

RÜCKGEWINNUNG VON SONDERMETALLEN FÜR DIE ELEKTRONIKINDUSTRIE AUS PRODUKTIONSABFÄLLEN

Dipl.-Ing. C. Merkel¹, Prof. Dr.-Ing. B. Friedrich¹

¹ IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen, Intzestr. 3, Aachen

e-mail: cmerkel@ime-aachen.de, bfriedrich@ime-aachen.de

1 Einleitung

Im Bereich der Halbleitertechnik werden zunehmend neben Silizium sog. Sondermetalle verwendet, so z.B. Tellur in der Solarzellenherstellung, Indium in der LED- und Flachbildschirmherstellung oder Gallium in Laserdioden. Im Gegensatz zur Siliziumtechnik, bei der hochreines, gezielt dotiertes elementares Silizium als Halbleiter eingesetzt wird, werden bei der Verwendung der o.g. Elemente meist Verbindungen eingesetzt, wie z.B. Gallium-Arsenid, Indium-Zinn-Oxid (ITO), oder Cadmium-Tellurid. Weitere seltene Sondermetalle im Elektronikbereich sind Germanium (z.B. in Nachtsichtgeräten) oder Selen.

Mit dem rasant steigenden Elektronikabsatz steigt der Bedarf an den erwähnten Metallen, was sich auch in der Preisentwicklung der letzten Jahre gezeigt hat. Die meisten dieser Elemente kommen in der Natur jedoch selten vor, so steht Germanium an 53., Indium an 61. und Tellur an 75. Stelle der Häufigkeit in der Erdkruste. Daher werden sie, im Gegensatz zu Silizium, stets als Nebenprodukte im Zuge der Herstellung von Massenmetallen wie Kupfer, Blei oder Aluminium gewonnen. Durch diese Faktoren ist ihre Verfügbarkeit beschränkt. Ein Recycling ist nur in wenigen Fällen etabliert. Die Wiedergewinnung der wertvollen Sondermetalle aus Consumer-Produkten gestaltet sich schwierig, da häufig eine Vielzahl von Werkstoffen stark vernetzt nebeneinander vorliegen. Möglicherweise einfacher erschließbare Quellen sind Produktionsrückstände der betroffenen Industrien und Bergbaurückstände aus früheren Zeiten, in denen diese Zielmetalle noch keine Relevanz besaßen.

In diesem Vortrag werden nach Vorstellung der diskutierten Sondermetalle eine Auswahl von entwickelten und insbesondere praktizierten Gewinnungs- und Recyclingrouten dargestellt. Dazu ist in diesem Kontext notwendig zu wissen, dass in der Nichteisenmetallurgie bei der Gewinnung von Metallen meist die Gewinnung aus Erzen als Primärgewinnung, die Gewinnung aus Reststoffen und Rückständen, also u.a. das Recycling, als Sekundärgewinnung bezeichnet wird.

Dabei findet allerdings meist an irgendeinem Punkt der Metallproduktion, spätestens aber in der Anwendung, eine Vermischung von Primär- und Sekundärroute statt, so dass es fast nicht möglich ist, ein reines Recyclingprodukt herzustellen. Diese Schnittstellen werden nach Möglichkeit aufgezeigt.

Bei der Vorstellung der Prozesse wird auch auf die am IME laufenden Forschungsprojekte eingegangen werden. Zur Bereitstellung der Metalle für die Elektronikindustrie werden alternativ zum Recycling die Potentiale einer marinen Rohstoffgewinnung und die im Rahmen eines Ende 2009 angelaufenen BMBF-geförderten Verbundprojektes vorgestellt, welches sich unter anderem mit der Gewinnung von seltenen Metallen aus Rückständen des Bergbaus im Mansfelder Kupferschiefergebiet beschäftigt.

2 Vorstellung der betrachteten Metalle

2.1 Gallium

Gallium ist das häufigste der hier betrachteten Elemente und liegt an 33. Stelle der Häufigkeit des Vorkommens in der Erdkruste mit ca. 50 ppm, liegt jedoch selten angereichert vor [1]. Es liegt sowohl in Zinkblende (ZnS) als auch in Bauxiten (das einzige kommerziell eingesetzte Aluminiumerz, bestehend aus $Al(OH)_x$, Al_2O_3 und Eisenoxid) vor. Eine äußerst interessante Eigenschaft des Galliums ist sein niedriger Schmelzpunkt, der mit $30^\circ C$ Gallium zu einigem der wenigen Metalle macht, die im wahrsten Sinne des Wortes „in der Hand“ schmelzen. Dies macht es auch für niedrig schmelzende Legierungen interessant, z.B. hat eine quaternäre Verbindung von Gallium mit In, Sn, und Zn einen Schmelzpunkt von $3^\circ C$ [2]. Diese Legierungen können z.B. als bleifreies Lot in der Elektronikindustrie Anwendung finden. Im Vergleich dazu hat es mit über $2200^\circ C$ (die Angaben schwanken hier) einen relativ hohen Siedepunkt, vergleichbar z.B. mit Aluminium. Zudem ist Gallium, wie auch Germanium und Silizium eines der Metalle mit einer Dichteanomalie, d.h., bei der Erstarrung dehnt es sich ähnlich wie Wasser aus, statt sich wie die meisten anderen Metalle zusammenzuziehen. Dies wird bei der Hochreinigung des Galliums ausgenutzt, die durch fraktionierte Kristallisation gereinigten Galliumkristalle schwimmen in der Schmelze, in der sich die Verunreinigungen anreichern, auf und können abgeschöpft werden.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet, in dem Gallium zum Einsatz kommt sind Leuchtdioden (LEDs), wobei Gallium in verschiedenen intermetallischen Phasen als Leuchtmittel zum Einsatz kommt, so z.B. in Galliumarsenid ($GaAs$) für rote und Indium-Gallium-Nitrid für blaue und farblose LEDs. Galliumarsenid wird hauptsächlich jedoch für die Produktion von integrierten

Schaltungschips (Integrated Circuits, IC) benötigt, die z.B. in Mobiltelefonen ein weites Einsatzgebiet haben.

2.2 Germanium

Germanium steht an 53. Stelle der Häufigkeit des Vorkommens. Es schmilzt bei 937°C und siedet bei 2690°C. Es ist ein Halbleiter der im Diamantgitter erstarrt und damit eigentlich streng genommen kein Metall [2], die Gewinnung erfolgt jedoch auf metallurgischem Wege, da es vergesellschaftet mit Zink- und Kupfererzen vorkommt. Die konventionelle Gewinnung erfolgt meist aus den Laugungsrückständen der Zinkelektrolyse, und aus den an Kupfer/Blei/Zinkerze gebundenen Germaniumerzen Germanit und Reniérit. Hinzu kommen Kohleflugaschen aus der Kohlevergasung. [2]

Das Hauptanwendungsgebiet von Germanium ist die Herstellung von Glasfasern für die Informationstechnologie, bei dem jedoch nicht das Metall sondern das Oxid zum Einsatz kommt, gefolgt von der Anwendung als Katalysator für die Herstellung von Polyethylen (PET, z.B. für Getränkeflaschen) [3.2]. Das „Metall“ ist durchlässig für Infrarotstrahlung und findet daher Anwendung als Linsen für die Herstellung von Nachtsichtgeräten.

