

Thermische Konditionierung (Pyrolyse) zur Verbesserung der Rückgewinnbarkeit kritischer Metalle aus Elektro- und Elektronik-Altgeräten

Fabian Diaz, Anna Trentmann, Damien Latacz und Bernd Friedrich

1.	Einleitung	374
2.	Recycling von WEEE unter Herausforderungen	375
2.1.	Mechanische Aufbereitung von WEEE.....	376
2.2.	Metallurgisches Recycling nach dem Stand der Technik	377
3.	Recyclingstrategie für die Rückgewinnung von kritischen Metallen...	378
4.	Experimentelle Arbeiten	381
4.1.	Einsatzmaterial	381
4.2.	Pyrolyse und mechanische Vorbereitung der Produkte	382
5.	Diskussion der Ergebnisse	383
5.1.	Leiterplatten aus Mobiltelefonen	383
5.2.	Pyrolyse des Filterstaubes	386
6.	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	388
7.	Literatur	388

Eine optimierte Recyclingroute wird entwickelt um komplexe metallische Materialien wie Elektronikschrott zu recyceln. Die vorgeschlagene Methodik erfüllt große Herausforderungen wie verbesserte Rückgewinnung wertvoller Metalle, bessere Kontrolle der gefährlichen Substanzen, eine verbesserte Prozesssteuerung und Recyclingkapazität.

In dieser Arbeit wird Pyrolyse als Vorbehandlungsmethode vorgestellt, welche sich von aktuellen Standardabläufen durch die Vielseitigkeit der Behandlung von hoch metallhaltigem Elektronikschrott abhebt. Einerseits erreicht die Methode eine bessere Trenneffizienz der elektronischen Komponenten, sowie eine Optimierung des Materials für eine metallurgische Endbehandlung. Andererseits erlaubt die Methode eine umweltfreundliche Rückgewinnung von Edelmetallen und Kupfer aus Filterstaub, der während des Zerkleinerung in der Vorbehandlung von Elektronikschrott anfällt.

1. Einleitung

Gemäß der WEEE-Richtlinie 2002/96/EG, ist WEEE Elektrisches und Elektronisches Equipment am Ende seiner Lebensdauer. Die Definition wird angewendet auf Geräte, welche elektrische Ströme oder elektromagnetische Felder benutzen. Zudem umfasst die Definition Equipment welches für die Erzeugung, Übertragung oder Messung solcher Ströme oder Felder unter einer Wechselstromspannung von 1.000 V bzw. einer Gleichstromspannung von 1.500 V genutzt wird. [14]

Aufgrund der Vielfalt von elektrischen Geräten ist die Zusammensetzung von WEEE sehr inhomogen. Die WEEE-Richtlinie 2012/19/EU unterteilt WEEE in zehn Kategorien. In einer groben, allgemeinen Zusammensetzung besteht Elektronikschrott zu 15 bis 30 Prozent aus Kunststoffen, 40 bis 50 Prozent aus Keramik und zu 20 bis 30 Prozent aus Metallen wie Kupfer, Aluminium und Eisen. [5] Ganzheitlich bestehen Leiterplatten aus ungefähr sechzehn Prozent Kupfer, vier Prozent Zinn-Blei, drei Prozent Eisen und Ferrit, zwei Prozent Nickel, 0,05 Prozent Silber, 0,03 Prozent Gold, 0,01 Prozent Palladium. Zudem liegen Metallen wie Tantal vor, die an keramische oder Kunststoffoberflächen gebunden sind. [3, 6] Tabelle 1 zeigt, wie elektronische Geräte heutzutage als Sekundärrohstoffe im *Urban Mining* Kontext im Zusammenhang mit ihrem Nutzen betrachtet werden können. Dabei ist zu beachten, dass Edelmetalle vor allem in elektronischen Geräten mit komplexen Leiterplatten Verwendung finden. Edelmetalle – z.B. Au, Ag, Pd, ... – repräsentieren heute ein Hauptinteresse beim Recycling von WEEE, nicht nur wegen ihrer ökonomischen Bedeutung sondern auch wegen ihrer Versorgungsrisiken. [3]

Tabelle 1: Metallvorkommen in verschiedenen Arten von WEEE

Metall	Mobiltelefone	PC	Flachbildschirme TV's & Monitore	Solarstrom- wandler	wiederaufladbare Batterien	Notebooks/ Laptops
Kobalt	+(a)		+		+	+(a)
Indium	+	+	+	+	+	+
Lithium	+(a)		+		+	+(a)
Silber	+	+	+	+	+	+
Tantal	+		+	+		+
Tellur		+		+		
Wolfram	+	+	+			
Gold	+	+	+			+
Beryllium	+	+				+
Gallium	+	+	+	+		+
Germanium	+	+		+		+
Palladium	+	+	+			+
Ruthenium		+	+			+

(a) in Batterien

Quelle: Fischer, B. H.: Present and potential future recycling of critical metals in WEEE. Copenhagen Resource Institute, 2014

Viele strategische Metalle sind in WEEE vorhanden (Tabelle 1 [11]) hauptsächlich in Mobiltelefonen, Computern und Monitoren. Viele dieser Materialien sind Teil der 14 kritischen Rohstoffe, welche von der Europäischen Union im letzten Report von 2013

aufgezählt wurden [10], z.B. Cobalt, Wolfram, Indium, Germanium oder Gallium. Tantal wurde ebenfalls als kritischer Ressource im Report von 2010 angesehen und besitzt noch immer eine große Bedeutung als Halbleitermaterial.

2. Recycling von WEEE unter Herausforderungen

Aufgrund der Vielfalt der unterschiedlichen Komponenten in WEEE ist das Recycling ein komplexer Prozess. Der Stand der Technik zum Recycling von WEEE beinhaltet eine Demontage des Schrottes, gefolgt von einer Vorbehandlung und dem metallurgischem Recycling. [7, 19]

Trotz des guten Ressourcenpotentials von Elektronikschrott ist die Rückgewinnungsrate von wertvollen Metallen inadäquat. Der Markt für Mobiltelefone befindet sich in einem konstanten Wachstum, von 400 Millionen weltweit verkauften Exemplaren in Jahr 2000 hin zu 1.600 Millionen im Jahr 2010 [12]. Wie in Tabelle 2 zu sehen, führt in diesem Fall das nicht erfolgreiche *Urban Mining* in der Sammlung – bis zu drei Prozent Effizienz – in Verbindung mit einer geringen Effektivität in der vorbereitenden und metallurgischen Behandlung, zu keiner Rückgewinnungsrate für strategische Elemente wie Li, Ta, W, Be, Ga, Ge und Ru. Die besten Recyclingraten **können für Elemente wie Ag, Co, Te, Au und Pb** erzielt werden, mit einer Rückgewinnung von bis zu drei Prozent.

Für die vorliegende Forschungsarbeit werden Vorbehandlung und Metallurgie für die Entwicklung einer neuartigen Technologie, mit erhöhter Rückgewinnungsrate von Edelmetallen sowie anderen wichtigen strategischen Metallen, betrachtet.

