

Autotherme Metallrückgewinnung aus WEEE-Schrott

Sebastian Maurell-Lopez, Mehmet Ayhan, Marcus Eschen und Bernd Friedrich

1.	Elektronikschrott
2.	Aufbereitung von Elektronikschrott.....
3.	Stand der Technik zur pyrometallurgischen Aufbereitung
3.1.	Der Verbrennungsprozess.....
3.2.	Recycling am Beispiel des ISA-Smelters
3.3.	Der TBRC-Prozess.....
4.	Charakteristik des untersuchten Materials.....
5.	Versuche im Technikumsmaßstab.....
5.1.	Versuchsaufbau und -durchführung
5.2.	Ergebnisse und Diskussion
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....
7.	Literatur.....

WEEE ist der englische Ausdruck für Elektronik- und Elektrogeräte, die ihre Nutzungsdauer überlebt haben oder durch einen Defekt diesem Status entsprechen.

In Deutschland regelt das ElektroG den Weg der Elektronik- und Elektroaltgeräte in die Verarbeitung und das spätere Recycling. Diese Bestrebungen haben europaweit mit der Richtlinie 2002/96/EC vom 27.01.2003 ihren Ursprung genommen. Das ElektroG schreibt das Recycling von Altgeräten zwingend vor. Allerdings gibt es Stoffströme, die sich dieser Regelung entziehen. Daran wird in der Zukunft gearbeitet werden müssen. Eine Möglichkeit das Recycling in Deutschland lukrativer zu gestalten bietet die Forschung. Nur durch Forschung können ressourcen- und kosteneffiziente Verfahren entwickelt werden, die somit den Standort Deutschland stabilisieren können.

In Elektronikschrott sind sehr wertvolle Wertstoffe wie Edelmetalle (Au, Pt, Pd), strategische Metalle (Ga, Ge, Te) oder Basismetalle (Cu, Fe, Al) enthalten. Dabei bilden die Edelmetalle in der Regel den größten Geldwert ab. Daher galt ein großes Augenmerk in der Vergangenheit der Wiedergewinnung dieser Elemente. Bei den Basismetallen gab es viele Bemühungen den Schrott in bereits bestehende Prozesse mit einzugliedern. Diese Arbeit setzt ein Augenmerk auf die Basismetalle und dabei im speziellen Kupfer. Im Weiteren werden verschiedene Verfahren dargestellt, mit denen Kupfer aus Elektronikschrott wiedergewonnen werden können. Dabei ist der TBRC-Prozess (Top Blown Rotary Converter) besonders gut für das Recycling von Elektronikschrotten geeignet. In dieser Arbeit wird von ersten Versuchen berichtet, bei denen ein autothermes Einschmelzen von verschiedenen Kupferreichen Elektronikschrottfractionen erreicht werden konnte.

1. Elektronikschrott

Laut WEEE-Direktive der Europäischen Union 2002/96/EC vom 27.01.2003 und dem ElektroG vom 25.03.2005 sind Elektro- und Elektronikaltgeräte solche Geräte, die zu ihrem ordnungsgemäßen Betrieb elektrische Ströme oder elektromagnetische Felder benötigen und Geräte zur Erzeugung, Übertragung und Messung solcher Ströme und Felder, die für den Betrieb mit Wechselstrom von höchstens 1.000 Volt bzw. Gleichstrom von höchstens 1.500 Volt ausgelegt sind. Es gliedert alle Elektro- und Elektronikaltgeräte in zehn Klassen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1: Die Kategorien und dazugehörigen Geräteklasse des ElektroG und das Jahresaufkommen der einzelnen Kategorien in 2008

Kategorie	enthaltene Geräteklassen	Aufkommen t
1	Haushaltsgroßgeräte	260.000
2	Haushaltskleingeräte	80.000
3	IT- und Telekommunikationsgeräte	160.000
4	Geräte der Unterhaltungselektronik	150.000
5	Beleuchtungskörper	10.000
6	elektrische und elektronische Werkzeuge	20.000
7	Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte	8.000
8	medizinische Geräte	3.000
9	Überwachungs- und Kontrollinstrumente	2.000
10	automatische Ausgabegeräte	6.000

Quelle: WEEE Elektro- und Elektronik-Altgeräte, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee> vom 04.01.2011

In §1 des ElektroG ist das Sammelziel aus privaten Haushalten von vier Kilogramm pro Einwohner und Jahr festgeschrieben. Von diesen vier Kilogramm sollen laut § 12 mindestens 80 % des durchschnittlichen Gewichts bei Geräten der Kategorien 1 und 10, mindestens 75 % bei Geräten der Kategorien 3 und 4 und mindestens 70 % bei Geräten der Kategorien 2, 5, 6, 7 und 9 verwertet werden. Bei Gasentladungslampen soll die Verwertung bei mindestens 80 % des Gewichts der Lampen liegen. Unter Verwertung versteht das ElektroG *Verfahren, die im Anhang II B des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes genannt werden*. Weiterhin sollen bei Geräten der Kategorien 1 und 10 mindestens 75 % des durchschnittlichen Gewichts eines Gerätes wiederverwendet und stofflich verwertet werden, bei Geräten der Kategorien 3 und 4 mindestens 65 % und bei Geräten der Kategorien 2, 5, 6, 7 und 9 mindestens 50 %. Unter anderem ist geplant, das Sammelziel von vier Kilogramm pro Einwohner und Jahr auf 65 % des Durchschnittgewichts der in den zwei Vorjahren in Umlauf gebrachten Elektro- und Elektronikgeräten heraufzusetzen. Im weiteren Zeithorizont sollen die Verwertungs- und Wiederverwendungsquoten um je 5-%-Punkte angehoben werden. [2] In 2008 wurden in der EU 3,2 Millionen Tonnen Elektro- und Elektronikaltgeräte gesammelt in Deutschland waren es 700.000 Tonnen, die sich wie in Tabelle 1 zu sehen ist, aufteilen. [3]

Bauteile, die getrennt behandelt werden müssen, sind PCB-Kondensatoren, Quecksilberbauteile, Batterien, Leiterplatten, FCKW, Flüssigkristallanzeigen.

Generell kann die Zusammensetzung mit etwa einem Drittel Kunststoff, einem Drittel Metall und einem Drittel Keramik wiedergegeben werden. Elektronikschrott aus der Informations- und Telekommunikation besitzt einen höheren Gehalt an Edelmetallen als Haushaltsgroßgeräte. [4] Tabelle 2 zeigt durchschnittliche Zusammensetzungen einiger Elektronikschrottfractionen nach der Geräteherkunft.

