

Metallurgische Konzepte zur Verwertung von Elektronikschrott

Alexander Birich, Nikolaus Borowski, Fabian Diaz, Liliane Peters,
Anna Trentmann, Benedikt Flerus und Bernd Friedrich

1.	Thermische Vorkonditionierung von Elektronikschrott: Pyrolyse	369
1.1.	Untersuchung der Zersetzungsmechanismen.....	370
1.2.	Mechanische Weiterverarbeitung	371
1.3.	Pyrometallurgische Weiterverarbeitung	371
1.4.	Rückgewinnung von Indium	372
2.	Pyrometallurgie	374
2.1.	Autothermes Elektronikschrottrecycling durch Einblasen unter eine Schaumphase.....	374
2.1.1.	Optimierung der Chargierung durch Einblasen von WEEE	376
2.1.2.	Eintauchende Sauerstofflanze.....	376
2.2.	Konditionierung von Reststoffen aus der Aufbereitung von Elektronikschrott.....	377
3.	Hydrometallurgische Perspektiven im Elektronikschrottrecycling	379
4.	Bündelung der Forschungsfelder	381
5.	Quellen	381

In Zeiten des vermehrten Bedarfs an elektronischen Geräten auf globaler Ebene besteht eine Ambivalenz zwischen der rasant voranschreitenden Elektronisierung und der tatsächlichen Verfügbarkeit von relevanten Technologiemetallen. Somit ist jedes Element mit einem Grad an Kritikalität behaftet, welcher abhängig von Faktoren, wie beispielsweise der Rohstoffzugänglichkeit oder der wirtschaftliche Bedeutung eines Metalls, unterschiedlich stark ausfällt. Die Entwicklung in Richtung Werkstoffdissipation, Multiplikation der Anzahl an Metallen pro Gerät und Miniaturisierung erschweren hier ein effizientes Recycling. Neben Lösungsansätzen wie der Substitution, der ethisch korrekten Rückführung von WEEE oder des ressourcenbewussten und nachhaltigen Produktdesigns liefern stabile Recyclingprozesse die Grundlage für eine zukünftige Rohstoffsicherung von zentralen Elementen.

Das IME, Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, der RWTH Aachen widmet sich dieser Fragestellung aus einer das ganzheitliche Recycling betrachtenden Perspektive. Ausgehend von einer für die Metallurgie optimalen

Aufbereitungstechnik, über die Berücksichtigung von verschiedenen WEEE Ausgangsstoffen, bis hin zu unterschiedlichen Ansätzen im Hinblick auf die Weiterverarbeitung, werden zero-waste Prozesse generiert.

So führt für die Stufe der Aufbereitung eine Vorselektion zu einer Abtrennung von Leiterplatten und anderen Resten. Alternativ kann eine Direktzerkleinerung eine metallreiche Fraktion, Filterstaub und andere Reste erzeugen. Für die jeweiligen Produkte ergeben sich unterschiedliche Verwertungsmöglichkeiten. So kann die metallreiche Fraktion mittels eines Einblassystems direkt in die Schmelzzone chargiert werden, während der entstandene Filterstaub durch die Herstellung von Pellets diesem Prozess zusammen mit anderen Nebenprodukten zugeführt werden kann. Diese pyrometallurgische Behandlung wird auf verschiedenen Ebenen und Größenskalen erprobt.

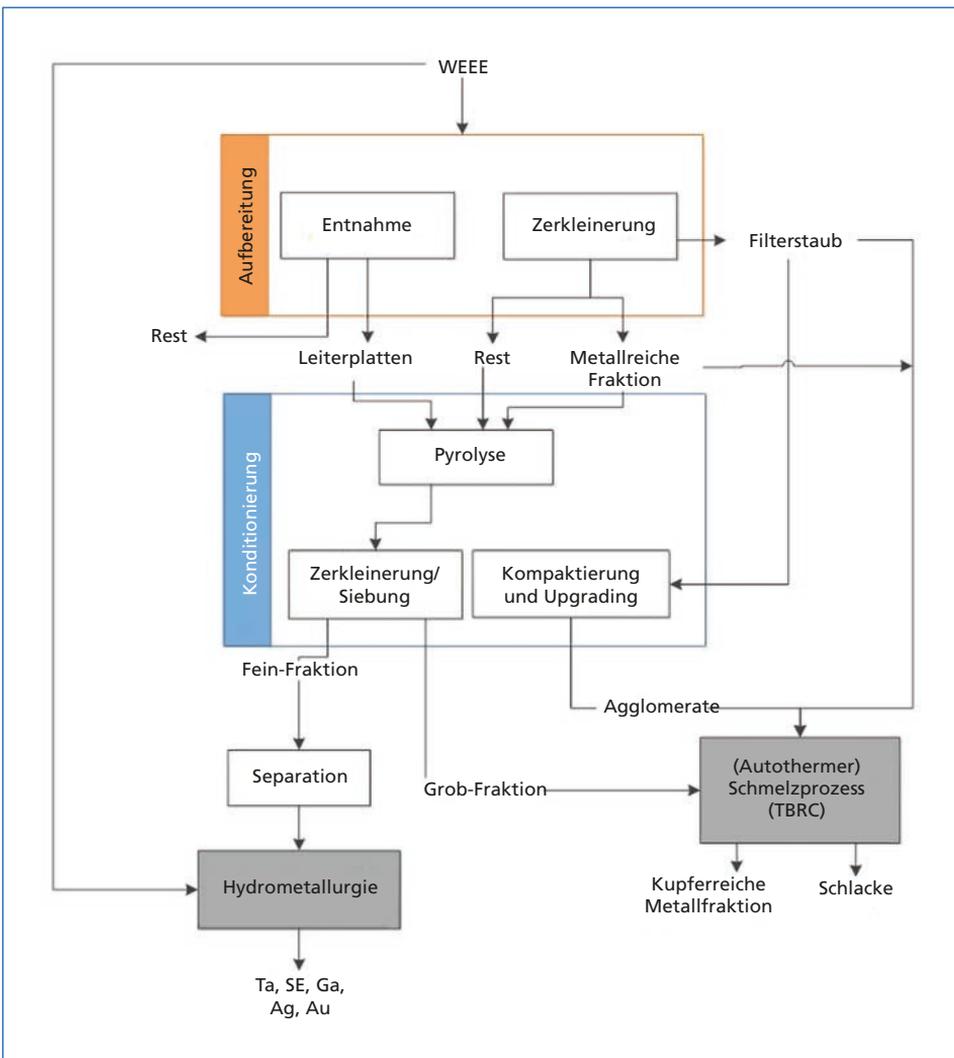


Bild 1: Recyclingstrategie am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

Eine weitere Variation der Konditionierung besteht aus einer Pyrolysebehandlung zur Aufkonzentrierung der Wertmetalle, die in den Reststoffen aus der Stufe der Aufbereitung enthalten sind. Abschließend können nach einer weiteren Zerkleinerungs- und Selektionsstufe im Rahmen der Konditionierung Fraktionen, welche mit den Technologiemetallen Ta, In, Ga und Seltene Erden angereichert sind, hydrometallurgisch weiterverarbeitet werden. Dieser Raffinationsansatz lässt sich jedoch nicht nur für die Technologiemetalle anwenden, sondern kann auch eine Alternative zur selektiven Vorabtrennung von Edelmetallen wie Au oder Ag sein. Hierzu werden ebenfalls einige Forschungsansätze untersucht und analysiert.