2.3 Indium

Indium liegt mit 0,24 ppm in der Erdkruste an 61. Stelle der Häufigkeit der Elemente. Es ist ein niedrig schmelzendes Metall, dessen Schmelzpunkt bei 157°C liegt. Es siedet bei 2080°C. Indiumerze existieren nicht in reiner Form, da Indium meist als Substitutionsmetall in Zink-, Zinn- und Blei- sowie Kupfererzen vorkommt. Die Extraktion von Indium ist damit üblicherweise gekoppelt an die Primärgewinnung dieser Metalle. In metallischer Form findet es Anwendung für, auch bleifreie, Lotlegierungen die neben dem Elektronikbereich auch für das Löten von Edelmetallen und Gläsern eingesetzt werden. Die in LEDs zum Einsatz kommenden Halbleiter enthalten häufig Indium, so z.B. InGaSe. Flatpaneldisplays für Computer und Fernseher, die auf LCD-Technologie beruhen, sowie Dünnschichtsolarzellen sind auf den Einsatz von Indium-Zinn-Oxid (ITO) als durchsichtige leitende Schicht angewiesen. Dies stellt auch das Hauptverbrauchsgebiet von Indium dar [3.4].

2.4 Selen

Mit etwa 5 ppm in der oberen Erdkruste liegt Selen als 66. häufigstes Element vor. Es ist ein Halbmetall und Halbleiter, das bei 217°C schmilzt und einen Siedepunkt von 684 °C aufweist, also ein leichter flüchtiges Element. Hauptsächlich wird Selen in oxidischer Form zur Färbung von Glas eingesetzt, in der Metallurgie, u.a. für die Manganelektrolyse und als

Legierungselement, in Futter- und Nahrungsergänzungsmitteln, da es als Spurenelement für die Funktion einiger Enzyme wichtig ist, sowie als Zusatz für Schuppenshampoos.[USGS] Ein Anwendungsgebiet für Selen sind Kopiertrommeln in Fotokopierern und Laserdruckern, jedoch mit sinkender Bedeutung. Im Halbleiterbereich bilden sich Solarzellen auf Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS) als industrielle Anwendung heraus. Insgesamt machen elektronischen Anwendungen aber nur etwa 10% des Selenverbrauchs aus [3.5].

2.5 Tellur

Tellur ist mit 0,1 ppm an der 75. Stelle des Vorkommens eines der seltensten Elemente in der Erdkruste, direkt hinter Gold, mit dem es – wie mit sehr vielen anderen Metallen-intermetallische Phasen bildet, die unter anderem in Kupfererzen vorliegen. Es hat einen Schmelzpunkt von 432°C und einen Siedepunkt von 990 °C [4]. Durch die Kopplung an die Goldgewinnung aus den Rückständen der Kupfermetallurgie ist auch die primäre Tellurgewinnung an die Kupfergewinnung geknüpft. Zur Anwendung kommt es als Legierungselement für Stahl und Blei, zur Färbung von Gläsern, als Katalysator für die Herstellung von Gummi und Kunstfaserproduktion, sowie im Elektronikbereich. Einige der intermetallischen Verbindungen, so z.B. Cadmiumtellurid oder Bismuthellurid, aber auch das Metall selber, weisen Halbleitereigenschaften auf. Bismuthellurid kommt als thermoelektrisches Kühlelement zur Anwendung, CdTe wird in der Solarindustrie als photosensitives Material für Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Eine weitere Anwendung für Tellur sind sog. Phase-Change-Memory Materialien, deren Brechungsindex sich durch die Einwirkung von Hitze reversibel verändern lassen. Sie kommen bei der Produktion von CD-RWs zum Einsatz.

3 Bekannte Gewinnungsrouten aus Prozessrückständen

Wie oben bereits erwähnt, sind in der Metallurgie häufig Primär- und Sekundärroute nicht immer eindeutig voneinander zu trennen. Die konventionellen Prozesse für die hier betrachteten Metalle beruhen meist auf der Verwendung von Prozessrückständen aus der Herstellung eines Massenmetalls. Da die produzierten Mengen sehr klein sind, ist es ökonomisch nicht immer sinnvoll ein reines Recyclingverfahren zu betreiben. In einem solchen Fall bietet es sich an, ein Recycling-Konzentrat des jeweilig interessierenden Metalls als Zwischenstufe zu erzeugen, das dann an passender Stelle in den konventionellen Gewinnungsprozess eingeschleust werden kann. Ein solches Konzentrat braucht nicht unbedingt sehr hohe Elementkonzentrationen aufweisen, sollte aber nach Möglichkeit keine den weiteren Prozess störenden Begleitelemente mehr aufweisen. Für die Aufarbeitung in einem etablierten Prozess ist es z.B. ausreichend, wenn ein

Gallium“konzentrat“ mehr als 10% Gallium aufweist [7]. In Tabelle 1 sind einige beispielhafte Werte für die Konzentratgehalte aufgeführt.

Tabelle 1: Mindestgehalte für Konzentrate seltener Metalle für den Einsatz in konventionellen Prozessen

Metall	Mindestgehalt Konzentrat	Metall	Mindestgehalt Konzentrat
Ga	> 10 %	Se (Abschätzung)	> 30 %
Ge	> 2 %	In	> 15 %
Te (Abschätzung)	> 25 %		

Eine reine Sekundärroute bietet sich an, wenn die betrachteten Metalle bereits in hohen Gehalten vorliegen. Dies ist meist dann der Fall, wenn es sich um Produktionsschrotte aus einem frühen Stadium der Fertigung von Produkten, d.h. um sortenreine Reststoffe wie Waferbruch, gebrauchte Sputtertargets o.ä. handelt, die nur schwach verunreinigt sind. Diese Art der Gewinnung macht z.B. bei Galliumprodukten einen Gutteil der Produktion aus (s.u.).

Andere Prozessrückstände, seien es Waschwässer, Bruchstücke von fertigen Leiterplatten oder Flugstäube aus Bedampfungsprozessen, weisen meist höhere Verunreinigungsgehalte auf und sind daher eher für die Erzeugung von Sekundärkonzentraten geeignet, teilweise werden sie jedoch auch aufgrund ihres niedrigen Wertinhaltes verworfen.

Im Folgenden soll eine Auswahl an Primär- und Sekundärgewinnungsrouten vorgestellt werden, sowie die Schnittstellen der beiden kurz angerissen werden. Da die Gewinnung der seltenen Metalle jedoch hoch komplex ist und für fast jedes Metall eine Vielzahl an verschiedenen Prozessen zum Einsatz kommen, kann hier kein Anspruch auf Vollständigkeit gestellt werden. Detailliertere Fließbilder der (Primär-)Gewinnung der Verschiedenen Metalle sind [8] und [1] zu entnehmen

3.1 Gallium

Der größte Teil der Primärgewinnung des Galliums erfolgt aus einer Natronlaugelösung, die aus der Aluminiumhydroxidherstellung im Bayerprozess stammt. Es kommen verschiedene Reduktionsmethoden zur Anwendung, die mit Ionenaustauschermedien oder Amalgamelektrolyse arbeiten. Gallium wird beim Recycling unter anderem aus gebrauchten Galliumarsenid-Halbleiterkristallen gewonnen. Dabei stellt die Produktion aus Sekundärmaterialien fast 30% der Jahresproduktion dar [3.1]. Die Aufbereitung verläuft über den hydrometallurgischem Weg u.a. über das Auflösen in Natronlauge und den Einsatz von Wasserstoffperoxid. [1.1]. Im Abstract des Taiwanesischen Pat Nr. 92132798 werden Prozessbedingungen für das Recycling von

GaAs- Rückständen angegeben, wobei das Gallium als ein komplexes Galliumsulfat angereichert wird. Es ist vorstellbar, dass dieses dann in die Gewinnungselektrolyse eingeschleust werden kann. Meist sind die angewandten Prozesse jedoch Firmengeheimnis.

