

Forschungsarbeit

Autotherme Wertmetallrückgewinnung aus WEEE-Schrott durch energieoptimierte Zero-waste-Metallurgie

Sebastian Maurell-Lopez^{1,*}, Marcus Eschen², Mehmet Ayhan² und Bernd Friedrich¹

DOI: 10.1002/cite.201200060

Ein autothermer Prozess zum Recycling von Elektronikschrott wurde untersucht. Dazu wurde in Kleinversuchsserien an zwei verschiedenen Elektronikschrottfractionen ein Prozessfenster ermittelt, das anschließend in Versuchen im Demonstrationsmaßstab angewendet wurde. Das Ziel einer Rückgewinnungsrate von > 97 % für Kupfer und Edelmetalle und Erzeugung einer marktfähigen Mineralphase wurden übertroffen.

Schlagwörter: Autothermie, Elektronikschrott, Recycling, Zero-waste-Metallurgie

Eingegangen: 30. April 2012; *revidiert:* 23. Juli 2012; *akzeptiert:* 24. Juli 2012

Autothermal Metal Recovery from WEEE by Energy Optimized Zero Waste Metallurgy

This project deals with an autothermal process for electronic scrap recycling. Through a small scale trial series with two different types of electronic scrap, a process window is developed for trials in demonstration scale. The results exceed the aims. The recovery rate of copper and precious metals is more than 97 %. Also, a salable mineral phase is produced.

Keywords: Autothermal, Electronic scrap, Recycling, Zero waste metallurgy

1 Einleitung

Laut WEEE-Direktive (WEEE: Waste Electrical and Electronic Equipment) der Europäischen Union (2002/96/EC) und dem Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG) 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 1000 V bzw. Gleichstrom von höchstens 1500 V ausgelegt sind. Generell kann aus [1–4] die Zusammensetzung von Elektronikschrott mit etwa 1/3 Kunststoff, 1/3 Metall und 1/3 Keramik wiedergegeben werden. Schrotte aus der Informations- und Telekommunikation besitzt einen höheren Gehalt an

Edelmetallen als Haushaltsgroßgeräte [1]. Tab. 1 zeigt durchschnittliche Zusammensetzungen einiger Elektronikschrottfractionen nach der Geräteherkunft.

Die WEEE-Direktive, die durch das ElektroG in nationales Recht umgewandelt wurde, schreibt die Sammlung und das fachgerechte Recycling von Elektro(nik)altgeräten vor. 2008 wurden in der EU 3,2 Mio. t Elektro- und Elektronikaltgeräte gesammelt, in Deutschland waren es 700 000 t. Im gleichen Zeitraum wurden in Deutschland 1,9 Mio. t und in der EU 27 10 Mio. t Neugeräte vertrieben [8]. Nach der Sammlung werden die Geräte mechanisch bearbeitet und anschließend metallurgisch verarbeitet. Die momentanen 312 deutschen Zerlegeanlagen besitzen zusammen eine Kapazität von 1,2 Mio. t. Die Verarbeitungsmenge liegt jedoch derzeit nur bei 600 000 t a⁻¹ [2].

Theoretisch ist es möglich, durch Aufbereitungstechniken die Wertmetalle in einem Konzentrat weiter anzureichern. Diese Techniken erzeugen jedoch auch immer eine metallhaltige Kunststoff-Fraktion, die extrem schlecht oder gar nicht recyclingfähig ist. In den letzten drei Jahrzehnten wurde weltweit an der Verbesserung dieser Verwertungstechniken über physikalische Sortierung, Pyrolyse und direktes Schmelzen in metallurgischen Anlagen gearbeitet. Diese Verfahren konnten bisher nur begrenzte Bedeutung

¹Sebastian Maurell-Lopez (smaurell-lopez@ime-aachen.de), Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich, RWTH Aachen, IME metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Intzestraße 3, 52056 Aachen, Deutschland; ²Dr. rer. nat. Marcus Eschen, Dr.-Ing. Mehmet Ayhan, Aurubis AG, Kupferstraße 23, 44532 Lünen, Deutschland.

Tabelle 1. Durchschnittliche Zusammensetzung des Elektronikschrottes nach Geräteherkunft aus verschiedenen Literaturquellen.

Schrottsorte	Tastaturen	PC-Schrott		Leiterplatten			typischer E-Schrott		
Quelle	[2]	[2]	[7]	[6]	[2]	[7]	[5]	[7]	[5]
Ag [ppm]	500	90	189	1053	3000	639	1084	210	738
Au [ppm]	50	10	16	70	80	566	179	150	60
Pd [ppm]	20	4	3	–	–	124	75	20	0
Cu [Gew.-%]	13,0	7,0	7,0	3,0	25,0	14,3	18,1	16,4	17,8
Fe [Gew.-%]	3,0	< 0,1	20,0	7,7	5,0	4,5	5,6	27,3	2,9
Zn [Gew.-%]	3,0	1,2	–	1,4	1,5	–	1,4	–	1,2
Ni [Gew.-%]	0,6	0,2	0,9	0,2	0,5	1,1	0,5	–	0,3
Pb [Gew.-%]	0,3	1,5	6,0	1,0	–	2,2	1,0	1,4	2,3
Al [Gew.-%]	18,0	11,0	14,0	4,8	3,0	2,8	7,3	11,0	2,3
Sb [Gew.-%]	0,3	0,5	–	0,4	0,1	–	0,5	–	0,2

gewinnen, da sie in der Regel aufgrund lokaler Gegebenheiten eingesetzt wurden.