Um einem ganzheitlichen Recycling gerecht zu werden, werden verschiedene Einzelprozesse sowohl optimiert als auch mit dem Ziel einer lückenlosen Recyclingroute aufeinander abgestimmt. Im Folgenden werden die jeweiligen Prozesse und ihr derzeitiger Stand der Forschung (Entwicklung) vorgestellt.

1. Thermische Vorkonditionierung von Elektronikschrott: Pyrolyse

Hinsichtlich der thermischen Vorkonditionierung des Einsatzmaterials vor der metallurgischen Verarbeitung werden im Folgenden verschiedene Ansätze beschrieben, um zum einen eine Aufwertung minderwertiger Restfraktionen mit geringem Metallgehalt und zum anderen eine Rückgewinnung kritischer Elemente aus WEEE zu erzielen. Wie in Bild 1 zu erkennen, ist es sinnvoll, nicht nur alleinig den Pyrolyseprozess, sondern auch die dahinter geschalteten Schritte wie mechanische Zerkleinerung, Separation und metallurgische Weiterverarbeitung in die Betrachtung und Beurteilung der Pyrolyse mit einzubeziehen. Zur besseren Orientierung werden zunächst einige allgemeine Grundlagen zum Pyrolyseprozess erläutert.

Pyrolyseprozesse umfassen sowohl die chemische, als auch die thermische Zersetzung der makromolekularen Struktur polymerer Kohlenwasserstoffe in kurzkettigere Verbindungen oder einzelne Moleküle. Die simpelste Art zur Beschreibung solcher Zersetzungsreaktionen liefert Gleichung 1:



Neben einem hohen Kohlenstoffanteil enthält der feste Pyrolyserückstand weitere nichtflüchtige Bestandteile in Form von Metall, Glas und Keramik. Das Pyrolysegas kann weiterhin in nicht kondensierbare und kondensierbare Bestandteile unterteilt werden. Letztere kondensieren zu so genanntem Pyrolyseöl, das im Wesentlichen aus Cycloalkanen, Aromaten, Paraffinen und Olefinen besteht. In welcher Weise die langkettigen Kohlenwasserstoffe während der Pyrolyse zersetzt werden, wird durch zwei wesentliche Mechanismen bestimmt: zum einen durch die Aufspaltung der Kohlenwasserstoffketten und zum anderen die Abspaltung funktioneller Gruppen oder Elemente, die kein Bestandteil der Hauptkette sind. Eine genaue Abfolge dieser Mechanismen – und gleichsam auch die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte – kann jedoch nicht allgemeingültig determiniert werden, da sie von unterschiedlichen Bindungsenergien im Polymer, Kettendefekten und der Anwesenheit einzelner Additive wie Halogenen und Heteroatomen abhängen. [8, 14]

Zur praktischen Durchführung der Pyrolyseprozesse stehen am IME mehrere Anlagen, bestehend aus Widerstandsofen, Pyrolysereaktor und einer Abgasbehandlung inkl. Online-Analytik zur Verfügung. Die inerte Gasatmosphäre wird durch eine kontinuierliche Stickstoff- bzw. Argonzufuhr gewährleistet. Eine Beheizung der Abgasleitung stellt sicher, dass das Pyrolyseöl erst im Kondensator auskondensiert und dort flüssig gewonnen wird. Der dahinter geschaltete Wäscher sowie eine Nachverbrennung des Abgases stellen eine Minimierung der Schadstoffe sicher (Technikumsanlage Bild 2).

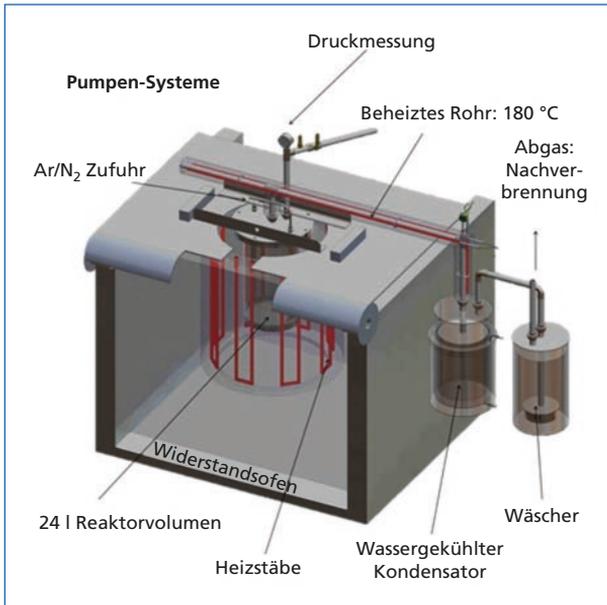


Bild 2:

Pyrolyseanlage im Technikumsmaßstab am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

1.1. Untersuchung der Zersetzungsmechanismen

Ein wesentlicher Fokus der Forschungsaktivitäten im Bereich Pyrolyse liegt auf der Untersuchung der Zersetzungsmechanismen während der Pyrolyse von Elektronikschrott. Die Basis dafür bildet die Analyse der Pyrolysegase mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR). Während der Untersuchungen werden die Einflüsse vom Sauerstoffgehalt in der Gasatmosphäre, Temperatur, Heizrate und Haltezeit auf den Pyrolyseprozess evaluiert, wobei im Sinne der Weiterverarbeitung des kohlenstoffhaltigen Pyrolyserückstandes auch die (partielle) Verbrennung von bereits pyrolysiertem Material durch Zumischung von Sauerstoff in das inerte Trägergas betrachtet wird. Zur kinetischen Bewertung der Pyrolyse- und Verbrennungsreaktionen dienen TGA- und DTA-Analysen. Durch Einsatz der verschiedenen Analyseverfahren ist es unter anderem möglich, den Verbleib von flüchtigen Elementen und Verbindungen wie Halogenen (Br und Cl) während der Pyrolyse festzustellen und gezielt zu beeinflussen.

Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigt sich, dass der Zersetzungsprozess der Organik bei 220 °C unter der Freisetzung von CO₂, CO, H₂O, H-C und H₂ beginnt.

Der dabei ebenfalls entstehende Teer sowie das Pyrolyseöl werden ab 340 °C weiter zu kurzkettingen Kohlenwasserstoffen zersetzt – dies jedoch mit geringerer Rate als zu Beginn der Pyrolyse. Werden geringe Mengen an Sauerstoff in das System eingebracht, sodass eine Verbrennung der Organik stattfindet, beginnt die Reaktion erst bei 260 °C. Die gasförmigen Produkte umfassen dann CO₂, CO, H₂O und H₂. Durch parallel stattfindende Pyrolyse kommt es weiterhin zu Bildung von Pyrolyseöl, was jedoch durch eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Gasatmosphäre unterbunden werden kann. Sowohl bei der Pyrolyse, als auch bei der Verbrennung von Elektronikschrott ist ein Massenverlust von etwa 33 Prozent zu verzeichnen. Im Falle der Verarbeitung einer Schredderleichtfraktion mit einem sehr hohen Organikanteil kann sogar ein Massenverlust von 50 Prozent erzielt werden, wodurch Wertmetalle im Material stark angereichert und Schadstoffe wie Halogene abgereichert werden. Bezüglich Chlor und Brom kann der Gehalt dieser Elemente durch die thermische Spaltung und Verflüchtigung um bis zu 80 Prozent gesenkt werden. Die Freisetzung der Halogene geschieht dabei in Gestalt von HCl und HBr. Beim direkten Vergleich der Verbrennungsreaktionen von pyrolysiertem und unpyrolysiertem Schrott wird deutlich, dass für pyrolysiertes Material in der ersten Stufe des Prozesses nur $\frac{3}{4}$ der Energie, wie für die Verbrennung von unpyrolysiertem Material benötigt werden, der Energieaufwand über den gesamten Prozess gesehen jedoch höher ist, was auf höhere Aktivierungsenergien zurückzuführen ist.

1.2. Mechanische Weiterverarbeitung

In der Folge wird der Einfluss der Pyrolyse verschiedener Elektronikschrottfractionen auf die darauf folgende mechanische Abtrennung von Wertmetallen aus dem Pyrolyserückstand dargestellt. Der feste Rückstand wird dazu in einer Trommelmühle zerkleinert um die Trennung von Metall und Nichtmetallen (Glasfaser, Kohlenstoff, elektronische Bauteile) zu erreichen. Neben gezielten Siebungen werden mit Magnetscheidung, Wirbelstromscheidung und Dichtentrennung weitere Trennverfahren angewendet, um bestimmte Zielmetalle in eigene Fraktionen zu separieren, anzureichern und den jeweiligen bestehenden metallurgischen Recyclingrouten zuzuführen.

Im Zuge dieser Arbeiten wurde festgestellt, dass auf diesem Weg 93 Prozent des Aluminiums und über 98 Prozent des Kupfers kontrolliert separiert werden können. Herauszustellen ist weiterhin die Anreicherung von Tantal durch fraktionierte Siebung während der Verarbeitung von Mobiltelefonen, wobei der Ta-Gehalt von einigen ppm bis auf 2 Prozent angehoben werden konnte.

1.3. Pyrometallurgische Weiterverarbeitung

Als Alternative zur mechanischen Vor-Separation erfolgen Untersuchungen zum direkten Einbringen des metallhaltigen Pyrolyserückstandes in die Pyrometallurgie, wobei der Rückstand alleine oder im Verschnitt mit unpyrolysiertem Material verbrannt wird, was zum Aufschmelzen der metallischen und mineralischen Bestandteile führt. Hierbei sind – bedingt durch den hohen Kohlenstoffanteil – die Eignung der unterschiedlichen Materialien als Brennstoff und Reduktionsmittel sowie die

Schlackenbildung während des Einschmelzens von Interesse. Unter Zuhilfenahme der Software FactSage TM werden die Verbrennungsprozesse thermochemisch modelliert. Durch Charakterisierung des Brennwertes sowie der chemischen und strukturellen Analyse des Materials stehen genug Informationen bereit, um den Verbrennungsprozess von pyrolysiertem Elektronikschrott und die damit verbundene pyrometallurgische Metallrückgewinnung auf einen größeren Maßstab bis in den Tonnen-Bereich zu übertragen und experimentell zu evaluieren.



Bild 3: Verbrennung von unpyrolysierten (links) und pyrolysierten (rechts) Elektronik-Leiterplatten

Die Schmelzversuche im Labormaßstab zeigen, dass das Abgasvolumen bei der Verbrennung von pyrolysiertem Elektronikschrott um 50 Prozent gegenüber unpyrolysiertem Schrott gesenkt werden kann. Dem gegenüber steigern der erhöhte Oxidgehalt und der geringere Energieinhalt im Material die Dauer für den Schmelzprozess um 16 Prozent gegenüber im Vergleich zu unpyrolysiertem Material. Eine chemische Analyse der erzeugten Schlackenphase zeigt, dass diese zu 90 Prozent aus SiO_2 , CaO , Al_2O_3 und CuO besteht. Die nachträgliche Modellierung des sich einstellenden ternären Schlackensystems SiO_2 - CaO - Al_2O_3 ergibt für die gegebene Zusammensetzung einen Schmelzpunkt von $1.600\text{ }^\circ\text{C}$. Die Tatsache, dass die Schlacke während des Versuches dennoch flüssig war, ist durch die Gegenwart von MgO , TiO_2 und insbesondere FeO zu erklären, was wodurch der Schmelzpunkt auf $1.250\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden konnte.

1.4. Rückgewinnung von Indium

Ergänzend zu den zuvor genannten Prozessmodulen bietet sich die Möglichkeit, über den Pyrolyseprozess auch bestimmte kritische Metalle, welche im Elektronikschrott im Spurenbereich aufzufinden sind, über die Gasphase zu separieren und

anzureichern. Exemplarisch werden diese Möglichkeiten anhand der Verarbeitung von Smartphones und des daraus zurückzugewinnenden kritischen Metalls Indium erläutert.

