kviksølv i gassen har været 114 ± 11 mg Hg pr kg batterier.

2.4 Indhold i restfraktioner

Indholdet i restfraktionerne efter pyrolysen er kortlagt. Der henvises til figur 3.7, hvor en oversigt over de enkelte restfraktioner er angivet.

Alle resultaterne i de efterfølgende afsnit er angivet som middelværdien af analyser fra syv forsøg (forsøg nr. 8-14). Desuden er standardafvigelsen på middelværdien angivet.

2.4.1 Pulverfraktionen

Pulverfraktionen udgør ca. 45% af den oprindelige batterivægt før pyrolyse. Repræsentative delprøver fra samtlige forsøg er analyseret ved røntgenfluorescens og atomabsorption. Endvidere er der udført elementaranalyse af alle delprøver.

Middelresultaterne fra alle forsøgene fremgår af tabel 2.2.

Vægt-% Element	Røntgen-analyse		Atomabsorption	
	Middel	Std. afv.	Middel	Std. afv.
Natrium	< 0,005			
Magnesium	0,11	0,02		
Aluminium	0,53	0,10		
Silicium	0,88	0,18		
Fosfor	0,019	0,002		
Chlorid	2,9	0,1		
Calcium	0,20	0,02		
Chrom	0,010	0,001		
Jern	4,6	0,2	3,0	0,2
Nikkel	0,17	0,01	0,18	0,02
Kobber	0,095	0,006	0,14	0,02
Zink	30	0	24,4	2,8
Arsen	0,003	0,001		
Cadmium	0,015	0,002	0,0172	0,0034
Tin	0,042	0,002		
Kviksølv	<0,006		0,00042	0,00016
Bly	0,024	0,001	0,0196	0,0009
Kalium	4,7	0,2		
Titan	0,20	0,01		
Mangan	39	0	32,7	0,9
Barium	0,021	0,001		

	Elementaranalyse	
	Middel	Std. afv.
Oxygen	11,8	0,2
Kulstof	4,8	0,2
Svovl	0,2	0,0
Hydrogen	0,1	0,0
Nitrogen	< 0,1	

Tabel 2.2. Middelindholdet (vægt-%) i pulverfraktion analyseret ved røntgenfluorescens og atomabsorption. Desuden er vist en elementaranalyse. De væsentligste elementer er vist med fed skrift. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet.

Det ses af tabellen, at analyse ved atomabsorption for de væsentligste indholdsstoffer generelt giver lavere værdier end ved røntgenteknik.

De allervæsentligste elementer i pulveret er mangan og zink, der tilsammen, afhængig af analysemetode, udgør omkring 60-70% af vægten. Øvrige væsentlige elementer er i tabellen vist med fed skrift og udgør sammen med mangan og zink ca. 98%, hvis der tages udgangspunkt i røntgenanalysen.

Kviksølvkoncentrationen er på baggrund af atomabsorptionanalysen $4,2 \pm 1,6$ mg/kg pulver. Da pulveret udgør 45% af den oprindelige batterivægt, svarer dette til et restkviksølvindhold på $1,9 \pm 0,7$ mg/kg batterier.

2.4.2 Jernfraktionen

Jernfraktionen udgør ca. 24% af den oprindelige batterivægt før pyrolyse.

Repræsentative delprøver af jernfraktionen fra hvert forsøg er udtaget og opløst i varmt "kongevand". Det var ikke muligt at opløse hele prøven med "kongevand". Ca. 24% af den oprindelige vægt af prøven kunne ikke opløses. Resultaterne af analyse af filtratet ved atomabsorption fremgår af tabel 2.3.

Vægt-% Element	Atomabsorption	
	Middel	Std. afv.
Zink	6,6	0,8
Mangan	10,0	3,7
Jern	48,7	1,4
Kobber	0,8	0,1
Nikkel	0,3	0,0
Kviksølv	0,00014	0,00008
Bly	0,0035	0,0010
Cadmium	0,0001	0,0000
Uopløselig rest	24,0	5,5

Tabel 2.3 Analyse af middelindholdet i jernfraktionen angivet som vægt-%. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet. De sidste ca. 10% udgøres af elementer der ikke er analyseret for eller skyldes måleusikkerhed.

En del af batterierne er ikke knust helt og en del af jernstykkerne indeholder derfor stadig pulvermateriale. Jernstykker med pulvermateriale udgjorde 20-40% af vægten, hvor pulveret har udgjort hovedparten af vægten. Skønsmæssigt har prøverne derfor bestået af 15-35% pulver. En del af de analyserede stoffer stammer derfor fra pulverfraktionen på jernstykkerne.