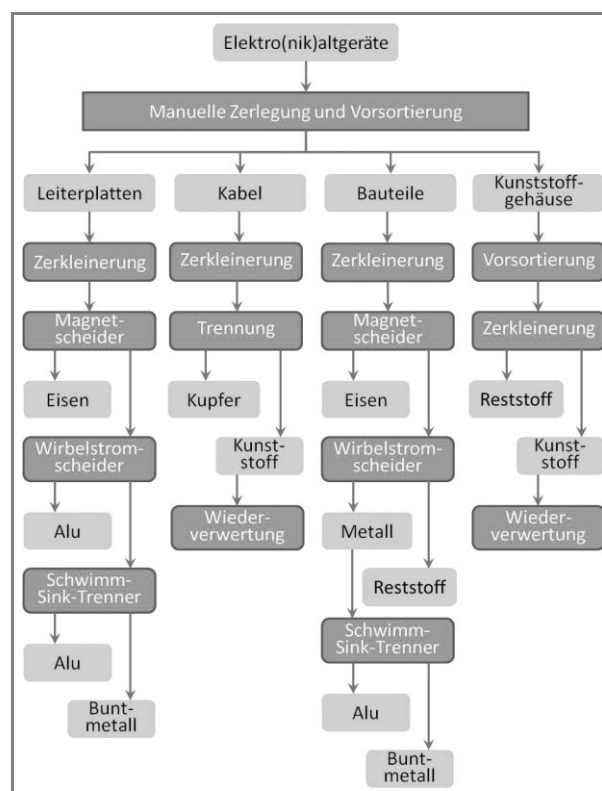
Das hier vorgestellte Forschungsprojekt zielt auf eine Rückgewinnungsrate von > 97 % für Kupfer und Edelmetalle und mindestens 80 % für Zinn, Blei und Nickel ab. Dabei ist es erforderlich als Koppelprodukt eine marktfähige Mineralphase mit geringen Wertmetallgehalten (< 1 % Zn, < 0,5 % Cu, < 0,1 % Ni, Sn, Pb, < 20 ppm Ag, < 5 ppm Au) zu erhalten. Des Weiteren wird die stoffliche Nutzung der organischen Bestandteile der Schrotte als Reduktionsmittel zur Einsparung fossiler Energieträger führen.

Zuerst wurden die Metalleffizienz, Kunststoffnutzung und Schlackengleichgewichte getrennt in Grundlagenversuchsserien untersucht. Zur Validierung des erarbeiteten Prozessfensters ist der Versuchsbetrieb im 1-t-Demonstrationsmaßstab notwendig, um übertragbare Ergebnisse in Bezug auf Massen- und Energiebilanz zu liefern. Ein aufblasender Drehkippkonverter (TBRC, Top Blown Rotary Converter) ermöglicht die erforderlichen hohen Stoffumsätze. Die Produkte wurden in einem nächsten Schritt einer vollständigen Charakterisierung und Nutzungsanalyse unterzogen. Die Gesamtbewertung der erarbeiteten Ergebnisse führt zur Beurteilung der Ressourcen-, Umwelt- und Energieeffizienz.

2 Materialcharakterisierung

Für die Versuchsserien wurden keine kompletten Elektro- und Elektronikaltgeräte verwendet, sondern zuvor mechanisch aufbereitete Fraktionen. Die mechanische Aufbereitung von Elektro- und Elektronikaltgeräten kann in eine manuelle Schadstoff-Entfrachtung und anschließend mehrere Zerkleinerungs- und Sortierungsschritte unterteilt werden. Die mechanische Aufbereitung ist grob in Abb. 1 dargestellt.

Für die mechanische Verarbeitung von Elektronikschrott werden zur Zerkleinerung Schredder, Hammerprallmüh-

**Abbildung 1.** Darstellung der mechanischen Aufbereitungswege.

len, Schneidmühlen, Schwingmühlen oder Kugelmühlen verwendet. Kriterien für die Wahl der einzelnen Aggregate sind neben der Selektivität die Durchsatzmenge und die gewünschte Korngröße. Nach dem Zerkleinerungsschritt erfolgt die Sichtung und Trennung der einzelnen Wertstofffraktionen. Hierfür können die Aggregate Wirbelstromscheider, Magnetscheider, Schwimm-Sink-Scheider, Schwer-

krafttrenner 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 [1, 10, 11].