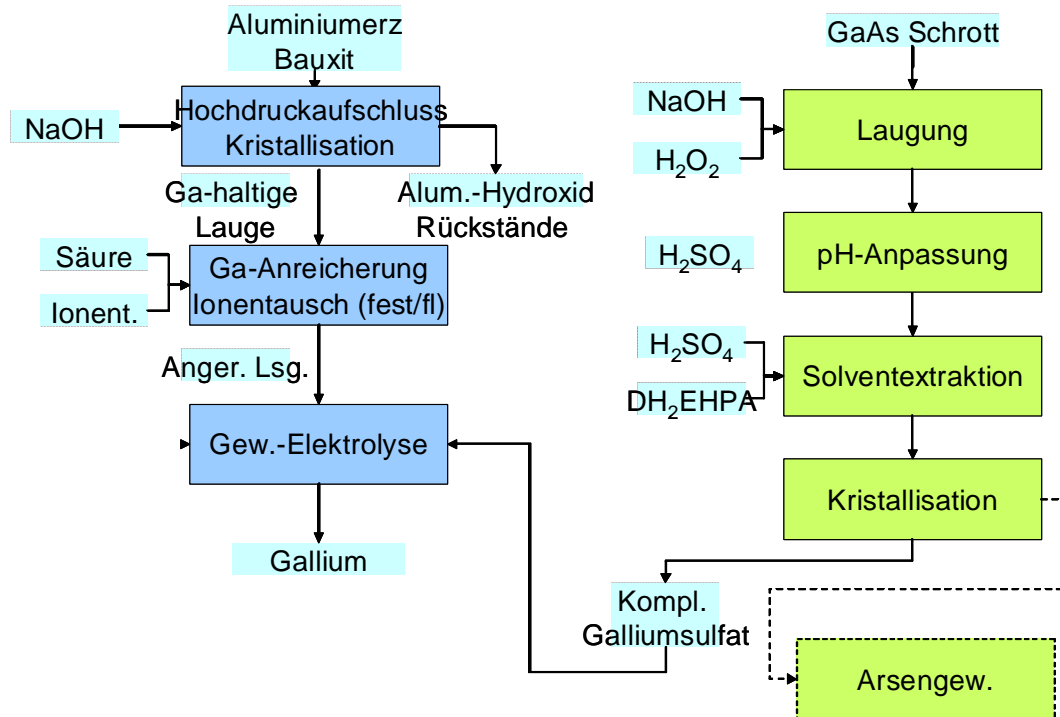


Abb. 1: Vereinfachtes Fließbild möglicher Galliumgewinnungsrouten

Gallium ist zudem vermehrt in Zinkerzen anzutreffen. Eine Gewinnung von Gallium aus angesäuerter Neutrallauge der Zinkelektrolyse erscheint sinnvoll, und ist auch mehrfach, unter anderem am IME [5], untersucht worden. Die Anreicherung des Galliums erfolgt dabei meist in saurer Lösung mit Hilfe von Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Ionentauschern, wobei dies wiederum die Schnittstelle zum konventionellen Prozess darstellen kann.

3.2 Germanium

Im üblichen Gewinnungsprozess wird aus verschiedensten Rohstoffen mit 2-10% Germaniuminhalt hergestelltes Germaniumtetrachlorid zunächst destillativ hochgereinigt und anschließend mit hochreinem Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zu kristallwasserhaltigem Germaniumdioxid umgesetzt. Der niedrige Verdampfungspunkt (83°C, [6]) von Germaniumchlorid ermöglicht dabei die Raffination durch fraktionierte Destillation. Das hochreine Germaniumdioxid wird dann bei Temperaturen zwischen 600°C und 700°C (darüber verdampft das Zwischenprodukt Germaniummonoxid) im hochreinen Wasserstoffstrom zu metallischem Germaniummetallpulver reduziert [4], [6] und anschließend bei ca. 1000°C zu Blöcken zusammengeschmolzen. Für das Recycling von Germanium aus Produktionsrückständen wird in den meisten Fällen das germaniumhaltige Material zu Germaniumtetrachlorid GeCl_4 oder hochreinem Germaniumoxid verarbeitet, wobei die Chlorierung auf verschiedene Weise erfolgen kann. Es liegen verschiedene Patente zur Gewinnung von Germanium aus anderen Reststoffen vor. Im Kombinat von Zaporoshje (Ukraine) wurde Flugasche aus der Kohlevergasung zunächst in konz. Schwefelsäure gelaugt, und der Germaniumhaltige Rückstand nach Filtration mit Salzsäure versetzt, aus dem dann das GeCl_4 abgetrennt werden kann. Auch neuere Patente beschäftigen sich mit der Rückgewinnung von Germanium und anderen seltenen Metallen aus der Kohlevergasung, so z.B. ein spanisches Patent, dessen Übersetzung ins Deutsche unter Patent Nr. DE 602 01 840 T2 abrufbar ist. Dort wird Germanium durch Auswaschen, wahrscheinlich eines im Prozess modifizierten wasserlöslichen Oxids mit Wasser gewonnen und anschließend durch Solventextraktion angereichert. Das Japanische Patent Nr. 63069711A beschreibt die Umsetzung von Germaniumhaltigen Katalysatoren mit Ethylenglykol zur direkten Erzeugung von Germaniumoxid, das Koreanische Patent 1020060076630 A die Auflösung in chloridischer Lösung zur Gewinnung von Germaniumchloriden. In der Praxis werden primäre (d.h. aus Erzen stammende) und sekundäre Rohstoffe (u.a. Produktionsschrotte wie z.B. Schleifrückstände) gemeinsam verarbeitet [3.3, 3.4]. Die verschiedenen Routen sind vereinfacht in Abb. 2 zusammengefasst. Etwa 30% der Gesamtproduktion werden aus Sekundärmaterialien gewonnen, so z.B. Scheiben alter US-Panzer [3.3]. Alle Prozesse haben gemeinsam, dass auch das Germaniumoxid ein kommerzielles Produkt darstellt, welches für den Einsatz in Germaniumoxidhaltigen Gläsern für Glasfaserkabeln Verwendung findet.