Tabelle 2: Durchschnittliche Zusammensetzung des Elektronikschrottes nach Geräteherkunft aus verschiedenen Literaturquellen

Schrottsorte	Einheit	Tastatur	PC-Schrott		Leiterplatten				typischer E-Schrott	
		4)	4)	2)	1)	4)	2)	3)	2)	3)
Silber	ppm	500	90	189	1.053	3.000	639	1.084	210	738
Gold	ppm	50	10	16	70	80	566	179	150	60
Palladium	ppm	20	4	3			124	75	20	30
Kupfer	Ma.-%	13,0	7,0	7,0	3,0	25,0	14,3	18,1	16,4	17,8
Eisen	Ma.-%	3,0	< 0,1	20,0	7,7	5,0	4,5	5,6	27,3	2,9
Zink	Ma.-%	3,0	1,2		1,4	1,5		1,4		1,2
Nickel	Ma.-%	0,6	0,2	0,9	0,2	0,5	1,1	0,5		0,3
Blei	Ma.-%	0,3	1,5	6,0	1,0		2,2	1,0	1,4	2,3
Aluminium	Ma.-%	18,0	11,0	14,0	4,8	3,0	2,8	7,3	11,0	2,3
Antimon	Ma.-%	0,3	0,5		0,4	0,1		0,5		0,2

Quellen:

- ¹⁾ Bernardes, A.; Bohlinger, I.; Rodriguez, D.; Milbrandt, H.; Wuth, W.: Recycling of printed circuit boards by melting with oxidizing/reducing top Blowing process. In: The Minerals, Metals & Materials Society (1997), EPD Congress, S. 363-375
- ²⁾ Cui, J.; Zhang, L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. In: Journal of Hazardous Materials (2008), Band 158, S. 228-256
- ³⁾ Maurell-Lopez, S.; Gül, S.; Friedrich, B.; Ayhan, M.; Eschen, M.: Metallurgical Fundamentals for an Autothermic Melting of WEEE in a Top Blown Rotary Converter. Proceedings of European metallurgical Conference EMC 2011, Clausthal-Zellerfeld
- ⁴⁾ Waltritsch, S.: Electronic Scrap Processing. In: BHM 148. Jg. (2003); Heft 1, S. 10-12

2. Aufbereitung von Elektronikschrott

Die mechanische Behandlung und Aufbereitung von Elektro- und Elektronikaltgeräten kann im Groben in eine manuelle Schadstoff-Entfrachtung und anschließend mehrere Zerkleinerungs- und Sortierungsschritte unterteilt werden. Die mechanische Aufbereitung ist grob in Bild 1 dargestellt.

Durch die mechanische Verarbeitung wird bestimmt, welchem Verwertungsprozess das Material anschließend zugeführt wird und somit auch, welche Materialien wiedergewonnen werden können. [5]

Bei der manuellen Entfrachtung werden sowohl funktionsfähige Bauteile wie auch schadstoffhaltige Komponenten, z.B. Quecksilberschalter, PCB-Kondensatoren usw., aus den Altgeräten entfernt. Schadstoffe wie Quecksilber-haltige Schalter und PCB enthaltende Kondensatoren sind vor der Zerkleinerung zu entfernen, da eine spätere Entfernung/Zersetzung/Abscheidung extremen Aufwand und Kosten verursachen würde. Da für die manuelle Demontage sehr viel Erfahrung notwendig ist, kommen in erster Linie erfahrene und geschickte Arbeiter zum Einsatz, die die richtigen Bauteile identifizieren und ausbauen können. Ebenfalls werden mehr Komponenten deponiert, als zu riskieren, dass Schadstoffe in den Recyclingkreislauf eintreten. Die manuelle Schadstoffentfrachtung kann alternativ vor oder nach dem ersten Zerkleinerungsschritt erfolgen. [4, 5, 7, 1]

Eine automatische Demontage der Bauteile konnte bisher technisch und ökonomisch nicht dargestellt werden. Hierbei ist es noch nicht gelungen die Technik so zu programmieren, dass eine Vielzahl verschiedener Modelle und Typen verarbeitet werden können. Für eine vollständige automatische Demontage ist noch viel Forschungsbedarf notwendig.

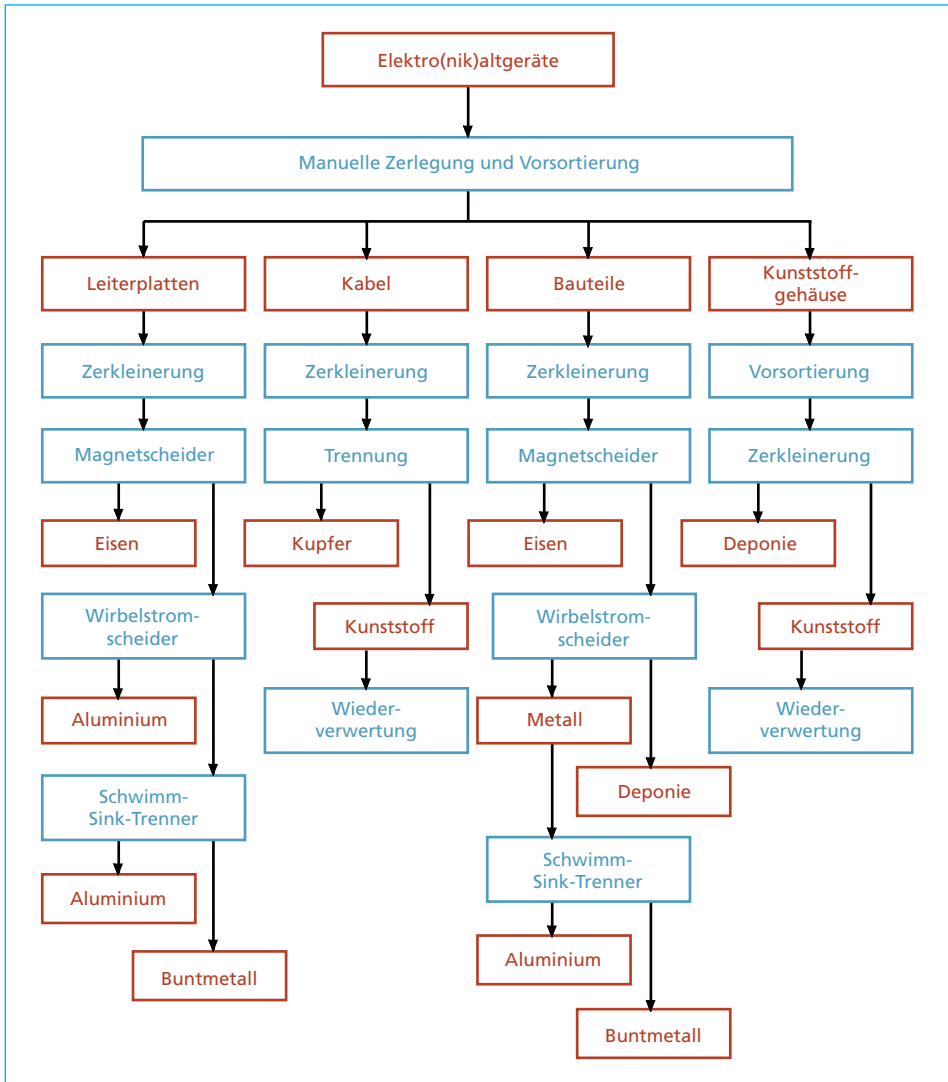


Bild 1: Darstellung der mechanischen Aufbereitungswege von Elektro(nik)altgeräten