Tabelle 2: Momentane Rückgewinnungsraten von Elementen beim Recycling von Mobiltelefonen und ihr Wertpotential

Metall	Metall/ Produkt	Teil der Prozesskette				Mobiltelefonabfall 2015		Potential	
		Sammlung	Vor- verarbeitung	End verarbeitung	insgesamt	31.523 Tonnen		Verlust	Wert
	gewonnen					verfügbar			
	g/kg					Rückgewinnung %			
Ag	0,9975	3	61	95	2	547,00	31.445	30.898	23.606
Co	0,1770	3	100	90	3	151,00	5.580	5.429	145
In	0,0450	3	49	0	0	0,00	1.419	1.419	860
Li	0,0045	3	100	0	0	0,00	142	142	496
Ta	0,0280	3	49	0	0	0,00	883	883	59
Te	0,0505	3	49	90	1	21,00	1.592	1.571	285
W	1,4685	3	49	0	0	0,00	46.292	46.292	16
Au	0,3980	3	61	95	2	213,00	12.263	12.050	496.646
Be	0,0110	3	49	0	0	0,00	347	347	245
Ga	0,0275	3	49	0	0	0,00	867	867	348
Ge	0,0215	3	49	0	0	0,00	678	678	743
Pd	0,0595	3	61	95	2	33,00	1.876	1.843	30.752
Ru	-	3	49	0	0	-	-	-	-
								Total	554.202

Quelle: Fischer, B. H.: Present and potential future recycling of critical metals in WEEE. Copenhagen Resource Institute, 2014

2.1. Mechanische Aufbereitung von WEEE

Es gibt zahlreiche Versuche einen definierten Prozessablauf für das Recycling von WEEE zu etablieren. Hierbei stellt die komplexe Zusammensetzung eine Herausforderung dar, welche spezielle Aufbereitungsverfahren für Recycling und Rückgewinnung benötigen. Die generelle mechanische Aufbereitung wird in Bild 1 beschrieben. Nach Handsortierung und Entfernung von enthaltenden gefährlichen Komponenten wie Quecksilberschaltern, Kondensatoren, usw. folgt eine Vorbereitungsstufe durch Zerkleinerungs- und Sortierschritte. Die mechanische Vorbehandlung kann durch Schredder, Hammermühlen oder Kugelmühlen erfolgen. Die Auswahl des Aggregates hängt von der gewünschten Selektivität und Korngröße ab. Die Materialtrennung erfolgt in einer Serie von Förderbändern durch einen Magnetscheider, gefolgt von einem Wirbelstromscheider um die eisenhaltigen bzw. nichteisenhaltigen Metallfraktionen von den Förderbändern zu entfernen. Zusätzlich kommt eine Dichtentrennung zur Trennung von schweren von den leichten Materialien zum Einsatz. [7]

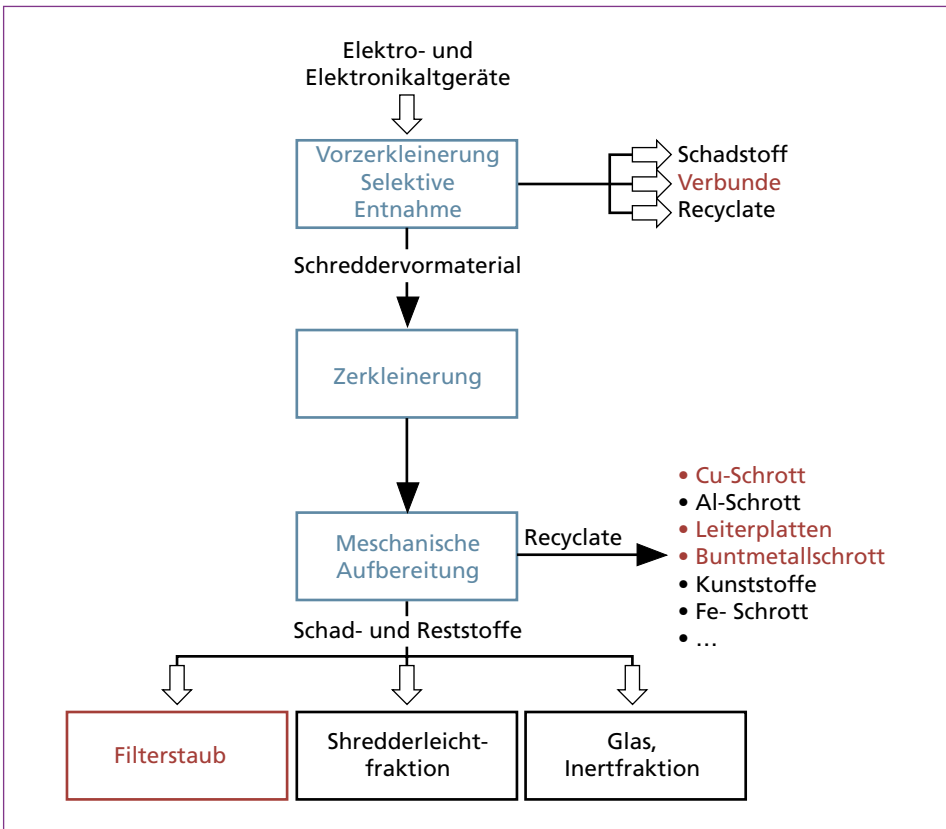


Bild 1: Vereinfachter Prozessablauf für eine Metallrückgewinnung aus gemischtem WEEE

Nach: Rotter, V. et al: Anlagenbilanzierung als Bewertungsinstrument für ein Qualitätsrecycling von Elektroaltgeräten. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, pp. 191-203

Die mechanische Aufbereitung besitzt einen hohen Einfluss auf die Recyclingraten von Basismetallen sowie Edelmetallen. Der Eintrag in eine falsche Fraktion bedeutet oft den Verlust des Metalls. Die vorliegenden Daten beschreiben Rückgewinnungsraten für Silber von 11,5 Prozent, für Gold von 25,6 Prozent und für Palladium von 25,6 Prozent. Für Kupfer, Eisen und Aluminium betragen die Raten um die sechzig Prozent, 95,6 Prozent bzw. 75 Prozent. Wertvolle Metalle kommen in Leiterplatten, Kontakten, Anschlüssen, Loten und Festplattenlaufwerken sowie mit Kondensatoren, integrierten Schaltkreisen, Plastik in Leiterplattenbahnen, Zwischenschichten, usw. zum Einsatz. Während der Magnettrennung werden zusammen mit den kleinen Teilen, die immer noch einen magnetischen Anteil enthalten, auch Edelmetalle heraus gezogen. Zudem verteilt ein starker Schredder-Prozess die Edelmetalle im Staub, der nicht für eine Wiedergewinnung weiterbehandelt, sondern deponiert wird. [4]

2.2. Metallurgisches Recycling nach dem Stand der Technik

Gewöhnlicher Elektronikschrott wird normalerweise mit anderen Metallschrotten in pyrometallurgischen Prozessen verarbeitet, meistens in Kupfergewinnungsprozessen. Nach dem pyrometallurgischen Schritt wird ein hydrometallurgischer Schritt angehängt um Kupfer und Edelmetalle zu gewinnen. Ein Beispiel hierfür ist der ISA-Smelter von