Für die Versuche wurde zum einen eine zerkleinerte und sortierte Leiterplattenfraktion (LPF) eingesetzt. Als eine zweite Fraktion wurden Bauteile einer Altgeräte-Mischfraktion verwendet. Diese Bauteile wurden zerkleinert und sortiert, bevor lediglich die kupferreiche Fraktion dieser Schrotte in den Versuchen eingesetzt wurde. Dieses Einsatzmaterial wird im Folgenden auch mit KRF bezeichnet.

Die Leiterplattenfraktion besteht aus dem Verbund von organischem und anorganischem Material. Neben Glasfasern und wenigen Kupferdrähten ist das Verhältnis der beiden Bestandteilkategorien Organik/Anorganik über die gesamte Charge gleich. Bei der kupferreichen Mischschrottfraction (KRF) liegen diese Bestandteilkategorien getrennt vor. Ihre Verteilung über der gesamten Charge ist somit nicht gleich. Drähte, wie auch Holzstücke, Plastikreste und Steine liegen separat voneinander vor. Die Zusammensetzungen für die LPF wurden aus sechs Analysen und für die KRF aus drei Analysen gemittelt. Daher ist die Angabe der Zusammensetzung der einzelnen entnommenen Versuchsproben mit großen Fehlern behaftet. Des Weiteren fällt auf, dass die KRF einen höheren Anteil an Organik und einen geringeren Gehalt an Wertmetallen wie Kupfer, Gold, Silber und Palladium aufweist.

Der Organikanteil in den Schrotten wird mittels Verbrennungsmethode bestimmt und als Gesamtkohlenstoffkonzentration (TC) angegeben. Die Bestimmung des Organikanteils über den Glühverlust führt durch Oxidation der Begleitkomponenten zu einer Verfälschung des Ergebnisses. Eine genauere Zusammensetzung der beiden Schrottfractionen LPF und KRF zeigt Tab. 2.

3 Methoden und Untersuchungen im Labormaßstab

Der Versuchsofen wird widerstandbeheizt und kann mit einer maximalen Leistung von 10 kW gefahren werden. Die maximale Temperatur liegt bei 1150 °C. Das Aggregat zeich-

Tabelle 2. Ausgangszusammensetzung der im Verbundprojekt verwendeten Elektronikschrottfractionen.

Element	kupferreiche Mischschrottfraction (KRF) [Gew.-%]			Leiterplattenfraktion (LPF) [Gew.-%]		
	Min	Max	Mittelwert	Min	Max	Mittelwert
C	23,84	40,85	32,25	17,40	24,00	21,04
Cu	17,50	18,00	17,77	10,20	22,80	18,08
Si	6,30	7,30	6,80	14,30	20,00	17,38
Al	2,20	2,40	2,30	5,40	9,70	7,27
Fe	2,30	3,30	2,90	2,80	6,80	5,55
Ca	0,72	0,80	0,75	2,30	4,80	3,48
Br	0,69	1,00	0,83	1,20	2,80	2,07
Sn	1,00	1,20	1,10	1,00	2,70	1,85
Pb	2,20	2,40	2,27	0,64	1,30	1,01
Zn	1,00	1,40	1,20	0,90	1,80	1,37
F	0,06	0,12	0,10	0,10	2,20	0,79
Ni	0,26	0,26	0,26	0,25	0,71	0,47
Cl	0,35	0,36	0,36	0,11	0,32	0,22
Sb	0,23	0,24	0,24	0,29	0,70	0,49
Mg	0,24	0,25	0,24	0,21	0,44	0,31
Ag	104 ppm	1070 ppm	739 ppm	600 ppm	1660 ppm	1084 ppm
Au	53 ppm	66 ppm	58 ppm	158 ppm	193 ppm	179 ppm
Pd	28 ppm	34 ppm	31 ppm	50 ppm	88 ppm	75 ppm
Brennwert [kJ kg ⁻¹]	6700	16 800	11 100	7400	10 900	9417

net sich durch seine Salzresistenz aus. Das maximale Tiegelvolumen beträgt 3,5 L. Die Ofenabdeckung besteht aus feuerfester Mineralmatte. Die Absaugung ist an einer Seite unterhalb der Matte angebracht.

Die Versuchstiegel aus Gekrätzgröße werden in einen Graphittontiegel gesetzt, um das Auslaufen möglicher Schmelze bei Versagen des Gekrätzgröbetiegels in den Ofenraum zu verhindern. Um eine bessere Trennung des Materials vom Tiegel bei einem Tiegelbruch zu gewährleisten, befindet sich zwischen beiden Tiegeln eine grobkörnige Magnesiumoxid-Schicht. Der genaue Versuchsaufbau ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. In den Kleinversuchsserien wurden der Einfluss von Additiven und der Materialvorbehandlung sowie der ideale Sauerstoffeinsatz untersucht.