Kviksølvkoncentrationen i jernfraktionen var $1,4 \pm 0,8$ mg/kg jernfraktion. Dette svarer til et restkviksølvindhold på $0,3 \pm 0,2$ mg/kg batterier.

2.4.3 Ikke-jernfraktionen

Ikke-jernfraktionen udgør ca. 12% af den oprindelige batterivægt før pyrolyse.

Repræsentative delprøver af jernfraktionen fra hvert forsøg er udtaget og manuelt opdelt i 4 delfraktioner. Vægtfordelingen fremgår af tabel 2.4.

	Procentdel af ikke-jernfraktion (middel)
Kuleelektroder	3%
Smeltede zink-klumper	11%
Messingelektroder og kobberstykker	6%
Pulver	80%

Tabel 2.4 Ikke-jernfraktion. Vægtmæssig fordeling af de fire underfraktioner.

Kuleelektroderne er ikke analyseret.

Analyseresultater af zink-klumperne fremgår tabel 2.5.

Vægt-% Element	Atomabsorption	
	Middel	Std. afv.
Zink	97,5	1,5
Jern	0,5	0,1
Kobber	3,6	0,5
Nikkel	0,00001	0,00000
Cadmium	0,0100	0,0011

Tabel 2.5 Ikke-jernfraktion. Analyse af middelindholdet i zink-fraktionen angivet som vægt-%. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet.

Analyse af delfraktionen af messingelektroder og kobberstykker fremgår af tabel 2.6.

Vægt-% Element	Atomabsorption	
	Middel	Std. afv.
Zink	37,8	2,0
Jern	1,7	1,4
Kobber	65,7	1,4
Nikkel	0,00017	0,00010
Cadmium	0,0004	0,0002

Tabel 2.6 Ikke-jernfraktion. Analyse af middelindholdet i messing-fraktionen angivet som vægt-%. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet.

Analyse af delfraktionen af pulver fremgår af tabel 2.7.

Vægt-% Element	Atomabsorption	
	Middel	Std. afv.
Zink	27,9	0,6
Mangan	30,1	1,9
Jern	2,9	0,2
Chlorid	1,9	0,1
Kobber	0,17	0,03
Nikkel	0,17	0,03
Kviksølv	0,00047	0,00029
Bly	0,0161	0,0010
Cadmium	0,0064	0,0018

Tabel 2.7 Ikke-jernfraktion. Analyse af middelindholdet i pulverfraktionen angivet som vægt-%. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet. De sidste ca. 37% udgøres af elementer der ikke er analyseret for eller skyldes måleusikkerhed.

Ved sammenligning af pulverfraktionen fra sigtningen (tabel 2.2) og pulverfraktionen fra Ikke-jernfraktionen (tabel 2.7) ses at der er stor lighed mellem de analyserede parametre.

Der er kun analyseret for indhold af kviksølv i pulverfraktionen fra ikke-jernfraktionen. Kviksølvkoncentrationen i denne fraktion var $4,7 \pm 2,9$ mg/kg pulver. Fraktionen udgør 80% af ikke-jernfraktionen, der igen udgør 12% af den oprindelige batterivægt. Kviksølvindholdet svarer derfor til et restindhold på $0,5 \pm 0,3$ mg/kg batterier før pyrolyse.

2.5 Kviksølvindhold i de anvendte batterier

Det gennemsnitlige indhold af kviksølv i de batterier som er anvendt til forsøgene, kan bestemmes som den mængde, der er fordampet under pyrolysen plus den mængde, der er tilbage i restfraktionerne.

Resultatet heraf fremgår af tabel 2.8.

	Middel	Std. afv.	
Fordampet kviksølv under pyrolysen	114	11	mg/kg batterier
Restindhold i pulverfraktion	1,9	0,7	mg/kg batterier
Restindhold i jernfraktion	0,3	0,2	mg/kg batterier
Restindhold i ikke-jernfraktion	0,5	0,3	mg/kg batterier
Total	117	11	mg/kg batterier

Tabel 2.8 Middelindhold af kviksølv i de anvendte batterier. Standardafvigelsen på middelværdien er angivet.

3 Diskussion

3.1 Pyrolysen

3.1.1 Omsætning af plastic, papir m.v.

Ved den visuelle vurdering af batterierne efter pyrolysen kunne det konstateres at alt plastic, papir og lignende var omsat på alle batterierne i reaktionszonen.