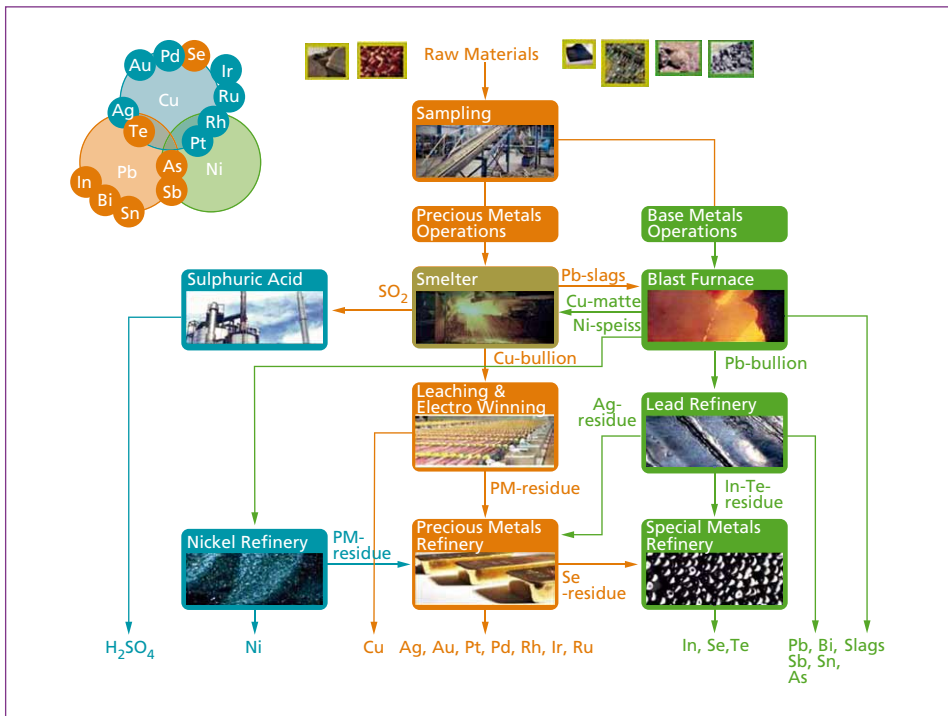


Bild 2: Metallurgisches Recycling nach dem Stand der Technik

Quelle: Fischer, B. H.: Present and potential future recycling of critical metals in WEEE. Copenhagen Resource Institute, 2014

Umicore im belgischen Hoboken, in Bild 2 zu sehen, oder bei Boliden in Schweden. Diese Prozesse können üblicherweise 10–14 Prozent Elektronikschrott als Input verwenden. [8, 16]

Dieser Prozessstyp besitzt den Nachteil, dass die Rückgewinnung von einigen Metallen wie Aluminium und Eisen, durch ihren Übergang in die Schlackenphase, erschwert wird. Zudem kann es zur Entstehung von Dioxinen aufgrund der Anwesenheit von Flammenschutzmitteln kommen. [16]

Die nachfolgenden Schritte sind vor allem Laugung und Gewinnungselektrolyse [16, 19]. Wie in Bild 2 zu sehen, erzielt diese Methode eine hohe Rückgewinnungsrate für Elemente wie Cu, Ag, Au oder Pd. Bis zu 93 Prozent des Silbers, 95 Prozent des Golds und 99 Prozent des Palladiums können gewonnen werden. [16] Viele kritische Metalle wie z.B. Tantal und Seltene Erdelemente gehen während dieses Prozesses verloren. [12, 13]

3. Recyclingstrategie für die Rückgewinnung von kritischen Metallen

Das vom IME-Institut untersuchte Verfahren deckt aktuelle Problemstellungen, sowohl in der Vorbehandlung als auch in der Metallurgie ab. Die Vorgehensweise arbeitet mit zwei wichtigen Stoffströmen: I) Elektronikschrott mit hohem Anteil an strategischen Metallen (z.B. Mobiltelefonleiterplatten) und II) Filterstaub, welcher während der Aufbereitung von Elektronikschrott anfällt und nennenswerte Mengen an Kupfer und Edelmetallen enthält.

Der entwickelte Prozess ist schematisch in Bild 3 zu sehen, die Trennung der Leiterplatten von den Mobiltelefonresten erfolgt entweder durch Handsortierung oder nach der Vorzerkleinerung, um ein Mahlen der Leiterplatten zu verhindern und so eine an Leiterplatten angereicherte Fraktion zu erhalten. Die Leiterplatten werden, nachdem sie einen Pyrolyseschritt durchlaufen haben, vorsichtig gemahlen um eine Trennung der Bauteile von der Oberfläche der Leiterplatten zu erreichen. Anschließend erfolgt eine Siebtrennung in unterschiedliche Größenfraktionen. Das Ziel dieser Vorbehandlung ist eine Aufkonzentrierung.

Der Filterstaub entsteht bei der Zerkleinerung (z.B. Schredder) von Elektronikschrott. Dieser soll aufgrund von hohen Metallanteilen, welche sowohl aus Basismetallen als auch aus strategischen Metallen bestehen, ebenfalls recycelt werden. Der Filterstaub wird zunächst pyrolysiert und das entstehende Abgas durch eine FTIR-Analyse gemessen. Der Schritt der Pyrolyse dient in diesem Fall nur der Charakterisierung, mit dem Ziel die enthaltenen Kunststoffarten eingrenzen zu können. Die unterschiedlichen Kunststoffe mit ihren unterschiedlichen thermischen Eigenschaften besitzen einen Einfluss auf die mit dem Staub geplanten folgenden Prozessschritte. Dieser soll in einem Konditionierungsschritt unter anderem mit Zusätzen optimal kompaktiert werden, um so in einem anschließenden Schmelzprozess eine effektive Rückgewinnung der Metalle zur ermöglichen.

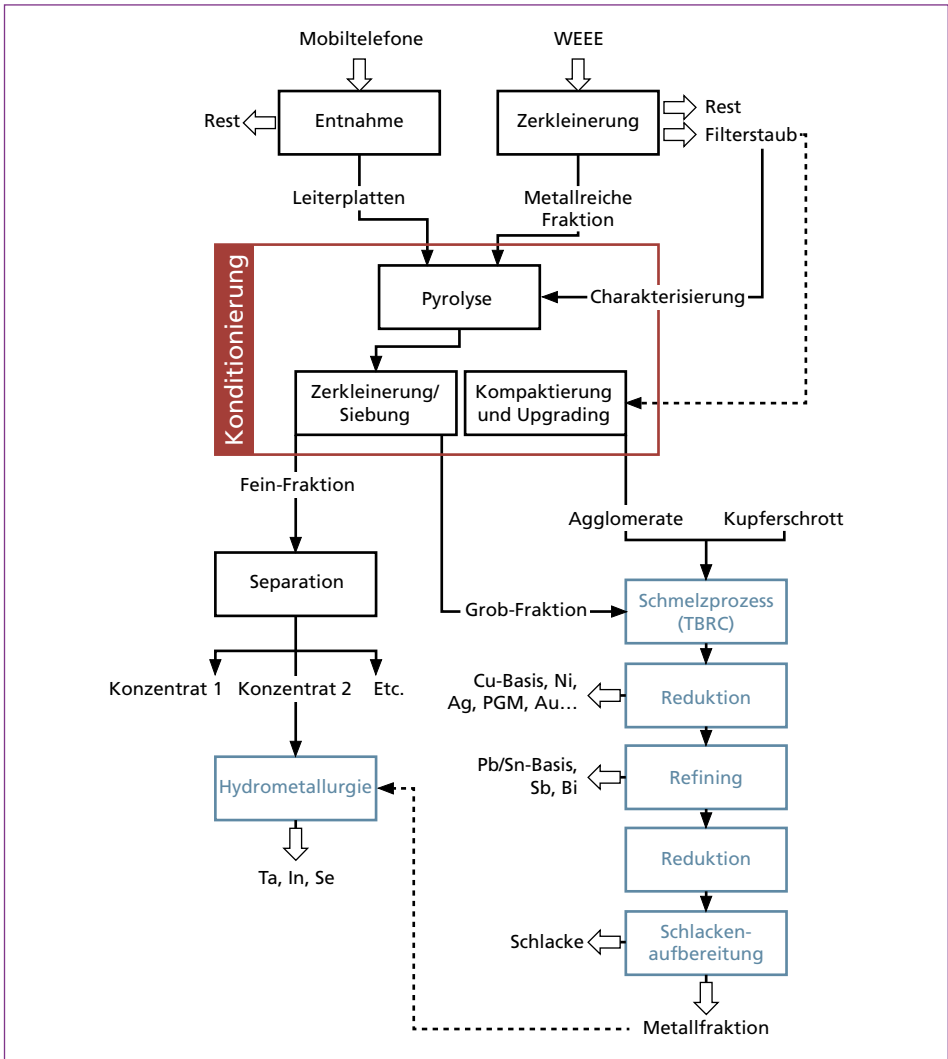


Bild 3: Recyclingstrategie für die Verbesserung der Rückgewinnung von strategischen Metallen