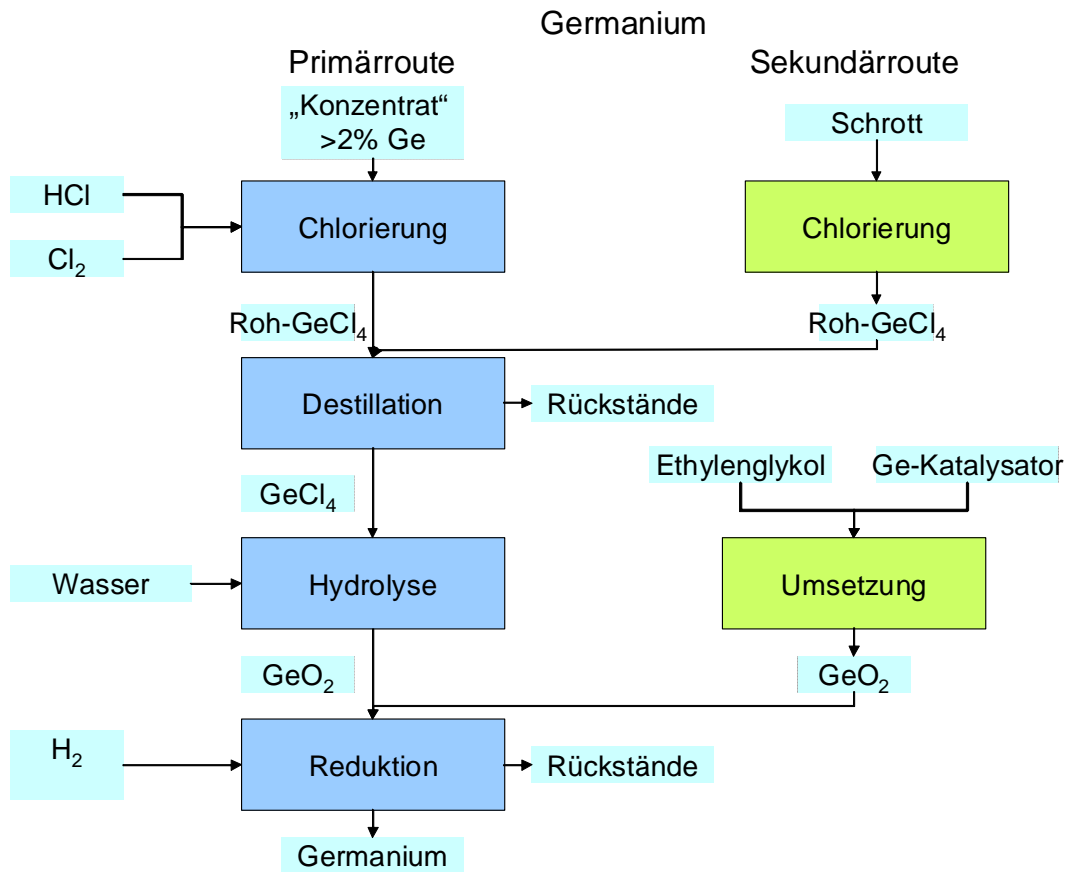


Abb. 2: Vereinfachtes Flowsheet Germanium mit möglichen Sekundärrouten, [8],[4]

3.3 Indium

Indium wird konventionell meist aus Rückständen der Blei/Zink- und Kupferroute gewonnen. In der (Zink/)Bleiroute wird Indium im Blei gesammelt und z.B. in der Bleiraffination durch den sog. Harris-Prozess angereichert. Eine weitere Möglichkeit, das Metall aus der Zinkroute zu gewinnen ist die schwefelsaure Laugung von Zinkoxiden aus der Erzröstung oder der sekundären Route, z.B. aus dem Stahlrecycling. Aus den jeweiligen Rückständen wird Indium anschließend gelaugt, die Lauge von edleren Metallen gereinigt und mit Aluminium oder Zink auszementiert. Auch eine Anreicherung in der Zinnroute ist möglich, wenn Anodenschlämme der Zinnelektrolyse sulfatisierend geröstet werden. Abschließend erfolgt meist eine Raffinationselektrolyse [8.3].

Bei Umicore in Belgien werden so u.a. Elektronikschrotte in einen Badschmelzreaktor zur Kupferproduktion eingebracht. In einem Bleischachtofen, in den neben der Schlacke (Oxidphase) aus diesem Reaktor auch Zink-Bleikonzentrate chargiert werden, wird das Indium aus den Konzentraten in der Bleiphase gesammelt, aus der auch Selen und Tellur gewonnen werden [9].

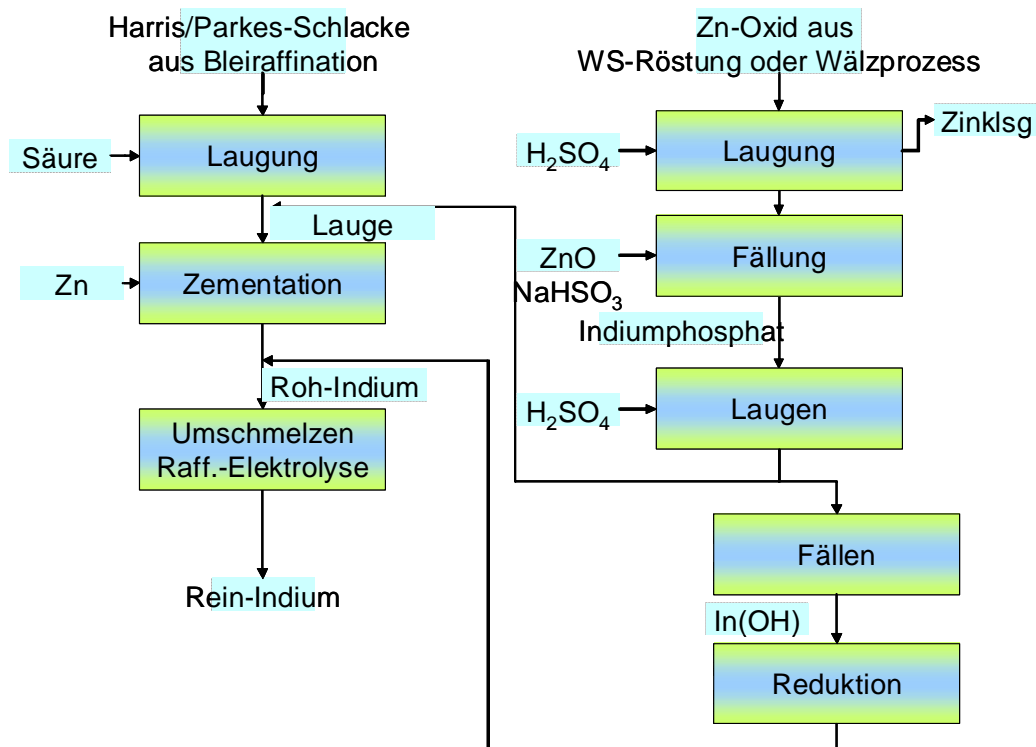


Abb. 3: Fließbild der Indiumgewinnung. Sekundär- und Primärroute sind hier nicht zu trennen (nach [8.3],[4])

Für die Wiederverwendung von Sputtertargets aus Indium-Zinn-Oxid liegen mehrere Patente vor, unter anderem können diese gemahlen und nach einer Siebung wieder gesintert (Deutsches Patent Nr.4438323.1, Leybold, 1997), oder aber hydrometallurgisch aufgearbeitet (z.B. wie im Japanischen Patent 2006075741A, Sharp, 2009) werden. Ähnliches ist auch mit Bruchstücken aus der Flatpanel-Display-Herstellung bekannt, z.B. aus JP 100322749B1 (Mitsubishi, 2004). Daten für die tatsächliche Verwendung dieser Prozesse liegen jedoch nicht vor. [3.4] und [10] geben an, dass etwa 60-65 % des Indiumoxidanteils der Sputtertargets wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden. C. Mikolajczak, Vorstand der Indium Corporation of America, gibt in [10] ohne Bezug auf Quellen an, dass inzwischen etwa doppelt so viel Indium auf dem Recyclingweg hergestellt wird als auf dem primären.