Iltprocenten under pyrolysen blev holdt under 2%, og dette har sikret, at metaller i batterierne kun er blevet oxideret i meget beskedent omfang. Dette kunne bl.a. ses af, at jern på batterierne kun var en smule oxideret (rustent) efter pyrolysen. Ved en forbrændingsproces, hvor der er overskud af ilt, vil de tynde jernplader i batterierne praktisk taget gennemruste, og jernet vil dermed være værdiløst i forhold til en efterfølgende genanvendelse.

3.1.2 Fordampning af kviksølv

Ved pyrolysen er batterierne opvarmet til minimum 550 °C i minimum ½ time, hvorved den væsentligste del af kviksølvet i batterierne reduceres til metallisk kviksølv. Metallisk kviksølv har et kogepunkt på 357 °C, hvorfor der er sikret en effektiv fordampning af kviksølv fra batterierne. Imidlertid kan kviksølv blive fanget inde i batterierne, hvis de ikke lukkes helt op under pyrolysen, ligesom kviksølv på anden vis kan bindes i batterierne.

Analyser af restprodukterne fra pyrolysen viser et kviksølvindhold i forhold til den oprindelige batterivægt på i gennemsnit $2,7 \pm 0,8$ mg/kg batterier.

Indholdet i pyrolysegassen blev i gennemsnit målt til 114 ± 11 mg/kg batterier. Det ses således, at op mod 98% af den oprindelige kviksølv mængde på 117 ± 11 mg/kg er fordampet fra batterierne og fjernet med pyrolysegassen.

3.1.3 Bestemmelse af kviksølv i pyrolysegassen

Mængden af kviksølv, der er fordampet fra batterierne, er bestemt ved at fastlægge kviksølv mængden i en delstrøm fra pyrolysegassen, hvor både flowet i delstrømmen og i pyrolysegassen er holdt så konstant som muligt i hele forsøgsperioden. Herved kan pyrolysegassens middelkoncentration af kviksølv bestemmes, og på baggrund af flowet af pyrolysegassen kan den totale mængde kviksølv afgivet i forsøgsperioden bestemmes. Se tabel 4.1.

Kviksølvafrigivelsen er naturligvis ikke konstant i hele forsøgsperioden, men vil starte ved 0 inden indfyring og herefter fluktuere i takt med at der indfyres batterier. Ca. 30 minutter efter at sidste portion batterier har opnået en temperatur på minimum 550 °C er det antaget, at der ikke afdamper mere kviksølv, og prøvetagningen er stoppet.

Det kritiske i forbindelse med beregning af kviksølvfordampningen er at måle flowet i pyrolysegassen, idet det er forbundet med en vis usikkerhed, at registrere trykdifferensen over pitotrøret. Ligeledes var det ikke praktisk muligt at måle med pitotrøret over hele kanalens diameter, og der er derfor kun målt i kanalens centrum. Det skønnes, at der er en usikkerhed på flowet på omkring 10%.

Det beregnede flow på baggrund af målinger med pitotrøret ligger på 40-45 Nm³/h, og består primært af røggas fra gasoliebrænderen. Det målte og beregnede flow stemmer godt overens med den teoretiske røggasmængde som gasoliebrænderen producerer, idet den forbruger 3,12 liter gasolie pr. time. Det vurderes derfor at pyrolysegasflowene anvendt ved beregningerne er realistiske.

3.2 efterbehandling af de pyrolyserede batterier

For at undersøge mulighederne for fraktionering af de pyrolyserede batterier blev de knust og ved sigtning delt i en pulver- og en metalfraktion.

Metalfraktionen blev yderligere delt i en jernfraktion og en ikke-jernfraktion. Ikke-jernfraktionen bestod af kulstykker, pulverpartikler over 1mm, zinkklumper og messingelektroder/kobberstykker.

De pyrolyserede batterier blev knust i en langsomtgående kniv-shredder, men det viste sig, at specielt de små batterier selv efter to gange knusning ikke blev neddelte godt nok med denne type shredder. Dette betød at metalfraktionen indeholdt en del pulver, fordi det sad fast på jerndelene.

Ligeledes indeholdt metalfraktionen efter sigtningen en del pulverpartikler der var større end 1 mm.

På baggrund af vejninger af delprøver af jernfraktionen og ikke-jernfraktionen vurderes det, at ca. 8 % af den samlede pulverbemængde findes i jernfraktionen som fastklæbet pulver og ca. 16% i ikke-jernfraktionen som partikler større end 1 mm.