Grundlagen der Pyrolyse

Pyrolyse ist ein Prozess der chemischen und thermischen Zersetzung mit dem Hauptziel die makromolekulare Struktur von Polymermaterialien in kürzere Moleküle, wie Monomere oder Oligomere aufzuspalten. Der Abbau der Polymerstruktur kann anhand von Gleichung 1 erklärt werden:

$$\text{Organische Verbindungen(s)} = \text{Kokse(s)} + \text{gasförmige Bestandteile(g)} \quad (1)$$

Die gasförmigen Bestandteile können wiederum in nichtkondensierbare Gase und kondensierbare Gase aufgeteilt werden. Letztere können in ein Öl umgewandelt werden (normalerweise zusammengesetzt aus Naphthenen, Aromaten, Paraffinen und Olefinen). Die Art und Weise, in der die Polymere während der pyrolytischen Reaktion zersetzt werden, beinhaltet mehrere Mechanismen. In den meisten Fällen erfolgt eine Spaltung der Polymerkette (am Ende oder zufällig entlang seiner Länge) und das Abspalten von Seitengruppen oder Elementen, welche nicht fester Teil der Polymerkette sind. Die Art wie das Polymer zersetzt wird und welche Produkte entstehen, ist bis zu einem gewissen Grad von den Dissoziationsenergien, den Kettenfehlern des Polymers und der Anwesenheit von Additiven in der Kette wie Halogenen oder Heteroatomen abhängig. In Bild 4 ist die thermische Zersetzung des organischen Materials in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. [15, 18]

Die Neuverteilung der Elemente während der Pyrolyse ist ein Vorteil, da sie einen praktikablen Prozess zur Dehalogenierung darstellt. Die in elektrischen und elektronischen Geräten enthaltenen bromierten Flammschutzmittel und halogenierten Flammschutzverbindungen stellen ein Problem dar. [9]

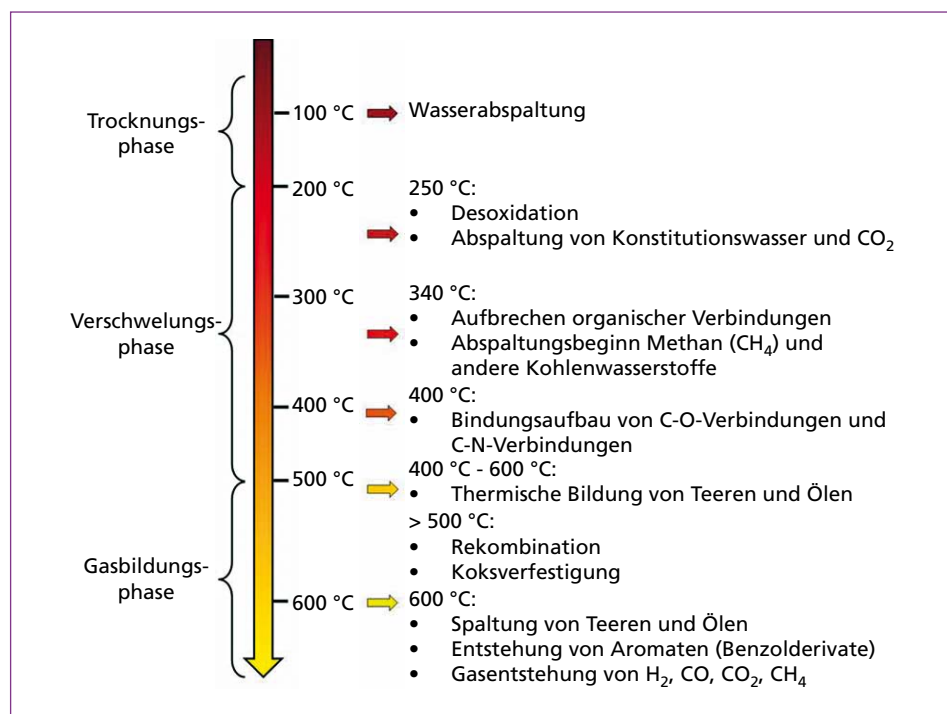


Bild 4: Thermische Zersetzung von organischem Material in Abhängigkeit von der Temperatur

Quellen:

Bilitewski et al: Grundlagen der Pyrolyse von Rohstoffen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg): Pyrolyse von Abfällen; EF-Verlag; 1985, pp. 2-42

Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg): Thermische Abfallbehandlung; EF-Verlag; Kapitel 6, 1994, pp. 285-334

Während des Pyrolyseprozesses werden die Halogene (Br und Cl) wie auch Antimon (Ersatz für halogenierte Flammschutzmittel) in den Gas-, Öl- und Feststoffrückständen abhängig von den Pyrolysebedingungen gesammelt. Trotz des Vorteils der starken Verminderung der Halogene aus den festen Materialien stellt die angemessene Behandlung der Öle und Gase wegen der Mehrkosten dieser komplexen Nachbehandlung in Bezug auf den gesamten Recyclingprozess ein Problem dar. [9, 15]

4. Experimentelle Arbeiten

4.1. Einsatzmaterial

Für den in Bild 3 dargestellten Recyclingprozess für Elektronikschrott werden im Folgenden zwei verschiedene Einsatzstoffe ausgewählt. Zum einen Leiterplatten aus Mobiltelefonen und ein bei der Aufbereitung von Elektronikschrott entstehender Filterstaub.

Die Mobiltelefon-Bildschirme wurden bereits entfernt und nur die elektrischen Komponenten verblieben auf der Platte (Bild 5). Das Material besteht hauptsächlich aus der Leiterplatte, einer Polymermatrix mit Fiberglasverstärkung und Schichten aus Metall (in der Regel Kupfer, bis zu sechzig Gewichtsprozent der Platte) [2, 16]. Die Vielfalt an Bauteilen auf der Oberfläche der Platte beinhaltet viele andere Elemente wie Edelmetalle und auch u.a. Ni, Sb oder Pb, wie in Tabelle 2 zu sehen. Tantal kann auch in den Kondensatoren enthalten sein. Organische Anteile sind normalerweise zwanzig Prozent der Leiterplatten von Mobiltelefonen. [16]



Bild 5:

Leiterplatten aus Mobiltelefonen (links), Filterstaub (rechts)

Der Organikanteil des Filterstaubes liegt bei etwa zwanzig Gewichtsprozent, aufgrund von TOC-Messungen (total organic carbon) kann davon ausgegangen werden, dass der Organikanteil in Form von Kunststoffen vorliegt. Der Metallanteil im Filterstaub liegt bei zwanzig Gewichtsprozent, welcher zum großen Teil aus Kupfer und Eisen besteht. Der Filterstaub weist neben einem hohen Kupfergehalt zudem einen Goldgehalt auf, der deutlich über den in natürlichen Erzen vorkommenden Gehalten liegt. Der oxidische Anteil beträgt etwa sechzig Gewichtsprozent (vor allem Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO). Der durch eine Siebanalyse bestimmte mittlere Partikeldurchmesser liegt bei $50\text{ }\mu\text{m}$.