Die verschiedenen Vorbehandlungsschritte sind die thermische Spaltung ohne Sauerstoffzufuhr (Pyrolyse), die thermische Spaltung mit Sauerstoffzufuhr und der Direkteinsatz (ohne Vorbehandlung) in einen Schmelzprozess. Für diese Versuchsserie wurden die beiden Schrottfractionen ohne Zusätze verarbeitet. Für die Pyrolyseversuche wurde der Ofenraum mit Argon geflutet. Bei den Verbrennungsversuchen wurde Luft verwendet, die in den Tiegel über eine Lanze eingeleitet wurde. In beiden Fällen wurde das

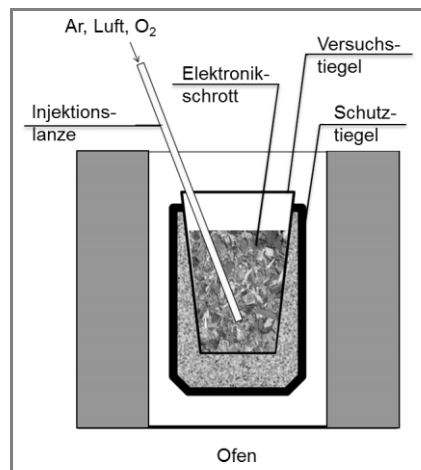


Abbildung 2. Schematischer Versuchsaufbau der Kleinversuche.

Material in den Tiegel chargiert und anschließend auf 700 °C aufgeheizt. Nach der Vorbehandlung erfolgte ein Schmelzversuch.

Für die Direkteinschmelzversuche wurde der leere Tiegel auf 900 °C aufgeheizt. Danach wurde die Sauerstofflanze eingesetzt und die Sauerstoffzufuhr mit dem entsprechenden Volumenstrom gestartet. Der Sauerstoff für die Schmelzversuche wurde über eine Lanze aus Al_2O_3 zugeführt. Das Durchflussvolumen wurde über einen Durchflussregler Aalborg GFC37 auf eine Nachkommastelle genau geregelt. Der Durchflussregler war über einen Druckminderer mit der Sauerstoffflasche verbunden. Die Versuche wurden mit einem konstanten Vordruck von 1 bar durchgeführt. Die Anfangsposition der Lanze befand sich immer auf derselben Höhe im Tiegel, so dass ungefähr 1,5 cm tief in die sich bildende Schmelze eingeblasen wurde. Für das Einchargieren der Schrotte und den Anfang des Versuches war die Lanzenhalterung in einem Stativ eingespannt, danach erfolgte die Positionierung per Hand. Während der Versuche fand eine Anpassung der Lanzenhöhe statt.

Zu Anfang der Versuche wurden 700 g der jeweiligen Schrottfraction abgewogen und manuell mit den jeweiligen Zuschlägen durchmischt. Das Chargieren der Schrotte in den Tiegel erfolgte mit einer Chargierhilfe. Die Einblaszeiten der Versuche wurden mit einer Stoppuhr gemessen. Die Zeit begann mit dem Einchargieren der Schrotte und endete mit der Entnahme der Sauerstofflanze aus dem Ofen.

Bei den Versuchen zum Direkteinsatz des Elektronikschrottes wurden die Prozessparameter Durchflussgeschwindigkeit und stöchiometrische Menge des Sauerstoffs verändert. Nach thermochemischen Berechnungen erfordert die stöchiometrische Verbrennung von 1 kg der Schrottfraction LPF 254 g Sauerstoff. Für die Schrottfraction KRF beträgt die Sauerstoffmenge 540 g. Die Sauerstoffdurchflussmenge liegt zwischen 12 und 45 $\text{L min}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

Eine weitere Verbesserung des Direkteinschmelzens erfolgte durch eine Optimierung der entstehenden minerali-

schen Phase. Aufgrund früherer Arbeiten [12] wurden die Komponenten CaO , Na_2O , FeO und MgO zur Verbesserung der Eigenschaften der entstehenden Mineralphase eingesetzt. Die verwendeten Additive werden in Tab. 3 wiedergegeben. Zur vollständigen Entfernung der Organik wurde eine erhöhte Sauerstoffmenge benötigt. Dabei wurde eine erhöhte Oxidation der Wertmetalle in Kauf genommen.

Tabelle 3. Art und Menge der verwendeten Additive entsprechend der erwarteten Mineralphase im Zuge der Laborversuche zur Optimierung des Direkteinschmelzens.

Verwendete Komponenten	Zugabemenge Additiv [%]	Komponentenverhältnis
MgO	5	–
FeO	15	–
Na_2O	10	–
MgO, FeO	15	1:2
MgO, Na_2O	15	1:2
CaO , MgO, FeO	15	1:1:2
MgO, FeO, Na_2O	15	1:2:2
CaO , MgO, FeO	15	1:2:2
FeO, Na_2O	15	1:1
CaO , FeO, Na_2O	15	1:2:2
FeO, Na_2O	20	1:1

4 Ergebnisse und Diskussionen der Laboruntersuchungen

Bei allen Versuchen wurde festgestellt, dass die beiden Schrottpartien sehr unterschiedlich reagieren, was durch den geänderten Kohlenstoffgehalt und die enthaltenen Mineral Komponenten in den beiden Schrottfractionen bedingt ist.