In Smartphones ist Indium innerhalb der Displays verarbeitet und dort in Form von Indiumzinnoxid (ITO) vorzufinden. [6] Indium besitzt die Eigenschaft, bei Kontakt mit Halogenen oder Wasserstoffhalogeniden, Metallhalogenide mit einem hohen Dampfdruck zu bilden. Der Vorgang folgt einer Gas-Fest-Reaktion, bei der das Metall unter ausreichend hohen Temperaturen durch Halogenierung aus dem festen in den gasförmigen Zustand übertragen wird [3]. Mit Blick auf die beobachtete Freisetzung von HBr und HCl während der Pyrolyse von Elektronikschrott ist somit die Reaktion von festem Indiumoxid der Smartphonedisplays mit gasförmigen Halogenwasserstoffen zu gasförmigen Indiumhalogeniden ein denkbare Szenario.

Zur Erprobung der Abtrennung von Indium über die Gasphase während des Pyrolyseprozesses wurden ausgediente Smartphones in einer Prallmühle vorzerkleinert, und bei einer Maximaltemperatur von 540 °C pyrolysiert. Für die chemische Analyse von Spurenelementen im festen Pyrolyserückstand ist die ICP-OES das Mittel der Wahl.

Neben den üblichen Pyrolyseprodukten (fester Rückstand im Reaktor, Gas und Öl) wurde bei der Pyrolyse der Smartphones ein Feststoff in der Abgasleitung sowie im Pyrolyseöl gewonnen. Bild 4 illustriert den Indiumgehalt dieses Feststoffes, woraus hervorgeht, dass im Kondensator der Anlage eine Anreicherung von Indium stattfindet. Die Konzentration von Indium im Kondensator liegt dabei um das 8-fache über der Konzentration im Rückstand, was das hohe Potential dieses Verfahrens für die Separation von Indium verdeutlicht.

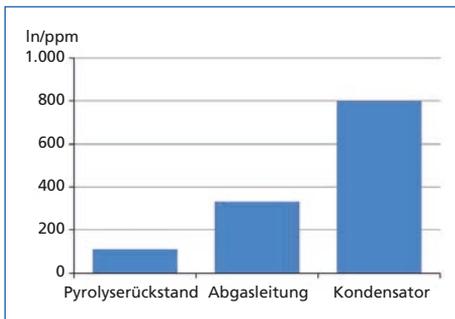


Bild 4: Indium-Gehalt verschiedener Feststoffprodukte in der Pyrolyseanlage

Zu beachten ist dabei jedoch, dass trotz der Anreicherung der größte Anteil des Indiums im Rückstand verblieben ist, was für eine nicht ausreichende Menge von HBr, bzw. HCl zurückzuführen ist. Insofern konzentrieren sich die weiteren Forschungsaktivitäten auf die vollständige Überführung des Indiums in die Gasphase z.B. mittels gezielter Zugabe von Additiven.

Des Weiteren liefert Bild 5 einen Überblick über den Anteil weiterer, Teils kritischer, Spurenelemente im Pyrolyserückstand der Smartphones. Die chemische Analyse wurde über zwei unabhängige ICP-OES-Messungen erstellt. Signifikante Mengen an Neodym und Gold, aber auch an Gallium liefern hierbei Anreize, den Pyrolyserückstand als Ausgangsmaterial für eine Rückgewinnung dieser Elemente mechanisch aufzubereiten und hydrometallurgisch weiter zu verarbeiten.

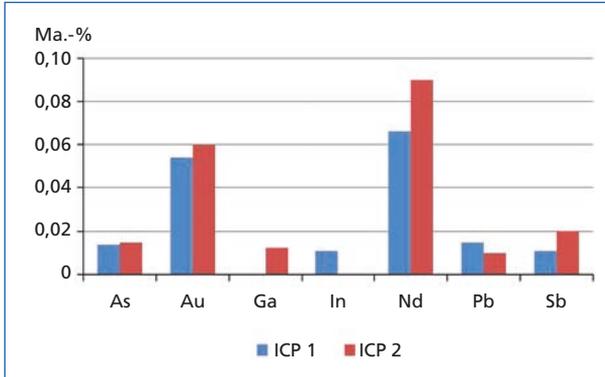


Bild 5:

Anteil von (kritischen) Spurenelementen in pyrolysierten Smartphones

2. Pyrometallurgie

2.1. Autothermes Elektronikschrottreycling durch Einblasen unter eine Schaumphase

Zielt man auf die alleinige Gewinnung der Basis- und Edelmetalle im Elektronikschrott mit maximaler Ausbeute, bieten sich ein direktes pyrometallurgisches Verfahren an, bei denen das Einsatzmaterial unpyrolysiert und lediglich zerkleinert aufgeschmolzen wird. Gelingt es hier den Energiebedarf durch den Energieinhalt des Materials zu decken, können autotherme Prozesse gestaltet werden. Am IME wird der Schmelzprozess in diesem speziellen Fall in einem Kippdrehtrommelofen (sog. TBRC) untersucht. Dabei kann entweder der Elektronikschrott direkt oder zur Energieaustarierung auch der aus der thermischen Konditionierung gewonnene Pyrolysekoks eingesetzt werden. Die im Schrott enthaltenen hohen Anteile an Kohlenstoff werden im Prozess als Hauptenergieträger genutzt und durch Sauerstoffzugabe verbrannt. Die dabei frei werdende Wärme reicht aus um die chargierten Materialien vollständig aufzuschmelzen. So kann der gesamte Schmelzprozess ohne zusätzliche externe Energiezufuhr betrieben werden.

Als Produkte entstehen eine Mineralphase, in der die geschmolzenen Glasfasern und Keramiken aufgelöst werden, sowie eine Metallphase, in der sich die Basis- und Edelmetalle sammeln. Die Herausforderung dieses Verfahrens besteht in der Kontrolle und Steuerung des Energiehaushaltes. Aufgrund des hohen Brennwertes und der stark heterogenen Zusammensetzung der Schrotte lässt sich nur bedingt vorhersagen, wie der Prozess genau ablaufen wird. Somit können kaum einheitliche Prozessparameter im Voraus definiert werden und der Prozess muss quasi *online* je nach Verlauf angepasst und gesteuert werden. Gerade hierzu eignet sich der TBRC aufgrund der robusten und leicht regelbaren Fahrweise ideal.