Der er således behov for en bedre neddeling og mekanisk efterbehandling af batterierne, således at mest muligt pulver frigøres fra metaldelene.

Ligeledes kan der være behov for en yderligere findeling af ikke-jernfraktionen.

3.3 Oparbejdning af restfraktioner

I forbindelse med oparbejdning af batterier kan indholdet af kviksølv samt plastic og lignende give problemer på oparbejdningsevne, hvis deres processer ikke er indrettet til at kunne håndtere dette.

Ved pyrolysen er plastic samt langt hovedparten af kviksølvet fjernet, således at ingen af de analyserede restfraktioner indeholder over 5 mg kviksølv pr. kg (middelværdi).

Efter at batterierne er pyrolyseret, er der to muligheder i forbindelse med den videre oparbejdning:

- De pyrolyserede batterier sendes uden videre bearbejdning til oparbejdning på zink- eller stålværk
- De pyrolyserede batterier adskilles i fraktioner, der kan sendes til forskellige oparbejdere

3.3.1 Oparbejdning af ufraktionerede batterier

Sendes de pyrolyserede batterier direkte til oparbejdning uden yderligere fraktionering, vil genanvendelsesgraden ikke være så høj, da det på zink- eller stålværker ikke er muligt at genanvende både jern, zink og mangan. På et stålværk er det muligt at genanvende jern og ved efterfølgende oparbejdning af flyveasken også zink, mens mangan går tabt i slaggen. På et zinkværk vil kun zink kunne genanvendes, mens jern og mangan vil tabes i slaggen.

Som det fremgår af resultaterne indeholder en del af batterierne messing-elektroder (kobber og zink) og kobberdele. Det er vigtigt ved genanvendelse af jernfraktionen, at den friholdes for kobber, da selv små mængder kobber i stål kan ødelægge styrken. De fleste stålværker har derfor krav om, at genbrugsjern ikke må indeholde kobber.

Pyrolyserede batterier, der ikke er fraktioneret, vil indeholde en hvis mængde kobber fra messingelektroderne, og det er derfor ikke alle stålværker, der vil eller kan modtage disse batterier.

3.3.2 Oparbejdning af fraktionerede batterier

Det er muligt på en forholdsvis enkel måde at dele de pyrolyserede batterier i forskellige fraktioner. I undersøgelsen er batterierne opdelt i en jern-, ikke-jern-, og pulverfraktion.

Jernfraktionen

Denne fraktion kan, efter en bedre knusning og frigørelse af pulveret, umiddelbart afsættes og genanvendes på et stålværk. En bedre knusning og frigørelse af pulveret kan udføres ved at anvende en anden type shredder samt ved efterbehandling af de knuste batterier.

Efter en frigørelse af alt pulveret udgør jernfraktionen ca. 20% af den oprindelige batterivægt. Fraktionen kan afsættes i Danmark, og kan sammen med andet jernskrot umiddelbart oparbejdes på et stålværk i udlandet.

Pulverfraktion

Pulverfraktionen består primært af mangan (30-40%) og zink (25-30%), og kan oparbejdes på virksomheder i udlandet der specielt oparbejder disse metaller.

Ikke-jernfraktion

Denne fraktion indeholder, med undtagelse af kobber fra messingelektroder og kobberstykker, praktisk taget de samme stoffer som hovedbestanddelene i pulverfraktionen. Heraf er ca. 80% pulver med samme kemiske sammensætning som den frasigtede pulverfraktion.

Ikke-jernfraktionen og pulverfraktionen kan derfor sandsynligvis oparbejdes sammen, men dette er ikke undersøgt. I den samlede fraktion vil kobberindholdet udgøre ca. 1%. Hvis kobberet udgør et problem i forbindelse med oparbejdningen, er det muligt separere det fra ikke-jernfraktionen, eksempelvis ved findeling af kul og pulver i fraktionen og efterfølgende sigtning.

Pulver- og ikke-jernfraktionen udgør, inklusive fastklæbet pulver fra jerndelen, tilsammen omkring 60% af den oprindelige batterivægt. Heraf udgør mangan omkring 20% og zink omkring 20% af den oprindelige batterivægt.

Kulstof udgør 5-6% af de samlede fraktioner af ikke-jern og pulver, hvilket svarer til omkring 3% af den oprindelige batterivægt. Ved en termisk oparbejdning af zink og mangan vil kulstoffet kunne nyttiggøres som energikilde.

En oparbejdning af både jern, zink og mangan vil således betyde at i alt 60% af den oprindelige batterivægt genanvendes, mens omkring 3% kan nyttiggøres i form af energi fra kulstof i forbindelse med en termisk oparbejdning af zink og mangan.