Abb. 3 zeigt den Einfluss des Sauerstoffeinsatzes auf die Kupferausbeute beim Recycling ohne Vorbehandlung. Der Sauerstoffeinsatz setzt sich aus der Sauerstoffmasse und

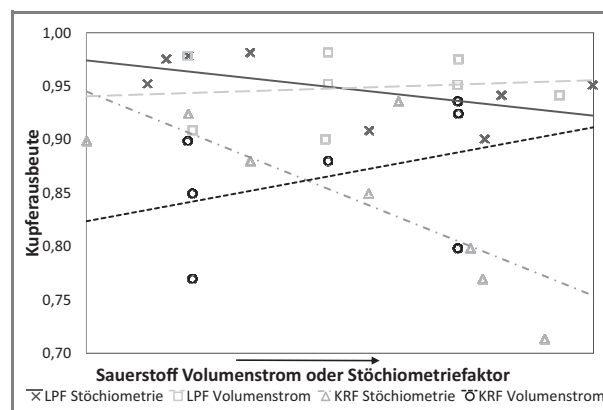


Abbildung 3. Einfluss der stöchiometrischen und volumetrischen Sauerstoffverwendung beim Direkteinschmelzen.

dem Volumenstrom zusammen. Dabei wird die Masse des Sauerstoffs als stöchiometrisches Verhältnis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffgehalts der Schrottfraktion angegeben. Bei der LPF besitzen beide Faktoren nur einen moderaten Einfluss, wohingegen das Verhalten der KRF sehr stark von der absolut verwendeten Menge Sauerstoff abhängt. Auch ermöglicht ein höherer Volumenstrom des Sauerstoffs einen gleichmäßigeren Abbrand, der aber zu Ungunsten der Sauerstoffausnutzung abläuft. Somit liegt der optimale Direkteinsatz der LPF bei stöchiometrischem und der KRF bei leicht unterstöchiometrischem Sauerstoffgebrauch. Als optimaler Volumenstrom wurden $18 \text{ L O}_2 \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ermittelt.

Mit diesen optimalen Versuchsparametern für den Direkteinsatz erfolgte der Vergleich mit den Vorbehandlungsschritten Pyrolyse und Verbrennung. Hierzu wird zur Beschreibung des Recyclingergebnisses der negative dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten verwendet, der sich nach Gl. (1) berechnet. Ein Recyclingergebnis von 2 entspricht der Erfüllung der Projektziele. Durch Randeffekte wird dieses Ziel in den Kleinversuchsserien nicht erreicht werden. Generell gilt, dass je höher der Recyclingergebnis innerhalb einer Versuchsserie ist, desto besser ist das Ergebnis.

$$-\log(L_{\text{Me,Schl}}^{\text{Cu}}) = -\log\left(\frac{m_{\text{Me}}^{\text{Cu}}}{m_{\text{Schl}}^{\text{Cu}}}\right) \quad (1)$$

mit L : Verteilungskoeffizient, m : Masse, Me: Metallphase, Schl: Mineralphase.

Ein Vergleich der Vorbehandlungen und des Direkteinsatzes ist in Abb. 4 dargestellt. Bei beiden Schrottfraktionen wurden mit der Verbrennung als Vorbehandlungsschritt hö-

here Verluste erzielt als mit dem Direkteinsatz. Des Weiteren wurden während des Direkteinsatzes mit über 1300°C höhere Temperaturen erreicht als bei der Verbrennung mit 700°C . Obwohl durch die höheren Temperaturen eine Oxidation und somit Verschlackung begünstigt wird, bildet sich durch die hohen Temperaturen eine Schlackenschicht, die das Metall vor einer weiteren Oxidation schützt. Bei der LPF wurden mit der Pyrolyse geringe Ausbeuten erzielt. Durch eine Rußschicht, die eine Koagulation der Metallphase erschwert und die Viskosität der Mineralphase erhöht, entstehen hohe Verluste. Bei der KRF sind durch den höheren Anteil eines kohlenstoffhaltigen Rückstandes nach der Pyrolyse das Fließverhalten der Schlacke und der Metallphase nicht beeinträchtigt. Somit entsteht ein höherer Recyclingergebnis bei der Pyrolyse von KRF. Der Direkteinsatz ist ebenfalls sehr gut für den Recyclingprozess geeignet.