Die momentanen 312 deutschen Zerlegeanlagen besitzen zusammen eine Kapazität von 1,2 Millionen Tonnen. Die Verarbeitungsmenge liegt allerdings momentan nur bei 600.000 Tonnen pro Jahr. [8]

Mit einer Zerkleinerung auf eine Korngröße von 40 bis 50 mm wird eine anschließende Trennung von Kunststoffen, Stahl und Aluminium ermöglicht. Für eine bessere Separation ist aber eine weitergehende Zerkleinerung notwendig. Schätzungen gehen davon aus, dass neunzig Prozent der Stoffe aus Elektronikschrott mechanisch separiert werden können, wenn ökonomische Gesichtspunkte vernachlässigt werden. So kann bei einer Mahlung auf unter 1mm eine Trennschärfe von über 98 % in den Konzentraten erreicht werden. [4, 7]

Für die mechanische Verarbeitung von Elektronikschrott werden zur Zerkleinerung Schredder, Hammerprallmühlen, Schneidmühlen, Schwingmühlen oder Kugelmühlen verwendet. Kriterien für die Wahl der einzelnen Aggregate sind neben Selektivität Durchsatzmenge und die gewünschte erwünschte Korngröße. Nach dem Zerkleinerungsschritt erfolgt die Sichtung und Trennung der einzelnen Wertstofffraktionen. Hierfür können die Aggregate Wirbelstromscheider, Magnetscheider, Schwimm-Sink-Scheider, Schwerkrafttrenner und Walzenscheider eingesetzt werden. Um die gewünschten Fraktionen zu erzeugen, sind verschiedene Kombinationen der erwähnten Zerlege- und Scheideverfahren möglich. Die Kombination muss aber flexibel auf das Einsatzgut angepasst werden können. [4, 9, 7]

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass nach der mechanischen Behandlung (Demontage, Zerkleinerung, Klassierung) durchschnittlich aus einer Tonne Altgeräte 27 % manuell aussortiert werden. 33 % sind in einer Eisenfraktion enthalten. 26 % werden in einer Kunststofffraktion zusammengefasst und nur 13 % ergeben eine kupferreiche Verbundfraktion, wie in Bild 2 zu sehen ist. [5]

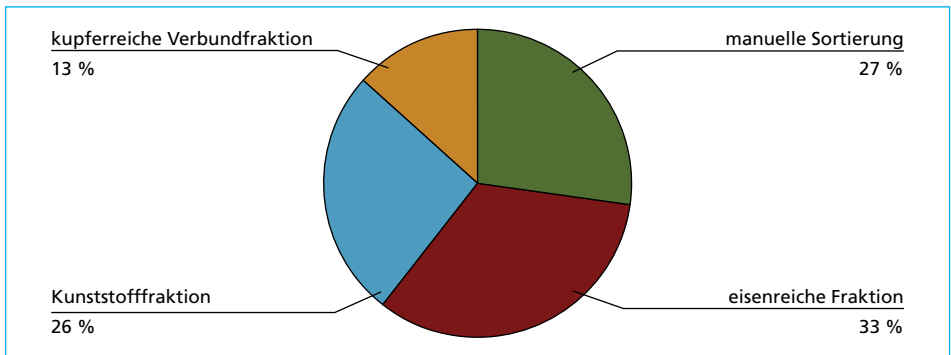


Bild 2: Elektronikschrott-Fraktionen – Zusammensetzung nach der mechanischen Aufbereitung

Quelle: Rotter, V.; Chancerel, P.: Edelmetallrückgewinnung aus Elektro- und Elektronikaltgeräten durch Aufbereitung. In: Müll und Abfall (2009), Nr. 2, S. 78-82, bearbeitet

Ein Teil der manuell sortierten Komponenten, wie z.B. die Leiterplatten, werden separat mechanisch aufbereitet. Dabei wird eine Verteilung der Fraktionen erreicht, die in Bild 3 dargestellt ist. In dem Staub sind viele Wertmetalle enthalten und machen im Falle von

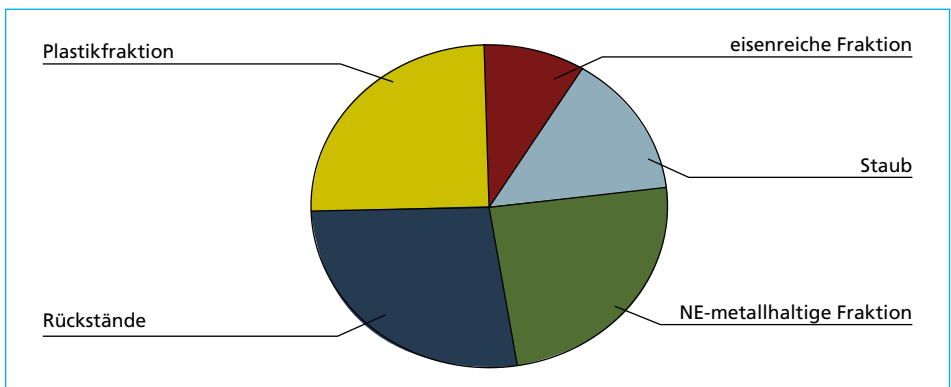


Bild 3: Entstandene Fraktionen bei der mechanischen Aufbereitung von Leiterplatten

Gold sogar den Hauptaustragsweg aus. Der Hauptaustag für die anderen Phasen stellt die jeweilige Fraktion dar.

3. Stand der Technik zur pyrometallurgischen Aufbereitung

In diesem Kapitel werden die Vorbehandlung, das Mitrecycling oder das Direktrecycling anhand einiger Beispielf Verfahren beschrieben. Als Vorbehandlungsverfahren werden die Verbrennung und Pyrolyse beschrieben. Bei dem Mitrecyclingverfahren werden der Einsatz von Elektronikschrott in einem ISA-Smelter beschrieben. Der TBRC-Prozess wird als Direktrecyclingprozess erläutert.

3.1. Der Verbrennungsprozess

Da Elektronikschrott schon seit jeher problemlos mit dem Hausabfall in einer Verbrennungsanlage verbrannt werden konnte, besteht die Möglichkeit, dass der Drehrohrofenprozess, der in Bild 4 aufgezeigt wird, für das Elektronikschrottreycling auch individuell eingesetzt wird. Der Prozess besteht aus einem Drehrohr und einer aufwendigen Abgasbehandlungsanlage, da in dieser Anlage auch stärker kontaminierte Abfälle verarbeitet werden können.