3.4 Selen

Der Großteil der Selenproduktion erfolgt durch Aufarbeitung von Rückständen aus der Kupferproduktion, dem sogenannten Anodenschlamm. Selen liegt dort, zusammen mit Tellur, als intermetallische Phase gebunden an Kupfer, Silber und Gold vor. Das Hauptziel des Prozesses ist die Gewinnung dieser Edelmetalle. Die Schlämme werden, meist in Autoklaven bei erhöhtem Druck und Temperatur, mit Hilfe von Schwefelsäure entkupfert, wobei Kupfer und Tellur in Lösung gehen. Bei einer anschließenden Röstung unter Zusatz von Schwefelsäure kann

Selen als Oxid verdampft und anschließend aus der Gasphase ausgewaschen werden und nach Ansäuerung mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, vergleiche Abb. 4.

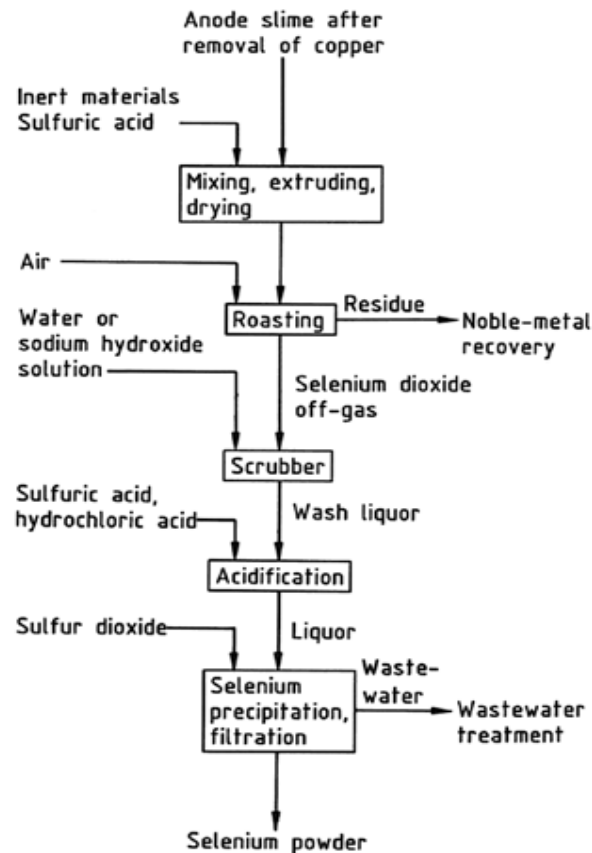


Abb. 4: Fließbild der Selengewinnung über das Rösten von Anodenschlamm aus [8.4]

Als Recyclingprozess ist die Verarbeitung von alten Photokopiertrommeln bekannt, die unter anderem durch eine Behandlung mit Natronlauge und Wasserstoffperoxid erfolgen kann, aber auch mechanisch über die Abtrennung des Selenmetalls vom Trägermaterial durch Wasserstrahlen. [8.4] Aufgrund sinkenden Einsatzes von Selen und Tellur in Photokopiertrommeln nahm die sekundäre Selengewinnung jedoch ab und kam in Japan 2008 zum Erliegen [3.5]. Weiterhin ist eine Aufkonzentrierung des in anderem Elektronikschrott enthaltenen Selens und Tellurs durch den Badschmelzprozess möglich, wie bereits unter 3.3 beschrieben.

3.5 Tellur

Bei der konventionellen Gewinnung werden 50-80% des Tellurs bei der Hochdrucklaugung von Kupfer-Anodenschlamm in Lösung gebracht und anschließend mit Hilfe von Kupfer in Form von relativ reinem Kupfertellurid wieder auszementiert. Das entstehende CuTe wird wiederum in

Natronlauge aufgelöst, Kupfer abgetrennt und Tellur aus der entstehenden Natriumtelluritlauge elektrolytisch abgeschieden wird. Das zugehörige Fließbild ist Abb. 5 zu entnehmen. [1.5].

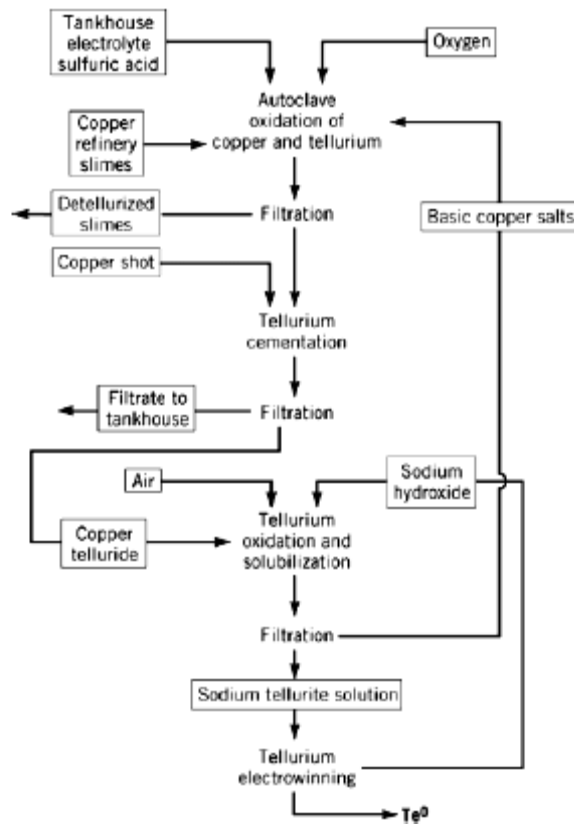


Abb. 5: Fließbild der Tellurgewinnung aus der Anodenschlammverarbeitung, aus [1.5]

In der Vergangenheit wurde Tellur wie oben für Selen beschrieben aus Photokopiertrommelschrott wieder gewonnen. Wie bei Selen besteht auch hier die Möglichkeit der Einbringung in die Kupferroute.

Ein wachsendes Einsatzgebiet von Tellur sind Cadmiumtellurid (CdTe)-Dünnschicht-Solarzellen. Dabei sind die Absolutgehalte an den Metallen in einem fertigen Solarpaneel sehr gering, da die Schichtdicke der Halbleiter CdTe und CdS nur wenige Mikrometer beträgt. Bereits vor deren kommerziellen Produktion wurden Konzepte zum Recycling von gebrauchten oder gebrochenen CdTe-Solarpaneelen entwickelt, so z.B. von Gozner [11], die meist auf einer mechanischen oder thermischen Trennung nach Brechen der Module und einer anschließenden sauren Laugung der Rückstände beruhen. Die Firma First Solar verkauft ihre Paneele incl. einer Recyclinggarantie, bei der die Paneel über eine solche Laugung mit verdünnter Schwefelsäure über Zusatz von H_2O_2 als Oxidationsmittel verarbeitet werden um die Inhalte an Wertmetallen in Lösung anzureichern. [12],[13] Ein weiterer patentierter Prozess ist die Heißchlorierung der Paneele nach der thermischen Trennung und Gewinnung des Tellurs als Tellurchlorid (Pat. EP1187224A1, Antec Solar, 2002). Einen anderen Weg geht die BAM, die einen ähnlichen