Bei den Untersuchungen wurden keine Viskositätsmessungen der entstandenen Mineralphasen durchgeführt. Die Beurteilung der Wirksamkeit der Additive erfolgt ausschließlich über den Recyclingergebnis durch Vergleich der Versuche mit und ohne Zuschläge. Diese Untersuchung wurde bei einer überstöchiometrischen Sauerstoffverwendung durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Abb. 5. Der Recyclingergebnis bei dieser Versuchsreihe ist durch den veränderten Versuchsablauf geringer als in dem Vergleich der Vorbehandlungsschritte mit Direkteinschmelzen. Ein hoher Anteil der Kupferverluste bei den Versuchen ist dabei nicht auf die Verschlackung des Metalls zurückzuführen, sondern auf die Verschleppung von Metalltropfen in der Schlacke aufgrund einer hohen Viskosität. Bei der KRF verbessert jedes Additiv die Wertmetallausbeuten aufgrund der hohen Viskosität der selbstgängigen Mineralphase, die durch die Additive verringert wird. Auch bei der LPF, die eine niedrig-viskose, selbstgängige Mineralphase produziert, verbessern einige Additive die Viskosität. Für die LPF sind die besten Additive die Mischung aus MgO und FeO im Massenverhältnis 1:2 (M1F2) und für die KRF eine Mischung aus MgO , CaO und FeO im Massenverhältnis 1:1:2 (M1C1F2).

Der kleine und statische Versuchsaufbau erzeugte durch große Randeffekte und ungünstige Verbrennungskonditionen höhere Wertmetallverluste. Durch den Einsatz des TBRC können diese Bedingungen grundlegend verändert und somit das Ausbringen des Prozesses verbessert werden.

Durch die Definitionen des Sauerstoffbedarf, der Zuschlags-

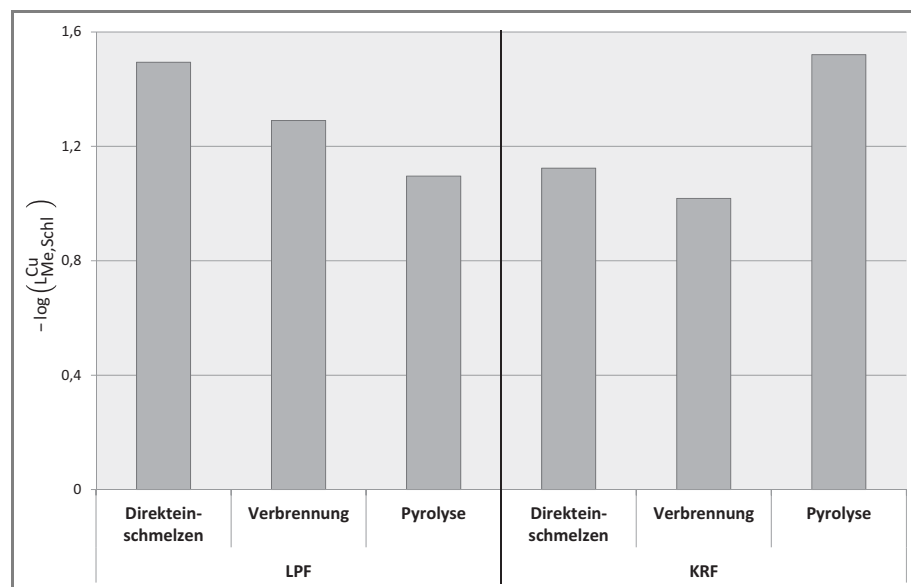


Abbildung 4. Einfluss des Vorbehandlungsschritts auf den Recyclingergebnis nach Gl. (1) von Elektronikschrott.

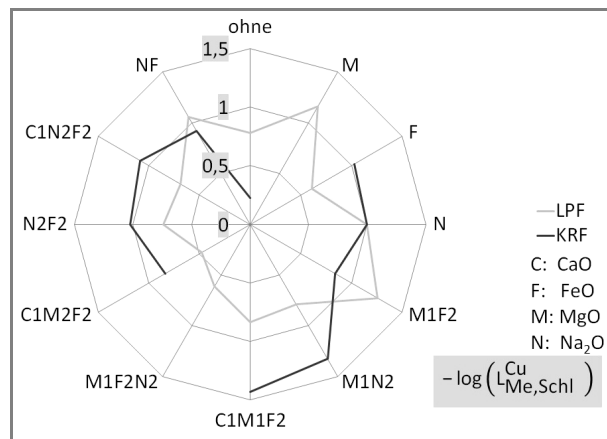


Abbildung 5. Optimiertes Schlackendesign für Schrottfaktionen LPF (Leiterplatten) und KRF (kupferreicher Mischschrott) anhand des Recyclingerfolges nach Gl. (1) bei verschiedenen Additivzugaben.

stoffe und der Vorbehandlung aus den Grundlagenversuchen erfolgte in einem nächsten Schritt die Umsetzung in den Tonnen-Maßstab im TBRC.

5 Scale-up in den Tonnen-Maßstab (Demonstrationsversuche)

5.1 Aufbau des Versuchsstandes und Versuchsdurchführung

Die Versuche fanden in dem TBRC des IME Recycling Research Centers (IRRC) in Aachen statt. Dabei handelt es sich um einen aufblasenden Konverter, der dreh- und kippbar gelagert ist. Der TBRC hat ein Schmelzvolumen abhängig vom Neigungswinkel von maximal 600 L bei einem äußeren Durchmesser von 1,8 m und einer äußeren Höhe von 1,3 m. Ein Betrieb des Ofens ist bei nahezu jedem Neigungswinkel möglich. Die Umdrehungsgeschwindigkeit lässt sich stufenlos auf bis zu 10 min^{-1} variieren. Der Ofen wird mit einem Multifunktionsbrenner, dessen Leistung zwischen 70 und 500 kW eingestellt werden kann, beheizt. Die maximale Betriebsleistung liegt bei 500 kW. Der Betrieb kann mit Luft bis hin zu reinem Sauerstoff erfolgen, wobei der Wechsel ebenfalls stufenlos verläuft. Zudem kann der Brenner über- und unterstöchiometrisch gefahren werden. Das Material wird über ein flexibles Rohr und eine 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 Abb. 6.

Da der Ofen geschlossen betrieben wird, existieren im Deckel insgesamt vier Öffnungen. Über eine Öffnung wird das Abgas abgesaugt, über eine zweite Öffnung wird der Brenner eingeführt. Die Chargierung erfolgt über ein Fallrohr in der dritten Öffnung des Ofendeckels. Durch eine

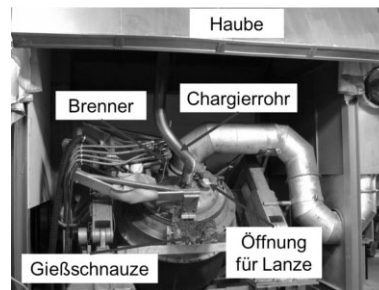


Abbildung 6. TBRC (Top Blown Rotary Converter) am IME, Aachen.

vierte Öffnung wird eine Sauerstofflanze in den Ofen geführt. Die Lanze ist einen halben Zoll im Durchmesser, 3 m lang, aus dem Werkstoff 1.4878 gefertigt und 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 Fadenpyrometer.

Die Abgasreinigung muss auf einen solchen Prozess zugeschnitten sein. Hierzu sind zwei Abgaswege vorhanden. Das Prozessabgas verlässt den Ofen mit etwa 1400°C und wird in einer Quenche mit Luft auf eine Temperatur von 130 bis 200°C herabgeköhlt. Anschließend erfolgt die Abgasanalyse auf Dioxine, Furane, Halogene, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid sowie die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Analyse der Dioxine, Furane und Halogene wird nicht online durchgeführt. Die Halogene werden in Waschflaschen abgefangen und nach Versuchsende analysiert. Dioxine und Furane werden nach dem Prinzip der anreichernden Probenahme nach der Kondensationsmethode erfasst und ebenfalls nach Versuchsende analysiert. Anschließend wird dem Abgas ein Additiv zugegeben, um Halogensäuren und bei unzureichender Kühlung entstandene Furane und Dioxine abzubinden. Das Prozessgas wird daraufhin 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. Abschließend werden die beiden Abgaswege zusammengeführt und nach dem Gebläse zusätzlich durch einen Wäscher von festen und gasförmigen Verunreinigungen gereinigt.

Die Versuche sind so aufgebaut, dass sich nach einer Aufheizphase, in der der Ofen eine Wandtemperatur von 1250°C erreicht, eine Chargierphase anschließt. Pro Versuch wird etwa 1 m^3 Schrottfraction eingesetzt. Aufgrund der Schüttdichte waren in diesen Versuchen die Chargiermengen unterschiedlich. Die Materialien konnten mit hohen Chargiergeschwindigkeiten von 150 bis 250 kg h^{-1} in den Ofen befördert werden. Nach der Chargierphase erfolgten noch eine kurze Behandlungsphase und anschließend die Ofenentleerung in Pfannen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei einem ausreichend vorgeheizten Ofen verbrennen beide Schrottsorten sehr ruhig. Die Startphase verläuft zunächst etwas unruhiger. Mit Auftreten der ersten Schmelzphase läuft der Ofen gleichmäßig. Der Neigungswinkel des Ofens sollte so gewählt werden, dass das Material bei der Chargierung auf die Schlacke und nicht auf die Ofenwand auftrifft. Kommt das Material mit der heißen Reaktorwand in Kontakt, ist der Abbrand nicht gleichmäßig, so dass die unverbrannten Teile im Ofenraum verkleben und zu Verpuffungen führen können.

Für beide Schrottsorten wurde eine autotherme Fahrweise erreicht. Die Temperatur wurde bei ausgeschaltetem Brenner gehalten oder leicht gesteigert. In beiden Versuchsserien konnte der Brenner vollständig aus dem Ofen entfernt werden. Die Prozesstemperatur betrug zwischen 1200 und 1350 °C.