4.2. Pyrolyse und mechanische Vorbereitung der Produkte

Der Aufbau, wie in Bild 6 gezeigt, besteht aus einem zylindrischen Pyrolysereaktor in einem Widerstandsofen. Die Innentemperatur wird konstant mittels eines Thermoelements gemessen. Der Reaktor hat zwei Rohranleitungen, eine für den Zufluss von Schutzgas (in diesem Fall Ar) und einen für den Strom des Pyrolysegases. An letztere ist direkt ein auf etwa 180 °C beheiztes Abgasrohr angeschlossen, um ein frühzeitiges Kondensieren des Abgases zu verhindern. Danach strömt das Abgas in einen wassergekühlten Kondensator. Die nicht kondensierbaren Gase werden in einen Nasswäscher weitergeleitet, um schädliche Bestandteile wie Halogene abzutrennen. Die Abgase aus dem Nasswäscher werden kontinuierlich nachverbrannt. Das Abgas kann mit einem Abgasanalysator (FTIR) direkt an der Abflussleitung analysiert werden, wie in Bild 6 dargestellt ist.

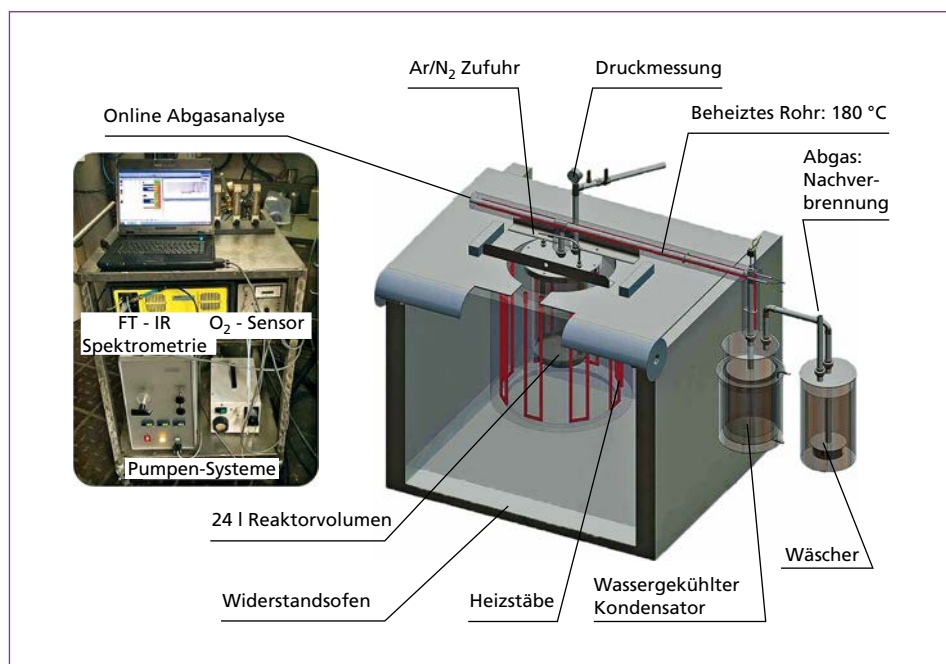


Bild 6: Schematischer Aufbau des Pyrolyseversuchsstandes

Am Anfang des Experiments wird der Reaktor mit Argon geflutet, um eine nicht-reaktive Atmosphäre zu gewährleisten. Der Reaktor wird auf 530 °C mit einer Heizrate von 150 °C pro Stunde aufgeheizt, die Haltezeit beträgt 90 min bei 530 °C, bei eingeschalteter Abgasanalyse. Nach der Abkühlung des Reaktors erfolgt der nächste Schritt, das Mahlen der Leiterplatten. Die kondensierten Gase und die Lösung aus dem Nasswäscher werden für Analysen gesammelt. Die pyrolysierten Leiterplatten werden in einer Kugelmühle vorsichtig gemahlen, um die elektronischen Bauteile von den kupferhaltigen Platten zu trennen.

Die Produkte des Mahlgangs werden mittels vibrierender Siebe in acht unterschiedliche Fraktionen geteilt. Die Fraktionen werden entsprechend der Größen der Komponenten gesiebt, mit Größen von 0,125 mm, 0,250 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm, 5 mm und 16 mm (Bild 9). Für Analysezwecke werden diese unterschiedlichen Fraktionen anschließend mittels einer Kugelmühle pulverisiert und danach in drei Fraktionen getrennt ($<90\text{ }\mu\text{m}$, 90 bis $200\text{ }\mu\text{m}$, $>200\text{ }\mu\text{m}$).

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Leiterplatten aus Mobiltelefonen

Während der Pyrolyse startet bei etwa $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Zersetzung der Leiterplatte, wie in Bild 7 zu erkennen. Beim Ausschalten des Ofens sind die Zersetzungen abgeschlossen, wie der Abfall der Abgaskurven zeigt. Das Stoffstromdiagramm in Bild 8 zeigt eine Verringerung von elf Gewichtsprozent des Inputs während der Pyrolyse, verglichen mit den theoretischen zwanzig Prozent des organischen Anteils einer Mobiltelefonleiterplatte.