Prozess wie beim Recycling von Photokopiertrommeln geht, indem die CdTe-Fraktion durch Abstrahlen der Module mit einem Schleifmittel abgeschliffen wird um so eine mechanische Aufkonzentration zu erreichen. [14]

4 Forschungsprojekte am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen

Das IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling kann auf mehrere Jahrzehnte der Beschäftigung mit Sondermetallen zurückblicken. So wurde z.B. 1966 am IME eine Dissertation [15] zum Thema Germaniumgewinnung aus Zwischenprodukten der pyrometallurgischen Zinkgewinnung angefertigt, wobei zwar hohe Ausbringen, jedoch nur niedrige Germanium-Konzentrationen erzielt wurden. Daher wurde das Ergebnis als unwirtschaftlich eingestuft. Im wesentlichen beruhte hier die Aufarbeitung auf einer Oxidation eines eisenreichen Zwischenproduktes mit anschließender Chlorierung, sowie einer schwefelsauren Laugung.

Im Rahmen einer weiteren Promotion [5] wurde die Abtrennung von Indium, Gallium und Germanium direkt aus einem Teil der Abfalllösung der Zinkelektrolyse untersucht. Dabei war die Abtrennung von Germanium und Indium aus der schwefelsauren Lösung mit Hilfe der Solventextraktion, gefolgt von Fällung und Zementation, erfolgreich. Eine Anreicherung des Galliums mithilfe der Solventextraktion schlug hier fehl, jedoch war eine Anreicherung in einem Galliumgips erfolgreich.

In einem Promotionsprojekt wird zur Zeit die Gewinnung von Tellur aus Rückständen der Solarzellenproduktion geforscht. Hierin liegen die Wertmetalle jedoch schon hochangereichert vor, so dass vornehmlich die Hauptelemente getrennt gewonnen werden, und geringe Anteile an Störelementen beseitigt werden müssen. Dabei kann ein hochtellurhaltiges Tellurkonzentrat aus einer sauren Lösung ausgefällt werden (vgl. Abb.6) Das Konzentrat weist wenig Verunreinigungen auf, und liegt in einer Form vor, die prinzipiell für den kommerziellen Einsatz in die Tellurroute geeignet erscheint. Die Ausbeuten sind jedoch noch verbesserungswürdig.

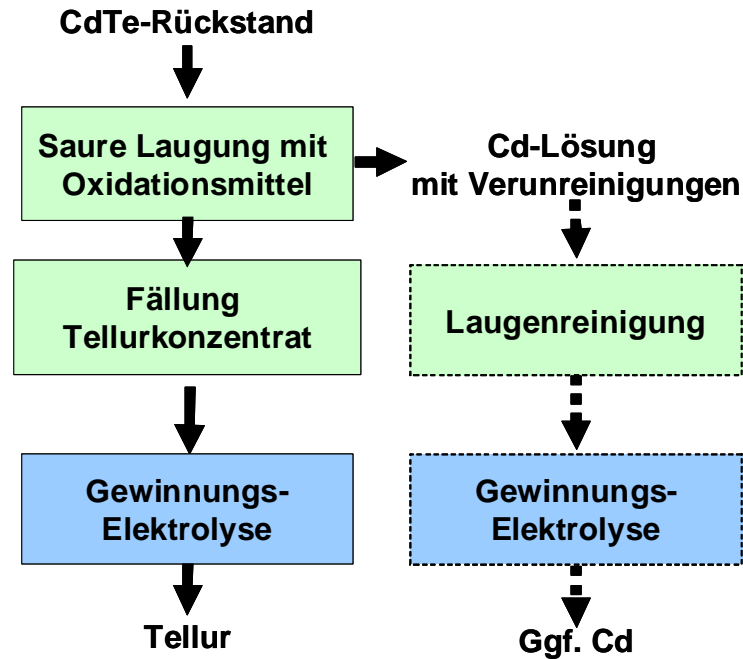


Abb. 6.: Tellurgewinnungsprozess aus Solarzellen -Produktionsrückständen

Die Gewinnung von Metallen aus marinen Rohstoffen wurde am IME bereits in den 1980er Jahren erforscht. Aufgrund des neu erwachten Interesses an Marinen Rohstoffen wurde 2007-2008 [7] beruhend auf den bekannten Routen ein Konzept zur Aufbereitung von Manganknollen und anderen marinen Reserven erarbeitet, welches neben der Gewinnung der Massenmetalle spezifisch auf die Gewinnung der seltenen Metalle für die Elektronikindustrie eingeht. Das Konzept sieht nach einer Mahlung mariner Rohstoffe zunächst eine selektive Verdampfung von leichtflüchtigen Oxiden (sog. Klinkern) vor, in der theoretisch Blei, Selen, Germanium und ggf. ein Teil des enthaltenen Indiums in einem oxidischem Flugstaub abgetrennt werden könnten, gefolgt von einer chlorierenden Röstung, in der Indium, Gallium und Tellur zusammen mit Zink als Chlorid verdampfen. Die seltenen Metalle könnten anschließend durch eine Kombination von metallurgischen Methoden zu Seltenmetallkonzentraten angereichert und voneinander getrennt werden, während die Massenmetalle in konventionellen Prozessen weiterverarbeitet werden könnten. Das detaillierte Flowsheet ist Abb. 7 zu entnehmen.