In ersten Versuchsreihen im Tonnenmaßstab wurde die Machbarkeit der Idee der autotherme Fahrweise sowie die angestrebten Recyclingraten für Wertmetalle bereits nachgewiesen. Dabei wurde eine Rückgewinnungs-Rate von > 98 Prozent für Kupfer und 99,5 Prozent für Edelmetalle erreicht. Durch die geringen Wertmetall- (< 1 Prozent) und die sehr geringen Schwermetallgehalte in der Schlacke (< 0,5 Prozent) konnte

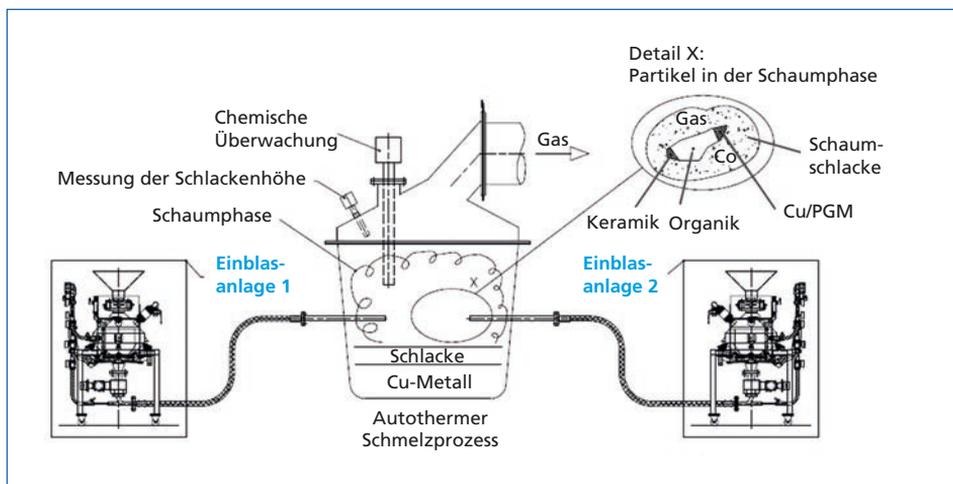


Bild 6: Grundkonzept des autothermen Elektronikschrottrecyclings durch Einblasen unter eine Schaumphase

ebenfalls ein mineralisches Produkt mit gewissem Marktpotential generiert werden. [10] Während der Versuche fiel auf, dass durch die Chargierung mittels einer Vibrationsrinne die Gefahr besteht, dass durch die hohe Strahlungswärme der Elektronikschrott in der Rinne schmilzt und so durch Verkleben den Chargiervorgang unterbricht. Zudem muss der Ofen in einem bestimmten Winkel gefahren werden, damit das chargierte Material nicht auf die Reaktorwand fällt, was zu ungleichen Verbrennungen führen kann [10]. Des Weiteren wird durch diese Art lediglich eine statische Materialförderung in den Ofen ermöglicht, sodass spontane Anpassungen oder Änderungen nur in geringem Maße möglich waren und darin bestanden mehr, weniger oder gar kein Material zu chargieren. Dadurch und durch die Inhomogenität des Materials wurde ein kontrolliertes Energiemanagement im Reaktor noch nicht sicher erreicht. Ein besonderes Augenmerk erfordert auch die Nachverbrennung im Bereich des Ofendeckels zur Vermeidung von CO-Anteilen im Abgas [2]. Dies ist auf die reduzierenden Bedingungen in der Schlacke und eine nicht ausreichende Sauerstoffversorgung in der Verbrennungszone des Ofens zurückzuführen. Durch eine optimierte Verbrennung und Nutzung dieser Energie im Ofenraum sollte die Effizienz des Prozesses aber gesteigert und die überschüssige Energie genutzt werden, um zusätzlichen Kupferschrott einzuschmelzen.

In Tabelle 1 sind die in den Validierungsversuchen ermittelten Optimierungspotentiale dargestellt, die im Folgenden näher erläutert werden.

Optimierungspotential	Lösung	Ergebnis
Chargierung	Einblasen	Chargierung direkt in die Prozesszone; Schaum Schlackenbildung Flexible Steuerung; Kontrollierbarer Prozess; Homogenisierung des Materials
Sauerstoffzufuhr	Einblasen (Lanze)	Oxidierende Atmosphäre in der Schlacke; Verbrennung des Kohlenstoffs in der Reaktionszone; Vermeidung der Nachverbrennung im Abgassystem

Tabelle 1:

Optimierungspotentiale des autothermen WEEE-Recyclings im TBRC

Elektro(nik)geräte

2.1.1. Optimierung der Chargierung durch Einblasen von WEEE

Um die Chargierung zu optimieren und den Schrott möglichst direkt in die Verbrennungszone einbringen zu können, wird am IME ein Einblasverfahren mit eintauchender Lanze entwickelt. Hierbei sollen zerkleinerter und individuell gemischter Elektronik-Schrott unter eine Schaumslagge pneumatisch gefördert werden. Die Schaumphase spielt hierbei eine wichtige Rolle und dient neben der Funktion als Reaktionsschicht für die Verbrennung des Schrottes auch als wichtige Wärmeisolations- und Wärmeübertragungsschicht. Des Weiteren ermöglicht Sie das Auffangen und Festhalten feiner Partikel, die sonst sofort aus dem Ofen ausgetragen werden würden. Die Schaumslagge entsteht durch in der Schlagge aufsteigende CO- und CO₂-Blasen, die durch das Verbrennen der Organik im Schrott generiert werden. Um möglichst viele Gasblasen in der Schlagge zu generieren und so eine stabile Schaumphase überhaupt erst zu ermöglichen, ist es wichtig, dass die Verbrennung der organischen Komponenten des Schrottes innerhalb der Schlagge stattfindet. Zusätzlich spielt die Viskosität der Schlagge eine übergeordnete Rolle in der Bildung und Ausprägung der Schaumphase. Hierbei gehen die Zusammensetzung und die Temperatur der Schlagge als ausschlaggebende Parameter ein und werden deshalb in Bezug auf ihren Einfluss auf die Viskosität und die Schaumentwicklung der Schlagge untersucht.

Die Vorteile, die durch dieses Verfahren erreicht werden, sind neben der großen Effektivität, die durch das direkte Einblasen der zerkleinerten Einsatzmaterialien in die Schmelzzone resultiert; auch die Möglichkeit zum Eintrag von feinen Partikeln, die in der Schaumphase und durch die direkte Umsetzung gebunden und geschmolzen werden, sowie eine Steigerung der Flexibilität in Bezug auf die Chargierung von verschiedenen Schrottarten. Diese resultiert aus der Möglichkeit, mehrere Silos mit diversen Schrotten unterschiedlicher Energiegehalte bereitzustellen und adaptiv dem Prozess zuschalten zu können. So kann während des Prozesses je nach Energiebedarf ohne größere Maßnahmen der benötigte Schrott dem Prozess sofort zugeführt werden. Ein weiterer Vorteil, der nicht aus der Einblastechologie selbst, aber aus dem zerkleinerten Einsatzmaterial resultiert, ist eine Homogenisierung des Materials.