3.3.3 Opbejdning af ufraktionerede contra fraktionerede batterier

Som nævnt vil der være en forskel i opbejdningsgraden ved opbejdning af henholdsvis ufraktionerede og fraktionerede batterier.

Desuden vil der sandsynligvis også være en økonomisk forskel på de to muligheder, men dette er på nuværende tidspunkt ikke undersøgt. Det er dog indlysende, at en efterfølgende fraktionering af de pyrolyserede batterier vil gøre processen dyrere, men til gengæld må det formodes, at de fraktionerede restprodukterne har en højere værdi, da indholdet af henholdsvis jern og zink/mangan er større i fraktionerne, og de kan sendes til forskellige opbejdere.

Den løsning der vælges i sidste ende, afhænger således både af den grad af opbejdning der ønskes og af økonomien. Det skal dog understreges, at fraktioneringen, der giver den bedste opbejdning, ikke nødvendigvis er den dyreste løsning, og det vurderes umiddelbart at denne løsning vil være den optimale både miljømæssigt og økonomisk.

3.4 Vurdering af den anvendte metode i forbindelse med fuldskalaa-nlæg

Pyrolysen med efterfølgende fraktionering af batterierne har procesmæssigt følgende fordele:

- Kviksølv og plastic m.v. fjernes fra batterierne
- Jernfraktionen kan afsættes i Danmark
- Den zink- og manganholdige fraktion skal oparbejdes i udlandet. Fraktionen udgør vægtmæssigt omkring 60% af den oprindelige batterivægt. Transportmæssigt kan derfor spares en del i forhold til at eksportere ubehandlede batterier
- Det er muligt at opnå en opbejdning af jern, zink og mangan på omkring 60% af batteriernes oprindelige vægt
- Omkring 3% af batteriernes oprindelige vægt nyttiggøres ved en termisk opbejdning af zink og mangan

Pyrolysegassen skal efterfølgende renses for kviksølv og komponenter fra den pyrolyserede plastic. På kommunekemi kan dette gøres ved at lede gassen til en af rotérovnene, hvorved brændbare komponenter vil blive afbrændt og kviksølv vil renses fra i den efterfølgende røggasrensning. Eventuelt vil det være en fordel at forrense gassen inden den tilføres rotérovnene, men dette beror på en nærmere vurdering.

3.5 Kviksølvindhold i de undersøgte batterier

Kviksølvindholdet i de undersøgte batterier er beregnet som den mængde, der er fordampet under pyrolysen, plus den mængde der er fundet i restfraktionerne. Hermed fås et middelinhold fra alle forsøgene på 117 ± 11 mg/kg. Der er udført 7 forsøg med i alt 518 kg batterier.

Før 1985 kunne alkalibatterier indeholde helt op til 10.000 mg kviksølv pr. kg, og et enkelt af disse gamle batterier kan i en enkelt forsøgsbatch bidrage med helt op til 35-40% af den totale kviksølvmængde i batchen.

Som nævnt under forsøgsfremgangsmåden er de anvendte batterier modtaget på Kommunekemi i 2002. Der er tilfældigt udtaget batterier til forsøgene fra 4 forskellige tromler, og batterierne må formodes at være repræsentative for de batterier, der indsamles. Det skal endnu engang understreges, at det omhyggeligt er sikret, at der ikke har været knapceller med kviksølv blandt de anvendte batterier.

I projektets fase 1 er angivet massebalancer for fire europæiske virksomheder, der oparbejder alkali- og brunstensbatterier. Virksomhederne har opgivet det gennemsnitlige kviksølvindhold i de behandlede batterier. Se tabel 3.1.

	Mg kviksølv pr. kg batterier (ppm)
CITRON SA, Frankrig	200
Batrec Industrie AG, Schweiz	1.500
VALDI, Frankrig	200
Entsorgungsbereich Simmering, Ebs, Østrig	220

Tabel 3.1 Gennemsnitlige kviksølvindhold i alkali- og brunstensbatterier opgivet af oparbejdningsevirkninger.

Den markant højere værdi hos Batrec skyldes antageligt at knapceller behandles sammen med alkali- og brunstensbatterier.

Hos de øvrige virksomheder er værdierne noget højere, end det der er fundet i den aktuelle undersøgelse. Det kan dog ikke udelukkes, at den højere værdi skyldes forekomst af knapceller med kviksølv i de behandlede batterier, da renheden af de sorterede batterier aldrig er 100%.