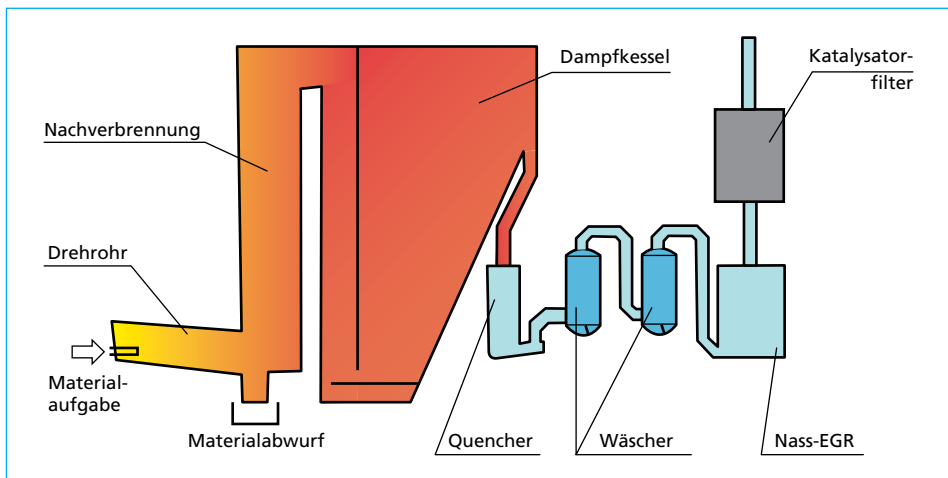


Bild 4: Verbrennungsprozess in schematischer Darstellung

Quelle: Joachim, J.; Leidinger, W.; Mätschke, M.; Calaminus, W.; Vickus, E.; Kuckelsberg, W. (Erfinder); Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG, Leverkusen (Anmelder); Patent DE 10 2005 021 656 A1: Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus Abfällen und anderen Materialien mit organischen Bestandteilen. Offenlegungstag: 09.11.2006

Das Verfahren besteht aus einem etwa 10 m langen Drehrohr, das eine Umdrehungsgeschwindigkeit von zehn bis zwanzig Umdrehungen pro Stunde besitzt. Die Verweilzeit des Einsatzmaterials liegt bei etwa 1,5 Stunden. Mit Hilfe eines Stützbrenners erfolgt die Aufwärmung des Schrottes. Falls zu viel Wärme durch die Verbrennung der Organik entsteht, kann Wasser in den Reaktor eingeleitet werden. Das behandelte Material fällt am Ende des Prozesses in ein Wasserbad. Im Ofen wird das Gut auf 700 bis 850 °C aufgeheizt. Das Abgas wird einer Nachverbrennungskammer zugeführt und dort auf eine Temperatur von über 1.000 °C erhitzt. Die Verweilzeit beträgt etwa zwei Sekunden. Der Drehrofenprozess eignet sich nur für die Vorbehandlung von Elektronikschrott, eine weitere Endverarbeitung aus Schmelzen und Raffinieren muss noch folgen. [11]

3.2. Recycling am Beispiel des ISA-Smelters

Ein Beispiel für einen Prozess, der in einem ISA-Smelter durchgeführt wird ist der von der Aurubis AG entwickelte KRS-Prozess. In dem KRS (Kayser-Recycling System) werden Einschmelzen, Konvertieren und Mischzinnengewinnung vereint. In Bild 5 ist der ISA-Smelter dargestellt.

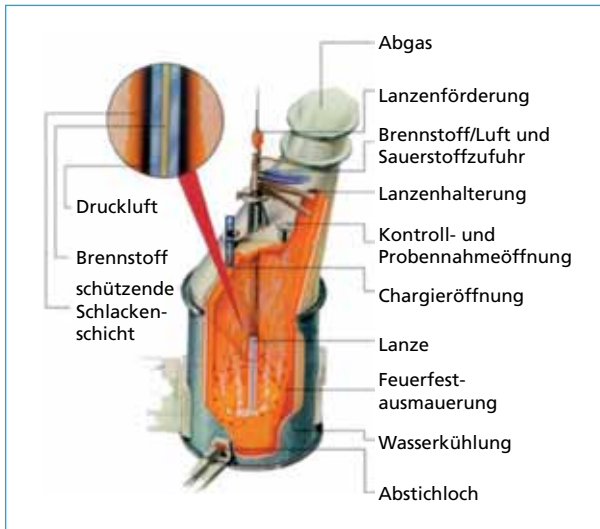


Bild 5:

Prinzipbild eines ISA-Smelters

Quelle: Ausmelt/Isasmelt Matte Smelting: Part Two, <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktm&NM=268> vom 04.01.2012, bearbeitet

Der ISA-Smelter wird sowohl für das reduzierende Einschmelzen, als auch für das oxidierende Konvertieren genutzt. Der Reaktor ist ein zylindrisches, feuerfest zugestelltes Ofengefäß und besitzt jeweils eine Abstichöffnung für Metall und Schlacke. Die Zuführung der Einsatzmaterialien erfolgt von oben über die Chargieröffnung. Je nach Prozessschritt, ob reduzierend oder oxidierend, werden die Zusatzstoffe wie Reduktionsgase und Sauerstoff über die Lanze eingeblasen. Der Prozess weist hohe Schmelzgeschwindigkeiten und hohe Turbulenzen auf. Das Abgas wird zur Abgasbehandlung weitergeleitet.

Das entwickelte System zum Recycling von sowohl traditionellen Recyclingstoffen, wie Rückstände und Legierungsschrotte, als auch Recyclingmaterial, wie Elektro- und Elektronikschrotten wird in Bild 6 stark vereinfacht gezeigt.

Das Verfahren beginnt mit einer Probenahme und Materialvorbereitung. Bei der Materialvorbereitung steht die Trennung und Zerkleinerung der Elektronikschrotte im Vordergrund. Kunststoffe und Aluminium werden bestmöglich entfernt. Der verbleibende organische Anteil wird als Reduktionsmittel verwendet und mindert damit den Koksverbrauch. Das Material wird anschließend dem Ofen zugeführt. Der Ofen wird batchweise betrieben. Im ersten Prozessschritt werden die kupferarmen Einsatzstoffe chargiert und reduzierend eingeschmolzen. Die Wertmetalle wie Cu, Sn, Ni, Pb und auch Edelmetalle werden in der Kupferschmelze gesammelt, wobei Zink als Zinkoxid im Flugstaub ausgetragen wird. Die Schlacke mit Eisen- und Siliziumoxid wird am Ende des ersten Prozessschrittes abgestochen, während das Schwarzkupfer im Reaktor zurückbleibt. In der zweiten Prozessstufe wird das Schwarzkupfer durch Sauerstoff konvertiert. Neben dem Sauerstoff werden Kühlschrotte und Schlackenbildner hinzu chargiert. Während Zinkoxide weiterhin über den Flugstaub ausgetragen werden, wird das Blei und Zinn in der Schlacke angereichert. Nach diesem Prozessschritt entsteht Blisterkupfer, welches einem Anodenofen zur weiteren Raffination