2.1.2. Eintauchende Sauerstofflanze

Um eine verbesserte Verbrennung in der Reaktionszone zu erreichen und die Nachverbrennung und somit die Energieverluste im Abgas zu reduzieren, wird eine optimierte Sauerstoffeinbringung in den Reaktor mittels Lanzen untersucht. In Tabelle 2 ist der Energieeintrag in den zwei charakteristischen Reaktorzonen Ofen und Abgasrohr dargestellt.

Es wird deutlich, dass bei aufgeblasenem Sauerstoff der Großteil der Energie (etwa siebzig Prozent) durch die Nachverbrennung im Abgasrohr verloren geht. Um diese Energie im Reaktor unmittelbar in der Reaktionszone nutzen zu können und eine möglichst effektive Verbrennung zu erreichen, wird der Sauerstoff durch eine Lanze direkt in die Verbrennungszone nahe der Materialchargierung eingeblasen. Neben der erhöhten Sauerstoffeffizienz wird auch eine bessere CO₂-Blasen Generierung direkt in

der Schlacke ermöglicht, was ein Aufschäumen selbiger unterstützt. Um eine möglichst vollständige Verbrennung der Kohlenstoffe in der Schlacke sicherzustellen, wird eine leicht oxidierende Atmosphäre in der Schlacke eingestellt.

Tabelle 2: Energieeintrag in den unterschiedlichen Ofenzonen

100 kg WEEE/h		LOS L	LOS Y	LOS M
Gesamtenergieeintrag				
Brennwert	kJ/h	1.080.000	1.680.000	1.424.000
Zone 1: idealer Materialumsatz im Ofen				
Energieeintrag Zone 1	kJ/h	332.600	440.700	430.600
Anteil am Gesamtenergieeintrag	%	31	26	30
durch metallisches Aluminium	kJ/h			102.600
Anteil am Gesamtenergieeintrag	%			7
Anteil am Energieeintrag Zone 1	%			24
Zone 2: Abgasnachverbrennung				
Energieeintrag Zone 2	kJ/h	747.400	1.239.300	993.400
Anteil am Gesamtenergieeintrag	%	69	74	70

Quelle: Ayhan, M.: Autotherme Wertmetallrückgewinnung aus WEEE-Schrott durch energieoptimierte Zero-waste-Metallurgie, TP: Validierung durch Scale up, 2012 BMBF 033R003B Schlussbericht

2.2. Konditionierung von Reststoffen aus der Aufbereitung von Elektronikschrott

Bei der Aufbereitung und Zerkleinerung von Elektronikschrott fallen Filter- bzw. Flugstäube an, welche nach Austrag mit dem Abgasstrom in einem Filtersystem gesammelt werden. Die entstehende Staubmenge ist hierbei stark abhängig von der Art und dem Grad der Aufbereitung. Chancerel et al. [4] beziffern die Masse an Filterstaub und sonstiger Abfälle auf 7,7 kg/t Schrott. Eingeordnet wird dieses Material nach der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) als *Schredderleichtfraktionen und Staub, die gefährliche Stoffe enthalten* unter dem Überbegriff *Abfälle aus dem Schreddern von metallhaltigen Abfällen* und dem Abfallschlüssel 19 10 03 oder 19 10 04. [1]

Edelmetalle sind in elektronischen Bauteilen meistens in Verbundbauteilen enthalten, welche bei der Zerkleinerung zerstört und aufgrund des geringen Gewichts mit dem Staub ausgetragen werden. Aufgrund der Zerkleinerung von unter anderem Leiterplatten und anderen hoch-kunststoffhaltigen Elektronikschrotten, besitzen diese Filterstäube einen hohen Anteil an organischem Kohlenstoff. Durch den hohen Energieinhalt von Reststoffen wie Filterstaub führt der Eintrag dieser Fraktionen in einen Schmelzprozess aufgrund von exothermen Verbrennungsreaktionen zu einem hohen Temperaturanstieg. Um trotzdem den Input von solchen hoch-energiereichen in einen Schmelzprozess nicht zu limitieren, werden energiereiche Fraktionen wie zum Beispiel Filterstaub mit energiearmen, kupferhaltigen Reststoffen kombiniert. So kann der eingebrachte Energieinhalt durch eine Verbrennung mit Sauerstoff optimal zum Aufschmelzen weiterer Fraktionen genutzt werden.

Aufgrund von hohem Gehalt an keramischen Bestandteilen wie Aluminiumoxid und Siliziumoxid bildet sich bei der thermischen Behandlung von Filterstaub eine hochschmelzende Schlackenphase. Um den Schmelzpunkt der Schlacke und gleichzeitig die Viskosität zu senken werden mit dem Filterstaub Flussmittel wie zum Beispiel Kalk kombiniert. Diese übernehmen zudem die Funktion des Bindemittels. Um einer Verstaubung und einem Austrag ins Abgas bei Eintrag von Filterstaub in den Ofen zu vermeiden, muss der Staub mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 50 µm, kompaktiert werden. Die Strategie wird in Bild 7 dargestellt.

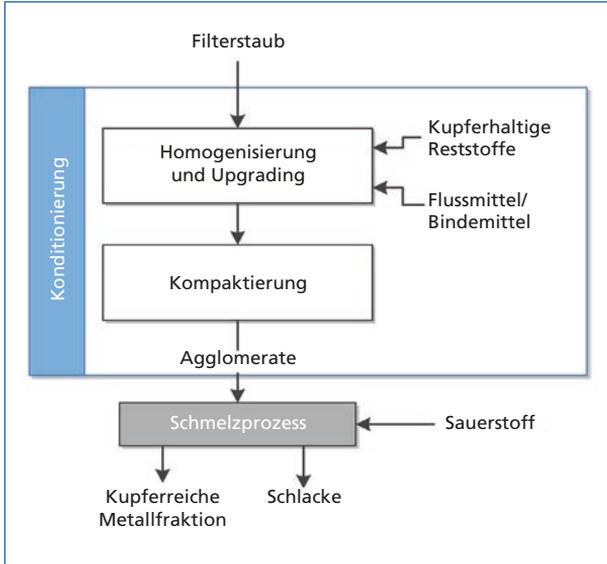


Bild 7:

Recyclingstrategie für Reststoffe aus der Aufbereitung von Elektronikschrott

Nach einer Kompaktierung durch Pelletierung der oben genannten Einsatzstoffe werden so *autogene* Pellets hergestellt. Der enthaltene Kohlenstoff soll so die kombinierte Funktion als Energieträger und Reduktionsmittel erfüllen. Die Zusammensetzung der entstehenden Schlacken und Eintrag von Metallen in die Metallphase werden durch Modellierungen optimiert. Diese Pellets lassen sich dem Hauptschmelzprozess (Kapitel 2.1.) nahezu störungsfrei zuführen. Die Modellierung der Ausgangszusammensetzung zeigt, dass neben einer Schlacken- und Metallphase auch ein hoher Anteil an einer festen Spinell-Phase zu erwarten ist. Versuche zeigen, dass der unkonditionierte Filterstaub nur oberflächlich eingeschmolzen werden kann, wie in Bild 8 dargestellt. Aufgrund der Feinkörnigkeit des Materials kann der durch eine Lanze eingebrachte Sauerstoff nicht optimal umgesetzt werden.

Die Pelletierung der so festgelegten Mischungen gelingt gut (Bild 9) und Einschmelzversuche der autogenen Pellets zeigen zufriedenstellende Ergebnisse im Labormaßstab. Diese werden in Hinblick auf Einschmelzverhalten und Metallausbeute weiter optimiert und dann in den Tonnenmaßstab skaliert.

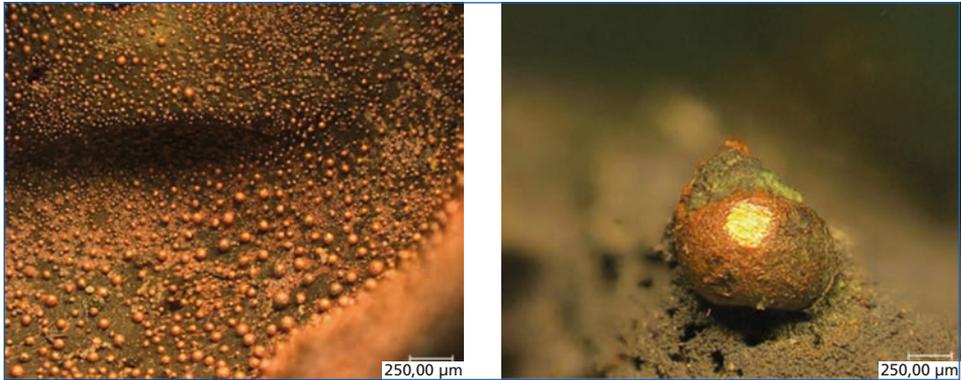


Bild 8: Mikroskopische Auswertung der Ergebnisse der Verbrennung von reinem Filterstaub



Bild 9:

Autogene Pellets aus Filterstaub und Schlackenzusätzen

3. Hydrometallurgische Perspektiven im Elektronikschrottreycling

Hydrometallurgische Verfahren weisen zwei prozesstechnische Vorteile gegenüber dem konventionellen Elektronikschrottreycling auf. Zum einen ermöglichen diese nass-chemischen Verfahren eine äußerst selektive Metallgewinnung und zum anderen eine kosteneffiziente Rückgewinnung niedrigkonzentrierter Elemente. Durch die Wahl der Prozessparameter können gezielt Elemente extrahiert und anschließend separiert werden. Daher zielt ein Behandlungsverfahren am IME auf die direkte Behandlung von Elektronikschrott ohne vorangehende mechanische oder thermische Vorbehandlungsschritte. Hierdurch können Metalle, die nicht durch das chemisch beständige Kunstharz Epoxid bedeckt sind, selektiv von der Oberfläche extrahiert

werden. Dies ist beispielsweise für die Lötmetalle Blei und Zinn mithilfe gewöhnlicher Mineralsäuren möglich. Vor allem für das Edelmetall Gold bietet sich die oberflächliche Extraktion an.

Gold spielt aufgrund seines hohen Wertanteils im Elektronikschrott eine hervorgehobene Rolle beim Recycling. Verglichen mit primären Quellen, die bereits ab 1 ppm Goldanteil abgebaut werden, weist Elektronikschrott eine vielfach höhere Konzentration auf [7, 17]. Bei vielen Bauteilen wie Prozessoren, RAM-Speicher oder Leiterplatten beträgt die Konzentration sogar mehr als 200 ppm [12]. Gold macht somit einen Großteil des enthaltenen Metallwertes in diesen Bauteilen aus [11]. Aus diesem Grund werden diese Schrott-Fractionen für gewöhnlich händisch vom Elektronikschrott getrennt und separat zu vergleichsweise hohen Preisen verkauft [15]. Bei Zuführung dieser Fractionen in die konventionelle Recyclingroute von Elektronikschrott, bestehend aus Einblaskonverter, Anodenofen und Kupferelektrolyse, ist das Gold über mehrere Wochen prozesstechnisch gebunden. Dies geht mit einer hohen Kapitalbindung einher. Erste Kupferhütten überlegen bereits, die Elektrolyse zu unterbrechen, um den goldhaltigen Anodenschlamm frühzeitig entnehmen zu können.

Gold wird aufgrund seiner guten Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit als Beschichtungsmaterial für elektrische Kupferkontakte verwendet und taucht somit vorwiegend oberflächlich auf. Zur raschen Rückgewinnung dieses Edelmetalls eignen sich diverse Laugungsmedien. Das in der Primärgewinnung gängige Cyanid wird aufgrund seiner starken Umweltbelastung nicht am IME untersucht. Neben Cyanid eignet sich unter anderem Königswasser zur Goldlaugung. Königswasser wird seit längerer Zeit vor allem von kleineren Edelmetall-Recyclingbetrieben für die Rückgewinnung von Gold aus diversen sekundären Ressourcen verwendet, Nachteile dieses Laugungsmittels jedoch sind dessen hohe chemische Aggressivität und die mangelnde Selektivität. Alternative Stoffe zur Goldextraktion sind Thiosulfat, Thioharnstoff und Elemente Halogensgruppe [5, 9]. Mithilfe der Halogene Brom oder Jod und geringer Mengen Wasserstoffperoxid, kann Gold bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur in wenigen Minuten vollständig und selektiv extrahiert werden [13], wie Bild 10 zeigt. Auf dem rechten Bild ist das charakteristische Rot von Kupfer zu erkennen, welches zuvor mit einer dünnen Goldbeschichtung bedeckt war. Die Metalle Blei und Zinn