Pro Tonne Einsatzmaterial entstehen bei der LPF etwa 210 kg Metall, 370 kg Mineralphase und etwa 10 kg Flugstaub. Wird der Recyclingprozess mit der KRF beschickt, so werden etwa 180 kg Metall, 360 kg Mineralphase und ebenfalls 10 kg Flugstaub erhalten.

Für die Kupferbilanz der Prozesse werden nur die Materialflüsse innerhalb der Prozesse berücksichtigt. Hierzu zählen die Metallphase und die Mineralphase nach dem Abguss sowie alle Filterstäube und Wäscherflüssigkeiten in der Abgasanlage. Die Kupferbilanz ist in Abb. 7 graphisch dargestellt. Im Mittel gelangen über 98 % des Kupfers in die Metallphase. Nur 1 % findet sich in der Schlacke und 0,1 % gelangt über zumeist verstaubte Feststoffe aus dem Schrott während der Chargierung in das Abgassystem. Für die enthaltenden Edelmetalle beträgt die Ausbeute 99,5 % in der Metallphase. Im Gegensatz zum Kupfer entstehen die Edelmetallverluste hauptsächlich durch das Abgas.

Der Schwermetallgehalt von Cu, Zn, Sn, Co, Ni, Zn in den Mineralphasen liegt bei der LPF unter 0,5 % und bei

der KRF für Cu ebenfalls bei 0,5 %. Jedoch liegen hier die anderen Schwermetalle bei unter 0,1 %. Auch erfüllen die Eluattests der Mineralphasen die Grenzwerte der TL Gestein-StB 04. Somit eignet sich die produzierte Mineralphase als vermarktbare Produkt.

Die Abgasanalyse ergibt schon auf der Rohgasseite für Dioxine und Furane sehr geringe Werte. Durch die Zugabe des Additivs wird der Gehalt im Reingas weiter auf etwa 10 % des gesetzlichen Grenzwertes gesenkt. Die Halogenbelastung ist bei den Versuchen mit LPF wesentlich höher als bei den Versuchen mit KRF. In beiden Fällen erfolgt eine nahezu vollständige Abtrennung von HF und HCl über den Gaswäscher.

Das Ziel des aktuell laufenden BMBF-Forschungsprojektes im Rahmen des Förderschwerpunkts r^2 war, die Entwicklung eines Prozesses mit dem aus Elektronikschrott eine Mineralphase mit < 1 % Zn, < 0,5 % Cu und < 0,1 % Ni, Sn und Pb sowie eine Metallphase mit Wertmetallausbeuten > 97 % produziert werden kann. Diese Vorgaben wurden in der vorgestellten Versuchsreihe sogar übertroffen.

Ein besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des FoNa-Ressourceneffizienz-Programms und des Förderschwerpunkts r^2 .

Literatur

- [1] H. Antrekowitsch, F. Prior, *Fortschr.-Ber. VDI* **2006**, 16 (179), 193–211.
- [2] S. Waltritsch, *Berg- Huettenmaenn. Monatsh.* **2003**, 148 (1), 10–12.
- [3] *Überblick über die Recycling und Entsorgungsbranche, Zahlen Daten Fakten*, Bundesverband Sekundäre Rohstoffe und Entsorgung e.V., Bonn **2010**.
- [4] H. Y. Kang, J. M. Schoenung, *Resour. Conserv. Recycl.* **2005**, 45, 368–400.
- [5] S. Maurell-Lopez, S. Gül, B. Friedrich, M. Ayhan, M. Eschen, in *Proc. European Metallurgical Con. EMC, GDMB, Clausthal-Zellerfeld* **2011**.
- [6] A. Bernardes, I. Böhlinger, D. Rodriguez, H. Milbrandt, W. Wuth, *EPD Congress*, Orlando, FL, Februar **1997**.
- [7] J. Cui, L. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 158, 228–256.
- [8] *Statistik WEEE Elektro- und Elektronik-Altgeräte*, Eurostat, Luxemburg. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee> (04.01.2011)
- [9] J. Yu, E. Williams, M. Ju, S. Chaofeng, *Resour. Conserv. Recycl.* **2010**, 54, 991–999.
- [10] E. Sum, *JOM* **1991**, 4, 53–61.
- [11] B. Langner, *Metall* **1994**, 48 (11), 880–885.
- [12] S. Maurell-Lopez, A. Lenz, B. Friedrich, in *Slags and Fluxes in Modern Metallurgy*, (Eds: B. Friedrich, O. A. Troyansky), Shaker, Aachen **2011**.

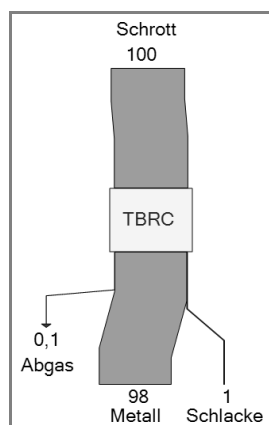


Abbildung 7. Gerundete Kupferbilanz der TBRC Versuche mit Prozentangaben.