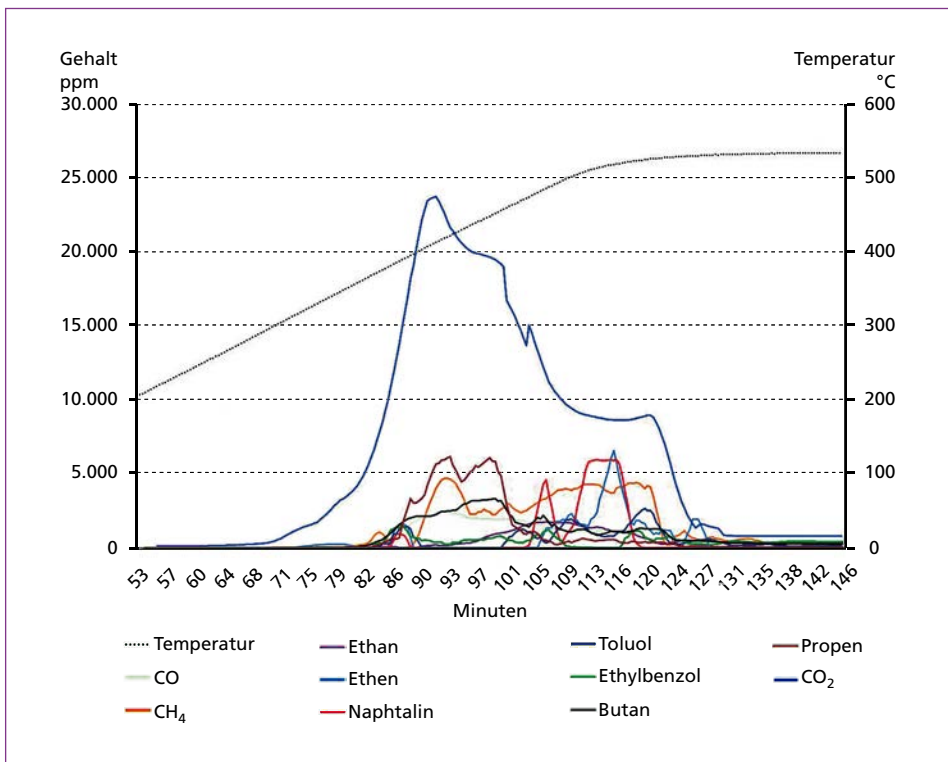


Bild 7: Abgasanalyse während der Pyrolyse

Das in dem wassergekühlten Behälter aufgefangene Pyrolyseöl besitzt ein Potential als Brennstoff mit einem Heizwert von bis zu 28,1 MJ/kg, mit Halogenkonzentrationen von bis zu 0,9 Prozent Br und 0,09 Prozent Cl. Zusätzlich enthält das Öl auch einen Anteil von 213 mg/kg Antimon, welcher eine Möglichkeit für die Rückgewinnung eines kritischen Elementes durch weitere chemische Behandlung darstellt. Zu beachten ist, dass die Werte in Bild 8 die Werte in einem Verhältnis von 1:1000 skaliert sind.

Die von den Aufbauteilen befreiten Leiterplatten (> 16 mm), sowie die weiteren Teilfraktionen sind in Bild 9 dargestellt. Diese Fraktion (größer als 16 mm) besteht nach dem Sieben nur aus der Platte mit fast keinen elektronischen Bauteilen mehr. Dies stellt einen Vorteil der Pyrolyse von ganzen Leiterplatten verglichen mit dem Einsatz von geschredderten Leiterplatten dar. Es wird eine Trennung zwischen einer hochkupferhaltigen Fraktion von Leiterplatten und einer Metallfraktion, welche die Bauteile beinhaltet, ermöglicht. Diese Trennung wird durch das Pyrolysieren der Leiterplatten vor dem Schreddern vereinfacht.

Nach dem Sieben kann eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung der unterschiedlichen Fraktionen festgestellt werden. Fraktionen mit einer Korngröße größer als 2 mm sind hauptsächlich mechanische Teile, Fraktionen zwischen 1 mm und 0,5 mm enthalten eine Menge an Kondensatoren, wie in Bild 9 dargestellt. Dies ist ein viel versprechendes Resultat im Hinblick auf die Konzentration von strategischen Metallen in diese Fraktionen, da Kondensatoren dieser Größe häufig Tantal enthalten.

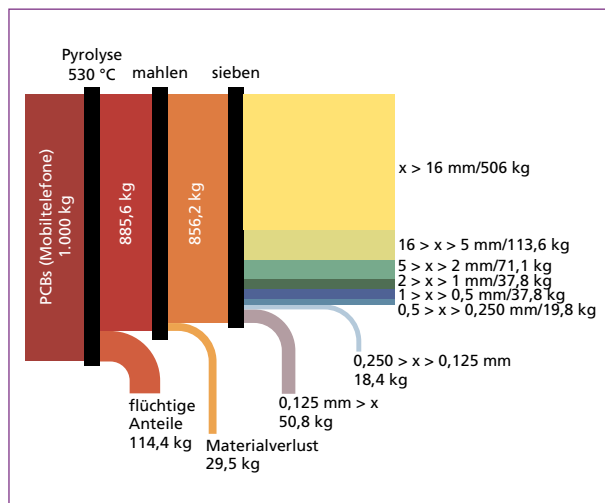


Bild 8:

Flussdiagramm des Materials während des Prozesses

Mit Masseverlusten von 114,4 kg pro eine Tonne Einsatzmaterial stellt die Pyrolyse einen wesentlichen Aufwertungsprozess im Sinne der Aufkonzentration wertvoller Metalle dar. Eine Senkung des organischen Anteils in den Leiterplatten hat mehrere Vorteile für den pyrometallurgischen Recyclingprozess:

- Vermeidung einer Überhitzung (exotherme Organik-Verbrennung), was die Kontrolle der Schmelzanlage verbessert

- Deutliche Minimierung der Abgasmenge, welche die Größe der Abgasreinigungsanlage verkleinert
- Minimierung der Halogenmenge, was eine Abnutzung des Feuerfestmaterials des Ofens verhindert
- Verbesserungen in der Kapazität der Schmelzanlage im Hinblick auf WEEE-Verarbeitung, da diese nur etwa vierzehn Prozent des Chargenmaterials im Fall des ISA-smelters beträgt

Andererseits entsteht bei der Trennung im Labormaßstab ein Materialverlust von etwa ein Prozent. Hierfür rufen wahrscheinlich sowohl der kleine Maßstab als auch der wiederholte Einsatz kleiner Mengen an Material größere Materialverluste hervor, verglichen zu einem industriellen Maßstab.

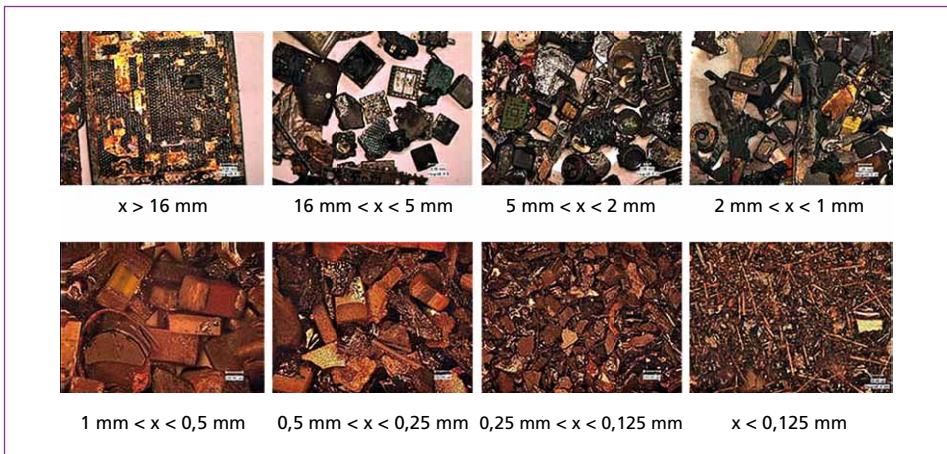


Bild 9: Mikroskopische Ansicht der Fraktionen

Jede Fraktion wird mittels einer Planetenkugelmühle pulverisiert, die Größenverteilung des erzeugten Pulvers ist Bild 10 zu entnehmen. Grün repräsentiert Partikel größer als 200 μm , welche den Hauptteil des metallischen Materials enthalten, die dunkelblaue Farbe repräsentiert Partikel kleiner 90 μm . Zu sehen ist der Unterschied zwischen den Fraktionen (0,125 mm < x < 0,250 mm, 0,250 mm < x < 0,5 mm, 0,5 mm < x < 1 mm) mit großer Menge an Kondensatoren, welche fast ausschließlich aus Keramiken und Metalloxiden hergestellt sind, und der größten Fraktion (x > 16 mm) mit hohem Anteil an metallischem Kupfer. Das Vorhandensein von hoch-kupferhaltigen Fraktionen erlaubt einen vereinfachten Einsatz im Recyclingprozess von Kupfer.

Durch diese vorläufigen Ergebnisse stellt die Pyrolyse von ganzen Leiterplatten eine gute Verbesserung zur Vorbehandlung von hochwertigen Leiterplatten dar. So wird eine Aufkonzentrierung der elektronischen Bauteile in verschiedenen Fraktionen erreicht, was ein nachfolgendes Recycling erleichtert.