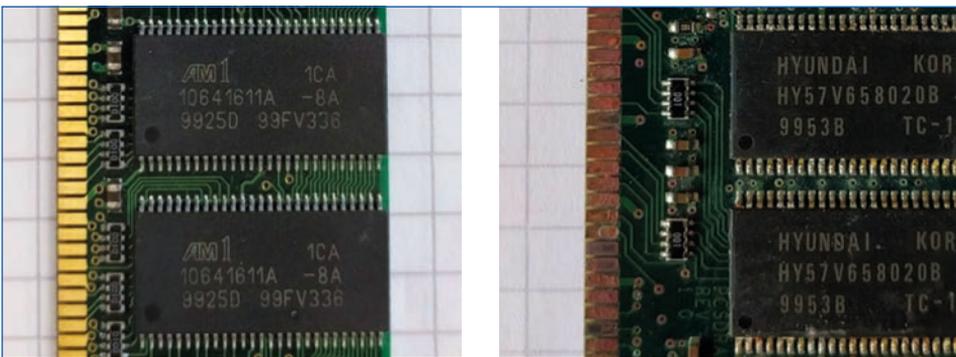


Bild 10: Selektive Goldextraktion – links vor, rechts nach der Behandlung

werden durch dieses Lösungsmittel nicht angegriffen. In mehreren Experimenten mit verschiedenen Elektronikschrott, sowohl pyrolysiert als auch zerkleinert, wurde die Selektivität und Vollständigkeit der Goldlaugung mit Halogenidlösungen bestätigt. Jod ist besonders aufgrund seiner geringen Umweltauswirkungen als Cyanidalternative interessant [16].

Ein weiterer Ansatz des hydrometallurgischen Recyclings zielt auf die Metallrückgewinnung aus Pyrolysekoks, welches durch thermische Konditionierung entsteht. Durch Siebtrennung des Pyrolysekoks können die enthaltenen Metalle in verschiedenen Siebfraktionen angereichert und gezielt behandelt werden. Mittels mehrstufiger Laugung wird die selektive Extraktion und Separation der enthaltenen Metallgruppen ermöglicht. Auch die Rückgewinnung der Edelmetalle sowie anderer niedrig konzentrierter Metalle wie Tantal, Gallium und der Seltenen Erdelemente aus dem Pyrolysekoks wird dadurch ermöglicht. Somit besteht die Möglichkeit einer vollständigen Metallrückgewinnung.

4. Bündelung der Forschungsfelder

Seit 2016 ist das IME u.a. in die Forschungsprojekte MetalSens und ARGOS eingebunden, welche der Fördermaßnahme r⁴ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung zugeordnet sind. Diese Forschungsvorhaben zielen darauf ab, neue Recyclingansätze zu erarbeiten, die in besonderem Maße die komplette Prozesskette des WEEE Recyclings am Beispiel von 19 Zoll Leiterplatten oder auch bestimmter Elektroschrottfractionen adressieren. Beginnend mit der optimalen mechanischen Aufbereitung, über gezielten Einsatz von Sensortechnik bis hin zu einer metallurgischen Extraktion und Bereitstellung von Technologiemetallen werden Lösungen zu Branchen- und prozessübergreifenden Abhängigkeiten und Einflussmaßnahmen ermittelt. Einzelschritte der verschiedenen Prozessstufen, zum Beispiel der freisetzen- den *Entstückung* für die spätere Detektion und metallurgische Rückgewinnung, sollen aufeinander abgestimmt werden und schließlich Lücken zwischen den Prozessstufen unter Berücksichtigung individueller Anforderungen geschlossen werden.

Innerhalb der Konsortien übernimmt das IME den Teil der Materialcharakterisierung und -bewertung sowie die Auswahl geeigneter Prozessmodule zur höchstmöglichen Rückgewinnung der Zielmetalle. Dabei wird besonders auf die zuvor beschriebenen Einzelprozesse zurückgegriffen, welche auf die jeweiligen Materialien angewendet werden. Über die Auswahl, Optimierung und Kombination der einzelnen Teilprozesse kann ein maßgeschneiderter Gesamtprozess entworfen werden, welcher der Komplexität des Einsatzmaterials und den Ansprüchen an die zu erzielenden Produkte gerecht wird.

5. Quellen

- [1] Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV): Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis. 2001
- [2] Ayhan, M.: Autotherme Wertmetallrückgewinnung aus WEEE-Schrott durch energieoptimierte Zero-waste- Metallurgie, TP: Validierung durch Scale up, 2012 BMBF 033R003B Schlussbericht

- [3] Binnewies, M.; Bokelmann, K.; Gellermann, C.; Gäth, S.; Stauber, R.: Konzepte zur Wiedergewinnung strategischer Metalle über die Gasphase. *Chemie Ingenieur Technik* 87, 11. 2015, S. 1486-1497
- [4] Chancerel, P.; Meskers, C. E.; Hagelüken, C.; Rotter, V. S.: Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Industrial Ecology* 13, 5. 2009, S. 791-810
- [5] Gökelma: A Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide. 2016
- [6] Gunn, G.: *Critical Metals Handbook*. John Wiley and Sons, Ltd. 2014
- [7] Kasper: *Electronic Waste: Recycling Techniques*. 2015
- [8] Luda, M.P.: Pyrolysis of WEEE plastics. In: *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 239-263
- [9] Marsden: *The Chemistry of Gold Extraction*. 2009
- [10] Maurell-Lopez, S.: Autotherme Wertmetallrückgewinnung aus WEEE-Schrott durch energieoptimierte Zero-waste- Metallurgie, *Chemie Ingenieur Technik* 2012, 84, No. 10, 1733-1739
- [11] Montero: Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique. 2012
- [12] REWR: eScrap Refiner's Gold Mining Guide. 2012; http://refinementofpreciousmetals.com/Rev_0.7.1.pdf. Accessed 2 January 2017.
- [13] Sahin: A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching. 2015
- [14] Scheirs, J.; Kaminsky, W.: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Wiley Series in Polymer Science. 2006
- [15] Schrott24.de: altmetall-ankauf. <http://www.schrott24.de/altmetall-ankauf/elektronik/>. Accessed 2 January 2017.
- [16] Syed: Recovery of Gold from Secondary Sources: A Review. 2012
- [17] US Geology Survey: Obsolete Computers, *Gold Mine*, or High-Tech Trash? Resource Recovery from Recycling. 2001