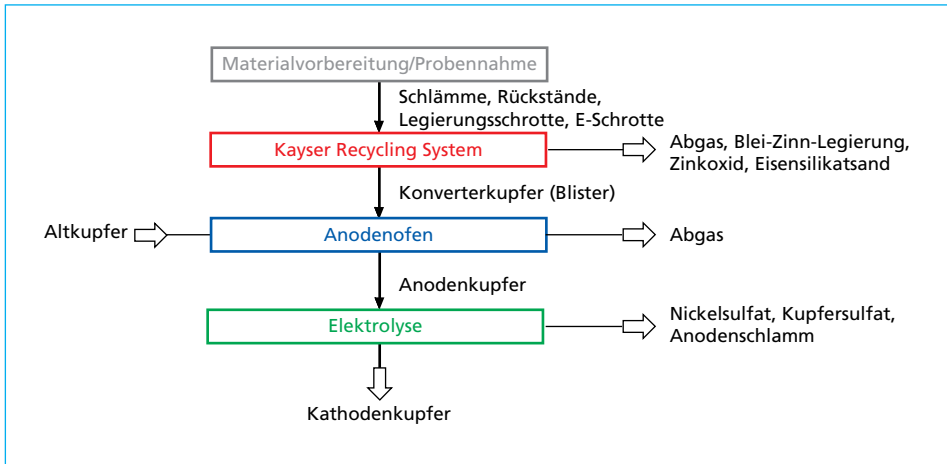


Bild 6: Elektronikschrötreycling bei der Firma Aurubis AG

nach: Fuchs: Präsentation der Firma Aurubis AG am 22.09.2009, GDMB Copper Committee Meeting

weitergeführt werden kann. Nach der Raffination hat die Schmelze einen Kupfergehalt von 98,5-99 %. Diese wird zu Anoden für die Elektrolyse gegossen. Die Edelmetalle, die während des Prozesses im Kupfer weiter getragen worden sind, werden im Elektrolyseprozess im Anodenschlamm gesammelt und zur Edelmetallaufbereitung geführt. Neben dem 99,99 %-ig reinem Kupfer gewinnt man sowohl Nickel- als auch Kupfersulfate. [13, 14]

Wie auch die Firma Aurubis in Lünen nutzt Umicore den ISA-Smelter zum Schmelzen von Elektronikschröten. Neben den Metallen fallen auch Schwefelsäure und Schlacke als Nebenprodukte an. Einsatzmaterialien sind neben Elektronikschröten, Speisen, Anodenschlämme und Katalysatoren. Umicore teilt den Recyclingablauf in zwei Prozessströme, die Edelmetallbehandlung und die Basismetallbehandlung. Die Basismetallbehandlung basiert auf der Blei-/Kupfer-/Nickelmetallurgie, bei der die Basismetalle (Kupfer und Blei) als Träger für die Edelmetalle und Sondermetalle dienen. Die Hauptprozessschritte der Edelmetallbehandlungsrouten sind das Schmelzen, die Kupferlaugung und die Elektrolyse. Die Kupferschmelze aus dem ISA-Smelter trennt die Edelmetalle von den restlichen Metallen die in der Schlacke verbleiben und der Basismetallbehandlung zugeführt werden. Die Kupferphase wird der Laugung zugeführt und aus der Winning-Elektrolyse wird dann Kupfer gewonnen, wobei die Edelmetalle im Laugungsrückstand verbleiben und in der Edelmetallaufbereitung gewonnen werden. Die Edelmetallgewinnung geschieht durch das Treibverfahren und eines entwickelten Verfahrens zur Silber-Affinerie. [15]

Durch eine Tonne des im Elektronikschröten enthaltenen Organikanteils können im ISA-Prozess bisher etwa 0,6 Tonnen Kohle oder 0,1 Tonnen Öl ersetzt bzw. eingespart werden. [10]

3.3. Der TBRC-Prozess

Der TBRC-Prozess findet in einem dreh- und kippbaren Ofenaggregat statt, das in Bild 7 zu sehen ist.

Der Prozess wird batchweise betrieben. Der leere Ofen wird in der senkrechten Position (Öffnung des Ofens zeigt nach oben) mit Elektronikschröten befüllt. Anschließend wird

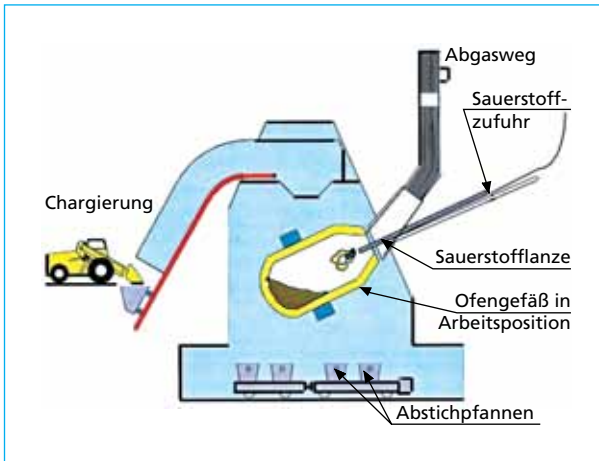


Bild 7:

Schematische Darstellung des TBRC-Prozesses

Quelle: Lehner, T.: Recycling at Boliden's Rönnskär Smelter: Metallurgy, Management and Money. Präsentation beim Kupferfachausschuss 08. bis 10.09.2009, Osnabrück

der Ofen in Betriebsposition gefahren, bei hoher Drehgeschwindigkeit Sauerstoff in den Ofen eingeleitet und auf das Material aufgeblasen. Durch die Drehgeschwindigkeit kann die Menge an erzeugtem Gas reguliert werden, welches einen hohen Energiegehalt besitzt. Am Ende des Prozesses entsteht eine Kupferphase, die alle Elemente erhält, die edler sind als Eisen. Daneben wird eine Schlacke produziert. [20]

4. Charakteristik des untersuchten Materials

Für die Untersuchungen werden zwei verschiedenen Schrottsorten verwendet. Eine Sorte ist zerkleinerter, kupferreicher Mischschrott, der in Bild 8 gezeigt wird. Die andere Schrottsorte sind zerkleinerte Leiterplatten, die in Bild 9 dargestellt sind.



Bild 8: Kupferreiche Mischschrottfraktion



Bild 9: Leiterplattenfraktion

Die beiden Schrottfractionen unterscheiden sich teilweise stark in ihrer Zusammensetzung (z.B. Kohlenstoff, Silizium oder Edelmetalle). Der Unterschied ist auch optisch durch eine unterschiedliche Farbgebung gut zu erkennen. Die genauere Zusammensetzung der Schrottfractionen wurde für die Leiterplatten aus mehreren Analysen gemittelt. In Tabelle 3 sind die erhaltenen Minimal- und Maximalwerte sowie der Mittelwert für den Kunststoffanteil und die Metalle angegeben. Außerdem wurde der Heizwert der Schrotte ermittelt.