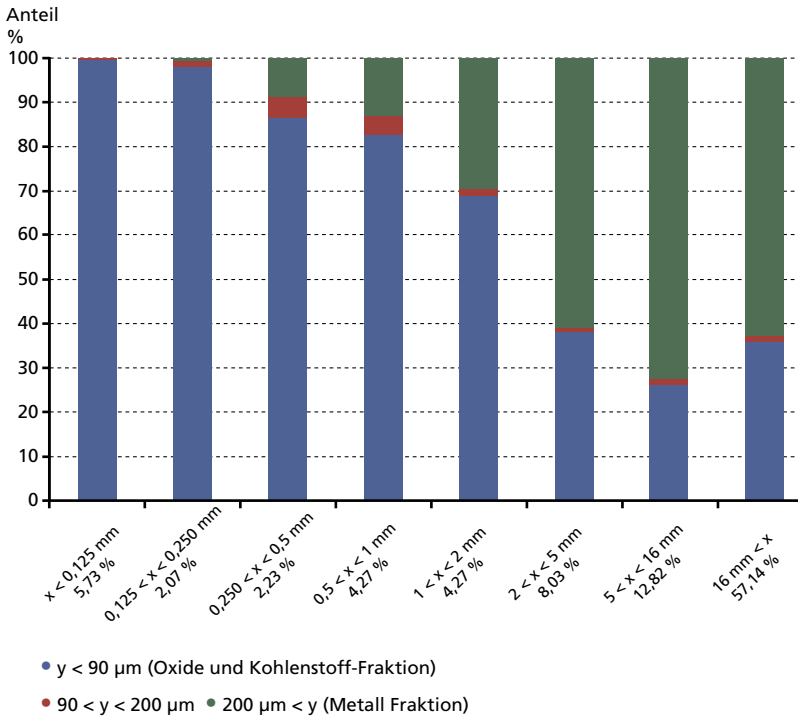


Bild 10: Größenverteilung der pyrolysierten Produkte

5.2. Pyrolyse des Filterstaubes

Die Pyrolyse des Filterstaubes wird in einem zu Bild 6 identischen Versuchsaufbau im Labormaßstab durchgeführt. In den Versuchen wird der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit, der Haltezeit und der Atmosphäre untersucht. So können die optimalen Parameter für die Pyrolyse von Filterstaub bestimmt werden. Neben reinem Argon wird als Gas eine Mischung aus Argon und Sauerstoff in die Zelle geleitet. Die entstehenden Abgase werden durch eine FTIR-Messung analysiert. So sollen neben dem Ablauf der Pyrolyse auch Erkenntnisse über die enthaltenen Kunststoffarten gewonnen werden. Die Versuche werden mit einer Einwaage von 3 bis 5 g Material durchgeführt. Bild 11 zeigt den typischen Abgasverlauf während der Pyrolyse.

Während der Pyrolyse kann oberhalb einer Temperatur von 200 °C die Entstehung von Kohlenwasserstoffen im Abgas nachgewiesen werden. Der Pyrolyserückstand weist einen Gewichtsverlust von etwa 27 Gewichtsprozent im Vergleich zu der Filterstaub-Einwaage auf. Der Nachweis von Styrol und Chlorwasserstoff (hier nicht dargestellt) im Abgas deutet auf die Zersetzung der Kunststoffe Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polystyrol

und Polyvinylchlorid hin. Durch eine Verdopplung der Aufheizrate der Pyrolyse von 300 °C/h auf 600 °C/h bleibt das entstehende Volumen der Kohlenwasserstoffe im Abgas konstant, lediglich die Entstehung von Chlorwasserstoff ist erst zu einem späteren Zeitpunkt abgeschlossen. Durch die Pyrolyse erfolgt die Zersetzung der Kunststoffe und folgende Entstehung von Kohlenwasserstoffen eine deutliche Abnahme des Kohlenstoffs. Der Ausgangsgehalt von 20 Gewichtsprozent sinkt auf 8 bis 9 Gewichtsprozent C.

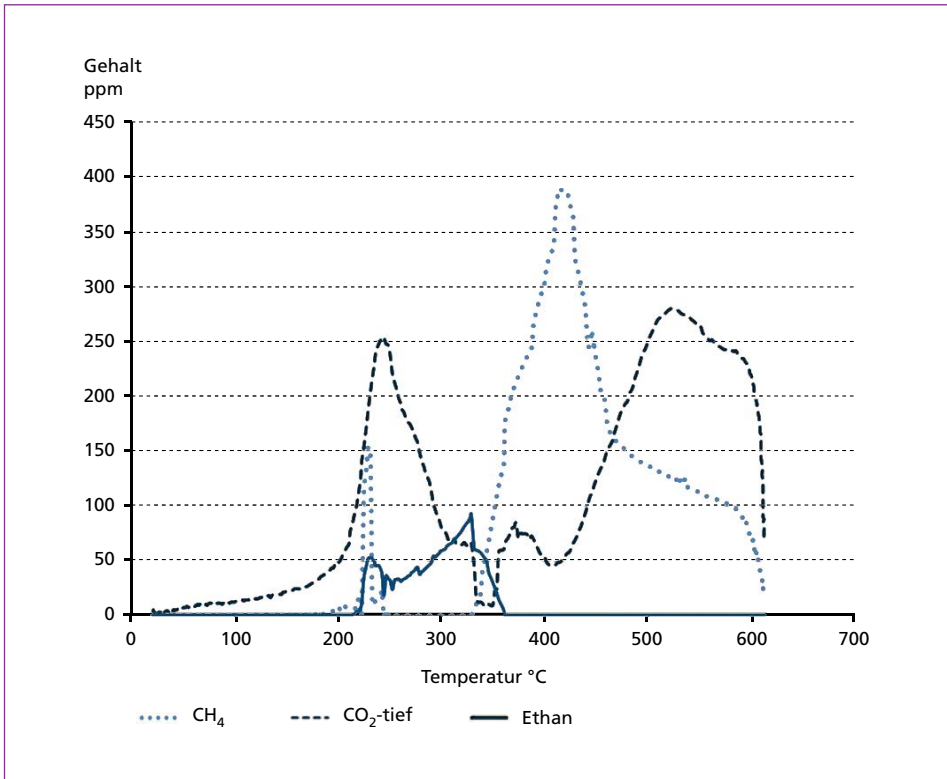


Bild 11: Typische Gehalte ausgewählter Gase im Abgas während der Pyrolyse

Die Veränderung des eingeleiteten Gases von Argon zu einem Gemisch aus Argon und Sauerstoff (ein Volumenprozent O₂) führt zu einer Umwandlung der Pyrolyse in eine Thermolyse. In den durchgeführten Versuchen führt die Einleitung des Gasgemisches zu einer Erhöhung der CO₂-Konzentration um den Faktor 10 und einer geringeren Freisetzung von Kohlenwasserstoffen.

Durch die Pyrolyse erfolgt eine Sammlung der technisch relevanten Metalle in dem Pyrolyserückstand. Sowohl die Basismetalle als auch die kritischen Metalle können nahezu ohne Verluste in dem entstehenden Rückstand angereichert werden. Ein anschließender Schmelzversuch des Pyrolyserückstandes zeigt, dass dieser sehr hochschmelzend ist.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Der schnell wachsende Markt der Elektrogeräte braucht umweltfreundliche und ökonomisch realisierbare Prozesse für das Recycling der großen Menge von jährlich anfallenden Altgeräten. Im vergangenen Jahr unternahm die Europäische Union einen Schritt um einige strategische Stoffe hinsichtlich ihrer ökonomischen Wichtigkeit oder ihrem Versorgungsrisiko zu definieren, die meisten dieser Metalle können in WEEE gefunden werden.