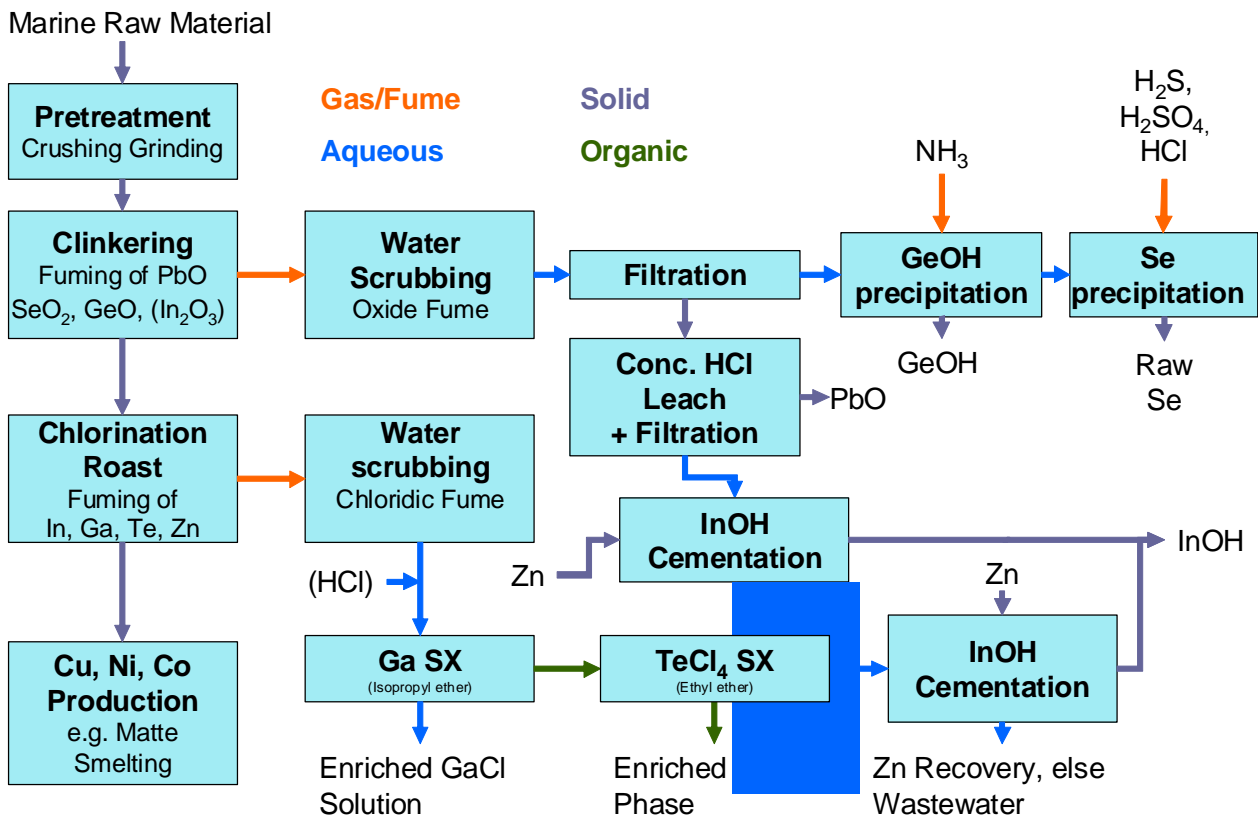


Abb. 7: Fließbild des entworfenen Prozesses zur Anreicherung seltener Metalle aus marinen Rohstoffen

Das Ziel des vom BMBF geförderte Verbundprojektes „Gewinnung von Metallen und mineralischen Produkten aus deponierten Reststoffen der ehemaligen Montanindustrie im Mansfelder Gebiet“ ist es, neben nichtmetallischen Rohstoffen und in konventionelle Verfahren einsetzbare Massenmetallfraktionen, die Gewinnung von seltenen Metallen direkt aus einem vorangereichertem Erzkonzentrat zu entwickeln. Dies soll in Form von verschiedenen wie oben beschriebenen „Sekundärkonzentraten“ erfolgen, welche dann in die konventionellen Gewinnungsprozesse der seltenen Metalle eingesetzt werden kann. Ausgangsmaterial sind hier Halden aus dem ehemaligen Kupferschieferbergbau der ehemaligen DDR, die hauptsächlich so genannte Bergen enthalten. Abb. 8 zeigt das Prinzipschaubild des geplanten Prozesses.

Rückgewinnung von Sondermetallen für die Elektronikindustrie aus Produktionsabfällen

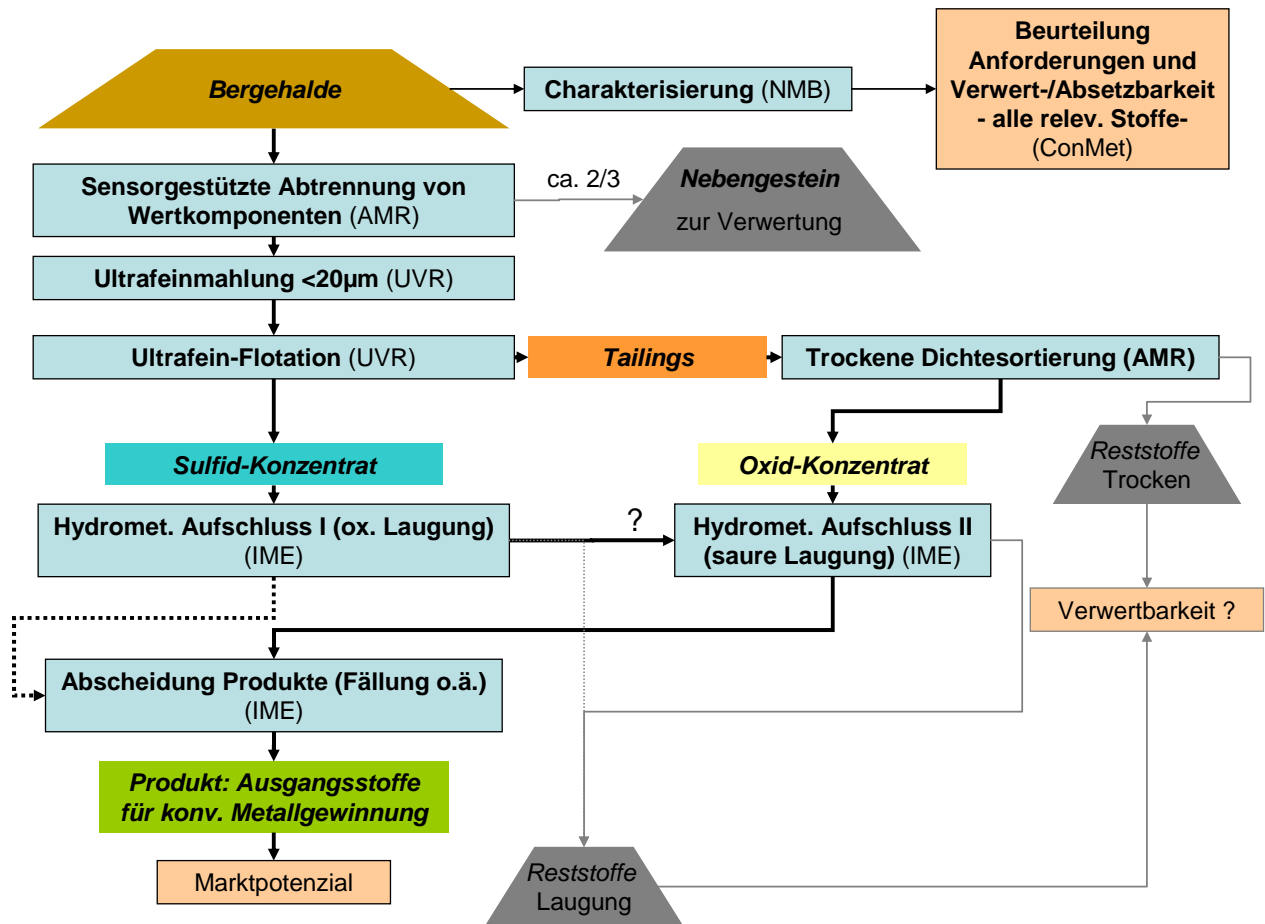


Abb. 8: Geplantes Flowsheet des Prozesses für die Aufarbeitung der Halden im Mansfelder Gebiet

Die genauen Konzentrationen der für die Elektronikindustrie relevanten Metalle werden zur Zeit noch analysiert. Der Literatur kann man jedoch Daten des ursprünglich abgebauten Kupferschiefers entnehmen, so z.B. die Galliumgehalte von 10-40ppm, Germaniumgehalte von 8-14,5 ppm, Selengehalte von 11,4 -163 ppm und Tellurgehalte von 1 -6 ppm. Bekannt ist, dass neben Selen zu Zeiten der DDR aus den Rohstoffen im Mansfelder Gebiet von den hier besprochenen Metallen noch Germanium industriell gewonnen wurde. Auch das hier nicht weiter betrachtete Rhenium wurde gewonnen. [16]. In einem ersten Schritt könnten hier durch einen oxidierenden Hochdruckprozess aus einem sulfidischen Ultrafeinkonzentrat die seltenen Metalle aufgelöst werden. Dabei existieren zwei Möglichkeiten, eine basische Laugung und eine Laugung, bei der das enthaltene Sulfid in Schwefelsäure umgesetzt wird. Im ersten Fall würde sich Kupfer nicht lösen, während die seltenen Metalle in Natronlauge löslich sind. Eine weitere Möglichkeit ist hier, den enthaltenen Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefelsäure umzusetzen, in der sich zusätzlich Kupfer auflöst. Diese könnte dann wiederum mit einem zweiten, aus einem oxidischen Konzentrat stammenden Phase neutralisiert werden. Mittels Fällung oder anderen

Methoden sollen dann Seltene Metalle von Massenmetallen getrennt werden, so dass für beide kommerziell einsetzbare Produkte entstehen.

5 Zusammenfassung

Aus der Betrachtung der Verschiedenen Gewinnungsprozesse seltener Metalle für die Elektronikindustrie ist zu erkennen, dass die Prozessrouten sehr komplex sind, meist auf Prozessrückständen aufbauen und eine Trennung zwischen Primär- und Sekundärroute in den meisten Fällen nicht möglich ist. Liegen die seltenen Metalle in Form von relativ reinen Produktionsrückständen vor, wie z.B. bei Indium-Zinn-Oxid, ist ein Recycling üblich und macht teils signifikante Anteile der Produktion aus. Bei großteiligen Consumerprodukten wie Flatpaneldisplays oder Solarpanel liegen meist Recyclingkonzepte vor, Kleinteile wie z.B. LEDs finden aber selten Erwähnung. Selen und Tellur werden nicht in hohem Maße recycled, da sie nicht stark genug angereichert vorliegen. Jedoch ist ein Einsatz von Selen- und Tellurhaltigen Stoffen in die Kupfermetallurgie sinnvoll.

In aktuellen Forschungsprojekten beschäftigt sich das IME mit der Wiedergewinnung von seltenen Metallen. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Gewinnung von seltenen Metallen aus Bergbaurückständen dar. Zur Zeit werden hier Daten gesammelt um thermodynamische Berechnungen zur Gewinnung anstellen zu können.

Die Anreicherung von Tellur aus Rückständen der Solarindustrie ist im Labormaßstab vielversprechend, zeigt jedoch noch zu niedrige Ausbeuten, deren Verbesserung das Ziel laufender Arbeiten ist.

6 Literatur

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Electronic Release, John Wiley & Sons, Inc., 2001, darin:
 - [1.1] F.Gray et al., *Gallium and Gallium compounds*
 - [1.2] D. W. Thomas et al. ,*Germanium and Germanium compounds*
 - [1.3] M.J. Chagnon, *Indium and Indium Compounds*
 - [1.4] J.E. Hoffmann, M.G. King, *Selenium and Selenium Compounds*
 - [1.5] J.E. Hoffmann et al. *Tellurium and Tellurium Compounds*
- [2] J. Feiser, *Nebennmetalle- Band 17 der Reihe „Die Metallischen Rohstoffe“*, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1966
- [3] United States Geological Services: *Mineral Commodity Summaries* und *Mineral Yearbooks*,
 - [3.1] Gallium: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/>

- [3.2] Germanium: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/>
- [3.3] Germanium Recycling: <http://pubs.usgs.gov/circ/c1196v/>
- [3.4] Indium: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/>
- [3.5] Selen/Tellur: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/>
- [4] W. Schreiter, *Seltene Metalle*, Bd. I-III, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig: 1961
- [5] G. F. Power Porto, *Abtrennung von Gallium, Germanium und Indium im Rahmen der hydrometallurgischen Zinkgewinnungsprozesse*, Dissertation an der RWTH Aachen, Aachen: 1990
- [6] A.N. Zelikman, O.E. Krein, G.V. Samsonov, *Metallurgy of Rare Metals (Mallurgiya redkikh metallov)*, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem: 1966
- [7] B. Friedrich, C. Merkel, *Metallurgical Processing of Marine Resources Focussing on Scattered Electronic Metals (Ge, Ga, In, Te, Se)- a process concept*, Vortrag auf der Deep-Sea Minerals and Mining 2008, Aachen, 9.-12. März 2008.
- [8] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim: 2004. Darin:
- [8.1] J. F. Greber, *Gallium and Gallium Compounds*, DOI: 10.1002/14356007.a12_163
- [8.2] J. Scoyer und H. Guislain, *Germanium and Germanium Compounds*, DOI: 10.1002/14356007.a12_351
- [8.3] N. Felix, *Indium and Indium Compounds*, DOI: 10.1002/14356007.a14_157
- [8.4] B. E. Langner, *Selenium and Selenium Compounds*, DOI: 10.1002/14356007.a23_525
- [8.5] G. Knockaert, *Tellurium and Tellurium Compounds*, DOI: 10.1002/14356007.a26_177
- [9] Website des Unternehmens Umicore, <http://www.preciousmetals.umicore.com/process/>
- [10] C. Mikolajczak: Availability of Indium and Gallium, Artikel auf der Homepage der Indium Corporation of America, <http://www.indium.com/techlibrary/technicalpapers.php#indiumgallium> :2009
- [11] R.E. Goozner, J.E. Long, *Recycling of CdTe Waste*, US-Patent Nr. 5,897,685, Drinkard Metalox Inc., Veröffentlicht 27.04.1999
- [12] http://www.firstsolar.com/de/recycle_program.php

- [13] A. Mezei et al., *Hydrometallurgical Recycling of the semiconductor material from photovoltaic materials- part one: Leaching*, in HYDROMETALLURGY 2008: Proceedings of the 6th Intl Symposium, (C.A. Young, P. R. Taylor, C. G. Anderson, eds.) ISBN: 978-0-87335-266-6, pp209-220
- [14] N.N. , Bericht zum EU-Projekt „RESOLVED“, <http://www.resolved.bam.de/>
- [15] R. Marx, *Beitrag zur Gewinnung des Germaniums aus Zinkblende und Zwischenprodukten der Zinkverhüttung*, Dissertation an der RWTH Aachen, Aachen: 1966
- [16] Verein Mansfelder Berg- und Hüttenleute e.V., Deutsches Bergbau Museum (Hrsg.), *Mansfeld- Die Geschichte des Berg- und Hüttenwesens*, Lutherstadt Eisleben und Bochum: 1999, ISBN 3-921-533-69-4

Allgemeine Literatur zum Themenkreis:

- [17] Norddeutsche Affinerie (Hrsg.), *Lexikon der Metalle*, Hamburg: o.J.
- [18] R. Kieffer, G. Jangg, P. Ettmayer, *Sondermetalle- Metallurgie/Herstellung/Anwendung*, Wien, New York: Springer 1971, ISBN 3-211-80979-1
- [19] James E. Hoffmann: “The World’s Most Complex Metallurgy Revisited”, *World of Metallurgy-ERZMETALL*, Vol. 61-1, pp. 6-13, 2008
- [20] R.R. Moskalyk, “Gallium: The Backbone of the Electronics Industry”, *Minerals Engineering 16*, pp. 921–929, 2003. doi:10.1016/j.mineng.2003.08.003