Tabelle 3: Ausgangszusammensetzung der Elektronikschrottfractionen

Fraktion Element	Mischschrottfraction			Leiterplattenfraction		
	Min-Wert	Max-Wert	Mittelwert	Min-Wert	Max-Wert	Mittelwert
	Gew.-%					
Kohlenstoff	23,84	40,85	32,25	17,40	24,00	21,04
Kupfer	17,50	18,00	17,77	10,20	22,80	18,08
Silicium	6,30	7,30	6,80	14,30	20,00	17,38
Aluminium	2,20	2,40	2,30	5,40	9,70	7,27
Eisen	2,30	3,30	2,90	2,80	6,80	5,55
Calcium	0,72	0,80	0,75	2,30	4,80	3,48
Brom	0,69	1,00	0,83	1,20	2,80	2,07
Zinn	1,00	1,20	1,10	1,00	2,70	1,85
Blei	2,20	2,40	2,27	0,64	1,30	1,01
Zink	1,00	1,40	1,20	0,90	1,80	1,37
Fluor	0,06	0,12	0,10	0,10	2,20	0,79
Nickel	0,26	0,26	0,26	0,25	0,71	0,47
Chlor	0,35	0,36	0,36	0,11	0,32	0,22
Antimon	0,23	0,24	0,24	0,29	0,70	0,49
Magnesium	0,24	0,25	0,24	0,21	0,44	0,31
Silber	104 ppm	1.070 ppm	739 ppm	600 ppm	1.660 ppm	1.084 ppm
Gold	53 ppm	66 ppm	58 ppm	158 ppm	193 ppm	179 ppm
Palladium	28 ppm	34 ppm	31 ppm	50 ppm	88 ppm	75 ppm
Brennwert	6.700 kJ/kg	16.800 kJ/kg	11.100 kJ/kg	7.400 kJ/kg	10.900 kJ/kg	9.417 kJ/kg

Die gemischten Schrotte besitzen einen höheren Organikanteil als die Leiterplatten. In dem Gemisch sind unter anderem Steine, Kunststoffe und ganze Schrauben zu erkennen. Die Leiterplatten besitzen einen geringeren Kohlenstoffanteil, man kann mit dem bloßen Auge Widerstände und Kondensatoren erkennen. In dem Gemischschrott liegen die Kunststoffe und das Metall getrennt voneinander vor, die Leiterplattenfraction sind hauptsächlich Organik-Metall-Verbunde enthalten.

5. Versuche im Technikumsmaßstab

5.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Der Schmelzprozess soll in einem Schritt zu einem Metall mit hohen Kupfergehalten und absetzfähiger Schlacke führen. Im Kupfermetall sollen neben den Edelmetallen alle die bei Kupferrecycling wiedergewinnbare Metalle Sn, Pb, Ni, Zn, Se, Te, Sb, Bi angereichert werden. Das Kupfermetall wird über den Anodenofenprozess der klassischen Verarbeitungslinie zugeführt. Neben dem Kupfermetall wird eine Schlacke eingestellt werden, die ausreichend geringe verwertbare Metallgehalte aufweist und nach der Erstarrung als Mineralstoff einsetzbar ist. Die Verbrennung der organischen Bestandteile soll den Energiebedarf decken und gleichzeitig für die Schmelze eine reduzierende Atmosphäre gewährleisten, wodurch das Ziel wertmetallarme Schlacke zu erhalten, möglich wird.

Die Versuche fanden in dem TBRC des IME Recycling Research Centers (IRRC) in Aachen statt. Dabei handelt es sich um einen Konverter, der dreh- und kippbar gelagert ist. Der TBRC hat ein Schmelzvolumen abhängig vom Neigungswinkel von maximal 600 l bei einem Durchmesser von 1,7 m und einer Höhe von 1,8 m. Ein Betrieb des Ofens ist bei nahezu jedem Neigungswinkel möglich. Die Umdrehungsgeschwindigkeit lässt sich stufenlos auf bis zu 10 U/min variieren. Der Ofen wird mit einem Brenner beheizt. Die maximale Betriebsleistung liegt bei 500 kW. Bei dem Brenner handelt es sich um einen Multifunktionsbrenner, dessen Leistung zwischen 70 und 500 kW eingestellt werden kann. Der Betrieb kann mit Luft bis hin zu reinem Sauerstoff erfolgen, wobei der Wechsel ebenfalls stufenlos verläuft. Material wird über ein flexibles Rohr und ein Öffnung im Ofendeckel chargiert. Oberhalb des Ofens befindet sich eine Vibrationsfördereinrichtung, über die das Material automatisch in den Ofen gefördert und dosiert werden kann. Den Ofen ohne die darüber liegende Dosiervorrichtung zeigt Bild 10.

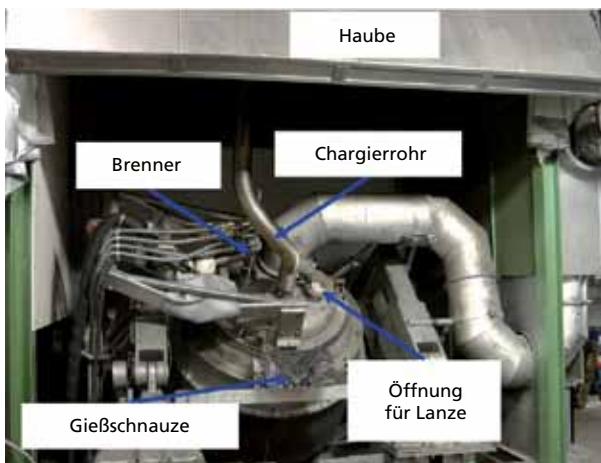


Bild 10:

Top Blown Rotary Converter (TBRC) am IME

Da der Ofen geschlossen betrieben wird, existieren im Deckel insgesamt vier Öffnungen. Eine Öffnung, über die das Abgas abgesaugt wird. Über eine zweite Öffnung wird der Brenner eingeführt. Die Chargierung erfolgt über ein Fallrohr in die dritte Öffnung des Ofendeckels. Durch eine vierte Öffnung wird eine Sauerstofflanze in den Ofen geführt. Die Lanze ist so gelagert, dass die Position im Ofen jederzeit variiert werden kann. Die Temperaturmessungen sind im Abgasrohr und nach der Luftquenche installiert, jedoch nicht im Ofenraum selbst. Über den zu öffnenden Deckel erfolgt der Abguss des Materials. Die Temperaturmessung der Schmelze im Ofen erfolgt über ein Pyrometer.

Die Abgasreinigung muss auf einen solchen Prozess zugeschnitten sein. Hierzu sind zwei Abgaswege vorhanden. Das Prozessabgas verlässt den Ofen mit etwa 1.400 °C und wird in einer Quenche mit Luft auf eine Temperatur von 130 bis 200 °C herabgekühlt. Durch die rasche Abkühlung entstehen keine Dioxine oder Furane. Anschließend wird dem Abgas ein Additiv zugegeben, um Halogensäuren und bei unzureichender Kühlung entstandene Furane und Dioxine abzubinden. Das Prozessgas wird anschließend in einem Elektrofilter von Staub gereinigt. Der zweite Weg wird von den Hauben bedient. Diese saugen die diffusen Emissionen ab, die aus dem Ofen entweichen. Die Haubengase werden durch einen Sackfilter von Staub befreit. Anschließend werden die beiden Abgaswege zusammengeführt und nach dem Gebläse zusätzlich durch einen Wäscher von festen und gasförmigen Verunreinigungen gereinigt. Die Abgasführung ist in Bild 11 dargestellt.

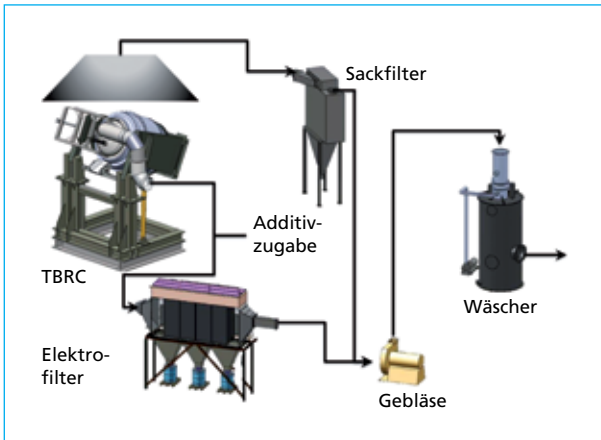


Bild 11:

Abgasreinigungsanlage der Versuchsreihe

Die Versuchsreihe ist so aufgebaut, dass eine langsame Annäherung an den Endprozess die Anlage bezüglich ihrer Grenzen getestet wird.

Bei jedem Versuch werden etwa 1 m^3 Material eingesetzt. Das Material wird über einen Vibrationsförderer in den Ofen chargiert. Nach der Chargierung erfolgt eine kurze Behandlung der entstanden Metallschmelze und Schlacke. Im Anschluss wird der Ofeninhalt komplett in Pfannen entleert. Die Lanze zur Einleitung des Sauerstoffs ist 3 m lang und besitzt einen Durchmesser von einem halben Zoll und besteht aus Edelstahl 1.4878.

Im ersten Versuch wurden 1,2 Tonnen in einer geeigneten Anlage vorverbranntes Material eingesetzt. Dem Material wird Kohlenstoff in Form von PP zugegeben, um den Kohlenstoff, der bei der Vorbehandlung verbrannt wurde, zu ersetzen. Auf diese Weise wird die Autothermiefähigkeit des Prozesses erprobt. Dabei sollte ebenfalls eine geeignete Schlackenführung erreicht werden, ohne auf die Analyse des Metalls und Schlacke zu achten. Im zweiten Versuchsteil wird das vorverbrannte Material ungleichmäßig mit der Leiterplattenfraktion vermischt. Das 1:1-Gemisch besitzt ebenfalls ein Gewicht von 1,2 Tonnen. Im dritten Versuch wird ausschließlich die Leiterplattenfraktion mit einem Gewicht von 900 kg verwendet und im letzten Versuch ausschließlich 800 kg der Mischschrottfraction, die einen höheren Kunststoffanteil besitzt als die Leiterplattenfraktion. Die unterschiedlichen Gewichte hängen von dem Schüttgewicht der einzelnen Fraktionen ab. Die Materialien konnten mit hohen Geschwindigkeiten 150 bis 250 kg/h chargiert werden. Als Schlackenbildner wurden Kalk als Kalksplitt und FeO in Form von Walzenzunder verwendet.

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Der erste Versuch diente neben der Einspielung des Bedienpersonals einem ersten Test der Abgasanlage, ob eine Lückenlose Behandlung des Abgases erfolgen kann. Auch hat der Einsatz des PP-Materials gezeigt, dass ein autothermes Schmelzen mit dem Kohlenstoffgehalt der Schrottsorten möglich ist. Die Schlackenchemie konnte nicht ganz getroffen werden, da die Schlacke doch relativ dickflüssig ist. Dadurch sind hohe Metallverluste durch nicht abgesetzte Metalltropfen entstanden. Dies resultiert in einer noch nicht ausgereiften Metallausbeute von etwa 95 %. Die Metallausbeute ist hierbei die entstandene Menge an Metall im Vergleich zu der Menge Metall, die sich nach der Analyse des Ausgangsstoffes maximal im Einsatzstoff befindet. Eine autotherme Fahrweise ist auf Grund des geringen Kohlenstoffgehaltes des Ausgangsmaterials ausgeschlossen.

Der zweite Versuch zeigte, dass ein Autothermie des Prozesses möglich ist. Trotz der Chargierung der Mischung, die nicht homogen gemischt war, konnte bei dem Betrieb des Brenners ein Temperaturanstieg festgestellt werden. In einer anschließenden brennerlosen Betriebszeit von etwa 2,5 Stunden konnte dagegen ein leichter Temperaturrückgang von nur 40 °C beobachtet werden. In dieser brennerlosen Betriebszeit wurden etwa dreißig Prozent des Materials chargiert. Allerdings war der Sauerstoffeintrag in den Ofen höher als der Bedarf. Die produzierte Metallphase besitzt daher eine Reinheit von über 95 % Cu statt der erwarteten 75 bis 80 % Cu. Daher beträgt die Metallausbeute bei diesem Versuch nur 57 %.

Der dritte Versuch zeigte viele Aufschlüsse über das Abbrandverhalten des Elektronikschrottes in dem TBRC-Reaktor. Zu Beginn der Versuchsreihe war der Ofen mit etwa 1.100 °C zu kalt. Dadurch war die Verbrennung sehr unruhig und unregelmäßig. Eine höhere Temperatur des Ofens ist somit notwendig. Auch ist der Neigungswinkel des Ofens von entscheidender Bedeutung, um eine gleichmäßige Verbrennung und Einschmelzen zu erreichen. Ist der Neigungswinkel des Ofens zu flach, fällt das Material auf die heiße Reaktorwand, verklebt



Bild 12: Querschnitt durch die Produktschlacke von der Kontaktfläche Metall (unten) bis zur Schlackenoberfläche (oben)

miteinander und verbrennt sehr unregelmäßig, was sich in gelegentlichen Verpuffungen äußert. Bei einem steilen Neigungswinkel brennt das Material gleichmäßiger an der Schlackenoberfläche ab. Auch hat die Drehgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Abbrandverhalten. Die Metallausbeute ist mit 115 % sehr hoch. Durch die reduzierenden Bedingungen und die Zugabe von Walzenzunder als Schlackenbildner wurde der Metalleintrag erhöht, da ein Teil des Walzenzunders in die Metallphase übergeht. Das Schlackenprodukt dieses Versuchs ist in Bild 12 dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass in der Schlacke Einschlüsse von Keramikkomponenten, Metallphase und noch nicht reagiertem Ausgangsmaterial vorhanden sind. Der Versuch lief über vier Stunden und 500 kg chargierter Masse autotherm.

Bei dem vierten Versuch musste auf Grund des hohen Kunststoffanteils das Sauerstoffangebot im Reaktor erhöht werden, damit die Verbrennung des Materials stabil verläuft. Der Ofen muss noch steiler gestellt werden als bei dem Leiterplattenversuch. Die Metallausbeute liegt mit 105 % in etwa so hoch wie bei den Leiterplattenversuchen.

Auch bei diesem Versuch erhöht die Verwendung des Schlackenbildners den Metalleintrag in den Prozess. Der Versuch lief über vier Stunden und 690 kg autotherm.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In einem TBRC mit einem Schmelzvolumen von maximal 600 l sind die ersten Versuche zum Recycling von Elektronikschrott erfolgt. Es wurden zwei verschiedene Schrottsorten eingesetzt; eine Leiterplattenfraktion und eine kupferreiche Mischschrottfraction. Beide

Fraktionen besitzen einen Kupfergehalt von etwa 18 %. Hingegen unterscheiden sich die Kohlenstoffgehalte deutlich voneinander. Während die Leiterplattenfraktion einen Kohlenstoffanteil von etwa zwanzig Prozent besitzt, weist die Mischschrottfraktion fast den doppelten Kohlenstoffgehalt auf.

In vier Versuchen, bei denen der Kohlenstoffgehalt in dem Ausgangsstoff gesteigert wurde, konnte gezeigt werden, dass ein autothermes Schmelzen möglich ist. In einer vierstündigen Kampagne konnte die Temperatur ohne Einsatz von Brennstoffen (außer den im Material enthaltenen) gehalten oder leicht gesteigert werden. Die entstandenen Schlacken waren bei der Leiterplattenfraktion und dem vorverbrannten Material verarbeitbar.

Über das Abbrandverhalten ergaben sich neben der Chargiergeschwindigkeit weitere Einflussfaktoren. Der Neigungswinkel des Reaktors muss so gewählt werden dass das Material auf der Schmelze landet. Landet das Material auf der heißen Reaktorwand, ist der Abbrand nicht schnell genug, so dass die unverbrannte Teile im Ofenraum zu Verpuffungen führen können. Hierfür sind hohe Reaktortemperaturen notwendig. Dagegen zeigte bisher die Drehgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Abbrandverhalten.

In einem nächsten Schritt muss der Sauerstoffeinsatz optimiert werden, damit die beabsichtigte Metallanalyse erreicht wird. Auch müssen die entstandenen Schlacken optimiert werden.

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des FoNa-Ressourceneffizienz-Programms und des Förderschwerpunkts r².

7. Literatur

- [1] Hoffmann, J.: Recovering Precious Metals from Electronic Scrap. In: JOM (1992), Nr. 6, S. 43-48
- [2] Bundesrat Drucksache 999/08 vom 29.12.2008, Unterrichtung durch die Bundesregierung, Internetauftritt: http://www.bundesrat.de/nn_1934482/DE/parlamentsmaterial/jahresarchiv/beratungsvorgaenge-08,gtp=1934210_3D9.html vom 11.08.2010
- [3] WEEE Elektro- und Elektronik-Altgeräte <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee> vom 04.01.2011
- [4] Antrekowitsch, H.; Prior, F.: Elektronikschrottreycling. In: Fortschritt-Berichte: Nachhaltigkeit in der Elektro(nik)industrie KERP Kompetenzzentrum. VDI Reihe 16, Nr. 179, S. 193-211
- [5] Rotter, V.; Chancerel, P.: Edelmetallrückgewinnung aus Elektro- und Elektronikaltgeräten durch Aufbereitung. In: Müll und Abfall (2009), Nr. 2, S. 78-82
- [6] Wens, B.; Pretz, T.: Contents of Strategic Metals in the Fines from Processed Printed Circuit Board Assemblies (PCBAs) and in components from PCBAs. The 26th International Conference on Solid Waste Technology and Management. Department of Civil Engineering, Widener University, 2011, S. 167-176
- [7] Langner, B.: Recycling von Elektronikschrott. In: Metall 48 (1994), Nr. 11, S. 880-885
- [8] Waltritsch, S.: Electronic Scrap Processing. In: BHM 148 (2003), Nr. 1, S. 10-12
- [9] Sum, E.: The Recovery of Metals from Electronic Scrap. In: JOM (1991), Nr. 04, S. 53-61
- [10] Brusselaers, J.; Mark, F.; Tange, L.: Using Metal-Rich WEEE Plastics as Feedstock/ Fuel Substitute for an integrated Metals Smelters. PlasticsEurope, Brüssel, Belgien, 2006
- [11] Joachim, J.; Leidinger, W.; Mätschke, M.; Calaminus, W.; Vickus, E.; Kuckelsberg, W. (Erfinder); Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG, Leverkusen (Anmelder): Patent DE 10 2005 021 656 A1: Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus Abfällen und anderen Materialien mit organischen Bestandteilen. Offenlegungstag: 09.11.2006

- [12] Ausmelt/Isasmelt Matte Smelting: Part Two <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=ChcekArticle&site=ktn&NM=268> vom 04.01.2012
- [13] Fuchs: Präsentation der Firma Aurubis AG am 22.09.2009, GDMB Copper Committee Meeting
- [14] Kayser Recycling System (KRS): Best Practice: <http://www.metalleproklima.de/bestpractice/elektronikschrott-recycling> vom 04.01.2012
- [15] Hagelüken, C.: Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. In: World of Metallurgy-Erzmetall (2006), Vol. 59, S. 152-161
- [16] Maurell-Lopez, S.; Gül, S.; Friedrich, B.; Ayhan, M.; Eschen, M.: Metallurgical Fundamentals for an Autothermic Melting of WEEE in a Top Blown Rotary Converter. Proceedings of European metallurgical Conference EMC 2011, Clausthal-Zellerfeld
- [17] Vesper, D. E.: Rohstoffliche Verwertung – eine Übersicht. In: Kunststoffe (1993), Vol. 83, S. 905-909
- [18] Bernardes, A.; Bohlinger, I.; Rodriguez, D.; Milbrandt, H.; Wuth, W.: Recycling of printed circuit boards by melting with oxidizing/reducing top Blowing process. In: The Minerals, Metals & Materials Society, EPD Congress, 1997, S. 363-375
- [19] Cui, J.; Zhang, L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste. A review, Journal of Hazardous Materials, Band 158, 2008, S. 228-256
- [20] Weber (Erfinder): Patent DE 60 2005 002 305 T2, Chargenweise Aufarbeitung metallhaltiger Reststoffe in einem rotierenden Reaktor. 21.05.2008
- [21] Lehner, T.: Recycling at Boliden's Rönnskär Smelter: Metallurgy, Management and Money. Präsentation beim Kupferfachausschuss 08. bis 10.09.2009, Osnabrück