Die momentanen Recyclingabläufe für WEEE folgen einer drei-stufigen Route. Erst eine Vorbehandlung normalerweise bestehend aus Demontage, Zerkleinern und Trennung, zweitens einem pyrometallurgischen Schritt in einem Schmelzofen bei dem bis zu 14 Prozent des Einsatzmaterials Elektronikschrott sein kann (bei einem ISA-Smelter orientiertem Prozess), und drittens einen hydrometallurgischen Schritt der sich aus aufeinander folgender Laugung und Gewinnungselektrolyse zusammensetzt.

Dieser Prozess erlaubt eine gute Recyclingrate für einige traditionelle Metalle wie Kupfer mit einer Rate bis zu 98 Prozent und Edelmetallen wie Gold bis zu 95 Prozent (vom Ofeninput). Viele Elemente werden allerdings während der mechanischen Behandlung unzureichend getrennt oder gehen in die Staub- oder Feinfraktionen bei diesen mehrstufigen Prozessen verloren. Aus diesem Grund werden diese wertvollen Elemente wie Gold, Palladium, Silber, Tantal oder einige Seltenen Erdelemente, aktuell nicht oder fast nicht zurückgewonnen.

Durch die Verbesserung der Vorbehandlung mittels eines Pyrolyseschritts ist es möglich den Anteil der organischen Verbindungen der Schrotte zu verringern, und die Trennung der unterschiedlichen elektronischen Bauteile von den Leiterplatten zu verbessern, was ein Recycling in weiterführenden chemischen Prozessen ermöglicht. Die Verringerung der Kunststoffe im Schrott hat ebenfalls positive Auswirkungen auf den Schmelzprozess und erlaubt eine Rückgewinnung von Ölen mit hohem Heizwert. Zudem besitzen die Öle ein reelles Potential für die Rückgewinnung von Antimon.

Durch die Pyrolyse des Filterstaubes ist die Anreicherung von strategischen Metallen möglich. Durch die Veränderung der Parameter während der Pyrolyse und die Abgasanalyse können wichtige Erkenntnisse für die weitere Behandlung des Filterstaubes gewonnen werden. Das weitere Forschungsvorhaben sieht ein Recycling von Metallen aus dieser Fraktion in einem Schmelzvorgang vor.

7. Literatur

- [1] Bilitewski et al: Grundlagen der Pyrolyse von Rohstoffen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg): Pyrolyse von Abfällen; EF-Verlag; 1985, pp. 2-42
- [2] Camelino: Initial Studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. 9, S. 105-112. Procedia Material Science, 2015
- [3] Canal Marques, A.; Cabrera, J.-M.; de Fraga Malfatti, C.: Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. Journal of Environmental Management 131, 2013, 298-306

- [4] Chancerel, P.; Meskers, C.; Hagelueken, C.; Rotter, V. S. Assessment of precious Metal flow during preprocessing of waste electrical and electronic. *Journal of Industrial Ecology* Volume 13, Issue 5, October 2009, p. 791-810.
- [5] Chancerel, P.; Rotter, S.: Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 29, 2009, 2336-2352
- [6] Chen, M.; Wang, J.; Chen, H.; Ogunseitan, O. A.; Zhang, M.; Zang, H.; Hu, J.: Electronic Waste Dissassembly with industrial Waste Heat. *Environmental Science and Technology* 47, 2013
- [7] Cui, J.; Forssberg, E.: Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *Journal of Hazardous Materials* B99, 2003, 243–263
- [8] Cui; Zhang: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158, 228-256
- [9] Diaz, F.; Florez, S.; Friedrich B.: Mass Flow Analysis and Metal Losses by the Degradation Process of Organic-Containing WEEE Scraps, *Chemie Ingenieur Technik*, 2015, p. 1599-1608
- [10] European Commission. Report on critical raw materials for the EU, 2014
- [11] Fischer, B. H.: Present and potential future recycling of critical metals in WEEE. Copenhagen Resource Institute, 2014
- [12] Hagelücken: Metal Recycling: Make Technology, service & business model design match, 2012
- [13] Hagelücken, C.: Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. *World of Metallurgy*, 2006, p. 152-161
- [14] Huisman, J.; Magalini, F.; Kuehr, R.; Maurer, C.: 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) –Final report, 2008, p 228-256
- [15] Luda, M.P.: 11 - Pyrolysis of WEEE plastics, In *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, edited by Vannessa Goodship and Ab Stevels, Woodhead Publishing, *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 2012, Pages 239-263.
- [16] Luda, M.P.: Recycling of Printed Circuit Boards. *Integrated Waste Management - Volume II*, 2011, 285-298.
- [17] Rotter, V. et al: Anlagenbilanzierung als Bewertungsinstrument für ein Qualitätsrecycling von Elektroaltgeräten. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Goldmann, D. (Hrsg.): *Recycling und Rohstoffe Band 7*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014, pp. 191-203
- [18] 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
- [19] Sohaili, M. M: A review on Printed Circuit Board Recycling Technology. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, 2012, 12-18
- [20] Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg): *Thermische Abfallbehandlung*; EF-Verlag; Kapitel 6, 1994, pp. 285-334



Besuchen Sie
uns unter

www.

vivis.de

Wir widmen uns aktuellen verfahrens- und anlagentechnischen sowie politischen, rechtlichen und wirtschaftlichen Themen, soweit sie die Abfall- und Kreislaufwirtschaft, die Energie- und Rohstoffwirtschaft und den Immissionsschutz betreffen. Unsere Aufgabe sehen wir in der Kommunikation zwischen Politik, Verwaltung, Wirtschaft, Technik und Wissenschaft.

Zu wichtigen Themen veranstalten wir Konferenzen und Congresses – dazu geben wir Bücher heraus.

Stets sind wir auf der Suche nach interessanten Referenten, aktuellen Themen und spannenden Projekten um unser Angebot weiterzuentwickeln. Gern lassen wir uns von neuen Ideen inspirieren und diskutieren deren Realisierbarkeit.



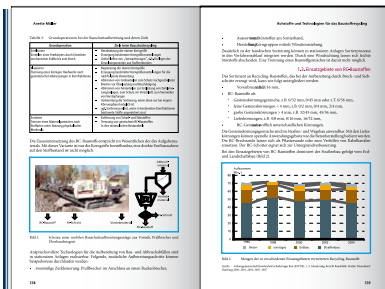
Der TK Verlag gibt seit dreißig Jahren Fachbücher zu zahlreichen Themen des technischen Umweltschutzes heraus:

- Thermische Abfallbehandlung und energetische Verwertung
- Mechanisch-biologische Abfallbehandlung und Ersatzbrennstoffe
- Biologische Abfallbehandlung
- Recycling und Rohstoffe
- Verpackungen, ...

Unsere Konferenzen im Überblick:

- Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz
- Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz
- Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte und Abfälle
- IRRC – Waste-to-Energy
- Berliner Immissionsschutzkonferenz

Insgesamt sind bislang bei uns etwa zweitausend Fachbeiträge erschienen, die in ihrer Gesamtheit einen guten Überblick über technische, wirtschaftliche, rechtliche und politische Entwicklungen geben. Seit Kurzem stellen wir Ihnen die Fachbeiträge kostenlos auf unserer Internetseite zur Verfügung.



Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky