

**Charakterisierung und Evaluierung unterschiedlicher
Recyclingmethoden für ausgewählte
Elektroaltgerätefraktionen hinsichtlich der Rückgewinnung
kritischer Rohstoffe**

Dipl.-Ing. Laura Benedek



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, 24. Oktober 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Dipl.-Ing. Laura Benedek

Leoben, 24.Oktober 2016

Danksagung

In den letzten Jahren begleiteten und unterstützten mich viele Menschen bei der Erstellung dieser Dissertation, denen ich hier meinen Dank aussprechen möchte.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold, welcher mir während der ganzen Jahre mit Rat und Tat bei der Koordination und Durchführung des Projektes zur Seite stand. Danke für deine Unterstützung.

Gleichzeitig danke ich Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Möglichkeit meine Dissertation an seinem Lehrstuhl zu verfassen. Danke für dein entgegengebrachtes Vertrauen und die vielen Erfahrungen, die ich in den letzten Jahren in Hinblick auf die Metallurgie aber auch in Bezug auf viele andere Dinge machen durfte.

Mein weiterer Dank gilt dem Projektteam von „Rohstoffe aus EAG“ und hier besonders Herrn Dipl.-Ing. Günther Höggerl für die gute Zusammenarbeit. Danke für die vielen lehrreichen, konstruktiven und immer lustigen Gespräche mit dir.

Auch meinen Kollegen, die mich in den letzten Jahren begleiteten, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ihr habt mir stets zur Seite gestanden und mir sehr viele lustige Stunden beschert in denen sich Freundschaften entwickelt haben. Ich konnte mich stets auf euch verlassen, was ich sehr zu schätzen weiß und habe die gemeinsame Zeit sehr genossen.

Dem Sekretariat, insbesondere Frau Claudia Hackl und dem technischen Personal darunter Herrn Ing. Andreas Sprung, Christian Bartelme, Matthias Honner, Thomas Link und Erich Troger möchte ich für die immer schnelle Abwicklung meiner Anliegen danken. Ihr hattet stets ein offenes Ohr für mich und das auch in stressigen Momenten - vielen Dank.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die immerwährende Unterstützung und die vielen motivierenden Worte bedanken. Ihr steht mir immer zur Seite und ich weiß, dass ich mich auf euch verlassen kann. Danke.

Abschließend gilt mein Dank meinem Lebensgefährten Manuel Bierbauer. Du hast mich besonders in der Endphase der Fertigstellung meiner Dissertation voll und ganz, zu jeder Tages und Nachtzeit unterstützt und motiviert. Danke für deine Geduld und Unterstützung.

Kurzfassung

Aufgrund des steigenden Bedarfs an Unterhaltungselektronik und den rasanten Entwicklungssprüngen der entsprechenden Technologien nehmen die E-Schrottmengen stetig zu. Bei diesen Abfällen handelt es sich aufgrund ihrer Inhaltsstoffe, wie Massen- und Edelmetalle sowie kritische Elemente, um sekundäre Rohstoffe. Der primäre industrielle Bedarf kann durch das Recycling einen nicht unwesentlichen Teil der Nachfrage abdecken. Des Weiteren werden mit einer adäquaten Verwertung der Schrottkomponenten Deponievolumen und Rohstoffvorräte geschont und mit einer entsprechenden Behandlung schädliche Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen reduziert.

Für ein effizienteres Recycling von kritischen Rohstoffen aus Elektroaltgeräten (EAG) erfolgt eine ganzheitliche Betrachtung und Optimierung der Prozesskette (Sammlung – Sortierung/ Zerlegung – Aufbereitung – metallurgische Verwertung), besonders aber der mechanischen Aufbereitung. Aus dieser resultieren letztendlich vorteilhaftere Einsatzstoffe für die Sekundärmetallurgie als auch erhöhte Ausbeuten an Edelmetallen und die Rückgewinnung zusätzlicher Technologiemetalle. Um vorhandene Potenziale in der bestehenden Aufbereitung zu erkennen, bedarf es neben Recherchen über Materialzusammensetzungen in unterschiedlichsten EAG-Fractionen umfangreicher durchgeführter Charakterisierungen mit einer Vielzahl an thermischen, pyro- und/oder hydrometallurgischen Vorbehandlungsschritten. Diese waren vor allem für diverse Fractionen aus den großtechnischen Aufbereitungsversuchen von Bedeutung, um innerhalb der Prozessroute relevante Stoffströme und ihre Beeinflussbarkeit aufzuzeigen. Die darauf aufbauende Auswertung resultierte in verschiedenen Optimierungsmöglichkeiten. Ein weiteres Ziel stellt, neben der Optimierung der mechanischen Aufbereitung, die Konzipierung möglicher Recyclingkonzepte ausgewählter EAG-Fractionen dar. So wird das Wertstoffpotenzial ausgeschöpft und das Material bestmöglich in den Stoffkreislauf zurückgeführt.

Abstract

The increasing demand for consumer electronics and the rapidly changing development of technologies cause growing e-waste volumes. In order to fulfill demanding needs, recycling this waste would reintegrate mass and precious metals as a secondary raw material. Additionally it could cover a significant part on industrial resources. Furthermore landfill volumes and stocks of raw materials are conserved by an adequate recycling of scrap components. Additionally, health impacts are diminished by an appropriate treatment of e-waste.

A holistic analysis of the whole process chain (collection - sorting/dismantling - treatment - metallurgical reutilization) will be carried out for an improved recycling of critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE). This finally results in more beneficial feedstocks for the secondary metallurgy as well as increased yields of precious metals and the recovery of additional technological metals. To identify potentials in the existing processing, researches on material compositions in different WEEE fractions as well as extensive characterizations with a variety of thermal, pyro- and/or hydrometallurgical pretreatment steps are performed. These mainly exhibit significance for various fractions of the large-scale processing trials to show related material flows and the ability to influence them within these tests. The evaluation of these tests results in various optimization options. A second important goal in addition to optimize the mechanical processing is the design of possible recycling concepts for selected WEEE-fractions in order to exploit their potential and recirculate the material at the best to the material cycle.

Literaturverzeichnis

1.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2.	ALLGEMEINES	4
2.1	Gesetzliche Rahmenbedingungen bezüglich EAG.....	6
2.2	Aktuelle Situation hinsichtlich EAG	7
2.3	Rohstoffversorgung in Europa	9
3.	KENNTNISSTAND ZUR CHARAKTERISIERUNG	12
4.	STAND DER TECHNIK DES RECYCLINGS VON EAG	24
4.1	Technologien für das Recycling von EAG.....	28
4.2	Recycling von Leiterplatten.....	33
4.3	Recycling von PV-Modulen.....	34
4.4	Recyclingtechnologien für Magnetwerkstoffe	39
4.5	Recyclingtechnologien für flammhemmende Kunststoffe.....	40
5.	OPTIMIERUNG DER VORHANDENEN VERWERTUNGSKETTE	42
5.1	Erläuterung der Prozesskette der MGG	43
5.2	Allgemeine Erläuterung der Versuchsdurchführungen	45
5.3	Optimierungsmaßnahmen	49
6.	CHARAKTERISIERUNG	51
6.1	Fraktionen aus den Großversuchen.....	51
6.2	Ausgewählte Detailuntersuchungen.....	85
7.	RECYCLINGKONZEPTE FÜR AUSGEWÄHLTE FRAKTIONEN	95
7.1	Recycling von flammhemmenden Kunststoffen	95
7.2	Recycling von Dünnschichtphotovoltaikzellen.....	103
8.	ERGEBNISDISKUSSION	108

8.1	Charakterisierung	108
8.2	Aufbereitung von Elektroaltgeräten.....	109
8.3	Verwertung der Stäube	114
8.4	Verwertung der Magnetschrotte.....	116
8.5	Antimonrückgewinnung aus Kunststoffen	117
8.6	Recyclingkonzepte für PV-Module	119
9.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	120
10.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	123
11.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	131
12.	TABELLENVERZEICHNIS.....	137
13.	LITERATURVERZEICHNIS.....	123
14.	ANHANG.....	I
14.1	Einteilung der EAG in Kategorien nach der EAG-VO.....	I
14.2	Demontageanleitungen zu ausgewählten EAG.....	III
14.3	Fließbilder unterschiedlicher pyrometallurgischen Recyclingverfahren	VI
14.4	Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 1.....	VIII
14.5	Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 2.....	XVII
14.6	Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 3.....	XXV
14.7	Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 4-6.....	XXXIII
14.8	Auswertungen zu unterschiedlichen EAG-Fraktionen	XLII
14.9	Ergebnisse zum Recyclingprozess von flammhemmenden Kunststoffen	XLVI
14.10	Ergebnisse zum Recyclingprozess von PV-Modulen	XLVIII

1. Einleitung und Zielsetzung

Der stetig steigende Bedarf an Elektro- und Elektronikgeräten bedingt eine Zunahme des jährlich anfallenden Schrottes. Das „Basler Übereinkommen“ sieht eine Deklaration des E-Schrottes als gefährlichen Abfall vor, welcher nicht über die Landesgrenzen verbracht werden darf. Diese Vereinbarung findet jedoch kaum Anwendung und der Abtransport in Schwellen- und Entwicklungsländer ist derzeit Realität. Mit dem Export ins Ausland geht der Verlust wichtiger in EAG enthaltener Rohstoffe für die EU einher. Die Aufbereitung bzw. Rückgewinnung der Materialien in den jeweiligen Zielländern erfolgt zumeist mit großen Verlusten im Bereich der zurückgewonnenen Materialien und ist mit gesundheits- und umweltschädlichen Bedingungen verbunden. Im Vergleich dazu weist eine Aufbereitung und Rückgewinnung der beispielsweise in EAG aus der EU enthaltenen Metalle nach einem Verfahren gemäß Stand der Technik weitaus geringere Verluste auf. Die bereits in der EU befindlichen und in EAG verwendeten Materialien ließen sich nahe am Entstehungsort verwerten. Des Weiteren sind einige Metalle von der EU als kritische Rohstoffe eingestuft, da diese für moderne Anwendungsgebiete eine essenzielle Bedeutung aufweisen, jedoch ein gewisses Versorgungsrisiko aufgrund der Situation in den Erz fördernden Ländern gegeben ist. Zahlreiche Untersuchungen und Analysen zeigen, dass für die in Österreich bereits etablierte gesamte Prozesskette der Verwertung von Elektro(-nik)altgeräten (EAG) (Sammlung – Sortierung/Zerlegung – Aufbereitung – metallurgische Verwertung) nach wie vor erhebliches Optimierungspotenzial bezüglich der Rückgewinnung von kritischen Rohstoffen besteht. So erzielen die derzeit existierenden Sammelsysteme, von wenigen Ausnahmen abgesehen, noch immer relativ geringe Rücklaufquoten, wodurch bereits wesentliche Mengen an Wertmetallen verloren gehen.^[1-4]

Darüber hinaus entstehen während der Aufbereitung von E-Schrotten neben den marktfähigen Stoffströmen große Mengen an Schlämmen und Stäuben mit gewissen Gehalten an Edel- und anderen Technologiemetallen, welche noch immer zu deponieren sind. Stichprobenartige Analysen anfallender Stäube und Schlämme bei der Behandlung von EAG zeigten, dass die Konzentrationen bestimmter Wertmetalle im Zehntel- und Hundertstelprozentbereich liegen, welche für eine Verwertung bzw. Aufbereitung dieser Stoffströme sprechen, vor allem, wenn gezielt bestimmte EAG-Gruppen bzw. Fraktionen behandelt werden (z.B. hochwertige Leiterplatten, etc.), um höhere Gehalte in diesen Reststoffen zu erreichen. Letztendlich findet eine Rückgewinnung der Massenmetalle Aluminium, Kupfer und Eisen als auch der Edelmetalle aus den erhaltenen Wertfraktionen in den jeweiligen metallurgischen Betrieben statt. Außerdem wird ein Teil der Kunststoffe, welche nicht flammhemmend ausgestattet sind, einem stofflichen Recycling zugeführt. Mit

der derzeit vorhandenen Prozesskette lassen sich jedoch andere kritische Rohstoffe, wie beispielsweise die Seltenen Erden, Antimon oder auch Tantal, welche ebenfalls in bestimmten Mengen in den EAG enthalten sind, nicht zurückgewinnen.

Zielsetzung

Diese Aspekte stellen den Ausgangspunkt für die Initiierung vieler europäischer Projekte in dem Bereich der Rückgewinnung von Rohstoffen aus EAG dar, um sie zum einen nicht ins Ausland zu verbringen und in weiterer Folge zu reimportieren und zum anderen, um der Vormachtstellung gewisser Länder, beispielsweise China, in Bezug auf Seltene Erden, entgegen zu wirken. Diese Punkte wurden auch vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie und dessen beiden Projektpartnern - der Müller-Guttenbrunn Gruppe (MGG) und dem Institut der Abfallwirtschaft der Bodenkultur Wien - aufgegriffen. Hierbei entstand ein Projekt zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Elektro(-nik)altgeräten, da unter anderem eine gezielte Aufbereitung von hochwertigen EAG bisher nicht in dokumentierter Form vorliegt.

Innerhalb der Müller-Guttenbrunn Gruppe, zu welcher auch die Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH gehört, werden verschiedene Fraktionen aus der Sammlung von Elektro(-nik)altgeräten seit Jahren zur Behandlung übernommen. Im Laufe der Zeit hat sich eine nach aktuellem internen Wissensstand optimale verfahrenstechnische Route in der mechanischen Aufbereitung der gesammelten Elektro(-nik)altgeräte zu attraktiven Wertstoffkonzentraten etabliert. Diese ist jedoch komplex und setzt entsprechendes verfahrenstechnisches Know-How voraus. Weiters erfordert sie aufgrund der Vielzahl der Bearbeitungsschritte eine Beherrschung der innerbetrieblichen Materiallogistik. Beide Anforderungen werden innerhalb der Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH durch die verfügbaren Personal- und Anlagenressourcen erfüllt.

Dennoch zeigen Analysen, dass trotz dieser aufwändigen Prozesskette besonders im Bereich der Rückgewinnung von Edelmetallen erhebliche Verluste entstehen und andere Wertmetalle, wie beispielsweise die Elemente der Seltenen Erden, derzeit keine Verwertung erfahren. Im Rahmen dieser Arbeit ist es daher ein wesentliches Ziel, die Verteilung der Edel- und sonstigen Wertmetalle auf die einzelnen Zwischen- und Endprodukte der Aufbereitung zu evaluieren, um etwaige Optimierungspotenziale hinsichtlich des Metallausbringens zu identifizieren und in weiterer Folge umzusetzen. Vor allem finden hierbei auch die während der diversen Prozessstufen entstehenden Feinkorngengen, Stäube und Schlämme (bei der Fa. Müller Guttenbrunn in etwa 10.000 t/a) Betrachtung, welche bis dato entsorgt werden. Nach der Ermittlung möglicher Senken unterschiedlicher Wertmetalle sind entsprechende Aufarbeitungsmöglichkeiten zu untersuchen und zu entwickeln.

Neben der Betrachtung der verfahrenstechnischen Route zur mechanischen Aufbereitung und deren weiteren Verbesserung zur Erhöhung des Wertstoffausbringens stellt die umfassende Evaluierung der gesamten Recyclingkette von der Sammlung der Elektroaltgeräte über deren mechanische Aufbereitung zur Gewinnung unterschiedlicher Fraktionen bis hin zur Verwertung der metallhaltigen Stoffströme in metallurgischen Prozessen ein weiteres, wichtiges Ziel im Rahmen dieser Arbeit dar. Aus den daraus erhaltenen Ergebnissen resultiert letztendlich eine bessere Abstimmung der wesentlichen Stufen in der Kette (Sammlung – Sortierung/Zerlegung – Aufbereitung – metallurgische Verwertung) und somit eine erhöhte Rückgewinnungsrate der unterschiedlichen kritischen Rohstoffe. Des Weiteren sind zusätzlich ausgewählte EAG-Fraktionen, beispielsweise Dünnschichtmodule, einer umfassenden Charakterisierung zu unterziehen, um im Anschluss daran Recyclingkonzepte zur Rückgewinnung enthaltener Wertmaterialien zu konzipieren.

2. Allgemeines

Im Allgemeinen wird unter E-Schrott die gebräuchlichste, informelle Bezeichnung für Elektro(-nik)geräte verstanden, welche das Ende ihrer Produktlebenszeit erreicht haben.^[5] EAG lassen sich in zwei Gruppen einteilen; den Elektro- und den Elektronikschrotten. Unter Ersteren werden all jene verstanden, welche im Wesentlichen aus den Massenmetallen Eisen, Aluminium und Kupfer als auch großen Mengen an Kunststoffen bestehen aber kaum sonder- und edelmetallhaltige Komponenten enthalten. Elektronikschrotte sind hingegen all jene, die vergleichsweise hohe Anteile an eben solchen Bauteilen aufweisen.^[6]

Die Abfallgruppe der Elektro- und Elektronikaltgeräte (EAG) ist die weltweit am schnellsten wachsende feste Abfallgruppe. Laut UNEP entstehen jedes Jahr global gesehen in etwa 50 Millionen Tonnen an EAG, wovon nur etwa 10 % einem Recycling zugeführt werden.^[3, 7] Der rasche Zuwachs an EAG-Mengenströmen lässt sich durch die ständigen Entwicklungen und Erneuerungen im Bereich der Konsumgüter und der digitalen Wirtschaft erklären.^[5] Im Bereich der Mengen an WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) ist laut Mohan et al.^[7] mit einer jährlichen Wachstumsrate von 3–5 % zu rechnen, wobei sich die weltweiten EAG-Mengen im Jahr 2014 auf etwa 42 Millionen Tonnen beliefen.^[7, 8] Bei den Hauptverursachern von WEEE handelt es sich nicht um Schwellen- und Entwicklungsländer wie China oder Indien etc., sondern Staaten der Europäischen Union und die USA, woher 50 % der EAG stammen^[9]. Seit dem Jahr 2008 fielen in den Staaten der EU in etwa 6,5 Millionen Tonnen EAG pro Jahr an. Im Jahr 2015 hatte sich die Menge mit 12 Millionen Tonnen bereits verdoppelt.^[10]

Die Sammelmengen von EAG in Österreich unterliegen einem stetigen Aufwärtstrend und pendeln sich (Stand September 2015) bei etwa 76.600 t/a ein. Anders als europäische und nordamerikanische Länder exportieren Schwellenländer die in ihren Ländern generierten EAG-Mengen nicht, wodurch das Potenzial an E-Schrotten erhalten bleibt.^[7]

Schätzungen zu illegal verbrachten WEEE-Mengen in nicht OECD-Länder sind sehr schwer zu treffen. Die Europäische Umweltagentur veröffentlichte auf Basis zweier nationaler Erhebungen Mengen im Bereich von 300.000–500.000 Tonnen pro Jahr.^[9] Im „Countering WEEE Illegal Trade Summary Report 2015“^[11] sind WEEE-Mengen aus einer Marktabschätzung des Jahres 2012 veranschaulicht. Die Mitgliedsstaaten der EU inklusive der Schweiz und Norwegen generierten in etwa 9,45 Millionen Tonnen an WEEE in diesem Jahr, wovon nur etwa 35 % (3,3 Millionen Tonnen) in offiziellen Sammel- und Recyclingsystemen registriert wurden. Die restlichen 65 % (6,15 Millionen Tonnen) gliedern sich unter anderem in exportierte Mengen (1,5 Millionen Tonnen) und in 3,15 Millionen Tonnen, die ein nicht ordnungsgemäßes Recycling innerhalb der EU erfuhren. Jeweils

750.000 Tonnen stellen Verluste dar, welche über Fehlwürfe bzw. eine Abtrennung der Wertmaterialien entstehen. In Abbildung 2-1 ist die Unterteilung von WEEE in fünf Kategorien mengenmäßig für die EU-Mitgliedsstaaten inklusive Norwegen und der Schweiz abgebildet.

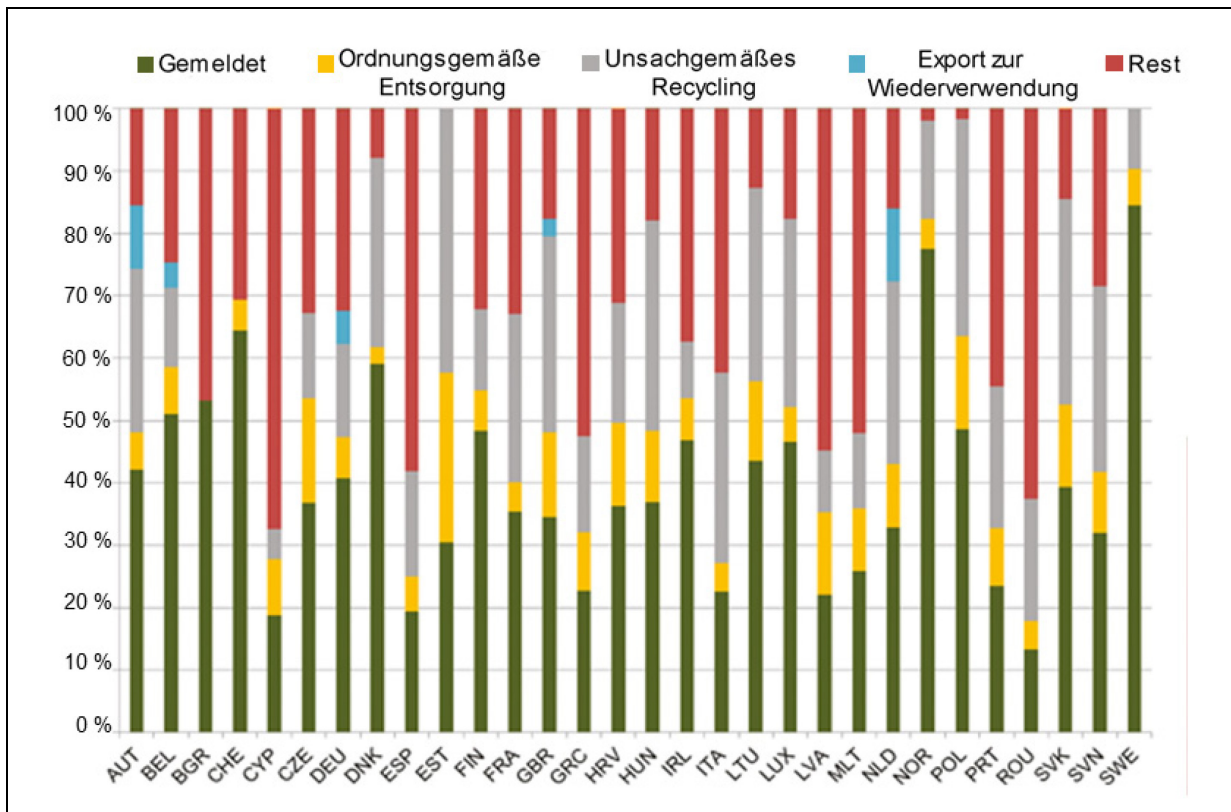


Abbildung 2-1: WEEE-Mengen der EU in Gruppen kategorisiert und nach Mitgliedsstaaten gegliedert (durch Autor abgeändert)^[11]

Von den bereits erwähnten 1,5 Millionen Tonnen an exportiertem WEEE sind in etwa 200.000 Tonnen dokumentiert. Beim Rest, also 1,3 Millionen Tonnen, handelt es sich in etwa zu 70 % um funktionierende, gebrauchte Elektro(-nik)geräte. Die verbleibenden 30 % sind tatsächlich EAG, welche jedoch noch reparierbare Bauteile enthalten.^[11]

In Deutschland werden jährlich etwa 155.000 Tonnen WEEE als Gebrauchsgüter deklariert und ins Ausland exportiert. Zusätzlich dazu gelangen zwischen 35.000 und 120.000 Tonnen über den Landweg nach Osteuropa. Weiters ist die Dunkelziffer all jener EAG, welche über illegale Sammlungen auf Sammelplätzen, Sperrmüllsammlungen und gewerbliche Sammler etc. generiert werden, nicht außer Acht zu lassen.^[12]

2.1 Gesetzliche Rahmenbedingungen bezüglich EAG

Im Umgang mit EAG sind unterschiedlichste gesetzliche Rahmenbedingungen zu beachten. Auf europäischer Ebene findet eine Regulierung der Abfallwirtschaft über die Abfallrahmenrichtlinie (2008) statt. Sie enthält neben Grundsätzen bezüglich des Umganges mit Abfällen auch eine Abfallhierarchie. Diese legt die Prioritätenfolge für den Umgang mit Abfällen unter nachhaltigen Gesichtspunkten fest.^[13]

In Abbildung 2-2 ist die Abfallhierarchie in Form einer Pyramide dargestellt. Diese besteht aus fünf verschiedenen Bereichen, welche den Rechtsvorschriften und politischen Maßnahmen im Bereich der Abfallvermeidung und -wirtschaft als Prioritätenfolge zugrunde liegt. Die Vermeidung steht hiermit an oberster Stelle, wohingegen die Beseitigung als letzte Option in Betracht zu ziehen ist und sich am unteren Ende der Pyramide einreicht.^[13]

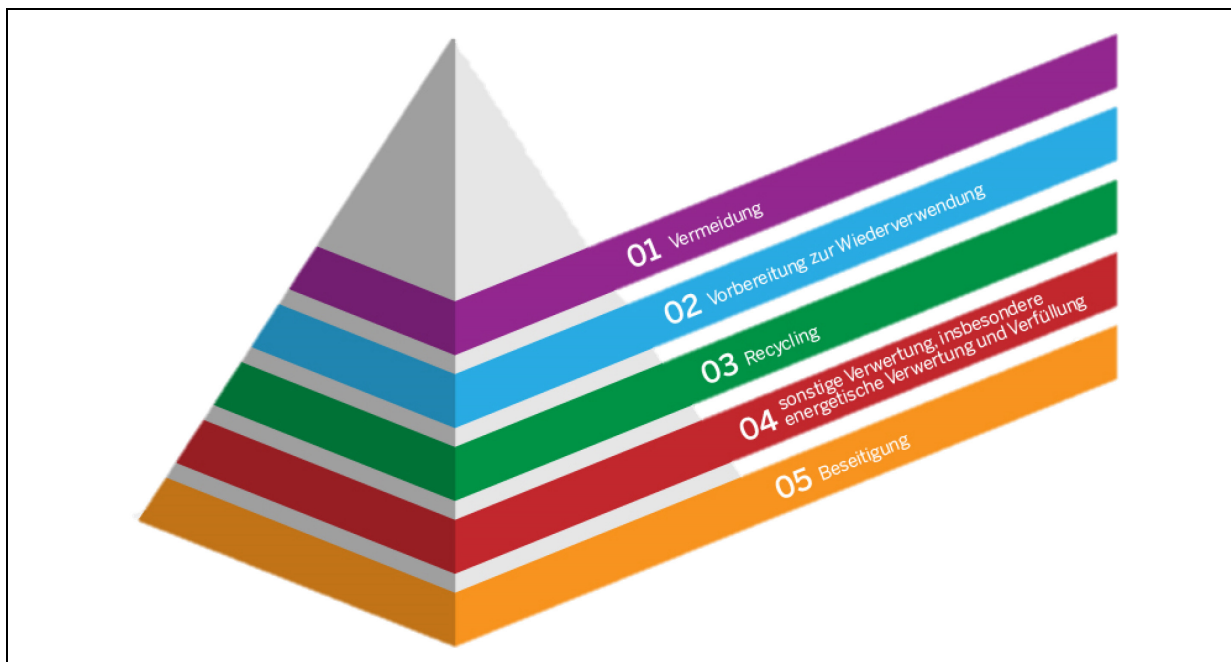


Abbildung 2-2: Fünfstufige Abfallhierarchie laut Abfallrahmenrichtlinie^[14]

Die Implementierung der europäischen Abfallrahmenrichtlinie erfolgte in Österreich mit dem Abfallwirtschaftsgesetz (AWG 2002). Des Weiteren sind EAG laut Abfallverzeichnisverordnung aufgrund möglicher problematischer Bauteile als gefährliche Abfälle einzustufen, welche speziellen Regelungen unterliegen.^[15] Alle Belange bezüglich der EAG werden auf europäischer Ebene in der Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (WEEE-Directive) geregelt. Hierbei stellen Elektro- und Elektronikgeräten all jene dar, welche für ihren ordnungsgemäßen Betrieb elektrischen Strom und Felder benötigen. Die WEEE-Directive

legt zehn unterschiedliche Kategorien (Kapitel 14.1) fest, welchen in etwa 900 unterschiedliche Gerätetypen umfassen.^[16, 17]

Seit Jänner 2016 gelten neue Bestimmungen bezüglich der zu erreichenden Sammelquoten für alle europäischen Mitgliedsstaaten. So müssen die Mindestsammelquoten 45 % des Gesamtgewichtes der jeweiligen in einem Jahr in einem Mitgliedsstaat in Verkehr gebrachten EAG betragen. Die Quote wird als Prozentsatz des Durchschnittsgewichtes der Elektro- und Elektronikgeräte angegeben, welche in den drei Vorjahren in dem betreffenden Staat in Verkehr gebracht wurden. Ab dem Jahr 2019 beträgt die Mindestsammelquote 65 % des Durchschnittsgewichtes der Elektro- und Elektronikgeräte.^[16] In Österreich ist die WEEE-Directive über die Elektroaltgeräteverordnung (EAG-VO) in nationales Recht implementiert.^[18] Wie bereits erwähnt, werden EAG aufgrund gewisser Bauteile als gefährliche Abfälle deklariert und unterliegen somit strengeren gesetzlichen Bestimmungen. Die Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie) greift diese Problematik auf, in dem sie für die in der WEEE-Directive festgelegten zehn Gerätekategorien sowie für elektrischen Glühlampen und Leuchten aus Haushalten Stoffverbote festlegt. So dürfen seit dem Jahr 2006 neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte kein Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromierte Biphenyle (PBB) bzw. polybromierte Diphenylether (PBDE) enthalten.^[19] Im Jahr 1989 haben weltweit 170 Staaten das Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung unterzeichnet, welches die Behandlung und Beseitigung der EAG in den Entstehungsländern festlegt.^[1]

2.2 Aktuelle Situation hinsichtlich EAG

Der Weg der EAG-Ströme ins Ausland beginnt zumeist in europäischen Staaten, den USA oder Japan, wo diese entsorgt und von Recyclingunternehmen gesammelt werden. Danach findet im Allgemeinen eine Einteilung in noch funktionsfähige Geräte und jene, die einer stofflichen Verwertung zuzuführen sind, statt. Zumeist kommt es jedoch aus unterschiedlichen Motiven zu keiner Verwertung in den dafür vorgesehenen Betrieben, sondern zu einem Verkauf am Schwarzmarkt. Dieser ist zum einen gewinnbringender als die Verwertung der Altgeräte, zum anderen können EAG in Entwicklungsländern deutlich höhere Preise als deren Materialwert erzielen. Zusätzliche Schlupflöcher in der Gesetzgebung und der Strafverfolgung erleichtern den illegalen Handel^[9]. Ein weiterer Faktor, welcher den illegalen Transport von EAG in Entwicklungs- und Schwellenländer begünstigt, ist die Tatsache, dass die Verbringung mit Schiffscontainern relativ geringe Kosten verursacht.^[10] In Abbildung 2-3 sind die derzeitigen bekannten wesentlichen WEEE-Stoffströme ersichtlich. Bei

den blau gekennzeichneten Staaten, also der EU, Nordamerika, Australien und Asien, handelt es sich um die Exportländer, wohingegen die grün gehaltenen, also jene in Asien und Afrika, Importländer darstellen.^[19]

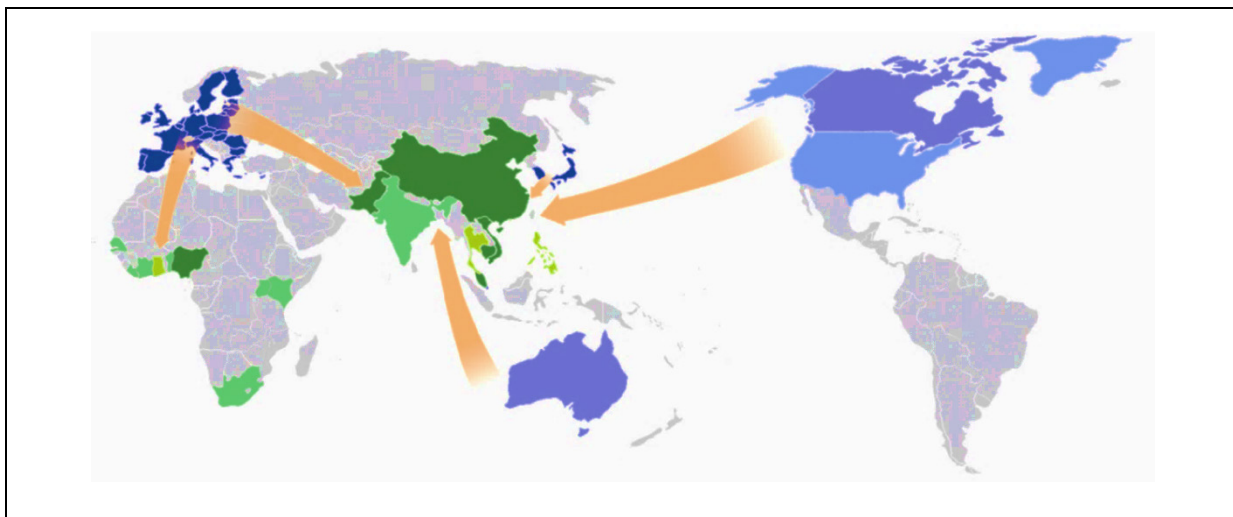


Abbildung 2-3: Weltkarte mit den wesentlichen WEEE-Stoffströmen^[20]

Bei den USA handelt es sich um einen der Hauptexporteure von EAG, da sie im Vergleich zu vielen anderen Staaten die Basler Konvention nicht ratifizierten.^[21] Der illegale Export von EAG hat soziale bzw. ökonomische Folgen auf die Importländer. So ergibt sich durch den Verkauf der durch die Aufbereitung vor Ort extrahierten Metalle ein wirtschaftlicher Nutzen für den Arbeiter und damit eine verbundene finanzielle Abhängigkeit durch das Recycling. Eine Unterbindung des Schrottexports würde kurzfristig die Wirtschaft in den Dritte-Welt-Ländern schwächen und Arbeitsplätze dezimieren.^[12]

Eine Analyse der Entsorgungssituation von WEEE in den Empfängerstaaten zeigte, dass die meisten Länder über keine geeignete Infrastruktur für eine ordnungsgemäße Entsorgung verfügen. Die Mindestanforderungen an den Umwelt- und Gesundheitsschutz der europäischen Mitgliedsstaaten werden weitestgehend unterschritten.^[22] In etlichen Empfängerstaaten (Indien, Südafrika etc.) finden sich einige Anlagen zur Verwertung und Behandlung von WEEE. Die logistischen Maßnahmen sind jedoch nicht ausreichend, sodass die vorwiegend aus europäischen Mitgliedsstaaten importierten EAG nicht zu diesen Verwertungsbetrieben gelangen.^[22] Somit gehen durch die unerlaubte Verbringung der EAG viele Wertmaterialien und kritische Rohstoffe verloren.^[11]

Aus wertschöpferischen Gesichtspunkten sind all jene EAG von Bedeutung, welche große Anteile jener Elemente enthalten, die in den Importländern aufgrund einer fehlenden Infrastruktur nicht oder nur mangelhaft rückgewonnen bzw. vermarktet werden können. So sind die Rückgewinnungsraten für Edelmetalle oder Seltene Erden in den Importländern deutlich geringer als bei Verfahren nach dem europäischen Stand der Technik.^[22] Im Jahr

2009 waren beispielsweise etwa 70 % der Importgüter in Westafrika als gebrauchte Elektro- und Elektronikgeräte (EEG) deklariert. Davon wurden 30 % nach einer Kontrolle als nicht funktionsfähig erklärt, wobei sich jedoch nur die Hälfte davon lokal reparieren und wiederum verkaufen ließe.^[23] Für etwa 75 % der exportierten WEEE-Mengen führt die fehlende abfallwirtschaftliche Infrastruktur in den Importländern zu einer Beseitigung der Materialien. So zählen beispielsweise Akkumulatoren, Quecksilberschalter oder Kondensatoren zu jenen Bauteilen, welche aufgrund mangelnder adäquater Entsorgungsmöglichkeiten zu direkten negativen Umwelteinflüssen führen.^[22]

Mit diesen fehlenden Standards in den Importländern gehen neben einem Ressourcenverlust auch enorme Umwelt- und Gesundheitsrisiken einher. Diese stammen beispielsweise von gefährlichen Stoffen, welche im Zuge einer thermischen Behandlung direkt aus den EAG freigesetzt oder generell neu gebildet werden.^[22] So zählen zu den umweltrelevanten Auswirkungen beispielsweise die Freisetzung giftiger Stäube beim Aufschlagen von Kathodenstrahlröhren, die Emission giftiger Schwermetaldämpfe bei der Verarbeitung diverser EAG und die Entstehung von Dioxinen und Furanen bei der thermischen Entfernung von Kunststoffummantelungen etc.^[12]

Die RoHS-Richtlinie reguliert bzw. beschränkt bereits seit dem Jahr 2007 die Verwendung bestimmter Stoffe aus ökologischen und gesundheitlichen Gesichtspunkten. Die Nutzung solcher Geräte als Gebrauchsgegenstände erfolgt jedoch in den Empfängerstaaten zeitversetzt, weswegen in diesen Ländern die Mehrheit an im Umlauf befindlichen Elektro(-nik)geräten noch immer gefährliche Substanzen enthält.^[22]

2.3 Rohstoffversorgung in Europa

Moderne Gesellschaften können ohne eine sichere Rohstoffversorgung nicht dauerhaft funktionieren. Die EU verfügt über zahlreiche Vorkommen, doch ihre Erschließung steht in Konkurrenz mit anderen Landnutzungen und zum Teil fehlenden wirtschaftlichen Verwertungsprozessen etc. Die Erzproduktion der EU macht nur etwa drei Prozent der Weltproduktion aus, weswegen neben Primärrohstoffen große Mengen an Sekundärmaterialien benötigt werden, um den Bedarf abzudecken. In europäischen Ländern stellt der Schrott zwischen 40–60 % der Einsatzstoffe für die Metallerzeugung dar. Die Verfügbarkeit in der EU wird zusehends schwieriger, da große Mengen an Bunt- und Edelmetallschrotten exportiert werden, woraus eine Verknappung und Verteuerung der Materialien resultieren können.^[24]

Des Weiteren besteht für die EU eine starke Abhängigkeit von Importen wichtiger Rohstoffe, wie etwa Technologiemetalle und hier insbesondere Seltener Erden. Die Versorgungssicherheit dieser Metalle ist als kritisch eingestuft, da zum einen eine sehr hohe

Importabhängigkeit vorliegt sowie die Zahl der Lieferanten im Vergleich dazu relativ gering ausfällt. Zum anderen sind diese Materialien in Schlüsselbereichen der Industrie von sehr großer Bedeutung und bis dato stehen zumeist keine Substitutionsmöglichkeiten zur Verfügung. Ein weiterer wichtiger Aspekt stellt die Tatsache dar, dass wichtige Lagerstätten zumeist in politisch instabilen Regionen zu finden sind, wodurch die Gewinnung erschwert und die Materialien als kritische Rohstoffe eingestuft werden.^[24] In Abbildung 2-4 ist ersichtlich, dass es sich bei den bedeutendsten Ländern für die gesamte weltweite Rohstoffproduktion, wie es auch für Technologiemetalle insbesondere Seltene Erden zutrifft, um China, Brasilien, Australien, Russland, Chile, Kanada, USA, Südafrika und Indien handelt. In etwa 70 % der weltweiten Bergbauproduktion sowie Reserven und etwa 63 % der Ressourcen sind in diesen Ländern zu finden. Dies trifft auch auf Technologiemetalle wie Elemente der Seltene Erden zu. In der Graphik sind die relativ niedrigen Produktionszahlen und Reserven innerhalb Europas, welche wiederum die Importabhängigkeit diverser Rohstoffe aufzeigen, abgebildet.^[25]

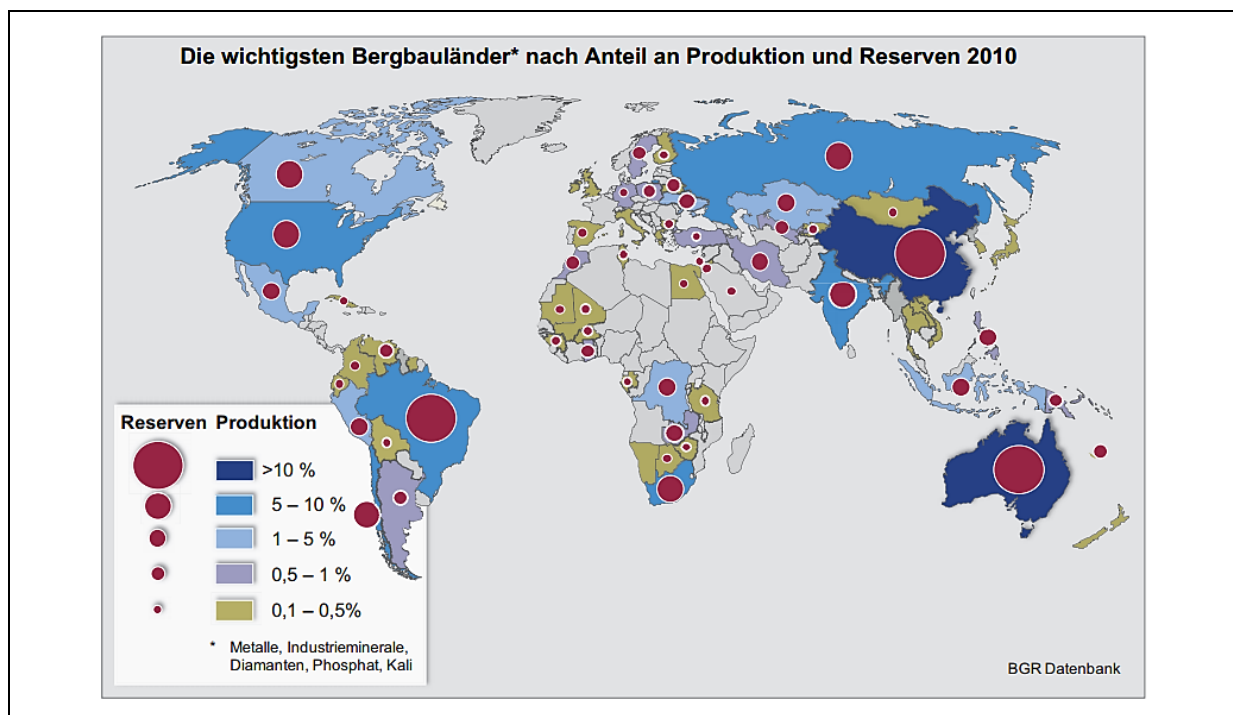


Abbildung 2-4: Bergwerksproduktion (farbig) und Reserven (Kreise) der Länder in Prozent^[25]

Die Europäische Kommission legte im Juni 2010 eine Beurteilung und Einteilung diverser Rohstoffe hinsichtlich ihres Versorgungsrisikos dar, wobei letztendlich nach einer Erweiterung (2014) 20 kritische Rohstoffe (Sb, Be, B, Cr, Koks, Nb, Co, Ga, Ge, In, Magnesit, Mg, PGM, Seltene Erden (leichte und schwere), Si, Wo, Flussspat, Rohphosphat und Grafit) festgelegt wurden.^[3, 4]

Aus den eben genannten Gründen, also dem teilweise eingeschränkten Zugang zu Ressourcen und der hohen Importabhängigkeit, sollte die Rohstoffversorgung durch Steigerung der Ressourceneffizienz über ein adäquates Recycling und die Wiederverwendung von Altstoffen verbessert werden. Gerade das Recycling steigert die Energieeffizienz im Bereich der Metallerzeugung, da die Herstellung von Produkten aus Sekundärrohstoffen zumeist deutlich weniger Energie benötigt als die Verarbeitung primärer Erze.^[24] Des Weiteren wurde von der Europäischen Kommission ein Maßnahmenpaket zur Kreislaufwirtschaft erlassen, um die maximale Wertschöpfung und Nutzung aller Rohstoffe, Produkte und Abfälle zu erreichen, Energieeinsparungen zu fördern und die Treibhausgasemissionen zu reduzieren.^[26]

3. Kenntnisstand zur Charakterisierung

Die Charakterisierung von WEEE ist für den weiteren Umgang mit den vorliegenden Schrotten essenziell. Sie ermöglicht einen Überblick der unterschiedlichen in EAG enthaltenen Materialien und deren jeweilige Anteile. Diese Kenntnisse sind maßgeblich für die Anwendung eines adäquaten Recyclingverfahrens.

Die Materialzusammensetzung von EAG ist stark variabel und vom Typ, der Größe und auch dem Alter des Gerätes abhängig. Im Allgemeinen sind Elektro(-nik)altgeräte jedoch durch eine stetige Zunahme der Anzahl unterschiedlichster komplexer Stoffe bzw. Stoffgemische gekennzeichnet, welche zum Teil nur in sehr geringen Mengen in diesen Konsumgütern Verwendung finden. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, bestehen durchschnittliche EAG zu 61 Gewichtsprozent aus Metallen, wovon Eisen und Stahl mit 48 % dominieren. Die zweitgrößte Gruppe sind die Kunststoffe mit etwa 20 Gewichtsprozent. Bei fünf Prozent davon handelt es sich um flammhemmend ausgestattete Materialien, welche aufgrund von Restriktionen der RoHS-Richtlinie abzutrennen und thermisch zu verwerten sind. Der Betonanteil stammt aus Bauteilen der Waschmaschine und spielt hier eine untergeordnete Rolle.^[27, 28]

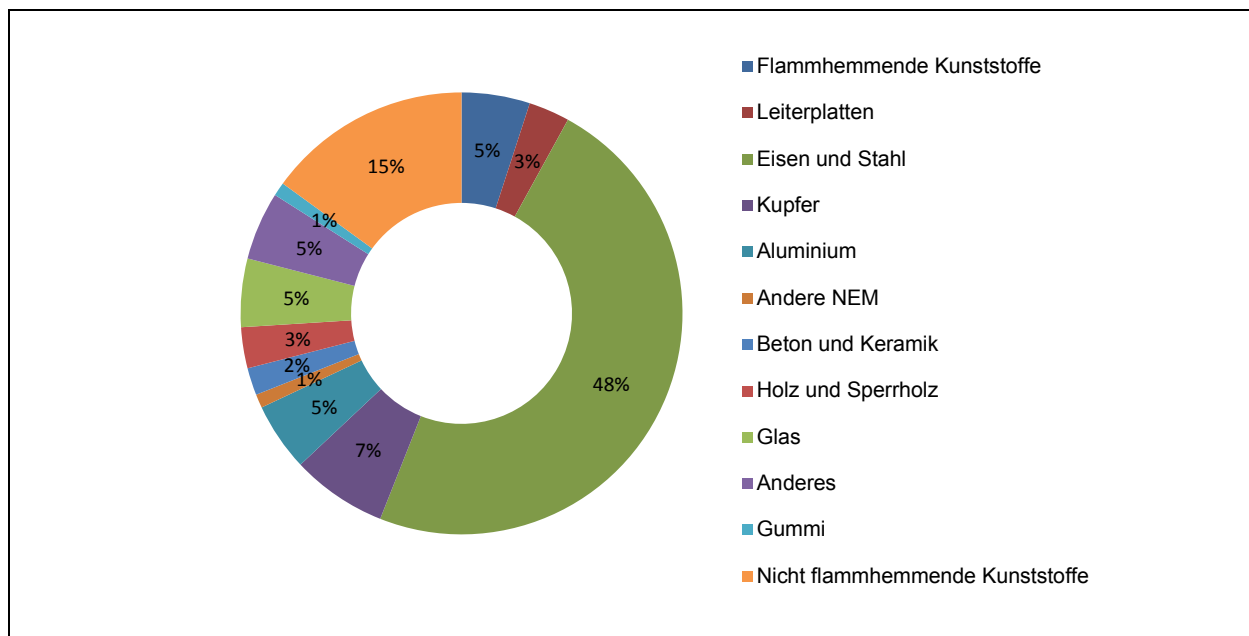


Abbildung 3-1: Durchschnittliche Zusammensetzung von WEEE in Prozent (Grafik durch Autor abgeändert)^[27]

Chancerel et al.^[29] beschreiben eine recyclingorientierte Charakterisierung für EAG, wobei die gewonnenen Daten zur Ermittlung der Rückgewinnungsraten der einzelnen Bauteile dienen. Hierzu fand eine Kategorisierung und Beprobung von über 700 Geräten statt. Im

Zuge der Veröffentlichung wurden mögliche zu untersuchende Eigenschaften und die dazugehörigen Analysemethoden aufgezeigt (Tabelle 3-1).^[29]

Tabelle 3-1: Attribute für eine recycling-orientierte Charakterisierung von EAG und dazugehörige Analysemethoden^[29]

Charakterisierungs-klasse	Attribut	Ermittlungsmethode
Allgemeine Daten	Klassifizierung der Geräte	Visuelle Begutachtung
	Identifikation des Produzenten und des Modeltyps	Produzenteninformation am Gerät
	Produktionsjahr	Produzenteninformation am Gerät bzw. Abschätzung nach visueller Begutachtung
Physikalische und mechanische Eigenschaften	Gewicht des Gerätes und der Bauteile	Wiegen
	Größe des Gerätes und der Bauteile	Abmessen
	Materialfraktionen	Visuelle Begutachtung zur Identifizierung der Materialien, Identifizierung von Eisen und Stahl mittels Magneten, Wiegen
	Farbe	Visuelle Begutachtung
Chemische Zusammensetzung	Identifikation der Polymere	Produzenteninformation, IR-Spektroskopie
	Elementzusammensetzung	RFA, AAS, Ionenchromatografie

Für die allgemeine Datenerhebung fand eine systematische Einstufung der Bauteile und deren Funktion statt. Des Weiteren wurde das Herstellungsjahr (wenn möglich) auf dem Gehäuse des Gerätes ermittelt oder andernfalls geschätzt. In Bezug auf die Bestimmung der Größe und des Gewichtes der Bauteile erfolgten eine Wägung mit einer Präzisionswaage als auch eine Vermessung der Länge, Höhe und Breite. Mithilfe dieser Abmessungen konnte die diagonale Länge, welche als formunabhängige Gerätegröße heranzuziehen ist, bestimmt werden. Für eine Materialfraktionen- und Baugruppenbestimmung fanden sowohl eine Zerlegung jeder Einheit als auch eine Separation in einzelne Komponenten statt. Eine Abtrennung der magnetischen Bauteile erfolgte mittels Magnetscheidung oder visueller Sichtung. Die Größe, Form und Farbe jedes Bauteiles wurden einzeln erhoben, um die Daten für die Erstellung eines Kataloges heranzuziehen.^[29] Nachfolgend wird auf die Zusammensetzung ausgewählter EAG-Typen eingegangen.

Bildschirme

Der Markt der Displays und Monitore gibt einen guten Einblick darüber, inwieweit eine neuartige Technologie die Zusammensetzung und auch die Mengen an gesammelten EAG beeinflusst.^[30] Beispielsweise fand eine Generationsablöse der Bildschirme mit Kathodenstrahlröhren (CRT - Cathode Ray Tubes) durch Flüssigkristallbildschirme (LCD - Liquid Crystal Display) statt, wobei CRT-Bildschirme bisher den größten Teil an EAG-Mengen ausmachten. Nichtsdestotrotz steigt mittlerweile auch die Anzahl an alten LCD-Bildschirmen, weswegen die Kenntnis über deren genaue Zusammensetzung für ein adäquates Recycling unumgänglich ist.^[30]

Das Haupteinsatzgebiet großflächiger Flachbildschirme liegt im Bereich der TV-Geräte und der Computermonitore. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind digitale Anzeigen und Bilderrahmen, Tablet-PCs sowie in deutlich kleineren Formaten Handys, Smartphones, E-Book-Reader etc. Prinzipiell lässt sich ein Flachbildschirm in drei Komponenten unterteilen^[31]:

- Display
- Hintergrundleuchten
- Leiterplatten

Blauth et al.^[32] ermittelten über Zerlegeversuche von 2.500 LCD-Panelen unterschiedlicher Hersteller und Größen die Massen der Hauptkomponenten (Abbildung 3-2).^[32]

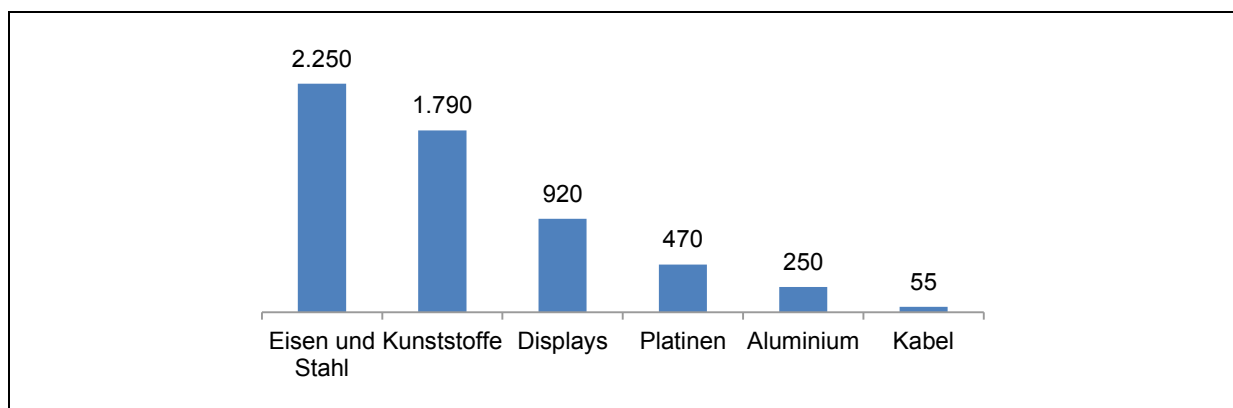


Abbildung 3-2: Zusammensetzung von LCD-Panelen nach Zerlegeversuchen in kg (Grafik durch Autor abgeändert)^[32]

Der Demontage liegen unterschiedliche Arbeitsschritte zugrunde. Zu Beginn sind vorhandene Kabel und der Standfuß zu entfernen. Danach findet eine Lösung und Entfernung des Gehäuses als auch der Ausbau der Platinen statt. Im nächsten Schritt ist die Displayeinheit zu demontieren und die Anzeige als auch die Hintergrundbeleuchtung und die

Kondensatoren zerstörungsfrei abzutrennen. Detaillierte Beschreibungen dazu finden sich im Anhang (Kapitel 14.2) wieder.^[32]

Oguchi et al.^[33] ermittelten die Zusammensetzung unterschiedlicher EAG und hierbei auch jene von LCD-Panelen. Die Metallgehalte wurden mit Hilfe der Materialzusammensetzung in den EAG und den tatsächlichen Metallkonzentrationen der darin enthaltenen Materialien und Komponenten bestimmt. Für die Ermittlung der Massenmetallanteile (Cu, Fe und Al) sind die Mengen der Primärmaterialien, wie metallische Gehäuse, Kabel und andere elektrische Komponenten heranzuziehen. Für alle übrigen Elemente müssen die Gehalte aus den in den EAG enthaltenen Leiterplatten bestimmt werden, da dort die höchsten Anteile vorliegen. Die Zusammensetzungen bzw. die Metallgehalte in den Bauteilen stammen aus japanischen Referenzen. Für die genauen Bestimmungen wurde eine Vielzahl an Geräten demontiert und in ihre unterschiedlichen Materialkomponenten aufgetrennt, um in weiterer Folge die Gewichte zu ermitteln. Bei der Analyse der Leiterplattenkomponenten erfolgte vorab eine Zerkleinerung des Materials durch Schneiden und Schleifen. Danach wurden Teilchen mit einer Korngröße $< 0,25$ mm mit Königswasser, alkalischen Lösungen oder Salzsäure gelaugt. Die Analyse der Elementkonzentrationen erfolgte mittels ICP-OES und ICP-MS.^[32]

In Österreich fanden ebenfalls Zerlegeversuche im Bereich von LCD-Bildschirmen statt. Hierbei ging klar hervor, dass sich die Materialzusammensetzungen von Monitoren und TV-Geräten in Bezug auf die höheren Eisen/Stahl- und Glas-Anteile und vergleichsweise niedrigen Anteilen an Aluminium und Kunststoffen sehr ähnlich sind.^[34] Des Weiteren zeigen Analysen von Baudin et al.^[35], dass Plasma-TV-Geräte im Vergleich zu LCD-Panelen einen deutlichen höheren Glas- (insgesamt etwas über 40 %) und Kunststoffanteil aufweisen.^[34, 35]

In Displays findet sich Indium in Form von Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Elektrodenmaterial. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein durchsichtiges, leitfähiges und weitgehend hitzebeständiges Material, weswegen es hauptsächlich in transparenten Anwendungsgebieten eingesetzt wird. Die auf Bildschirmen aufgetragenen ITO-Schichten bestehen zu etwa 90 % aus In_2O_3 und 10 % SnO_2 , woraus ein Massenanteil von 78 % Indium in dieser Schicht resultiert. In Recyclingfraktionen wurden durchschnittliche Indium-Gehalte von 174 g/t Displayschrott ermittelt.^[31]

In den Leuchtstoffen finden Seltene Erden, wie beispielsweise Yttrium (69,2 %), Lanthan (11 %) und Cer (8,5 %), gefolgt von Europium, Terbium und Gadolinium Anwendung. Je nach Displaytechnologie werden Seltenerd-Elemententhaltende Materialien entweder in den Displays selbst oder in der Hintergrundbeleuchtung verwendet. Die Tabelle 3-2 zeigt die Gehalte einiger Elemente der Seltene Erden (SEE) in den Displays unterschiedlicher Anwendungsbereiche.^[31]

Tabelle 3-2: SEE- und Sondermetallinhalte in LCD-Displays mit LED-Hintergrundbeleuchtung^[31]

	Yttrium [mg]	Europium [mg]	Cer [mg]	Gadolinium [mg]	Indium [mg]	Gallium [mg]
Notebook	1,60	0,03	0,10	0,60	1,50	1,60
Monitor	3,20	0,06	0,20	1,50	2,90	3,30
Fernseher	4,90	0,09	0,30	2,30	4,40	4,90

In Leiterplatten finden sich wichtige Edelmetalle, wie beispielsweise Gold und Silber, welche auch in elektronischen Komponenten sowie Steckverbindungen und Loten zur Anwendung kommen. In Tabelle 3-3 sind die Edelmetallgehalte in den Leiterplatten aus Displays aus drei unterschiedlichen Literaturstellen aufgezeigt.

Tabelle 3-3: Edelmetallgehalte in den Leiterplatten von Flachbildschirmen

	Ag [mg/kg]	Au [mg/kg]	Pd [mg/kg]
Leiterplatte eines LCD-Monitors ^[31]	1.300	490	100
Leiterplatte eines LCD-Fernsehers ^[27]	250	60	19
Leiterplatte eines LCD-Fernsehers ^[33]	600	200	-

Die Elementgehalte weisen in Bezug auf LCD-Fernseher eine hohe Streuung bzgl. der Analyseergebnisse auf. Diese hängen vom Ausgangsmaterial, den Aufschluss- und den Analysemethoden ab. Im Vergleich dazu liegt die Abbauwürdigkeit von Gold im Erz bei 1–2 mg/kg. Oguchi et al.^[33] ermittelten wie zuvor beschrieben die Zusammensetzung eines LCD-TV, welche in Abbildung 3-3 dargestellt ist.^[36]

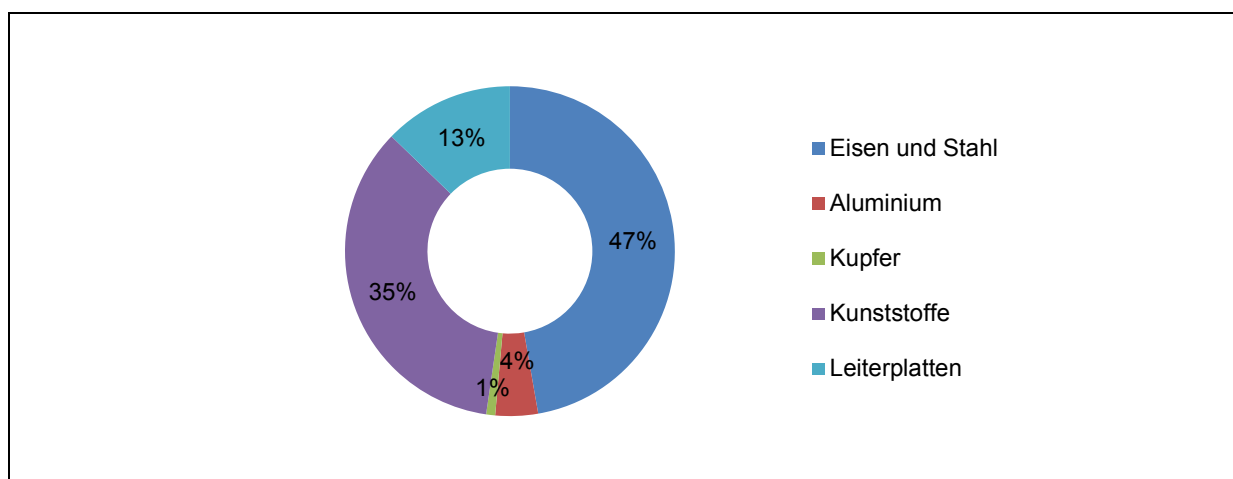


Abbildung 3-3: Zusammensetzung eines LCD-TV in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert)^[33]

Neben Flachbildschirmen finden sich zu einem großen Anteil eher ältere Fernsehmodelle bzw. auch Bildschirme mit Kathodenstrahlröhren in EAG-Strömen. Cui et al.^[36] führten eine

Charakterisierung von eben diesen Alt-TV-Geräten durch, um das Rückgewinnungspotenzial der Abfallgruppe zu identifizieren.^[36] Hierfür wurde ein mehrstufiges Analyse- bzw. Charakterisierungsverfahren herangezogen, welches in Abbildung 3-4 ersichtlich ist.

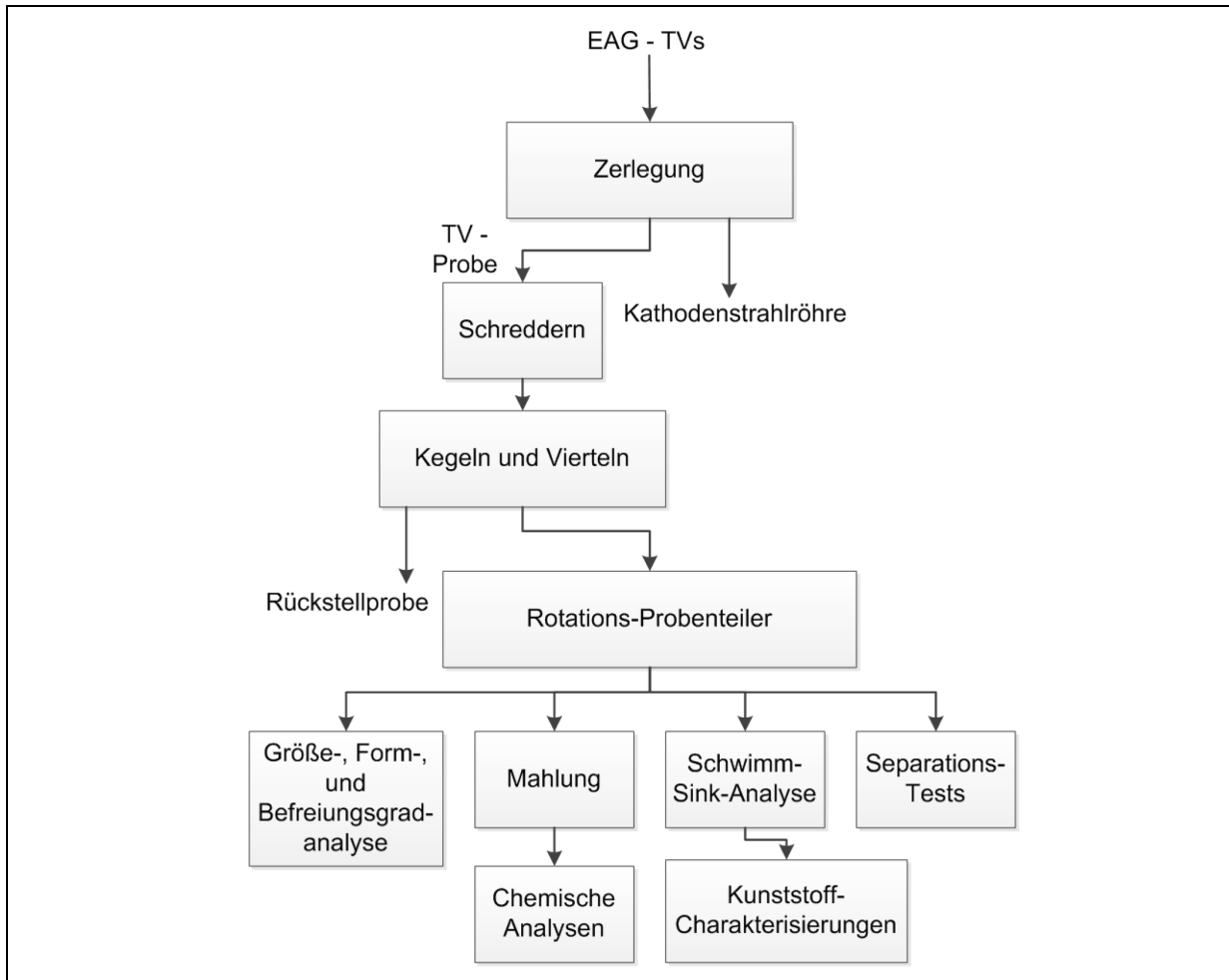


Abbildung 3-4: Charakterisierung von TV-Altgeräten (Grafik durch Autor abgeändert)^[36]

Die Multi-Element-Analysen dieser Charakterisierung sind in Tabelle 3-4 zu sehen. Im Vergleich dazu ist die Materialzusammensetzung nach Cucciella et al.^[30] dargestellt. Bei den Altgeräten handelt es sich um jene mit Kathodenstrahlröhren (Cathode Ray Tube – CRT). Um die beiden Zusammensetzungen miteinander vergleichen zu können, wurden die Daten von Cui et al.^[36] für ein Altgerät mit 25 kg angepasst. Die Elementkonzentrationen der beiden Literaturstellen zeigen große Schwankungen im Bereich der Edelmetalle, wohingegen modernere TV-Geräte in den Leiterplatten im Allgemeinen höhere Werte aufweisen.

Tabelle 3-4: Elementinhalt von TV-Altgeräten

	Ag [mg/Stk.]	Au [mg/Stk.]	Cu [mg/Stk.]	Al [mg/Stk.]	Pb [mg/Stk.]	Zn [mg/Stk.]	Ni [mg/Stk.]
TV- Altgerät (CRT) ^[30]	500	250	750.000	300.000	50.000	75.000	9.500
TV-Altgerät (CRT) ^[36]	-	-	656.000	67.000	1.319.000	8.600	-

Notebooks

Notebooks und Tablets sind zusammen mit Arbeitsplatzrechnern und Servern die wertvollste WEEE-Kategorie bezüglich ihrer Wertmetallinhalte.^[30] Laut Manhart et al.^[31] bestehen Notebooks aus mehreren Komponenten mit rund 1.800–2.000 Einzelteilen, wobei diese wiederum eine Vielzahl an Elementen enthalten.^[37] Hinsichtlich essenzieller kritischer Rohstoffe und Wertmetalle sind hauptsächlich die Bauteile Leiterplatten, LCD-Bildschirm, Akkublock, Festplatten und das optische Laufwerk interessant. Bei den anderen Materialien handelt es sich beispielsweise um Kunststoffteile oder Stahlbleche.^[31] Eine durchschnittliche Zusammensetzung, ermittelt aus zehn Notebooks, sieht wie folgt aus (Abbildung 3-5).

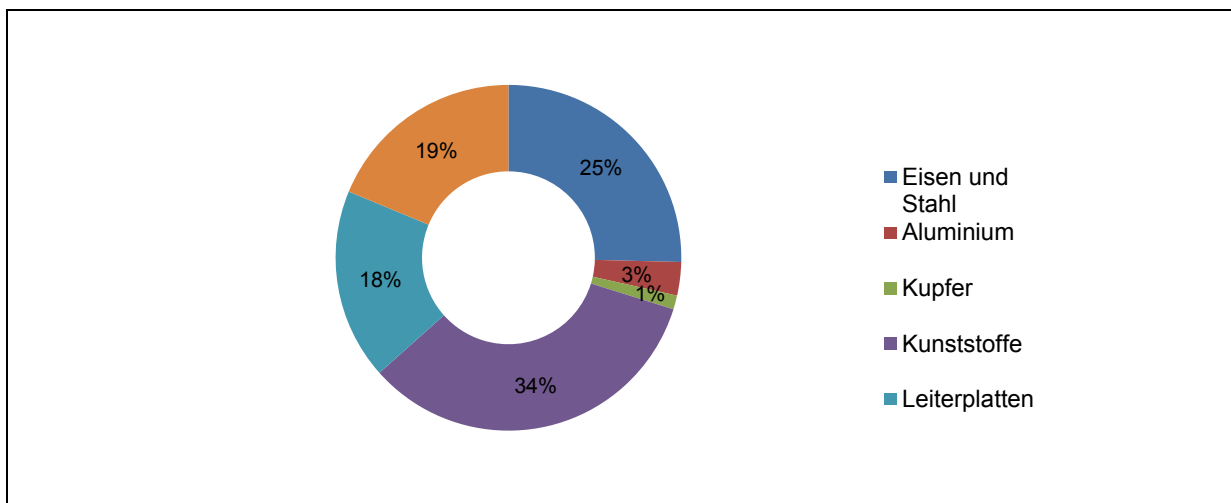


Abbildung 3-5: Materialzusammensetzung eines Notebooks in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert)^[33]

Die Nichteisenmetalle Kupfer und Aluminium machen den kleinsten Anteil aus, wobei es in diesem Zusammenhang wichtig zu erwähnen ist, dass vor allem Cu neben diversen Edelmetallen zusätzlich in den Leiterplatten der Notebooks Anwendung findet. Mögliche Bauteile der Leiterplatte mit höheren Edelmetallgehalten stellen Kontakte, Lote oder Kondensatoren dar. In Tabelle 3-5 sind drei Edelmetalle und ihre Gehalte in unterschiedlichen Leiterplatten eines Notebooks aufgelistet.^[31]

Tabelle 3-5: Edelmetallgehalte in Leiterplatten eines Notebooks^[31]

	Ag [mg/kg]	Au [mg/kg]	Pd [mg/kg]
Hauptplatine	800	180	80
Speicherkarten	1.650	750	180
Kleine Leiterplatten	800	180	80
Leiterplatte der Festplatte	2.600	400	280
Leiterplatte des optischen Laufwerks	2.200	200	70
Leiterplatte aus dem Display	1.300	490	99
Summe der Leiterplatten in Notebook	9.350	2.200	789
Gesamte Leiterplatten in einem Notebook ^[33]	1.100	630	200

Des Weiteren finden sich Edelmetalle in Festplattenscheiben, wobei diese hauptsächlich auf der Oberfläche der Datenträger aufgebracht sind. Diese werden mittlerweile jedoch durch halbleiterbasierte Flashspeicher, den sogenannten „Solid State Disks“ (SSD) abgelöst.^[31] Neben Edelmetallen finden auch etliche kritische Rohstoffe, wie beispielsweise Tantal, Anwendung in Notebooks. Dieses Element kommt in Kondensatoren mit hoher Kapazität zum Einsatz. Die Ermittlung ihrer Tantal-Gehalte erweist sich als schwierig, da diese nach Baujahr und Gerätegeneration stark variieren. Grundsätzlich ist jedoch von einem Gesamtgehalt von etwa zwei Gramm im gesamten Notebook auszugehen. Indium findet hauptsächlich in der Verbindung ITO in Displays Anwendung. Zu den kritischen Rohstoffen zählen auch Seltene Erden, welche in Notebooks vor allem in Permanentmagneten und Leuchtmitteln eingesetzt werden.^[27]

Bei den Permanentmagneten handelt es sich zumeist um Neodym-Eisen-Bor-(NdFeB) Wertstoffe, welche im Schwingspulenbetätiger, den Spindelmotoren der Festplatte und des optischen Laufwerks als auch den Lautsprechern eines Notebooks zum Einsatz kommen.^[27] Hierbei finden zumeist gesinterte NdFeB-Magnete mit möglichen Zusätzen, wie beispielsweise Dysprosium, Praseodym oder Terbium Anwendung. In Festplatten und Lautsprechern hingegen kommen neben gesinterten auch polymergebundene NdFeB-Materialien zum Einsatz. Ein durchschnittlicher NdFeB-Magnet setzt sich aus 60–70 % Fe, 25–28 % SEE und 1–2 % B zusammen. Bei den Elementen der Seltenen Erden handelt es sich vor allem um Nd (20–25 %) und Dy (5–10 %).^[6] In Tabelle 3-6 sind die Inhalte dreier unterschiedlicher in Permanentmagneten eingesetzten Seltenen Erden in Notebooks abgebildet.^[27]

Tabelle 3-6: SEE-Inhalte in Magneten eines Notebooks^[31]

	Nd [mg]	Pr [mg]	Dy [mg]
Magnete des Schwingspulenbetätigers	725	145	60
Ringmagnete des Spindelmotors der Festplatte	319	0	0
Ringmagnet des Spindelmotors im optischen Laufwerk	464	0	0
Magnete der Lautsprecher	646	129	0
Gesamtmasse im Notebook	2.154	274	60

Smartphones

Im letzten Jahrzehnt haben Smartphones mit hohem Tempo die klassischen Mobiltelefone überholt.^[30] Diese enthalten, wenn zum Teil auch nur in geringerem Maße, sehr viele unterschiedliche Metalle darunter auch kritische Elemente und Edelmetalle, um den unterschiedlichen Anforderungen an ein modernes Gerät nachkommen zu können.^[27] In nachstehender Abbildung 3-6 ist die Zusammensetzung eines Smartphones dargestellt, wobei als Datengrundlage 19 Altgeräte dienten.^[33]

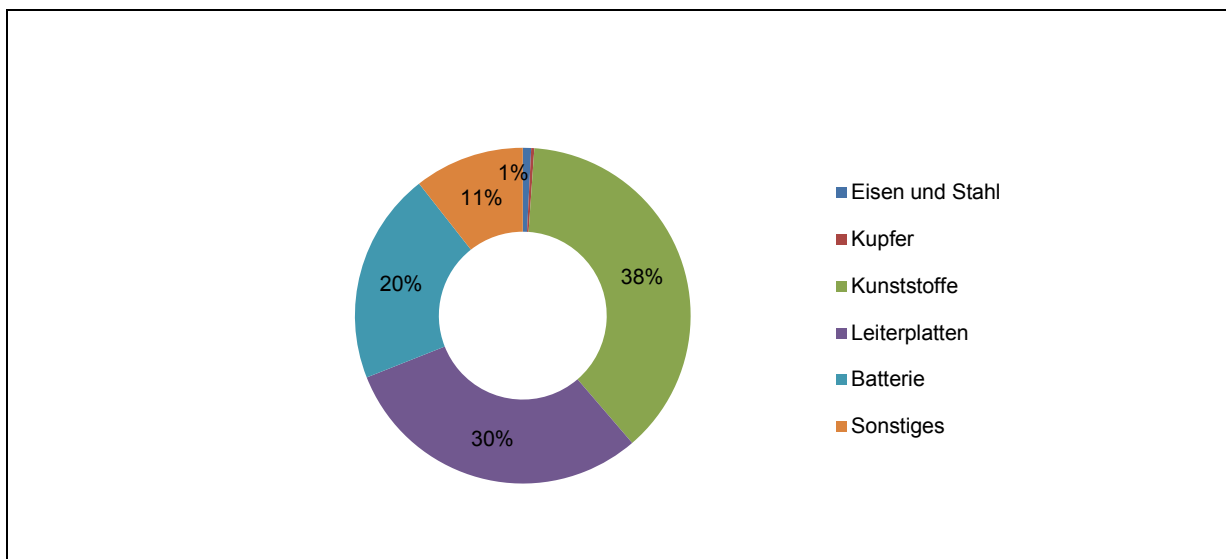


Abbildung 3-6: Zusammensetzung eines Smartphone in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert)^[33]

Hagelüken et al.^[38] geben auf Basis des Unternehmens Umicore für Mobiltelefone folgende Gehalte an Edel- und anderen Metalle an (Annahme der Gerätemasse von 90–110 Gramm ohne Akku) (Tabelle 3-7). Hierbei handelt es sich jedoch um sehr konservative Werte, denn die tatsächlichen sind laut Umicore höher anzusetzen.^[31, 38] Im Vergleich dazu stehen die Gehaltswerte laut Geyer et al.^[39], wobei lediglich die gemittelten Gehalte angegeben werden. Des Weiteren ist in der Tabelle die Zusammensetzung eines Mobiltelefons nach Oguchi et al.^[33] bzw. Cucciella et al.^[30] dargestellt.

Tabelle 3-7: Metallgehalte eines Smartphones im Vergleich in [mg/Stk.]

	Ag	Au	Pd	Cu	Al	Fe	Pb	Sn	Zn
Smartphone ^[31]	250	24	9	-	-	-	-	-	-
Smartphone ^[39]	505	30	90	10.805	436	466	540	615	595
Smartphone ^[30]	244	38	15	14.000	2.900	-	600	1.000	1.000
Mobiltelefon ^[33]	342	135	27	29.700	1.350	180.000	1.170	3.150	450
Mobiltelefon ^[30]	1.000	24	9	26.000	12.000	-	1.000	1.000	4.000

Bei den Konzentrationen des Mobiltelefons nach Oguchi et al.^[33] wurden die Werte ausgehend von Konzentrationen in mg/kg für ein Mobiltelefon mit 90 Gramm^[31] ermittelt, um mit den anderen Quellen eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, unterscheiden sich die Werte der Literaturstellen sehr stark voneinander bzw. fanden gewisse Elemente in den jeweiligen Publikationen keine Berücksichtigung.

Photovoltaik-Module

Es gibt zwei große Photovoltaik-Technologien, welche ihrerseits verschiedene Halbleitermaterialien nutzen. Diese können in Siliziumpanele und Dünnschichtzellen unterteilt werden, wobei Abbildung 3-7 einen Überblick dazu gibt.

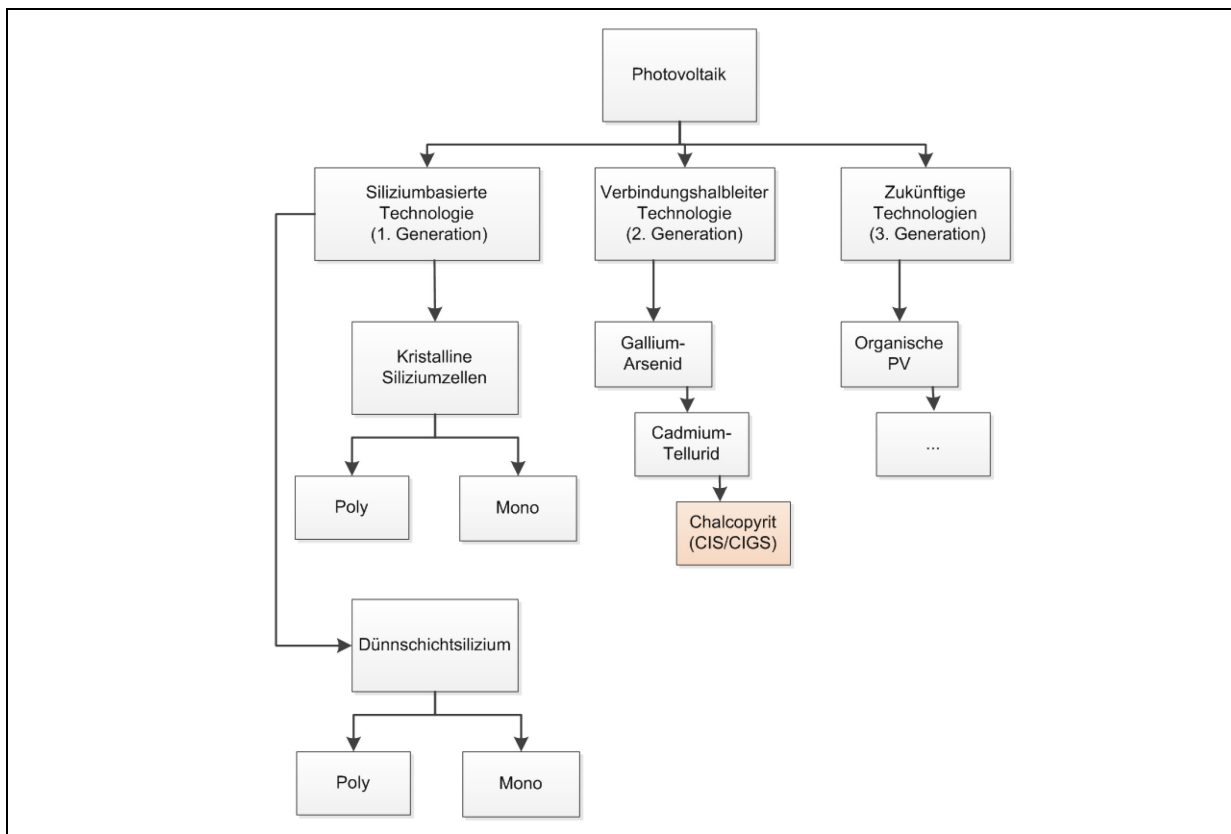


Abbildung 3-7: Überblick zu unterschiedlichen Photovoltaik-Technologien (Grafik durch Autor abgeändert)^[40]

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden Chalcopyrit-Zellen (rot markiert) einer genaueren Betrachtung unterzogen. In dieser Technologie, welche sich zum größten Teil noch in der Entwicklung befindet, wird das übliche Silizium durch Verbindungen aus folgenden Elementen ersetzt^[41, 42]:

- Kupfer, Indium und Selen (CIS)
- Kupfer, Indium, Gallium und Selen (CIGS)
- Kupfer, Indium, Gallium, Selen und Schwefel (CIGSS)

Bei diesen handelt es sich um aktive Halbleitermaterialien, welche nur einige Tausendstel Millimeter dick aufgetragen werden. Die Aufdampfung der CIGS-Schicht erfolgt in einer Vakuumkammer auf eine dünne Molybdänschicht (2 μm), welche sich auf einem Trägermaterial (Glas, 2 mm) befindet und als Rückkontakt der Zelle dient. Die CIGS-Schicht (3 μm) stellt die p-leitende Schicht dar, wohingegen die darüber liegende Verbindung (CdS, 0,05 μm) als n-leitende Schicht fungiert. Der Frontkontakt besteht aus einem transparenten und leitfähigen Oxid (0,3 μm), wie beispielsweise aluminiumdotiertes Zinkoxid oder Indium-Zinnoxid (ITO). Generell sind diese Module nur als Glas-Glas-Standard-Module erhältlich. Das heißt die Dünnschichten sind auf einer Glasscheibe aufgedampft und auf der anderen Seite wird eine Glasscheibe auflaminiert, so dass ein einbaufähiges Modul entsteht. Dieses Deckglas ist zumeist eisenarm und manchmal mit Aufdrucken bzw. Anti-Reflex-Beschichtungen überzogen. Das Deckglas als auch, falls vorhanden, das rückwärtige Glas sind jeweils mit einem Kunststoffkleber aus Ethylen-Vinylacetat (EVA) versehen. Diese Folie dient der Einkapselung und besteht zumeist aus einem Thermoplast. Nach dem Laminierungsschritt wird aus dem Thermoplast ein Elastomer, welches sich nicht mehr schmelzen lässt. Zur Stabilität und dem Schutz der Module dient eine Einrahmung, wobei das Material von der Größe und dem Design abhängt. Der Rahmen und die Verbindungskabel können ohne Schwierigkeiten vom Modul abgetrennt werden. Rahmenlose Module sind ebenfalls sehr häufig und finden hauptsächlich für strukturell integrierte Dächer und Fassaden Verwendung. In Abbildung 3-8 ist so eine CIGS-Zelle schematisch dargestellt.^[41–43]

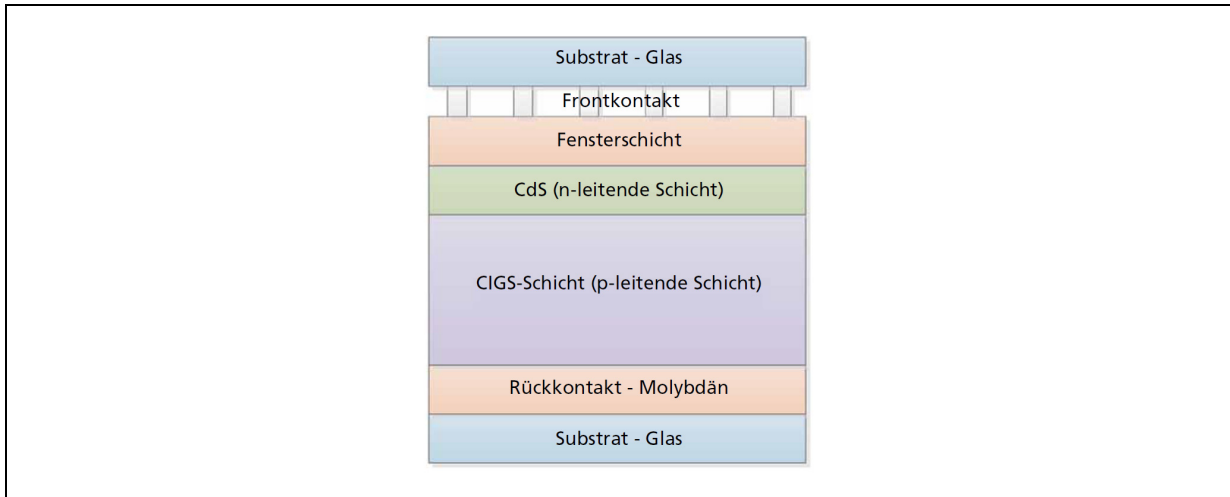


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau einer CIGS-Zelle (Grafik durch Autor abgeändert)^[41]

Die Tabelle 3-8 stellt die Zusammensetzung einer CIGS-Zelle dar. Den größten Anteil dieser Art von Photovoltaikmodul nimmt das Glas gefolgt vom Aluminium ein, welches als Rahmenmaterial Verwendung findet.^[40]

Tabelle 3-8: Zusammensetzung eines CIGS-Moduls in [Gew.-%]^[40]

	Glas-träger	Al	Kunst-stoffe	Cu	In	Ga	Se	Andere
CIGS-Modul	86	9	3	1	0,01	0,01	0,02	1

4. Stand der Technik des Recyclings von EAG

Die meisten EAG weisen eine komplexe Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Bauteile und der darin enthaltenen unterschiedlichen Materialien etc. auf. Aus diesem Grund ergeben sich vielschichtige Recycling-Ketten, welche jedoch in Bezug auf eine Schadstoffentfrachtung, Aufbereitung und Wertstoffgewinnung ähnliche Zielsetzungen aufweisen.^[6, 21] In gängigen Recyclingverfahren findet zumeist eine Zerkleinerung der EAG statt, um die einzelnen Bauteile zu separieren und getrennt voneinander erfassen zu können. Dies ist jedoch zum Teil nur bedingt möglich, da es sich bei vielen Bauteilgruppen um Materialverbunde handelt und diese nur schwer bis gar nicht zerlegbar sind. Aus diesem Grund findet oftmals deren direkter Einsatz in metallurgischen Prozessen statt. Für die Separation unterschiedlicher Metalle liegen physikalische und metallurgische Recyclingverfahren vor, wobei jeder Prozess anders auf komplexe, heterogene Materialmischungen reagiert. Im Falle geeigneter thermodynamischer und physikalischer Kombinationen des Wertmetalls und der sonstigen Elemente stellt die Rückgewinnung kein Problem dar, wohingegen es bei ungünstigen Eigenschaften zur Bildung von Verbindungen, Schlämmen und Schlacken kommt. Diese verursachen Verluste anderer Bestandteile und haben zusätzliche Deponierungskosten zur Folge.^[21]

Grundsätzlich besteht das verstärkte Bestreben die mechanische Aufbereitung weiter zu entwickeln und durch diese bei bis dato eher ungenutzten Reststoffen aus der Aufbereitung, wie Flugstäube etc., die Gesamtausbeute an Edelmetallen etc. zu erhöhen. Des Weiteren ist in bestimmten Bereichen eine tiefgreifende Aufbereitung von Nöten, um Wertstoffverbunde voneinander zu trennen und damit die Rückgewinnung in nachgeschalteten pyrometallurgischen Prozessen zu ermöglichen. So gehen beispielsweise Ta-Inhalte auf Leiterplatten in der Schlacke von Kupferhütten verloren, wenn diese ohne vorherige Abtrennung zur Rückgewinnung von Kupfer und Edelmetallen in der Kupfermetallurgie Einsatz finden.^[6] In Abbildung 4-1 ist das sogenannte Metallrad für die Sekundärmetallurgie abgebildet, welches jedoch auch für die Primärmetallurgie zutrifft. Das Rad ist in unterschiedliche Segmente für die Prozessroute je eines Elementes unterteilt (erster Kreis – dunkelblau unterlegt), wobei die angewandten Gewinnungsverfahren vermerkt sind. Die hellblau hinterlegten Elemente im zweiten Kreis sind jene, welche sich in pyrometallurgischen Prozessen hauptsächlich im Hauptmetall anreichern. All jene im weißen bzw. dritten Kreis finden sich in Stäuben, Schlämmen, Speisen oder Schlacken wieder. Bei all jenen Verbindungen im letzten, grünen Kreisabschnitt handelt es sich um wirtschaftlich nicht verwertbare Produkte bzw. Reststoffe. Jedes Element in dem Metallrad ist mit einem farbigen Kreis umgeben. Der Grüne steht für Elemente, welche in erster Linie mit dem

Hauptmetall als Legierungselement kompatibel oder in weiterer Folge über zusätzliche Prozessschritte rückgewonnen werden können. Bei den orange hinterlegten Elementen handelt es sich um jene, welche in Form von Verbindungen in oxidischen Produkten vorliegen und höchstwahrscheinlich verloren gehen. Die rot umrandeten Metalle und ihre Verbindungen sind nicht mit dem Hauptmetall vereinbar und aus ökonomischer Sicht verloren.^[21]

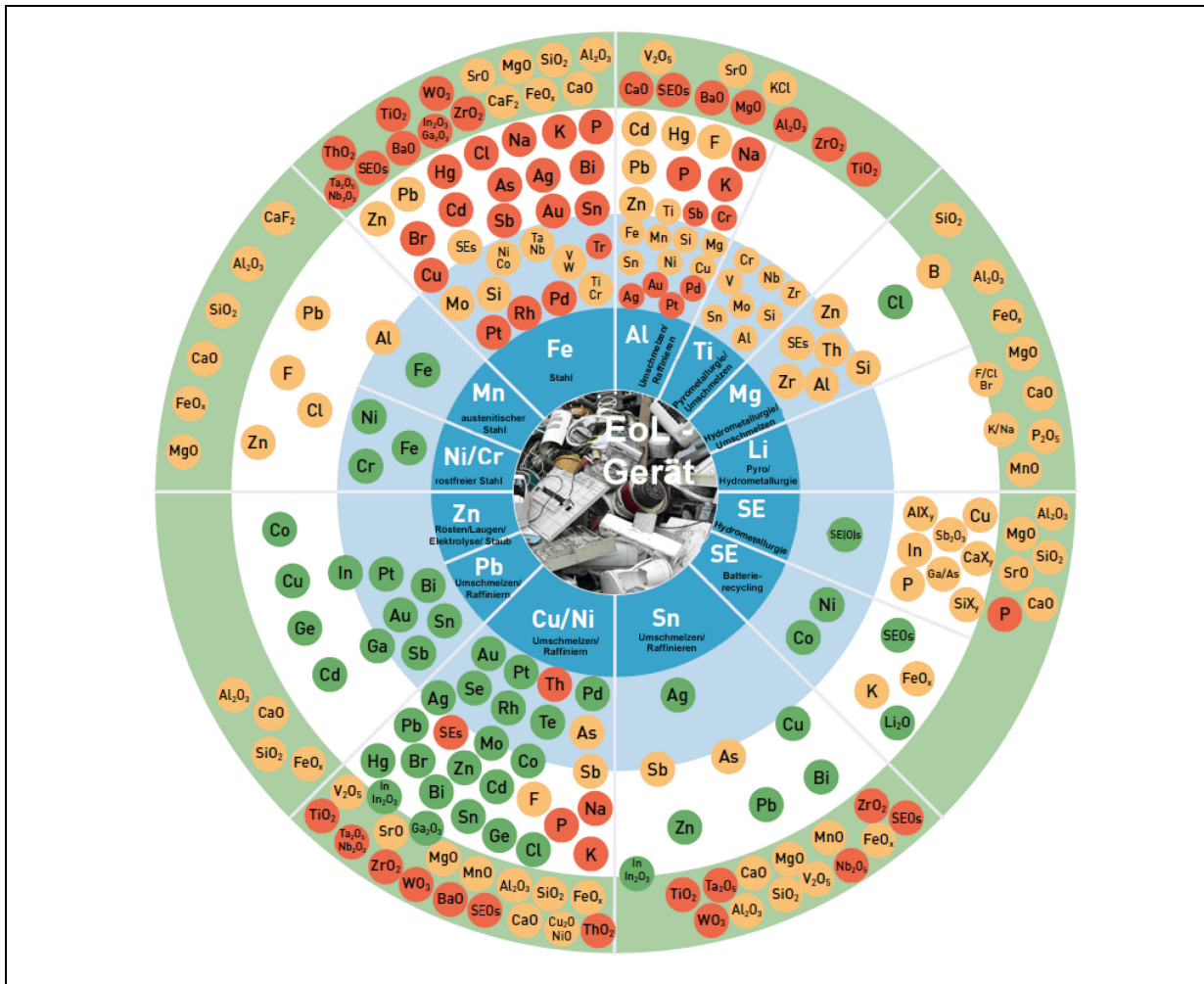


Abbildung 4-1: Metallrad der Sekundärmetallurgie (Grafik durch Autor abgeändert)^[21, 44]

Den steigenden Metallbedarf in den kommenden Jahrzehnten kann das Recycling grundsätzlich nur teilweise abdecken. Dies liegt unter anderem an der Verzögerung zwischen der Herstellung und dem Verkauf der Produkte und der späteren Verfügbarkeit als Schrott. Einen weiteren Grund stellen die Metallverluste während der Recyclingprozesse dar.^[21] In Abbildung 4-2 sind die einzelnen derzeitigen Recyclingraten einer Vielzahl an Elementen abgebildet. Bei all jenen, welche nicht farbig hinterlegt sind, stehen zu wenige Informationen zur Verfügung. Zudem zeigt die Abbildung 4-2, dass es noch großen Ver-

besserungsbedarf im Bereich der Rückgewinnung etlicher Metalle, wie den Elementen der SE, gibt.^[21]

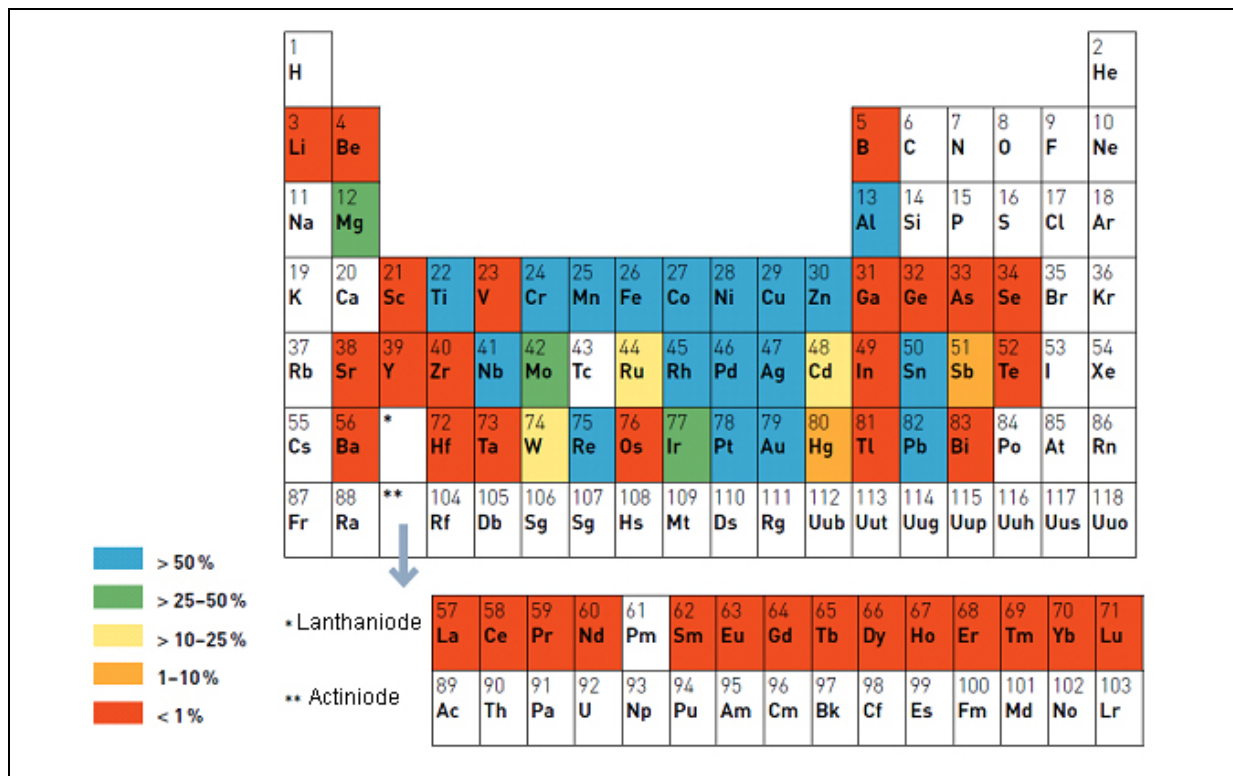


Abbildung 4-2: Recycling-Raten unterschiedlicher Elemente (Grafik durch Autor abgeändert)^[21]

Die gesamte Recyclingkette wird durch die Zusammensetzung des Einsatzmaterials und dem Produktdesign bestimmt. Die Einschränkungen beim Recycling ergeben sich daher aus drei Bereichen und der Verknüpfung dieser sich gegenseitig beeinflussenden Teilschritte. Hierbei handelt es sich um folgende drei Punkte:

- **Sammlung**

Diese ist für das EAG-Recycling entscheidend, da sie die verfügbaren Materialmengen für die Rückgewinnung bestimmt. Es haben sich diverse Sammelsysteme etabliert, welche sehr starke Unterschiede in ihrer Methode und den zu sammelnden Geräten aufweisen. Eine Verbesserung in der Sammlung ist nicht nur mit einer Optimierung der Erfassungssysteme sondern auch mit sozialen Aspekten verbunden.^[45]

- **Sortierung/Demontage und Aufbereitung**

Ziel dieser Teilschritte ist die Freilegung und Trennung der Materialien, um sie anschließend in den entsprechenden Recyclingverfahren einsetzen zu können. Des Weiteren ist eine Ausschleusung gefährlicher Substanzen bzw. Bauteile vor dem

eigentlichen Aufbereitungsschritt notwendig, um eine Umwelt- und Gesundheitsgefährdung durch freigesetzte Schadstoffe zu verhindern. Zusätzlich gilt es Materialmischungen zu vermeiden, da daraus kaum oder nur sehr schwierig recycelbare Fraktionen und ein damit verbundener Ressourcenverlust resultieren können. Die Herausforderung für das anschließende Metallrecycling besteht darin eine Balance zwischen Ausbeute und Reinheit sowie ökonomischen und ökologischen Interessen zu schaffen.^[45]

- **Endverarbeitung inklusive Raffination und Entsorgung**

Die Endverarbeitung der Aufbereitungsfraktionen findet im Wesentlichen in drei Hauptprozessen statt. Eisenhaltige Fraktionen werden direkt in der Stahlroute und Aluminiumschrotte in Aluminiumhütten eingesetzt. Bei Kupfer- und Bleischrotten, Leiterplatten und anderen edelmetallhaltigen Fraktionen findet die Verwertung bevorzugt in integrierten Metallschmelzbetrieben statt, welche eine Rückgewinnung der Edelmetalle, Kupfer und anderer nichteisenhaltigen Elemente ermöglichen und gefährliche Substanzen isolieren.^[45]

In Abbildung 4-3 ist die Recyclingkette vom Ausgangsmaterial, den EAG, bis hin zu den rückgewonnenen Metallen abgebildet.

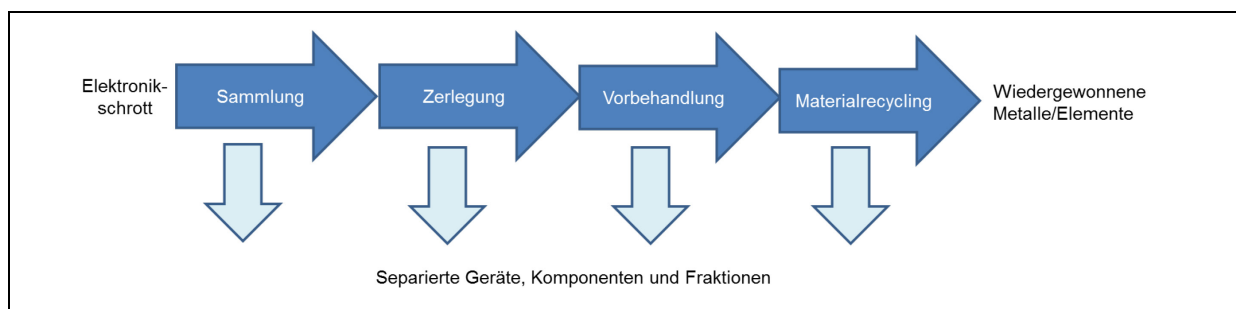


Abbildung 4-3: Prinzipielle Recyclingkette für diverse Wertmetalle (Grafik durch Autor abgeändert)^[45]

Im Grunde existieren für jeden dieser einzelnen Teilschritte spezielle Anlagen, wobei die Effizienz des Recyclings von den Verlusten jedes einzelnen Prozesses und deren Verknüpfungen abhängt. Wenn beispielsweise für ein bestimmtes Metall die Sammelquote bei 50 % liegt, die kombinierte Demontage bzw. Vorbehandlung eine Effizienz von etwa 70 % aufweist und das eigentliche Materialrecycling etwa 95 % beträgt, ergibt sich eine resultierende Netto-Metallausbeute von nur 33 % entlang der gesamten Recyclingkette.^[21, 45] Zumeist gelangen EAG in einer heterogenen Mischung in den Recyclingkreislauf. Ihre Verwert- und Rezyklierbarkeit hängt stark von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials, der metallurgischen Verfahren und der Verknüpfung zwischen den Teilschritten ab.^[21, 45] Die

Prozessführung stellt die Hüttenbetreiber in Bezug auf EAG vor eine große Herausforderung. Im Vergleich zur Primärherstellung der Metalle kommt es bei dieser Art von heterogenen Schrotten zur ständigen Anpassung der Prozessparameter und Ofenführung. Des Weiteren entstehen in ihrer Zusammensetzung stark variierende Nebenprodukte und Reststoffe.^[21]

Ein wichtiges Kriterium im Bereich des Metallrecyclings sind die Kosten, denn es sind große Durchsatzvolumina von Nöten, um diese für die teuren Aggregate abzudecken. Für kritische und wertvolle Elemente ist das Angebots- und Nachfragevolumen oftmals jedoch zu gering, um eine eigene Recyclinganlage oder zusätzliche Aggregatsinstallationen zu rechtfertigen. Obwohl der Markt und die Nachfrage nach kritischen Elementen etc. in Zukunft steigen werden, sind es immer noch die Massenmetalle, welche das Metallrecycling mengenmäßig bestimmen.^[21] Folgende Punkte stellen weitere Herausforderungen für das Recycling von WEEE dar^[6]:

- Vielfalt der Gerätetypen und der Hersteller sowie schnelle Produktwechsel
- Große Unterschiede der Geräteabmessungen
- Große Vielfalt der Konstruktions- und Funktionsbauteile
- Unterschiedlichste Konstruktions- sowie Verbundwerkstoffe
- Miniaturisierungen im Bereich der Bauteile
- Logistische Herausforderungen im Bereich der zu erfüllenden Sammelquoten
- Geforderte Verwertungsquoten
- Spezifische Abtrennung von Schadstoffen
- Gesetzliche Vorgaben

4.1 Technologien für das Recycling von EAG

Im Bereich des Metallrecyclings ist die Anwendung unterschiedlichster Aufbereitungstechnologien essenziell, um ein weiter verarbeitbares Konzentrat herzustellen. Hierbei kommen diverse Aggregate, welche sich in ihrer Funktionsweise etc. unterscheiden, zum Einsatz. In Bezug auf Separationsverfahren gibt es mehrere Möglichkeiten, welche hier nur kurz beschrieben werden.^[21]

Automatische sensor-basierte Sortierung

Diese Variante ermöglicht heutzutage eine nahezu vollständige Substitution der händischen Sortierung. Hierbei werden zum Beispiel mittels einer Kamera, welcher als Detektor fungiert, einzelne am Förderband entlanglaufende Materialkomponenten gescannt und die Informationen an ein Computersystem weitergeleitet. Diese beinhalten je nach Programmierung z.B. Farben. Infolge der übermittelten Daten steuert der Computer Düsensysteme an, welche Materialien bestimmter Farben aus dem Gesamtstrom austragen und damit eine Separation ermöglichen. Eine solche Sortieranalyse ist in Abbildung 4-4 abgebildet.^[21]

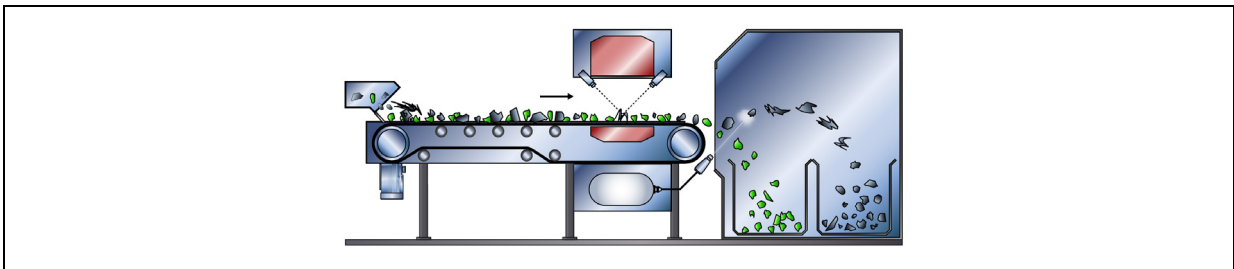


Abbildung 4-4: Automatische sensor-basierte Sortierung^[21]

Wirbelstromscheider

Diese Sortierung macht sich ein Magnetfeld zu Nutze. Hierbei folgen Partikel unterschiedlicher Zusammensetzung verschiedenen Austragungsbahnen aufgrund ihrer Beschleunigung innerhalb des angelegten Magnetfeldes. Diese Abweichungen in der Flugbahn ergeben sich durch die variierende, materialabhängige Leitfähigkeit der Metalle. Leichtere Wertstoffe, wie beispielsweise Aluminium, werden im Vergleich zu schwereren Elementen (Kupfer) weiter ausgetragen. Schlecht leitende Metalle, wie Blei oder Edelstähle, lassen sich durch ein magnetisches Feld nur wenig und unmagnetische Bestandteile, wie Glas oder Kunststoffe, hingegen überhaupt nicht beschleunigen. In Abbildung 4-5 ist eine Skizze eines Wirbelstromscheideners abgebildet.^[21]

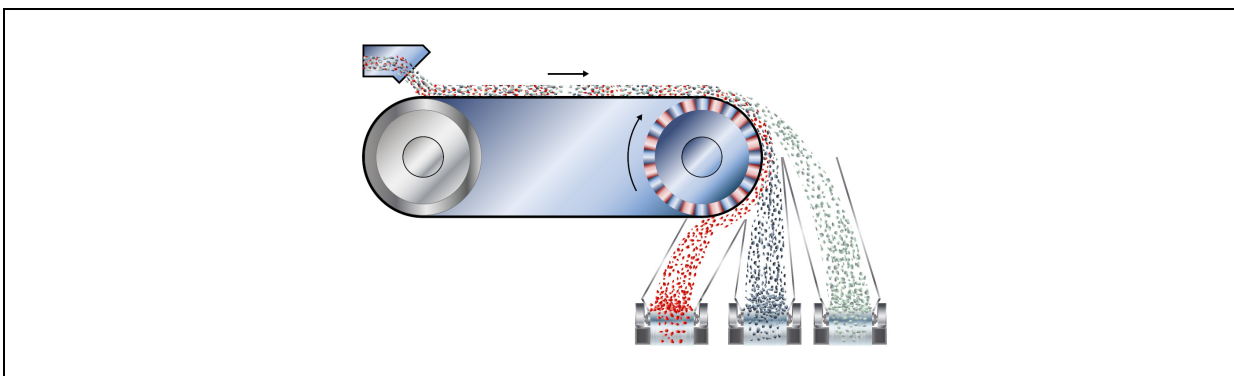


Abbildung 4-5: Wirbelstromscheider zur Trennung unterschiedlicher Materialien^[21]

Hydrozyklon

Diese Separationsmethode verwendet Wasser oder eine Suspension mit Feinstpartikel hoher Dichte, welche in Drehung versetzt wird. Daraus resultiert eine Bewegung der schwereren Teilchen an die Aggregatswand, wo sie in weiterer Folge nach unten sinken. Leichtere und/oder kleinere Teilchen verbleiben in der Suspension und verlassen den Zyklon über das Tauchrohr. In Abbildung 4-6 ist ein solcher Hydrozyklon abgebildet. Die Materialaufgabe erfolgt im linken oberen Bereich.^[21]

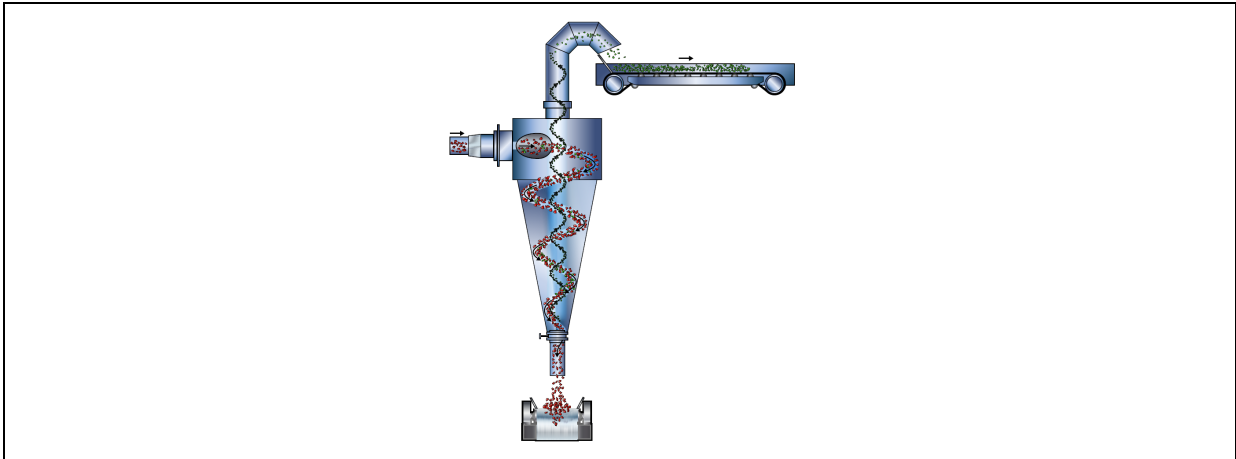


Abbildung 4-6: Hydrozyklon zur Trennung nach Dichte bzw. Partikelgröße^[21]

Schwimm-Sink-Sortierung

Diese Methode trennt Teilchen aufgrund ihrer Dichte und dem damit verbundenen Auftrieb oder Abtrieb in einem flüssigen Medium. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine Suspension mit beispielsweise feinst körnigem FeSi oder Fe_3O_4 zur Anwendung kommen. Dies ermöglicht die Einstellung der Dichte und damit des gewünschten Trennschnittes der Materialien.^[21]

Pyrolyseverfahren

Unter einer Pyrolyse wird die thermische Zersetzung (Aufbrechen der Bindungen bzw. Cracken) organischer Substanzen unter Luftabschluss bei Temperaturen von 500–800 °C verstanden. Dieser Prozessschritt ermöglicht eine Abtrennung der in EAG enthaltenen Kunststoffe. Für die Anwendung im Bereich von WEEE fand eine halbtechnische Erprobung unterschiedlichster Pyrolyseverfahren statt.^[6]

Bei der Pyrocom-Technologie erfolgt eine thermische Zersetzung des E-Schrottes in einem Drehrohrreaktor, welcher mittels Heizmantel indirekt erwärmt wird. In dem vorliegenden gasdichten Aggregat stellt sich eine reduzierende Atmosphäre ein, welche die Bildung von Dioxinen verhindert. Unterschiedlichste nachgeschaltete Sortierstufen ermöglichen eine Auftrennung des Rückstandes in diverse Metallfraktionen.^[6]

Das Pyromaat-Verfahren soll Brom, welches als Flammschutzmittel in den Kunststoffen der EAG Einsatz findet, zurückgewinnen. In einem zweistufigen Pyrolyseverfahren (Haloclean-Prozess) wird ein halogenabgereichertes Pyrolyseöl, ein Bromprodukt und Heizgas erzeugt.^[6]

Pyrometallurgische Rückgewinnung

Mithilfe entsprechender zum Teil bereits beschriebener Aufbereitungsverfahren für EAG entstehen verwertbare Einsatzmaterialien für die schmelzmetallurgische Behandlung der Schrotte. Reine Fraktionen können im Grunde einfach umgeschmolzen werden, wohingegen jene mit höheren Anteilen an Verunreinigungen mittels pyro- und/oder hydrometallurgischen Verfahren zu behandeln sind, um die gewünschten Reinheiten zu erreichen.^[21]

Unter pyrometallurgische Prozesse fallen all jene Technologien, welche bei erhöhten Temperaturen von zum Teil bis über 2.000 °C stattfinden. Hierbei wird zwischen Umschmelz- und Verhüttungsprozessen unterschieden, wobei sich diese zum Teil aufgrund der eingesetzten Materialien sehr stark voneinander unterscheiden.^[21]

Hydrometallurgische Rückgewinnung

Nasschemische Verfahren eröffnen die Möglichkeit, bestimmte Komponenten selektiv aufzulösen und zu konzentrieren. Im Allgemeinen ist zwischen der Auflösung von Metallen durch chemische Reaktionen und jener von Kunststoffen durch verschiedene organische Lösemittel zu unterscheiden. Im Bereich der Metalllaugung kommen anorganische Chemikalien, welche möglichst nicht mit Polymeren reagieren, bei den eben Erwähnten hingegen organische Materialien zum Einsatz, welche keine Metallauflösung bewirken. Dieser günstige Umstand ermöglicht damit entweder die selektive Lösung von in EAG enthaltenen Metallen oder Kunststoffen. Neben gängigen Laugungsprozessen finden etliche Untersuchungen im Bereich der Rückgewinnung von in deutlich geringeren Mengen enthaltener Sondermetalle statt. Kern dieser Forschungen stellen ionenselektive Verfahren dar.^[6]

Bei hydrometallurgischen Prozessen findet eine Metallgewinnung in wässrigen Lösungen bis zu 90 °C unter atmosphärischem Druck oder bis 200 °C unter Druck statt. Auch diese Verfahren unterscheiden sich je nach Ausgangsmaterial und gewünschtem Endprodukt. Mögliche Varianten ergeben sich unter anderem aufgrund verschiedener Laugungsmedien (sauer, alkalisch, wässrig).^[21]

Im Bereich des WEEE-Recyclings wurden große Anstrengungen unternommen, die darin enthaltenen Metalle nur mittels hydrometallurgischer Prozesse rückzugewinnen. Das Problem, welches sich dabei ergibt ist, dass die Lösungen nach den durchgeführten Laugungsschritten zu reinigen sind, bevor die eigentliche Metallextraktion zur Herstellung

verkaufsfähiger Konzentrate durchgeführt werden kann. Dieser Reinigungsschritt führt unweigerlich zur Bildung großer Mengen an Schlämmen, welche zumeist eine Entsorgung bzw. Deponierung erfordern und einen hohen Kostenfaktor darstellen.^[21]

Kombination

Oftmals findet eine Verknüpfung beider Rückgewinnungsverfahren statt, um hohe Metallausbeuten zu erreichen und möglichst auch jene Elemente rückzugewinnen, welche nicht zu den gängigen Massenmetallen zählen. Bei den meisten Metallhütten findet mit Hilfe von pyrometallurgischen Prozessen eine grobe Trennung in eine Metalllegierung, Schlacke, Flugstaub etc. statt. Eine nachgeschaltete hydrometallurgische Stufe ermöglicht die Erzeugung hoch qualitativer, reiner Produkte.^[21] In Abbildung 4-7 ist eine allgemeine Verfahrensrouten für Kupfer dargestellt. Bei den rot hinterlegten Kästchen handelt es sich um die Hauptschritte der Kupferverhüttung. Der Schrotteinsatz ist, abhängig von dessen Verunreinigungsgrad, in jedem dieser Hauptschritte möglich. Je höher die Qualität desto später findet die Aufgabe der Schrotte in den Aggregaten entlang der Prozessroute statt (Einsatz reiner Kupferschrotte, wie Kabel).^[21]

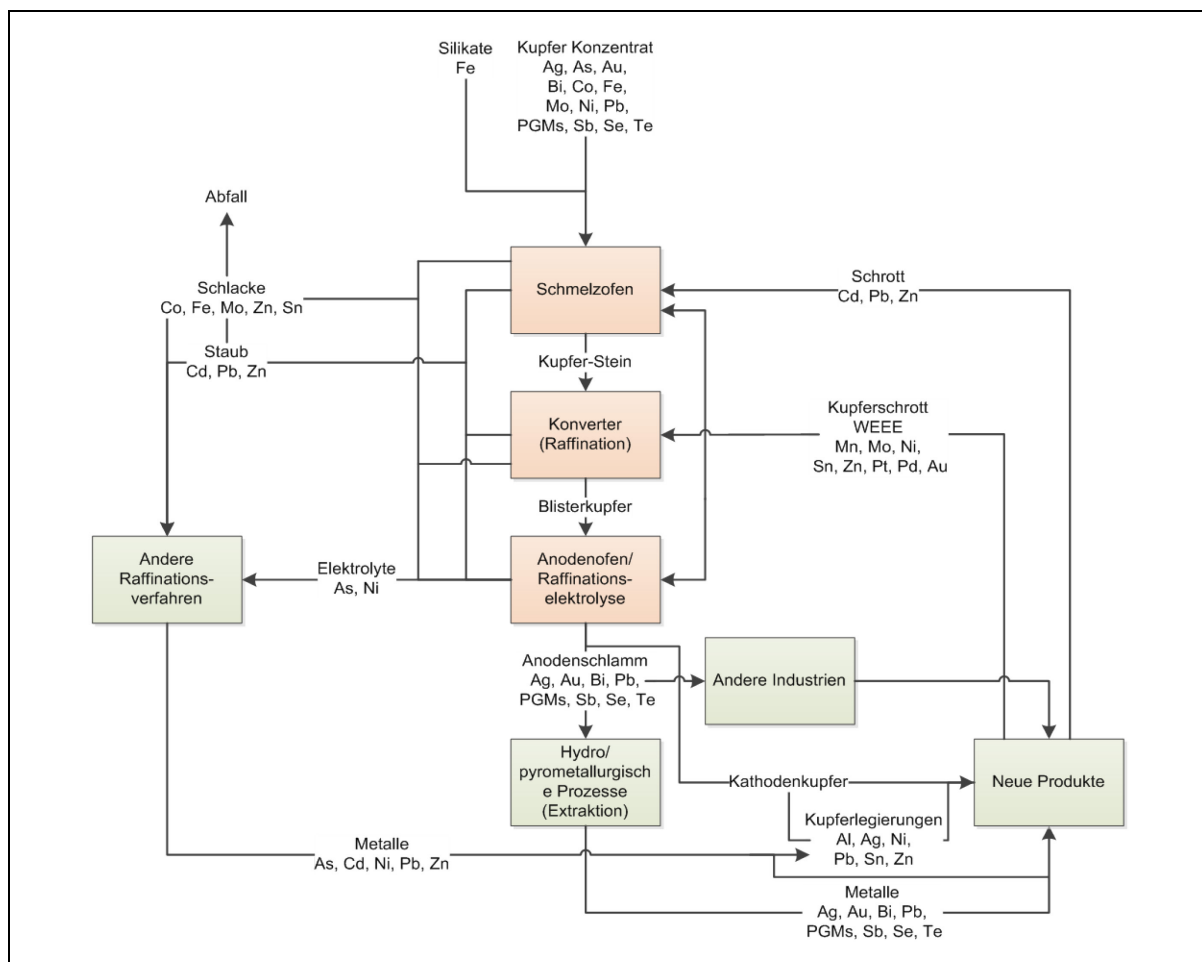


Abbildung 4-7: Allgemeines Fließbild der Kupferproduktion (Grafik durch Autor abgeändert)^[21]

Bei EAG ist es aufgrund der komplexen Zusammensetzung zumeist nötig, die Verwertung bzw. Verhüttung in Verfahren zur Extraktion unterschiedlicher Metalle durchzuführen. Dies erfordert ein großes Know-How über die Möglichkeiten der diversen Prozesse und ihrer Kombinationen, um auch kleinste Metallkonzentrationen rückzugewinnen zu können. Eine mögliche Prozesskombination stellt beispielsweise die Verknüpfung der Kupfer- und Bleiverhüttung dar, um eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente aus dem komplexen Ausgangsmaterial recyceln zu können. Hierbei werden Aggregate und Prozesse der Primärerzeugung der beiden Metalle herangezogen, um die E-Schrotte einer Verwertung zuzuführen und marktfähige Konzentrate und Produkte herzustellen. Aus den beiden Routen ist es möglich, auch Edelmetalle rückzugewinnen. Diese erfordern nach den schmelzmetallurgischen Aggregaten eine Elektrolyse bzw. Raffination, um unerwünschte Elemente zu entfernen. Die Unternehmen Boliden, Kayser und Umicore haben erfolgreiche Verfahren etabliert, welche die Verfahrenswege beider Metalle kombinieren und dadurch eine möglichst große Bandbreite an rückzugewinnenden Elementen ermöglicht. Die Fließbilder hierzu sind im Anhang (Kapitel 14.3) zu finden.^[21] Im Folgenden wird auf mögliche Rückgewinnungsverfahren unterschiedlicher ausgewählter EAG und Bauteilen eingegangen.

4.2 Recycling von Leiterplatten

Obwohl viele Verbrauchsgüter, also Fernseher, Radio etc. in sehr großen Mengen anfallen, liegt das Hauptaugenmerk im E-Schrott-Recycling laut Cui et al.^[46] momentan hauptsächlich auf Computern und Leiterplattenschrotten.^[46] Leiterplatten unterschiedlichster EAG-Gruppen nehmen einen sehr wichtigen Stellenwert in der Metallrückgewinnung aus E-Schrotten ein. Die Konzentrationen an Edelmetallen, speziell Au, Ag, Pd und Pt, sind sehr viel höher als in den entsprechenden Primärerzen. Neben den hohen Wertmetallgehalten beinhalten Leiterplatten jedoch auch schädliche Elemente, wie beispielsweise toxische Schwermetalle (Pb, Cd, Hg etc.) oder Halogene. Diese stellen bei der konventionellen Abfallentsorgung, also der Deponierung oder Verbrennung, ein erhebliches Gefährdungspotenzial für das Ökosystem dar.^[47] Laut Goosey et al.^[48] gelangen nur etwa 15 % der im Vereinten Königreich anfallenden Alt-Leiterplatten zur Verwertung und der Rest einer Deponierung oder anderen Entsorgungswegen zugeführt.^[48]

In Bezug auf ein adäquates, möglichst wirtschaftliches Recycling von Leiterplatten (printed circuit boards - PCB) gilt es unterschiedlichste Faktoren zu beachten, welche von sozialen sowie ökologischen Aspekten und einer integrierten Abfallwirtschaft gesteuert werden. Folgende Herausforderungen sind bei der Entwicklung eines Recyclingkonzeptes für Leiterplatten zu beachten^[47]:

- Die Variabilität der Leiterplatten hinsichtlich Typ, Größe, Form und Komponenten etc. erschwert eine konstante Materialzusammensetzung des Ausgangsmaterials
- Bauteile aus Kunststoff, Keramik und Metalle in komplexen Verbunden erschweren die Aufbereitung und Separation der einzelnen Komponenten
- Die Vielzahl an unterschiedlichen Elementen führt zu vielschichtigen Rückgewinnungsprozessen
- Die treibende Komponente des Leiterplattenrecyclings stellt der Metallgehalt von etwa 30 % dar. Der Rest beläuft sich auf Bestandteile mit geringerem ökonomischen Wert
- Zumeist liegt das Ziel des Recyclings darin, möglichst wirtschaftlich die Metalle rückzugewinnen, wobei dies oft nicht mit umweltschonenden Aspekten zu vereinbaren ist

Das Recycling von PCB beginnt mit einer entsprechenden Demontage gefährlicher Bauteile, um eine Einschleusung toxischer Elemente in den weiteren Recyclingprozess weitestgehend auszuschließen. Komponenten, wie Batterien oder Kondensatoren, sind in speziellen Aufbereitungs- und Verwertungsanlagen zu behandeln. Nach diesem ersten Schritt erfolgt die Trennung der metallischen von der nichtmetallischen Fraktion, wie Harze, Glasfasern oder Kunststoffe, über geeignete Aufbereitungsaggregate. Die nichtmetallischen Komponenten werden oftmals thermisch verwertet, um deren Energieinhalt zu nutzen. In den letzten Jahren gab es jedoch verstärkt das Bemühen alternative Verwendungszwecke zu entwickeln. In Bezug auf die Rückgewinnung der Metalle gilt es, aufgrund der großen Zahl an enthaltenen Elementen, eine Auswahl an verwertbaren Elementen und den damit verbundenen Verfahren zu treffen.^[54] Zumeist findet jedoch eine pyrometallurgische Prozessstufe mit geeignetem Sammelmetall und nachfolgenden Raffinationsschritten Anwendung.^[49]

4.3 Recycling von PV-Modulen

Viele Verwerter stehen vor der Frage, die mittlerweile als Abfall gehandelte erste Generation an PV-Modulen aus den 1990ern mangels geringem Anteil an Wertmaterialkomponenten zu entsorgen oder falls wirtschaftlich zu recyceln. Aufgrund ihrer Zusammensetzung werden siliziumbasierende Zellen, welche 90 % des PV-Marktes ausmachen, deponiert. Bei den verbleibenden 10 %, also Dünnschichtzellen, ermöglichen enthaltene Wertmetalle eine adäquate Verwertung bzw. Rückgewinnung. Die Recyclingkosten übersteigen in den allermeisten Fällen jedoch die Preise, welche für die einzelnen darin vorliegenden Elemente am Markt erzielbar sind.^[30, 50–52]

Wie bereits erläutert, beinhalten Dünnschicht-Photovoltaikzellen unterschiedlichste kritische Elemente und auch Massenmetalle. Das Recycling dieser Module bedarf einer großen Expertise im Bereich der Metallurgie und einer entsprechenden Infrastruktur, um die Metalle aus den Rezyklaten zu extrahieren und marktfähige Konzentrate herzustellen.^[21] Prinzipiell ist das Recycling von Dünnschicht-Zellen laut Marwede et al.^[43] in drei wesentliche Schritte einzuteilen^[41, 43]:

- Teilablösung der Folie oder Umhüllung durch physikalische (Schreddern, Mahlen), chemische oder thermische Zersetzung beziehungsweise durch kryogene Versprödung
- Entfernung der Glasbeschichtung und Trennung der metallischen (Halbleiter und Metalle) von den nichtmetallischen (Glas und Folie) Bestandteilen
- Extraktion und Raffination der Elemente

Im Folgenden wird näher auf die einzelnen Teilschritte des Photovoltaikzellen-Recyclings eingegangen.

Delaminierung

Den ersten Schritt des Recyclings stellt das Aufbrechen der Laminatschicht dar (Tabelle 4-1), welche das intakte Modul vor dem Eindringen von Feuchtigkeit und vor mechanischen Belastungen während der gesamten Lebensdauer von etwa 25 Jahren schützt. Früher kamen hauptsächlich Einkapselungen zum Einsatz, die immer mehr von Klebstoffen abgelöst werden, ein Recycling bzw. ein Ablösen von den Modulen jedoch nicht zwangsläufig erleichtern. Eine Möglichkeit der Delaminierung ist das physikalische Aufbrechen der Schichten mittels Schreddern oder Mühlen. Die Verarbeitung in diesen Aggregaten hat sich bewährt und findet beispielsweise schon im Recyclingprozess bei „First Solar“ Anwendung. Durch die physikalische Behandlung werden die Module zerkleinert und in kleine Teilchen gemahlen. Es ist damit allerdings nicht möglich, die Halbleiterschicht vollständig von dem Glassubstrat zu trennen, da sich die Laminierfolie nur teilweise vom Glas abschält. Aus diesem Grund sind anschließend weitere Verfahrensschritte zur adäquaten Aufbereitung von Nöten.^[40, 43] In Tabelle 4-1 sind mögliche Delaminierungsprozesse abgebildet.

Tabelle 4-1: Delaminierungsprozesse für PV-Module in unterschiedlichen Entwicklungsstadien^[43]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Physikalische Abtrennung	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Behandlung unterschiedlicher Abfalltypen 	<ul style="list-style-type: none"> • Mischung unterschiedlicher Materialtypen • Keine Abtrennung der EVA-Schicht • Staubbildung mit Schwermetallinhalten • Hoher Feinfraktionsanteil
Solvent-Extraktion	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Trennung von Glas und organischer Ummantelung • Wiederverwendung org. Komponenten • Energetische Nutzung oder wiederverwendbare Lösung 	<ul style="list-style-type: none"> • Delaminierungszeit ist flächenabhängig • Laminierungsfolie schwillt an, da sie nicht vollständig vom Glas abgetrennt werden kann
Wasserstrahl-schneiden	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Abgasreinigung notwendig • Chemische Behandlung ohne weitere Schritte möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine vollständige Abtrennung der EVA-Schicht • Teures und kompliziertes Verfahren
Pyrolyse	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Org. Komponenten zersetzen sich mit geringem Rückstand 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Energieverbrauch, • Langsamer Prozess, • Thermische Behandlung führt zu Glasbruch • Gaswaschverfahren unumgänglich
Bestrahlung	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Leichter Zugang zur EVA-Folie 	<ul style="list-style-type: none"> • Langsamer Prozess • Kostspielige Ausstattung

Entmantelung und Trennung nichtmetallischer Verbindungen aus Metallverbunden

Nach der Abtrennung des Laminates können die Dünnschichtmaterialien vom Substrat entfernt werden. Hierzu gibt es mehrere Varianten, sowohl für intakte Dünnschicht-Panels als auch für bereits gebrochene Module.^[40, 43] Letztere sind in einem weiteren Schritt nochmals zu zerkleinern und danach in einem Mischer nasschemisch zu behandeln, um den vollständigen Abrieb der Halbleitermaterialien von dem Trägerglas zu gewährleisten. Nach Beendigung des Verfahrens ist das Gemisch aus Halbleiter, Glas und EVA-Folie zu spülen und in einzelne Fraktionen zu trennen. Anschließend verbleibt die Glasfraktion > 150 µm im Rückstand. Die Fraktion < 150 µm, welche ein Vorkonzentrat aus Halbleitermaterialien und Glasstaub enthält, wird einem Flotationsprozess zugeführt.^[40, 43]

Für intakte Module wurde ein Verfahren (Vakuum-Strahl-Pilot-Anlage) entwickelt, welches es ermöglicht, die aktive Dünnschicht vom intakten Trägerglas bei minimalem Glasverlust zu entfernen. Im zweiten Schritt findet die Abtrennung des Schleifmittels von den Wertstoffen mithilfe einer Windsichtung- oder Zyklonabscheidung statt. In diesem Anreicherungs-schritt kann eine Konzentrationssteigerung der Wertstoffe auf 25 % erreicht werden. Eine bessere Anreicherung ist durch ein kombiniertes Verfahren von pneumatischen und mechanischen

Separationsschritten möglich. Zusätzlich stellen die Wirbelschicht und die Flotation Alternativen dar, um die Schleifmaterialien von den Wertstoffen zu trennen.^[40, 43]

Delaminierte Module, Glasbruch, Rückstände oder Abfälle aus der Produktion lassen sich sehr gut mit verschiedenen Chemikalien laugen. Während dieser Prozesse findet eine Lösung der Metalle statt, wobei danach wiederum eine Umwandlung in andere chemische Verbindungen erfolgt. Daher sind weitere Schritte von Nöten, um die Metalle aus diesen gebildeten Verbindungen zu extrahieren. Bislang wurden diverse Lösungsmittel getestet, welche sich für die Laugung und Rückgewinnung der Dünnschichtmaterialien eignen^[40, 43]:

- Salpetersäure
- Schwefelsäure
- Salzsäure
- Natronlauge
- Salzsäure Eisenchloridlösung

Nach einem Laugungsschritt ist es möglich, die festen Rückstände (Glas, Laminierfolie etc.) mithilfe mechanischer oder gravimetrischer Fest-Flüssig-Trennung, wie Siebung, Skimmung, Dekantierung, Sedimentation, Filtration, Flotation oder mittels Wirbelschicht abzutrennen.^{[40,}

^{43]} In Tabelle 4-2 sind mehrere Prozesse in unterschiedlichen Entwicklungsstadien mit ihren Vor- und Nachteilen aufgelistet.

Tabelle 4-2: Übersicht von Entmantelungs- und Separationsprozessen für PV-Module^[43]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Nass-mechanischer Abrieb	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> Keine Chemikaliennutzung Reines Glas 	<ul style="list-style-type: none"> Halbleitermaterialien sind anzureichern
Vakuum-Abstrahlung	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> Schleif- und Strippmaterial in einem geschlossenen System Hauptziel ist die Entfernung der Halbleiterschicht Reines Glas 	<ul style="list-style-type: none"> Prozess nur für delaminierte Module Relativ lange Prozessdauer Verunreinigung der Metalle durch Schleifmittel Halbleitermaterialien sind anzureichern
Tensid-Anwendung	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> Tenside sind wiedereinsatzbar Komplette Ablösung der Metalle von der Glasschicht Keine mechanische oder thermische Einwirkung Org. Komponenten bleiben erhalten 	<ul style="list-style-type: none"> Emulsionen müssen an Zelltypen angepasst werden Delaminierungszeit ist von der Fläche abhängig
Laugung	Forschung/ Pilot/Markt	<ul style="list-style-type: none"> Komplette Ablösung der Metalle von der Glasschicht Extraktion der Metalle aus der Lösung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> Mögliche Einkapselung org. Bestandteile im Glas Hoher Chemikalienverbrauch Schwierige Kontrolle der chem. Reaktionen Bildung saurer Dämpfe möglich
Ätzen in chlorhaltiger Gasatmosphäre	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> Wenige Prozessschritte 	<ul style="list-style-type: none"> Hoher Energieverbrauch wegen hochtemperierter Prozesse Hoher Reinheitsaufwand wegen unterschiedlichen Halbleitern
Trocken/nass-mechanische Prozesse	Markt	<ul style="list-style-type: none"> Keine Chemikaliennutzung Einfacher Prozess Geräte verfügbar Geringer Energieverbrauch 	<ul style="list-style-type: none"> Keine Entfernung gelöster Feststoffe
Flotation	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> Vollständige Ablösung der Metalle vom Trägerglas Extraktion der Metalle aus der Lösung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> Möglichkeit der Einkapselung org. Komponenten im Glas Hoher Chemikalienverbrauch Erschwerte Kontrolle der chem. Reaktionen Mögliche Bildung saurer Dämpfe

Metallextraktion und Raffination

Um ein Dünnschicht-Modul herzustellen, bedarf es einer Metallreinheit von bis zu 99,999 %. Aus diesem Grund müssen die vorab gewonnenen Metalle angereichert, separiert und raffiniert werden. Bisher sind mehrere Verfahren getestet worden, welche es ermöglichen Metalle aus Säuren oder anderen Lösungen zu extrahieren. Hierzu zählen beispielsweise die Fällung, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Ionen-Austausch, elektrolytische Gewinnung oder Reduktion/Oxidation. Essenziell für die Optimierung der Metallausbeute sind unter anderem

die Konzentration des gewünschten Metalls und die chemische Zusammensetzung. Die Tabelle 4-3 zeigt Anreicherungsprozesse im Bereich der Hydro-und Pyrometallurgie.^[40, 43]

Tabelle 4-3: Separations- und Anreicherungsprozesse für in PV-Modulen enthaltenen Metallen^[43]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Hydrometallurgie	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Gewerbliche Anwendung • In kurzer Zeit 	<ul style="list-style-type: none"> • Viele Separations- und Konzentrierungsschritte • Anpassung chemischer Prozesse an die jeweilige Technologie
Pyrometallurgie	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Etablierter Prozess • Ausgangsmaterial flexibel 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Durchsatz notwendig • Materialverluste in der Schlacke • Schwermetalle unerwünscht • Vorabanreicherung der Zielmetalle notwendig

4.4 Recyclingtechnologien für Magnetwerkstoffe

Permanentmagnetmaterialien stellen eine wichtige Sekundärrohstoffquelle dar, weswegen unter anderem aufgrund einer angestrebten hohen Rückgewinnungsquote der enthaltenen Elemente, wie Seltene Erden, ein adäquates Recyclingkonzept unumgänglich ist. China produziert etwa 89 % der global zur Verfügung stehenden Seltenerdkonzentrate. Aus diesem Grund sind sie innerhalb der EU als kritische Rohstoffe eingestuft.^[53, 54]

Benedek et al.^[41] beschreiben eine Möglichkeit des Permanentmagnetrecyclings aus Festplatten bzw. eine Variante der mechanischen Sortierung dieser Magnete der Universität Gelsenkirchen.^[53] Des Weiteren wurden in Deutschland unterschiedlichste Recyclingmöglichkeiten für Seltenerdminerale (SEM) in elektrischen Fahrtrieben geprüft, welche zum Teil auch für Magnete aus WEEE anzuwenden sind. Hierbei fand eine Untersuchung dreier technisch umsetzbarer Varianten statt^[6]:

- Wiedereinsatz der Magnete unter Berücksichtigung einer zerstörungsfreien Demontage
- Werkstoffliche Wiederverwendung der Magnetmaterialien nach einem Aufmahlungsschritt sowie einer erneuten Formgebung
- Rohstoffliches Recycling mit Gewinnung der getrennten SEM

Untersuchungen ergaben, dass eine direkte Wiederverwendung der Magnetmaterialien aus WEEE aufgrund unterschiedlichster Magnetgeometrien und Weiterentwicklungen im Bereich der Legierungszusammensetzungen nicht zu empfehlen ist. Das werkstoffliche Recycling

mittels Wasserstoffversprödung, Aufmahlung und erneuter Sinterung des Magnetmaterials lässt sich technisch realisieren. Die Umsetzung bedarf jedoch höchster Anforderungen im Bereich Sortenreinheit und Sauberkeit, um Remanenzverluste möglichst gering zu halten.^[6] Aus den eben genannten Gründen stellt ein rohstoffliches Recycling mittels pyro- bzw. hydrometallurgischen Verfahren die bevorzugte Variante dar.

Pyrometallurgische Route

Pyrometallurgische Verfahren bieten eine Möglichkeit der Rückgewinnung von SEE aus Magneten. Hierbei findet eine Auflösung der SE-Oxide in metallurgischen Schlacken (CaO-Al₂O₃-SiO₂) statt. Deren Herstellung ist mittels Vakuumschmelzen der Magnetmaterialien mit den entsprechenden Schlackenbildnern durchzuführen. Durch die Zugabe von Phosphat wird eine SEE-reiche Phosphatphase erzeugt, welche sich jedoch mit den klassischen Erzaufbereitungsverfahren bis auf weiteres nicht ausreichend konzentrieren lässt. Es müsste daher eine aufwendige nasschemische Nachbereitung der SEE-reichen Schlacke erfolgen. Aufgrund der unzureichenden bzw. aufwendigen Verfahrenskette im Bereich der pyrometallurgischen Route wird die nasschemische empfohlen, welche sich dezidiert auch für Festplattenmaterialien eignet.^[6]

Hydrometallurgische Route

Im Bereich der SE-Rückgewinnung aus Festplatten empfiehlt sich eine Pyrolyse bei etwa 700 °C, wobei der Aluminiumrahmen schmilzt und die Platte zerfällt. Aus dem zurückbleibenden Material erfolgt im nächsten Schritt eine optische Abtrennung der Magnete, welche einer Laugung mit Salzsäure gefolgt von einer Oxalatfällung und einem Glühungsschritt unterzogen werden. Weitere Verfahrensansätze sind derzeit in Entwicklung.^[6]

4.5 Recyclingtechnologien für flammhemmende Kunststoffe

Flammhemmend ausgestattete Kunststoffe finden überall dort Einsatz, wo eine Zündquelle vorliegt bzw. eine erhöhte Brandgefahr besteht. Im Allgemeinen sind dies der Elektrosektor, das Bau-, und Verkehrswesen und der Bergbau. In der Kunststoffindustrie finden Flammenschutzmittel, wie alle Additive, jedoch nicht direkt als Pulver Anwendung, sondern in Form so genannter Masterbatches, also Mischungen mit einem entsprechenden Kunststoff.^[55]

Bei einem weit verbreiteten Flammenschutzmittel handelt es sich um eine Mischung aus einer Halogenverbindung mit beispielsweise Brom und Antimontrioxid als Synergist. Ein weiterer

Vorteil, der Brom und Antimontrioxid zu den meistverwendeten Flammschutzmitteln macht, stellt neben der starken Wirkung die Anwendbarkeit in beinahe allen Kunststoffen dar. Typischerweise betragen die Anteile an Antimontrioxid ca. 5 Gew.-% und jene von Brom ca. 10 Gew.-%.^[55, 56]

Die direkte Rückführung von Sb bzw. Sb_2O_3 aus Kunststoffen ist derzeit aufgrund der dissipativen Verteilung nicht wirtschaftlich. Für das Recycling diese Flammschutzmittel existieren laut Henckens und Driessen et al.^[57] zwei Möglichkeiten. Zum einen das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen in neuen Produkten und zum anderen konzentriert sich Sb_2O_3 bei der Verbrennung im Flugstaub, woraus es rückgewonnen werden könnte. Für den zweiten Weg wären die Materialien, welche Flammschutzmittel enthalten, allerdings getrennt zu sammeln und zu verbrennen, da es sonst zu einer zu starken Verdünnung kommt.^[57]

5. Optimierung der vorhandenen Verwertungskette

Die Prozesskette für die rohstoffliche Wiederverwertung von Elektroaltgeräten beinhaltet neben dem eigentlichen Recycling auch deren Sammlung und Aufbereitung, wobei jeder einzelne Arbeitsschritt eine bestimmte Wertstoffausbringung aufweist (Abbildung 4-3), die vom jeweiligen Ausgangsmaterial und der daraus zu gewinnenden Fraktionen abhängt. Darüber beeinflussen sich die Arbeitsschritte auch gegenseitig. Die eigentliche Metallrückgewinnung durch pyro- oder hydrometallurgische Prozesse findet erst nach dem Durchlaufen der vorbereitenden Schritte statt.

Aus diesem Grund stellt neben der Betrachtung der verfahrenstechnischen Route der mechanischen Aufbereitung und deren weiteren Verbesserung zur Erhöhung des Wertstoffausbringens die umfassende Evaluierung der gesamten Recyclingkette von der Sammlung der Elektroaltgeräte über deren mechanische Aufbereitung zur Gewinnung unterschiedlicher Fraktionen bis hin zur Verwertung der metallhaltigen Stoffströme in metallurgischen Prozessen ein wichtiges Ziel im Rahmen des vorliegenden Projekts dar. Aus den daraus erhaltenen Ergebnissen resultiert letztendlich eine bessere Abstimmung der wesentlichen Stufen in der Kette (Sammlung – Sortierung/Zerlegung – Aufbereitung – metallurgische Verwertung) und somit eine erhöhte Rückgewinnungsrate der unterschiedlichen kritischen Rohstoffen.

In Abbildung 5-1 sind die Forschungsschwerpunkte des Projektes mit MGG und dem Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU) abgebildet. Die Abwicklung der rot hinterlegten (2-6) Aufgabenschwerpunkte fand zum größten Teil am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie und im Speziellen im Zuge dieser Arbeit statt. Die grau hinterlegten Aufgabenbereiche (1, 7 und 8) wurden von dem Institut für Abfallwirtschaft der BOKU bearbeitet.

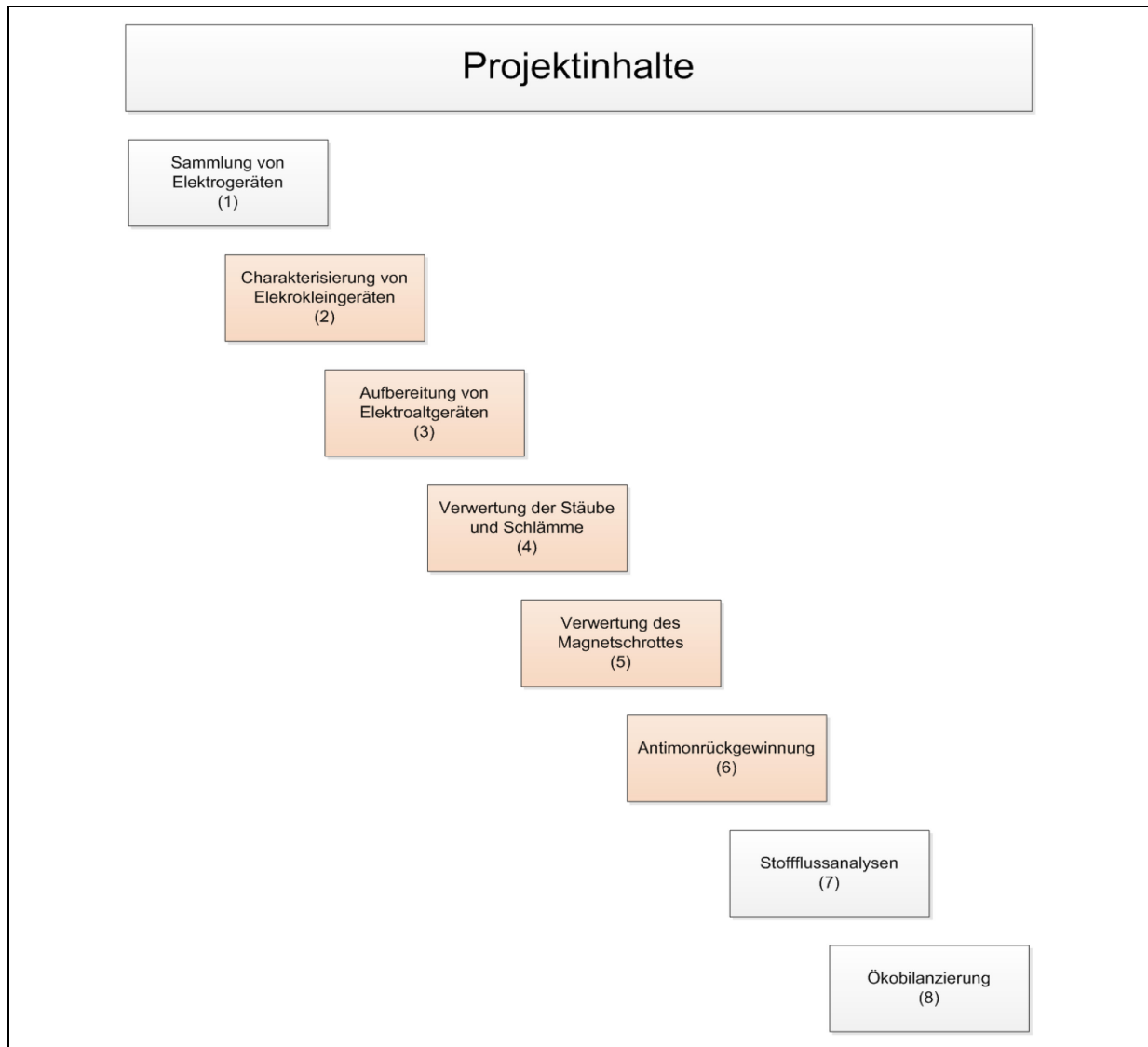
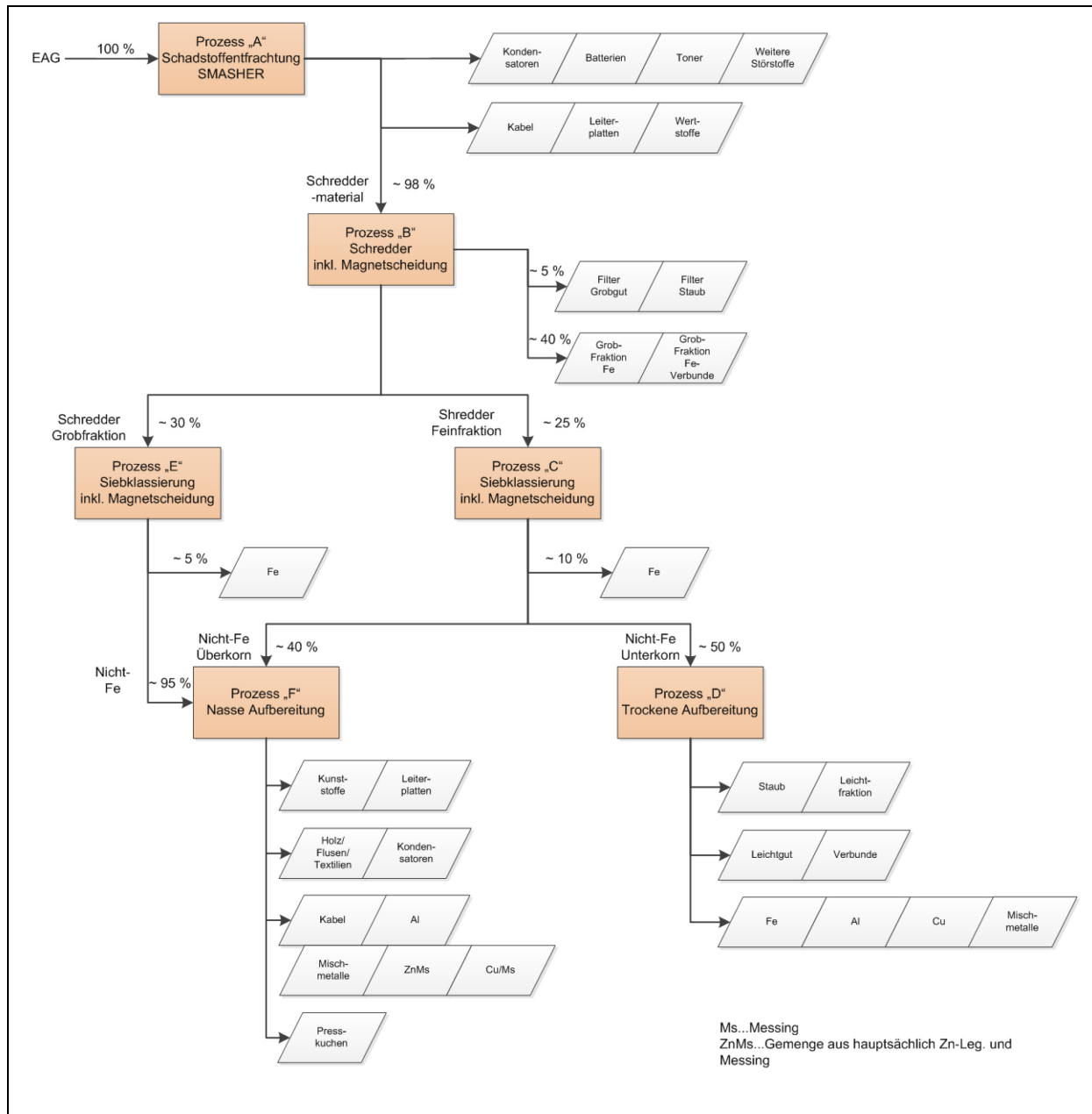


Abbildung 5-1: Projektinhalte und wesentliche Aufgabenbereiche im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit

5.1 Erläuterung der Prozesskette der MGG

Im Zuge dieses Kapitels wird auf die Prozesskette des Unternehmens eingegangen, um einen Überblick der einzelnen Behandlungsschritte zu erhalten. In den unterschiedlichen Firmen der Müller-Guttenbrunn Gruppe GmbH findet eine Aufbereitung verschiedenster Stoffströme, wie beispielsweise Elektroaltgeräte, statt. Diese ist in viele Prozessstufen (Abbildung 5-2) gegliedert, umfasst aber im Wesentlichen folgende Bereiche^[28]:

- Schadstoffentfrachtung („Smasher“)
- Zerkleinerung, Aufschluss und Eisenabtrennung (Schredder)
- Klassierung
- „nasse“ Aufbereitungsrouten (Schwimm-/Sink-Anlage)
- „trockene“ Aufbereitungsrouten (Feinkortrennanlage-FKT)


 Abbildung 5-2: Verfahrensrouten der MGG zur WEEE-Aufbereitung (Grafik durch Autor geändert)^[28]

Die Kernprozesse sind rot hinterlegt, wobei die Schritte A und B am Hauptstandort der MGG in Amstetten und die darauffolgenden (C–F) im Tochterunternehmen Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH in Kematen an der Ybbs ablaufen

Schadstoffentfrachtung

Diese findet mit dem sogenannten „Smasher“ (Prozess „A“), einer eigens von der MGG patentierten Anlage zum energiearmen Aufschluss vorliegender EAG unter Ausnutzung ihrer Fallenergien, statt.

Beim Kernelement handelt es sich um eine rotierende Siebtrommel, welche mit Mitnehmerblechen ausgestattet ist. Durch diese werden die seitlich eingebrachten EAG

hochgehoben und in weiterer Folge durch den Fall auf den Trommelboden ein Aufbrechen und eine Öffnung der Geräte bewirkt. Die Bauteile verlassen das Aggregat je nach ihrer Größe über entsprechende Sieblochungen. Danach findet eine manuelle Sortierung in schadstoffhaltige Materialien (Kondensatoren, Tonerkartuschen, Batterien etc.) und Wertstoffe (Leiterplatten, Elektromotoren etc.) auf Förderbändern statt.^[28]

Zerkleinerung und Eisenabtrennung

Zur Zerkleinerung der weitestgehend schadstoffentfrachteten EAG kommt in der MGG eine horizontale Hammermühle mit unten- und obenliegendem Rost (Horizontalschredder 2, „HS-2“ – Prozess „B“) zum Einsatz. Der zusätzliche, unten liegende Rost ermöglicht den raschen Austrag der zerkleinerten Teile und Kunststoffe erfahren dadurch geringere mechanische und thermische Beanspruchungen. Ein weiterer Aspekt, welche die Aufbereitung von EAG optimiert, ist die Vergrößerung des Arbeitsraumvolumens durch ein „offenes“ Rotordesign. Die entstandene Schredderfraktion wird, anders als in Europa üblich, einer Siebung mittels Stangensieb zugeführt, um die dabei entstehende Unterkornfraktion mittels Trommelsieb und vorgeschaltetem Magnetabscheider zur Eisenabtrennung zu klassieren (Prozess „C“). Die bei dem Schredderprozess entstehende Überkornfraktion durchläuft zwei seriell geschaltete Permanentmagnete (Prozess „E“). Dieses Konzept ermöglicht, anders als die üblichen nachgeschalteten Verfahrensschritte, eine direkte Herstellung der geforderter Eisenschrottqualitäten nach der europäischen Schrottsortenliste.^[28]

Anschließende Behandlungsschritte

Die bei dem Schredderprozess und den nachgeschalteten Aufbereitungsschritten entstehenden nichteisenmetallhaltigen Fraktionen durchlaufen Siebklassierungen, zumeist auf Trommelsieben in Kombination mit integrierten Magnet- oder Hartstoffabscheidern. Die dabei entstehenden größeren Fraktionen weisen eine untere Korngröße von etwa 15 mm auf und werden in weiterer Folge einer Schwimm-Sink-Anlage zugeführt (Prozess „F“). Die kleineren, feineren Fraktionen finden in trockenen Verfahren ihre weitere Behandlung (Prozess „D“).^[28]

5.2 Allgemeine Erläuterung der Versuchsdurchführungen

Die Durchführung unterschiedlicher Versuchsreihen in den Unternehmen der MGG war zum einen in Bezug auf eine Charakterisierung diverser EAG-Gruppen bzw. Bauteile und zum anderen für nachfolgende Optimierungsmaßnahmen der Verfahrensrouten von Nöten. Diese umfassten Abfallströme zweier EAG-Qualitäten, um Unterschiede in deren stofflichen Zusammensetzung und damit verbunden auch in den Endprodukten ermitteln und aufzeigen

zu können. Die Charakterisierung der einzelnen Stoffströme diente dazu, Verbesserungspotenziale zu erkennen und Modifikationen in den Verfahrensabläufen vorzunehmen, um die Elementausbeuten in den einzelnen Produktströmen zu erhöhen. Insgesamt umfassen die Versuchsreihen sechs Großversuche (Batches) zu je etwa 100 Tonnen Einsatzmaterial unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung (Tabelle 5-1). Bei den in der Tabelle hinterlegten EAG-Gruppen handelt es sich um jene aus den Gerätekategorien der EAG-VO (Gruppe 2 und 3).

Tabelle 5-1: Herkunft und Qualitäten der Einsatzstoffe für die unterschiedlichen Batch-Versuche

Batch	Herkunft	Bundesland	Unternehmen	EAG-Gruppe
1	AUT	OÖ	O.Ö. Landes-Abfallverwertungsunternehmen AG (LAVU)	EAG-Klein
2	AUT	NÖ	NÖ Beteiligungsgesellschaft für Abfallwirtschaft und Umweltschutz Ges.m.b.H. (BAWU)	EAG-Klein
3	AUT	STMK	Saubermacher Dienstleistungs AG	EAG-Klein
4	DE, SVK	-	MER Metall ElektroRecycling GmbH, Palkov	IT-Ware
5	DE	Bayern	MER Metall-ElektroRecycling GmbH	EAG-Klein
6	DE	Bayern	MER Metall-ElektroRecycling GmbH	IT-Ware

Die Aufgabematerialien der ersten drei Batchversuche deckten große Einzugsgebiete Österreichs ab. Bei diesen handelte es sich um eine Mischfraktion unterschiedlichster Zusammensetzung von Geräten der Gruppe 2 aus der Elektroaltgerätesammlung. Die Versuche dienten einer ersten Betrachtung und Einschätzung der Prozessführung und der damit verbundenen Stoffstromzusammensetzungen. Des Weiteren konnten auf Basis dieser praktischen Untersuchungen Abweichungen der Sammelgewohnheiten innerhalb unterschiedlicher Bundesländer in Österreich abgeleitet werden.

Die im Zuge dieser Versuche durchgeführte Charakterisierung der Zwischen- und Verkaufsprodukte hatte in weiterer Folge eine Optimierung innerhalb der Verfahrensrouten zur Folge. Diese sollte eine Erhöhung der Metallausbeuten und gleichzeitig eine Verringerung der Edelmetallverluste ermöglichen.

Bei der Fraktion aus dem vierten Batchversuch handelte es sich um eine Mischung aus zwei Herkunftsländern und einer höherwertigeren IT-Fraktion (Gruppe 3), welche wesentlich größere Anteile an Leiterplattenmaterialien, Netzteilen, Receivern und PCs etc. enthielt. Diese sollte einem direkten Vergleich mit den Zusammensetzungen aus den ersten drei Batchversuchen dienen und die Unterschiede in den Qualitäten der diversen Stoffströme aufzeigen.

Die letzten beiden Batches (5 und 6) umfassten wiederum verschiedene Qualitäten. Diese abschließenden Großversuche sollten zusammen mit dem vierten Großversuch einem Vergleich der Zusammensetzungen der wesentlichen Zwischen- und Endprodukte vor und

nach den Optimierungsschritten in den Prozessabläufen des Unternehmens MGG dienen. Die Versuchsdurchführungen erfolgten mit den installierten Aufbereitungsaggregaten der Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH, wobei die etablierte Verfahrens- und Aufbereitungsrouten des Unternehmens Verwendung fanden. Alle relevanten am Standort befindlichen Aggregate und Lagerplätze der Produkte wurden vorab entleert, um ein aussagekräftiges Ergebnis bezüglich der entstandenen Massen zu ermöglichen. Während des Versuchs erfolgte die Erfassung und Protokollierung der einzelnen anfallenden Stoffströme mitsamt den Mengen. Dies diente in weiterer Folge der Erstellung einer Massenbilanz, welche für weitere Schritte, wie der Ermittlung von Elementverschleppungen in den einzelnen Prozessschritten etc., essenziell war. Des Weiteren fanden Probennahmen der einzelnen Verkaufsprodukte als auch von Stoffströmen zwischen den aufeinanderfolgenden Aufbereitungsschritten statt. Diese gezogenen Proben wurden einer Analyse zur Feststellung der Stoffzusammensetzungen unterzogen, um in weiterer Folge Konzepte für eine verbesserte Rückgewinnung von Edelmetallen und der Extraktion zusätzlicher kritischer Rohstoffe zu erstellen.

Der Verfahrensablauf des Unternehmens Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH sieht mehrere aufbereitungstechnische Kernprozesse mit einer Vielzahl an zusätzlichen kleineren Verfahrensschritten vor. Diese Diversität an Aggregaten ermöglicht eine große Zahl an unterschiedlichen Zwischen- und Verkaufsprodukten. Aufgrund der enormen Anzahl an diesen Fraktionen wurden vorab relevante Stoffströme prioritär behandelt und untersucht. Diese Vorauswahl umfasste all jene Zwischen- und Verkaufsprodukte, welche aufgrund ihrer möglichen stofflichen bzw. metallischen Zusammensetzung ein großes Potenzial zur Optimierung bzw. Weiterbehandlung aufweisen. So können enthaltene Elemente möglichst sortenrein gewonnen und angereichert werden. Die Auswahl der zu analysierenden Proben richtete sich daher nach deren möglichen Gehalten an Edelmetallen, kritischen Rohstoffen und Seltenen Erden und der Realisierbarkeit der gezielten Aufbereitung und Rückgewinnung.

Für die darauffolgenden Analysen zur Ermittlung der Elementgehalte waren Vorbehandlungsmethoden im Bereich der Pyrometallurgie (Schmelzmetallurgie), der thermischen Behandlung (Pyrolyse, Abschwelung) und der Aufbereitung (Brechen, Mahlen etc.) durchzuführen. Zu weiteren Präparationsschritten zählte der nasschemische Aufschluss diverser vorliegender Proben. Die anschließenden Messungen fanden mittels Massenspektrometrie (ICP-MS), Funkenspektroskopie, energiedisperse Röntgenspektroskopie des Rasterelektronenmikroskops (REM/EDX) und Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) statt.

Für die durchgeführten Batches 1 und 2 wurde die Charakterisierung des Einsatzmaterials in Sortieranalysen durchgeführt. Dazu fand pro Batch jeweils die Entnahme zweier Stichproben

des Gerätematerials von insgesamt 4,1 t bzw. 3,9 t statt, welche in weiterer Folge eine händische Sortierung durchliefen. Danach erfolgte eine Zuordnung und Dokumentation der Massen der identifizierbaren Geräte in eine Liste von 215 Gerätekategorien. Nicht identifizierbare Geräte wurden abgewogen, fotografiert und dokumentiert. Fehlwürfe (z.B. mechanische Schreibmaschinen) bzw. Geräteteile, welche aufgrund ihrer Charakteristik keine eindeutige Zuordnung in eine Kategorie ermöglichten, waren getrennt in Behältern zu sammeln, zu verwiegen und zu dokumentieren. Im Zuge der Auswertung ließen sich bei der Sortierung vor Ort nicht identifizierbare Geräte anhand der Fotos mit Hilfe einer Internetrecherche oftmals zuordnen. Danach erfolgte eine aliquote Aufteilung der verbleibenden Fraktion auf die in der Stichprobe eindeutig charakterisierten Gerätegruppen. Für die beiden weiteren durchgeführten Batches 3 und 4 dienten ebenfalls Sortieranalysen zur Charakterisierung des Aufgabegutes. Dazu fand im Batch 3 und 4 die Entnahme von zwei bzw. drei Stichproben des Gerätematerials von insgesamt 4,2 t bzw. 10, t statt, welche in weiterer Folge eine händische Sortierung durchliefen. Aufgrund des deutlich höheren zu erwartenden Wertstoffgehalts in Batch 4 wurde die Stichprobenmenge von zuvor ca. vier Tonnen auf über 10 Tonnen erhöht, um eine bessere Abschätzung des Wertstoffgehalts zu ermöglichen. Weiters erfolgte die gezielte Identifikation der enthaltenen Bauteile von Desktop-PCs (z.B. Hauptplatine, Festplatten).

Die Analysen zur Ermittlung der Zusammensetzung der festgelegten Fraktionen erfolgten ab Batch 3 lediglich für Materialverbunde, welche dem eigentlichen Zwischen- bzw. Endprodukt nicht eindeutig zuordenbar waren. Nach der Handsortierung, welche die MGG durchführte, fand mittels Analysen der Materialverbunde und den eindeutig zuordenbaren Materialien eine Hochrechnung der Zusammensetzung für den gesamten Probenstrom statt.

Im Zuge dieser Aufbereitungsversuche erfuhren die relevanten Bauteile aus den entnommenen Proben eine detaillierte Untersuchung zur Feststellung der Elementinhalte. Diese dienten der Ergänzung eines erstellten einheitlichen Bauteil- und Materialkatalog zur Klassifizierung der Gerätebauteile und Materialzusammensetzung. Im Zuge dieser Charakterisierung fanden folgende Elemente in der Untersuchung Berücksichtigung: Fe, Al, Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Nd, Cr, Ni, Zn, Sn, Pb, In, Ga, Sb und Ge. In den Tabellen aller nachfolgenden Kapitel sind von diesen nur jene Elemente aufgelistet, welche über der Nachweisgrenze der jeweiligen Analysenmethode lagen. Als relevante Bauteile zur Charakterisierung wurden folgende festgelegt:

- Leiterplatten (in drei Qualitäten)
- Magnetmaterialien aus Lautsprechern und Festplatten

5.3 Optimierungsmaßnahmen

Die Betrachtung der verfahrenstechnischen Route der mechanischen Aufbereitung und deren Verbesserung zur Erhöhung des Wertstoffausbringens stellten einen wesentlichen Projektinhalt dar. Hierzu fand nach den ersten drei großen Batchversuchen und damit einer ersten Ermittlung der Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte bzw. Entsorgungsfractionen und möglichen Edelmetallsenken eine Adaption der Prozesskette statt, um die Ausbeuten zu erhöhen und entstehende Verluste im Bereich der Edelmetalle etc. zu minimieren. Das Unternehmen MGG führte zwei Verbesserungsmaßnahmen an der Verfahrensrouten durch, deren Effizienz und Effektivität durch die nachfolgenden Großversuche ermittelt wurde.

Prozess B

Die Änderung der Magnetsortierstufen im Schredder (siehe Abbildung 5-2), welcher am Standort Amstetten installiert ist, sollte eine Verbesserung in der Zusammensetzung der entstehenden Fe-Produktfraktion erzielen. Das Material durchläuft nach einem groben Materialaufschluss im Smasher einen Schredder, in welchem das Material weiter zerkleinert und letztendlich im nächsten Schritt einem Magnetscheider zugeführt wird. Bei diesem handelt es sich um einen drehenden Zylinder, in dessen Inneren ein Magnet installiert ist. Das Material bleibt in Abhängigkeit der vorliegenden magnetischen Eigenschaften unterschiedlich lange auf der rotierenden Walze haften. Letztendlich entstehen im Zuge dieses Prozesses drei unterschiedliche Materialströme. Diese umfassen eine unmagnetische Fraktion, eine teilmagnetische mit einem hohen Anteil an Verbundmaterialien und eine magnetische, bei der es sich im konkreten Fall überwiegend um Stähle handelt.

Grundsätzlich finden sich in Letzterer verhältnismäßig hohe Restanteile an kupferhaltigen Bestandteilen. Für dieses Produkt lässt sich nur der aktuelle Stahlschrottpreis erzielen, wodurch Erlöseinbußen für das Unternehmen entstehen. Eine Adaption der Einstellung des Magnetscheiders soll eine Reduktion der Verbundmaterialien im zu erzeugenden Stahlschrott ermöglichen, um eine Senkung der Kupferanteile zu erzielen. Es stellte sich jedoch im Zuge der nächsten Batchversuche heraus, dass vor allem ein konstanter Aufgabestrom für eine genauere Abtrennung der Kupferanteile essenziell ist. Dies lässt sich aufgrund der hohen Diversität des Eingangsmaterials und der damit verbundenen divergierenden Verweilzeit im Schredder kaum gewährleisten. Aus diesem Grund sind weiterhin Cu-Verluste und einhergehende Verunreinigungen in der Stahlfraktion in Kauf zu nehmen. Eventuell kann mit der Installation eines modifizierten Förderbandes Abhilfe geschaffen werden. Die Steuerung der Geschwindigkeit des Förderbandes erfolgt in

Abhängigkeit von der Stromaufnahme des vorgeschalteten Schredders, um eine möglichst konstante Fördermenge des Materialstromes zu erhalten.

Prozess D

Eine zusätzliche Abtrennung metallhaltiger Bestandteile aus den Feinkornfraktionen in der trockenen Aufbereitung (siehe Abbildung 5-2) soll zu einer Reduktion an Metallverlusten im bis dato zu deponierendem Feingutmaterial führen. Bisher fand die Abtrennung noch enthaltener Metallteilchen mit einem Setztisch statt. Der erforderliche Materialdurchsatz konnte durch die einzelne Maschine, dessen Kapazität überschritten war, nicht erreicht werden. Ab dem vierten Batch wurde eine neu installierte Sortiermaschine herangezogen. Diese hat im Vergleich zum alten Aggregat eine größere Aufgabefläche, welche die Aufbringung eines dünneren Materialbettes und damit eine bessere Abtrennung noch enthaltener Metallkomponenten ermöglicht.

6. Charakterisierung

Im Zuge der sechs durchgeführten Großversuche wurden unterschiedlichste Materialströme einer Beprobung unterzogen, um die Zusammensetzung und damit die Prozesskette in ihrer Gesamtheit ermitteln und abbilden zu können. Hierbei bedurfte es einer Auswahl verschiedener Stoffströme, welche sich in Abhängigkeit von den jeweiligen Batchversuchen voneinander unterschieden. So wurde mithilfe der ersten zwei Großversuche der wesentliche Anteil aller entstehenden Zwischen- und Endprodukte beprobt, um in weiterer Folge eine Charakterisierung zu ermöglichen. In den nächsten Batches (3-6) fand lediglich eine Auswahl bedeutender Probenströme statt. Die Änderungen hinsichtlich der gezogenen Proben und der Charakterisierungsmethoden etc., welche sich im Laufe der unterschiedlichen Batches ergaben, werden im Folgenden auf Basis des ersten Großversuches erläutert.

6.1 Fraktionen aus den Großversuchen

In Tabelle 6-1 sind die relevanten Probenströme aus den unterschiedlichen Aufbereitungsstufen mitsamt Beschreibung und Kennzeichnung, in welchen Batches eine Analyse stattfand, aufgelistet. Die Bezeichnung VM steht für Verbundmaterial, MM für Mischmetall sowie LP für Leiterplatten. In den mit VM gekennzeichneten Probenströmen fand lediglich eine Charakterisierung elementar nicht eindeutig zuordenbarer Materialien statt. Die Analysen wurden in weiterer Folge mitsamt den Ergebnissen aus der Handsortierung vor Ort für die Ermittlung der Zusammensetzung des gesamt entnommenen Musters herangezogen. Das Probenmaterial C3Z aus der Siebklassierung stand nur bei den ersten vier Batches zur Verfügung. Danach erfolgte eine Abtrennung dieser Eisenfraktion über nachstehende Prozessschritte der trockenen Aufbereitung, da es zu keiner Neuanschaffung des defekten Aggregates kam.

Grundsätzlich sind die Probenaufbereitungen und die damit verbundenen Charakterisierungsmethoden in zwei wesentliche Varianten zu unterteilen. Die erste beinhaltet eine pyrometallurgische Analysenvorbereitung (Abbildung 6-1), bei welcher das Einsatzmaterial zu Beginn einer Vorbehandlung im Sinne einer Trocknung, Veraschung und/oder Pyrolyse unterzogen wurde. Danach erfolgte der eigentliche Schmelzprozess, welcher je nach Ausgangsmaterial in unterschiedlichen Aggregaten und unter diversen Zusätzen stattfand. Unter Zusätzen sind beispielsweise Salzmischungen zum Erhalt einer schmelzflüssigen Schlacke oder Kohlenstoff als Reduktionsmittel etc. zu verstehen. Im Zuge dieser pyrometallurgischen Behandlung entstehen zwangsläufig Verluste.

Tabelle 6-1: Übersicht zur Probencharakterisierung unterschiedlicher Batches

Prozess	Bezeichnung	Beschreibung	Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4	Batch 5	Batch 6
Smasher	A3Z	Kabel, LP, Verbunde	x					
	A4	LP			x	x	x	x
	A7Z	Magnetmaterial	x					
Schredder	B4	Filterstaub			x	x	x	x
	B6	Fe-Grobfraktion	x		x VM	x VM	x VM	x VM
	B7	Magnetfraktion	x					
	B8	Fe-Verbunde grob	x		x			
	B10Z	Fein-Fraktion Schredder			x VM			
	B12Z	Nicht-magn. Fraktion			x VM	x VM	x VM	x VM
Sieb- klassierung	C3Z	Fe 0/x mm	x	x		x		
Trockene Aufbereitung	D2	Staub	x					
	D2 A	Staub	x					
	D2 C	Staub (Zyklon, Keller)	x	x			x	x
	D2 D	Staub (Filter, Keller)		x			x	x
	D2 F	Staub (Filter, Happle)		x			x	x
	D6	Mischmetall 0/2 mm		x		x	x	x
	D8	Leichtgut 2/5 mm		x				
	D16	Fe 2/5 mm	x	x				
	D18	Mischmetall 2/5 mm	x	x				
	D20	Cu/Pb 2/5 mm		x				
	D30	Fe 5/12 mm	x					
	D34	Mischmetall 5/12 mm		x				
Sieb- klassierung	E6	Cu-Gewölle			x VM			
Nasse Aufbereitung - Feinfraktionen	F7Z	Leichtgut, Al, LP	x					
	F15Z	Leichtgut, LP, Kabel	x		x VM			
	F16	LP			x	x	x	x
	F23Z	Schwergut MM 40/80 mm			x VM			
	F27	Cu/Ms-Verbunde <15 mm		x				
Nasse Aufbereitung - Grobfraktionen	G7Z	Leichtgut, Al, LP	x					
	G15Z	Leichtgut, LP, Kabel			x VM			
	G23Z	Schwergut MM 40/80 mm			x VM			
	F+G38	Presskuchen					x	

Zum einen können sich manche Elemente aufgrund erhöhter Temperaturen teilweise in die Gasphase verflüchtigen. Zum anderen ergeben sich Verluste in Form von Anhaftungen an

den für die Durchführung unumgänglichen diversen Werkzeugen, wie Rührer, Schöpfer, Abgussformen etc. Die eigentlichen für die Analysen wichtigen Produkte des Schmelzprozesses sind die Proben des Regulus und der Schlacke. Erstere wurden mittels Funkenspektrometer analysiert. Die Schlacke durchlief aufgrund der grobkörnigen Struktur oftmals einen Mahlvorgang, um ein feinkörniges Material für die darauffolgende RFA-Analyse zu erhalten.

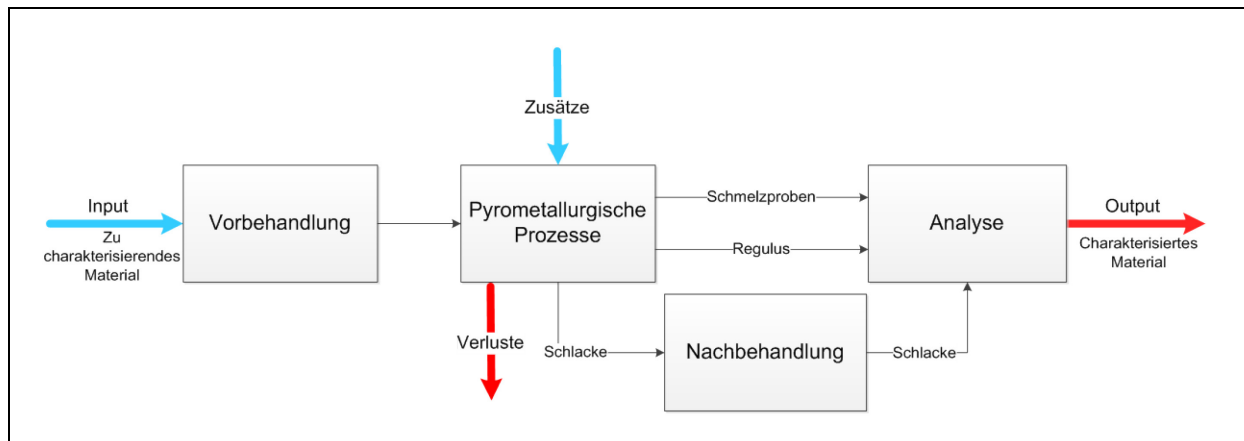


Abbildung 6-1: Charakterisierungsablauf unterschiedlichster Proben auf pyrometallurgischem Weg

Die zweite Variante einer Vorbehandlung zur Charakterisierung stellt die hydrometallurgische Route dar. Hierbei kann es je nach vorliegendem Ausgangsmaterial notwendig sein das Material vorzubehandeln, das heißt thermische oder mechanische Verfahren vorzuschalten. Unter mögliche thermische Prozessschritte fallen die Trocknung, Veraschung und/oder Pyrolyse, wohingegen mit Hilfe der mechanischen Aufbereitung eine Zerkleinerung und damit ein Aufschluss des Probenmaterials für die Laugungsmedien erfolgte. Nach einer geeigneten Vorbehandlung fand die eigentliche nasschemische Behandlung statt. Hierzu dienten unterschiedlichste saure und alkalische Medien als Lösungsmittel. Des Weiteren wurden je nach Notwendigkeit diverse Zusätze herangezogen. Darunter fallen beispielsweise Oxidations- bzw. Reduktionsmittel und Gasspülungen etc. Eine Filtration stellte den nächsten Schritt nach der Laugung dar, wobei der Rückstand eine Trocknung und Veraschung erfuhr, um die Bildung essenzieller Elementoxide für die Analyse mittels RFA zu begünstigen. Eine Charakterisierung der Lösung erfolgte mittels ICP-MS (siehe Abbildung 6-2).

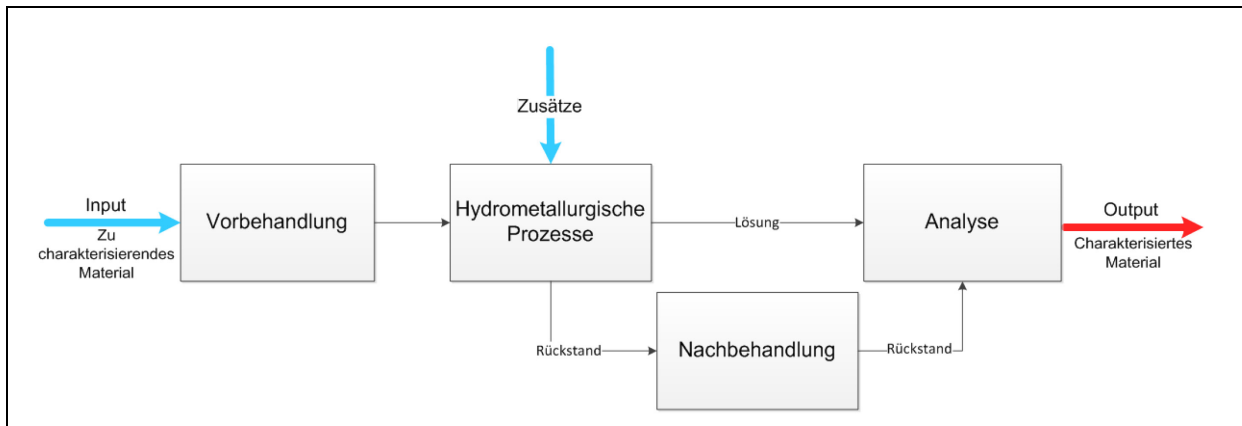


Abbildung 6-2: Charakterisierungsablauf unterschiedlichster Proben auf hydrometallurgischem Weg

6.1.1 Erster Batchversuch

Im Zuge des ersten Großversuches fand eine Aufbereitung des EAG-Materials der LAVU aus Oberösterreich statt. Diese Untersuchung stellte einen Probedurchlauf dar, auf Basis dessen Adaptionen im Bereich der Prozessabläufe und Probenahmen an den beiden Standorten der MGG für die nachfolgenden Versuche durchgeführt wurden. Ziel war es, eine möglichst große Bandbreite an zu beprobenden Stoffströmen zu erhalten, um die Prozesskette soweit als möglich in ihrer Gesamtheit abzubilden. So fand eine große Auswahl unterschiedlichster Stoffströme jedes Aufbereitungsschrittes (siehe Abbildung 5-2) statt, welche im Folgenden näher erläutert werden.

6.1.1.1 Probenströme aus dem Smasher (Erster Batchversuch)

Nachdem das Probenmaterial den ersten Prozessschritt, den groben Aufschluss, im Smasher durchlaufen hatte, entstanden unterschiedlichste Stoffströme, welche im Zuge des ersten Großversuches einer Charakterisierung unterzogen wurden.

Magnetfraktionen A3Z und A7Z

Bei beiden analysierten Fraktionen handelte es sich um Verkaufsprodukte, wovon sich eines aus Kabel, Leiterplatten und Verbundmaterialien zusammen setzt und die zweite Fraktion (A7Z) aus Magnetmaterialien besteht. Bei der ersten Probe ließen sich zu einem geringen Teil auch Magnetmaterialien finden, welche für eine Charakterisierung abgetrennt wurden und eine interne Analyse erfuhren. Bei diesen handelte es sich nicht um einen Zwischen- oder Produktstrom. Das Material A7Z umfasste Magnetwerkstoffe, welche beim Smasher anfielen. Beide Fraktionen wurden im Zuge des ersten Batchversuches beprobt, um eine Charakterisierung zu ermöglichen.

Eine Vorbehandlung des Materials war für darauffolgende Analysen unumgänglich. Hierzu durchliefen die Proben einen Entmagnetisierungsschritt in einem Veraschungs-ofen. Der Curie-Punkt von Nd liegt bei 327 °C, der von Fe bei 723 °C. Der Paramagnetismus ließ sich durch schrittweise Erhöhung der Temperatur auf 500 °C und zwei Stunden Haltezeit erreichen. Es kam zu einem Materialschwund, der vermutlich durch andere leicht verflüchtigende Komponenten, wie sie unter anderem in kostengünstigen Permanentmagneten Verwendung finden, bedingt war. Bei diesen sind die Magnetmaterialien nicht gesintert, sondern mittels Kunststoffen gebunden. Diese Polymere zersetzen sich im Veraschungs-ofen und führen zu einem Massenverlust. Die Abbildung 6-3 stellt exemplarisch ein Magnetmaterial vor (links) und nach (rechts) der Entmagnetisierung dar.

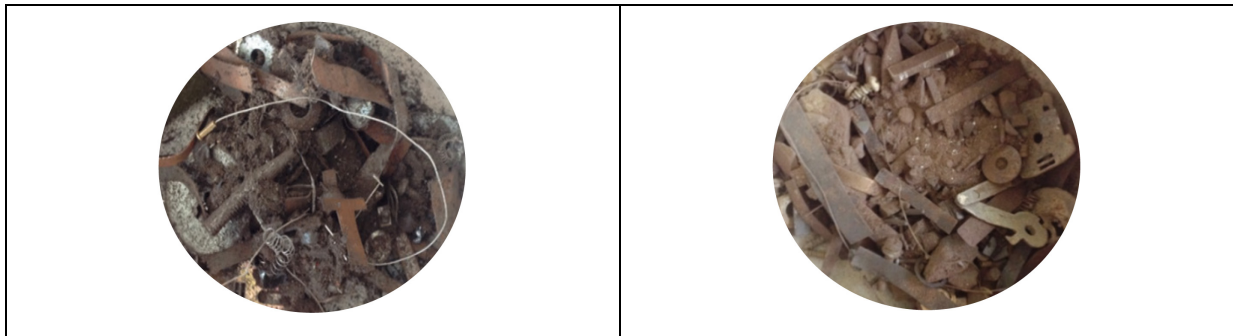


Abbildung 6-3: A7Z vor Entmagnetisierung im Veraschungs-ofen (links) bei 700 °C und zwei Stunden Haltezeit und danach (rechts)

Danach wurde eine Siebklassierung durchgeführt, um mittels unterschiedlicher Analysen mögliche Anreicherungen in bestimmten Korngrößenklassen zu ermitteln (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Siebklassierung der Fraktion A7Z – Batch 1

Korngrößenklasse [mm]	Masse [g]	Anteil [Gew.-%]
> 6,3	231,62	60,75
2–6,3	99,38	26,07
1–2	13,39	3,51
0,5–1	7,15	1,88
< 0,5	29,73	7,80
Gesamt	381,27	100,00

Aus dieser resultierten fünf Fraktionen verschiedener Korngrößen und damit einhergehend unterschiedlichste Analysenmethoden, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen. Die Fraktion > 6,3 mm ließ sich mittels zweier getrennter Methoden charakterisieren. Aufgrund ihrer geometrischen Beschaffenheit konnten Permanentmagnetteile, wie sie in Abbildung 6-4

durch weiße Kreise gekennzeichnet sind, händisch aussortiert werden, um sie anschließend mittels REM/EDX auf ihre Zusammensetzung zu überprüfen.



Abbildung 6-4: Siebfraction > 6,3 mm mit anschließender händischer Sortierung der Magnetmaterialien (weiß)

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop ergaben, dass es sich bei den Magneten um handelsübliche Ferrit-Systeme und bis auf ein Partikel nicht um die wertvollen SE-haltigen Wertstoffe handelt (Abbildung 6-5 und Tabelle 6-3).

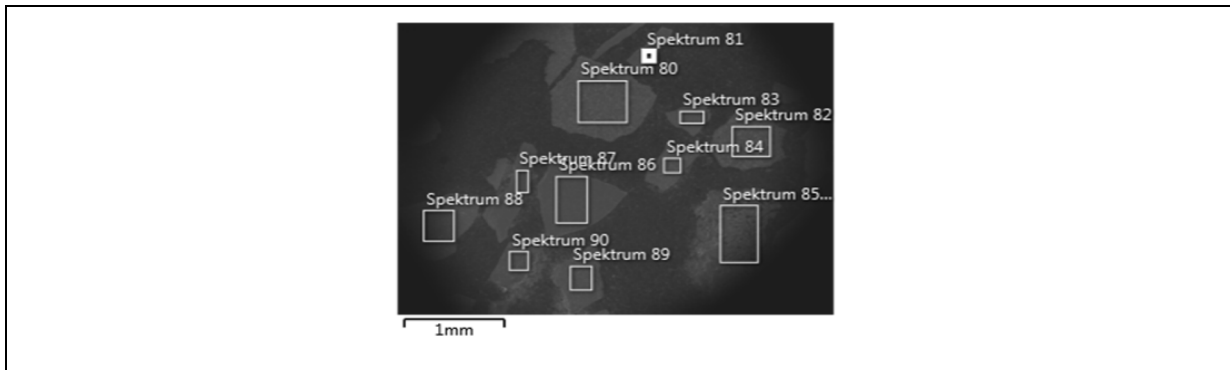


Abbildung 6-5: Übersicht zu den analysierten Bereichen einer Probe von Magneten aus A3Z > 6,3 mm (REM-Aufnahme sowie Spektren (EDX))

Tabelle 6-3: Zusammensetzung der gemessenen Bereich der Probe A3Z > 6,3 mm – Batch 1 mittels REM/EDX

Element	Sp. 81 [Gew.-%]	Sp. 82 [Gew.-%]	Sp. 83 [Gew.-%]	Sp. 85 [Gew.-%]
Ba	-	-	13,1	-
Ca	0,4	-	0,1	-
Cl	-	-	0,1	-
Co	-	-	-	3,9
Fe	59,3	47,8	55,4	55,3
Mn	-	16,5	0,2	-
Nd	-	-	-	21,7
O	32,8	30	30,7	18,4
S	-	-	0,1	-
Si	0,6	0,3	0,3	0,6
Sr	7	-	-	-
Zn	-	5,5	-	-

Weitere Analysen erfolgten mittels RFA (feinstkörnige Fraktion < 500 µm) und ICP-MS (Tabelle 6-4). Aus der RFA-Analyse ergab sich eine Komplettaufstellung aller im Probenmaterial nachweisbaren Elemente, wohingegen bei der ICP-MS eine Vorabauswahl an zu analysierenden Metallen zu treffen war. Deshalb enthält Tabelle 6-4 je nach Fraktion Ergebnisse zu unterschiedlichen Elementen.

Tabelle 6-4: Elementgehalte unterschiedlicher Proben in [Gew.-%]

Element	A7Z > 6,3 [mm]	A7Z 2-6,3 [mm]	A7Z 1-2 [mm]	A7Z 0,5-1 [mm]	A7Z < 0,5 [mm]	A7Z RFA < 0,5 [mm]	A3Z RFA < 0,5 [mm]
Ag *	4,00	7,00	4,00	4,00	4,00	-	-
Al	-	-	-	-	-	2,25	0,80
Au *	3,00	3,00	2,00	2,00	2,00	-	-
Cr	-	-	-	-	-	0,10	0,22
Cu	2,40	0,00	0,67	0,66	0,56	0,88	1,81
Fe	45,10	45,40	33,00	50,00	24,00	28,57	49,34
Nd *	2,00	20,00	16,00	2,30	14,00	680,00	3.690,00
Ni	-	-	-	-	-	0,37	0,60
Pb	-	-	-	-	-	2,31	0,58
Pt *	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-
Sb *	-	-	-	-	-	425,00	155,00
Sn	-	-	-	-	-	0,19	0,17
Zn	-	-	-	-	-	2,61	3,35

* Ergebnisse in ppm

Hierbei stellte sich ebenfalls heraus, dass NdFeB-Magnetwerkstoffe nur in Spuren vorliegen. Die Neodymgehalte waren so gering, dass eine Aufarbeitung dieser Fraktionen unwirtschaftlich erscheint und daher nicht weiter verfolgt wurde.

6.1.1.2 Probenströme aus dem Schredder (Erster Batchversuch)

Das Material gelangte nach einer Vorzerkleinerung und Abtrennung bestimmter Bauteile, wie Störstoffe oder Kondensatoren, in den Schredder. Hierbei handelt es sich um das letzte Aufbereitungsaggregat am Standort in Amstetten. Dabei entstehen unterschiedliche Stoffströme, wovon im ersten Batchversuch drei davon einer Charakterisierung unterzogen wurden.

Eisenfraktion B6

Die erste Probe mit der Bezeichnung B6 stellte eine grobe Fe-Fraktion dar, welche als Verkaufsprodukt in der Stahlindustrie Einsatz findet. Nach genauer Begutachtung konnte eine hohe Inhomogenität des Probenstromes festgestellt werden. Neben Fe-Stückchen sind in Abbildung 6-6 beispielsweise auch Kupferdrähte, Kunststoffe und Dämmmaterialien ersichtlich.



Abbildung 6-6: Probenmaterial aus dem Teilstrom B6

Aufgrund des dennoch auf den ersten Blick hohen Fe-Anteils fand ein Schmelzversuch ohne weitere Zusätze, wie Schlackenbildner etc., im Induktionstiegelofen statt. Nach Erreichen einer homogenen flüssigen Phase erfolgte eine Probennahme, welche in Abbildung 6-7 sowohl in Aufsicht als auch im Querschnitt ersichtlich ist.

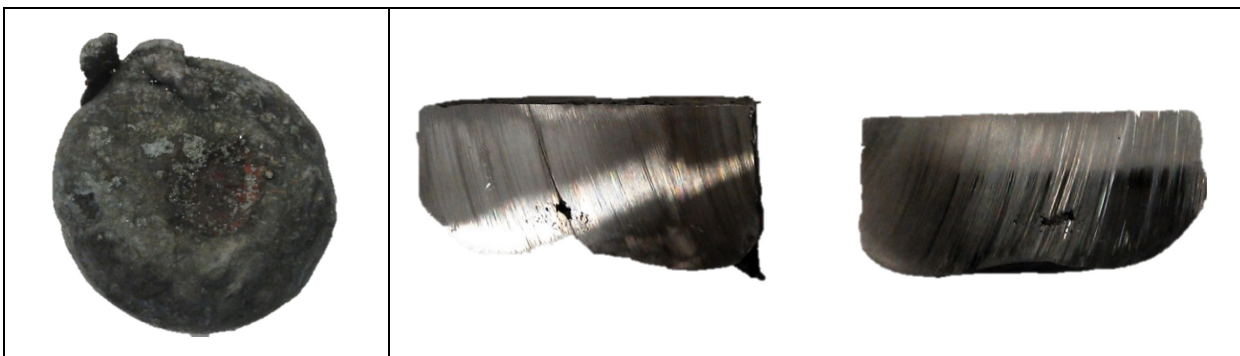


Abbildung 6-7: Schmelzprobe B6 – komplett (links) und im Querschnitt (mitte und rechts)

Nachdem sich in diesem durch optische Begutachtung keine Seigerungen feststellen ließen, war von einer einigermaßen homogenen Elementverteilung in der festen Phase auszugehen. Die Analysen des Regulus erfolgten mittels ICP-MS und Funkenspektrometer, die Zusammensetzung der Schlacke wurde mit einer RFA durchgeführt. In Tabelle 6-5 sind die im Projekt als wesentlich vereinbarten Elemente mit ihren Inhalten abgebildet.

Tabelle 6-5: Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion B6 – Batch 1

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Anteil im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Al	47,85	95,70	-	143,55	0,90
Cr	41,81	16,54	-	58,36	0,37
Cu	165,34	0,57	-	165,92	1,04
Fe	15.391,35	80,27	-	15.471,62	97,16
Nd	0,00	1,26	-	1,26	0,01
Ni	52,62	1,87	-	54,49	0,34
Pb	5,56	0,19	-	5,76	0,04
Sb	0,40	0,00	-	0,40	24,96 *
Sn	13,99	0,00	-	13,99	878,56 *
Zn	5,72	3,46	-	9,18	576,74 *
Ein-/Auswaage	15.898,52	584,60			

* Ergebnis in ppm

Die Massen aus dem Regulus und der Schlacke ergeben sich aus den einzelnen Analysen der vorliegenden Schmelzproben und der Schlacke. Da das Fe-haltige Material ohne weitere Zusätze eingeschmolzen wurde, finden sich diesbezüglich in der Spalte zur Metallvorlage keine Angaben. Die Elementmassen im Ausgangsmaterial kommen aus der Gesamtheit der einzelnen Stoffströme zustande. In Abbildung 6-8 ist die prozentuelle Verteilung der untersuchten Elemente in der Probe B6 dargestellt. Die Auswertung bestätigt, dass es sich bei dem vorliegenden Material um eine Eisenfraktion mit drei Prozent an sonstigen Metallen handelt. Des Weiteren lassen sich keine Edelmetallverschleppungen in diesem Verkaufsprodukt nachweisen. Bei den leicht flüchtigen Elementen Blei, Zink und Zinn kann es bei dem durchgeführten und allen folgenden pyrometallurgischen Behandlungen diverser Probenströme zu Verlusten über die Gasphase kommen.

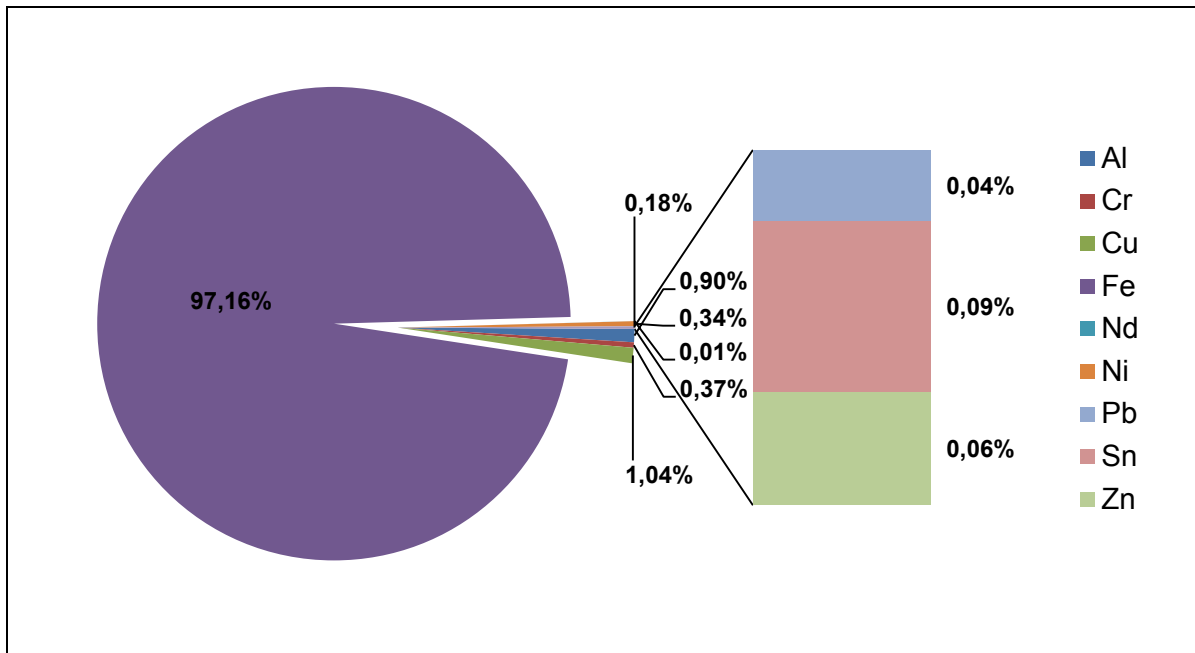


Abbildung 6-8: Prozentuelle Elementverteilung der Probe B6 – Batch 1

Magnetfraktion B7

Einen weiteren Stoffstrom stellt die Magnetfraktion aus dem Schredder mit der Bezeichnung B7 dar. Bei diesem Material handelt es sich nicht um eine eigene Zwischen- oder Endfraktion im Unternehmen MGG. Sie wird lediglich im Zuge des Projektes zur Detektion von Seltenerdpermanentmagneten erfasst. Die Vorgehensweise der Charakterisierung entspricht jener der Elementbestimmung von A3Z und A7Z. Aus diesem Grund sind die genauen Versuchsparameter und Ergebnisse im Anhang (Kapitel 14.4) zu finden.

Eisen – Verbundfraktion B8

Der letzte im Zuge des ersten Großversuches zu analysierende Probenstrom, welcher infolge des Horizontalschredderprozesses am Standort Amstetten anfällt, trägt die Bezeichnung B8. Bei dieser Fraktion handelt es sich um eine Fe-Verbund-Grobfraktion, welche in Abbildung 6-9 dargestellt ist. In diesem Fe-Cu-Verbundmaterial sind auch etliche Kunst- und Schaumstoffe zu erkennen, welche auf eine inhomogene Zusammensetzung schließen lassen. Aufgrund des, wie schon in der Abbildung ersichtlichen, hohen Kupferanteils findet das Material als Verkaufsprodukt für die Kupferindustrie Absatz. Die Beschreibung der genauen Vorgehensweise und die Ergebnisse der Charakterisierung finden sich im Anhang (Kapitel 14.4), da die Versuchsdurchführung jener aus B6 gleicht.



Abbildung 6-9: Probenmaterial aus der Fraktion B8 – Batch 1

6.1.1.3 Probenströme aus der Siebklassierung (Erster Batchversuch)

Die Feinfraktion des Schredders durchläuft eine Siebklassierung (Prozess C), um in einem weiteren Schritt einem Magnetscheider zugeführt zu werden.

Magnetfraktion C3Z

Dieser Magnetscheider trennt magnetische Bestandteile, so auch die analysierte Fraktion C3Z – Fe 0/x mm, vom Rest des Stoffstromes ab. Hierbei handelt es sich um einen Zwischenstrom, welcher im Zuge der Charakterisierungen erfasst wurde. Die Analysenmethode entspricht jener der anderen zuvor beschriebenen magnetischen Fraktionen (A3Z und A7Z). Aus diesem Grund finden sich die Versuchsparameter als auch die Ergebnisse im Anhang (Kapitel 14.4).

6.1.1.4 Probenströme aus der trockenen Aufbereitung (Erster Batchversuch)

Die unmagnetische Feinfraktion aus der Siebklassierung inklusive einer nachgeschalteten Magnetscheidung gelangt in einem weiteren Schritt in die trockene Aufbereitung. So handelt es sich bei den nächsten Probenströmen, welche im Zuge des ersten Batches einer umgehenden Analyse unterzogen wurden, um Zwischen- bzw. Endprodukte aus der trockenen Aufbereitungsstufe.

Staubfraktion D2

Die Fraktion D2 mit ihren Untergruppen, welche später noch genauere Betrachtung finden, stellt eine Staubfraktion aus der trockenen Aufbereitungsstufe am Standort Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH dar. Diese dient bis dato aufgrund ihrer inhomogenen Zusammensetzung nicht als Verkaufsprodukt und setzt sich aus mehreren Untergruppen (D2A, D2C etc.) zusammen, welche einer thermischen Verwertung und anschließenden Entsorgung zugeführt werden. Die Erfassung der Untergruppen erfolgte einzeln, um einen Überblick der Teilströme zu erhalten und eine Analyse der gesamten Staubfraktion zu

ermöglichen. Diese Teilfraktionen aus D2 wurden aus den Aggregaten der trockenen Aufbereitung im Zuge des Batch-Versuches mittels Schachtentnahmen gewonnen. Im regulären Anlagenbetrieb findet keine eigene Erfassung dieser aus der trockenen Aufbereitung gewonnenen Fraktionen statt. Es erfolgt eine gemeinsame Lagerung aller entsprechenden staubförmigen Endprodukte am Betriebsgelände. Die drei betreffenden Ströme sind in Abbildung 6-10 ersichtlich.

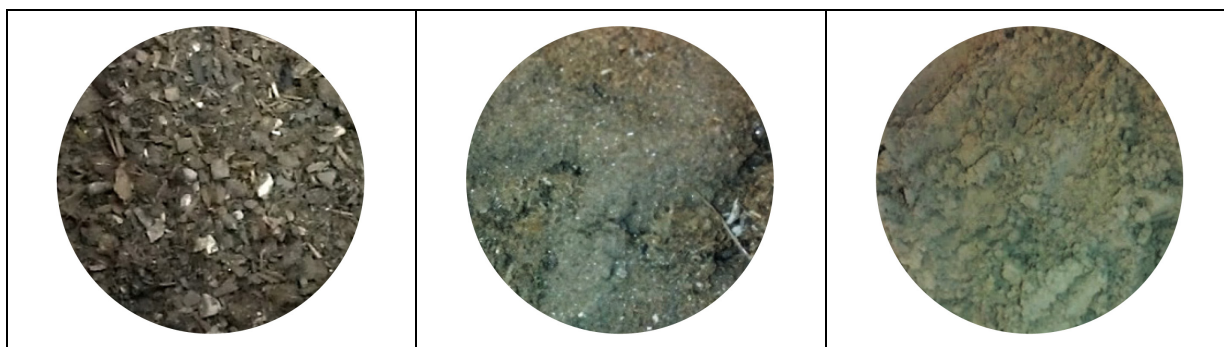


Abbildung 6-10: Fraktion D2 (links), D2A (mitte), D2C (rechts) – Batch 1

Eine Charakterisierung hinsichtlich etwaiger Metallinhalte war dennoch sinnvoll, um das Material gegebenenfalls aufzuarbeiten und wertvolle Elemente rückzugewinnen zu können. Es wurden Maßnahmen getroffen, um die vorliegenden Stäube für weitere Analyseschritte vorzubereiten. Bei den Proben fanden eine Trocknung (105 °C, 2 h Haltezeit), Pyrolyse (500 °C, 2 h Haltezeit) und eine Veraschung (600 °C, 2 h Haltezeit) statt. Die Massenverluste der Staub (D2)- und ihrer Teilfraktionen D2A und D2C sind in Tabelle 6-6 zu sehen.

Tabelle 6-6: Massenverluste bezogen auf das jeweilige Einsatzmaterial der Proben D2, D2A und D2C – Batch 1 während der Vorbehandlung

Fraktion	Trocknung Δm [%]	Pyrolyse Δm [%]	Glühverlust Δm [%]
D2	-15,10	-39,66	-19,52
D2A	-6,34	-25,84	-15,12
D2C	-5,46	-26,84	-31,45

Die Zusammensetzung der Staubfraktion D2 und ihrer Teilkomponenten ist in Tabelle 6-7 abgebildet, wobei die Charakterisierung mittels RFA erfolgte.

Tabelle 6-7: Elementgehalte der Proben der Fraktion D2 – Batch 1

Element	D2A [Gew.-%]	D2C [Gew.-%]	D2 [Gew.-%]
Ag *	325,00	235,00	398,00
Al	6,46	8,26	5,52
Cr *	703,00	835,00	643,00
Cu	0,64	1,16	2,58
Fe	11,45	14,28	10,20
Nd	0,06	0,10	0,04
Ni	0,18	0,22	0,16
Pb	3,12	4,94	1,77
Sb *	954,00	-	328,00
Sn	0,20	0,43	0,21
Zn	1,84	2,66	1,58

* Ergebnisse in ppm

In dieser Fraktion lassen sich, bis auf Silber im ppm-Bereich, keine weiteren Edelmetalle nachweisen.

Eisenfraktion D16

Das Material D16 stellt eine Eisenfraktion 2/5 mm dar, welche aufgrund ihres hohen Kupfer- und Edelmetallgehaltes in Kupferhütten eingesetzt wird. Des Weiteren ist dieser Stoffstrom reich an Magnetwerkstoffen, welche in Elektro(nik)-Geräten Verwendung finden (Abbildung 6-11).



Abbildung 6-11: Probenmaterial aus der Fraktion D16 – Batch 1

Bei dem ersten Charakterisierungsversuch (Kapitel 14.4) mit der vorliegenden Probe kam es während der Erstarrung des Regulus zu einer Entmischung und Ausbildung zweier fester Phasen. Um dies zu vermeiden und eine aussagekräftige Analyse zu ermöglichen, wurde der Versuch unter anderen Voraussetzungen noch einmal durchgeführt. Dazu fand eine Kupfervorlage im Verhältnis zur Probe von 10:1 Verwendung, um den Bereich der Mischungslücke (Abbildung 14-10) zu überwinden. Bei dieser vorgelegten Kupfermenge

sollte das in der Probe vorhandene Eisen in Lösung gehen und sich keine eigene Phase ausbilden. In Abbildung 6-12 ist nun die Schöpftiegelprobe unter Verwendung einer Kupfervorlage zu erkennen. Da diese keine Hohlräume und erkennbare Seigerungen aufwies, diente sie für die nachfolgenden Analysen.



Abbildung 6-12: Probenregulus (links) und Querschnitt (rechts) aus der Fraktion D16-2 – Batch 1

In Tabelle 6-8 ist die Gesamtauswertung des zweiten Schmelzversuches der Fraktion D16 dargestellt. Bei dem erstmals in einem Versuch vorgelegten Kupfer ließen sich lediglich sehr geringe Verunreinigungsgehalte nachweisen. Das Vorlagematerial wurde mittels Funken-spektrometer analysiert, um dessen Elementinhalte von den finalen Elementmassen der Probe zu subtrahieren und die tatsächlichen im Ausgangsmaterial enthaltenen Element-anteile zu ermitteln.

Tabelle 6-8: Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion D16 – Batch 1

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Element-Anteil im Ausgangsmaterial [g]	[Gew.-%]
Ag	5,13	0,00	0,00	5,13	1,03
Al	0,00	20,20	0,00	20,20	4,05
Cr	3,16	16,20	0,00	19,37	3,88
Cu	10.125,52	8,35	9.995,10	138,78	27,82
Fe	98,07	39,60	0,09	137,58	27,58
Nd	0,00	0,12	0,00	0,12	248,63 *
Ni	14,26	0,66	0,00	14,93	2,99
Pb	18,64	0,00	0,00	18,64	3,74
Pd	0,00	0,14	0,00	0,14	280,90
Sn	41,33	0,11	0,00	41,44	8,31
Zn	101,82	4,40	3,70	102,52	20,55
Ein-/Auswaage	10.410,78	251,57	10.000,00		

* Ergebnis in ppm

Mischmetallfraktion D18

Bei einer weiteren Probe aus der trockenen Aufbereitung handelt es sich um eine Mischmetallfraktion mit der Korngröße 2/5 mm und der Bezeichnung D18, welche in Abbildung 6-13 ersichtlich ist. Aufgrund des hohen Kupferanteils wird dieser Teilstrom in die Kupferroute eingebracht.



Abbildung 6-13: Probe aus der Fraktion D18 – Batch 1

Für ein aussagekräftiges Analyseergebnis der Vielzahl an unterschiedlichen Elementen erschien ein nasschemischer Aufschluss von 10 Gramm als die geeignetste Variante. Hierbei fand eine Versuchsreihe unter Verwendung von Königswasser (150 ml 32 %-ige HCl sowie 50 ml 65 %-ige HNO₃) bei 105 °C statt. Die bei der Untersuchung entstandenen nitrosen Gase gelangten mithilfe einer Stickstoffspülung aus dem Laugungsgefäß und über eine Waschflasche in den Abzug. Die Analyse der Lösung fand mittels ICP-MS statt, wohingegen der nadelige, weiße Rückstand nach einem Trocknungsschritt bei 105 °C einer REM/EDX-Analyse unterzogen wurde (Abbildung 6-14).

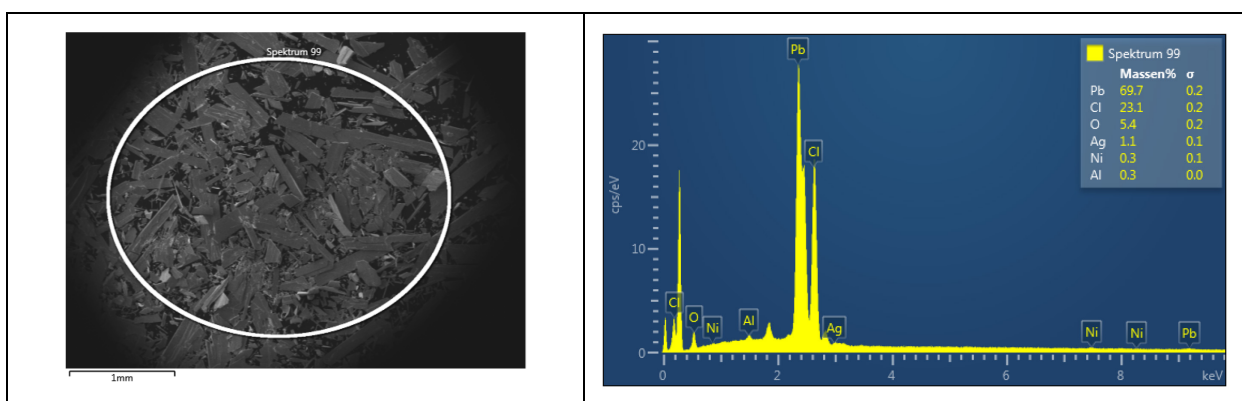


Abbildung 6-14: REM-Bild und EDX-Analyse des Niederschlags aus der Probe D18 – Batch 1

In der REM/EDX-Analyse fanden sich hauptsächlich Pb-Chloride auf denen jedoch Ag-Chloride aufgewachsen sind. Dies wird durch zwei Aufnahmen verdeutlicht (Abbildung 6-15).

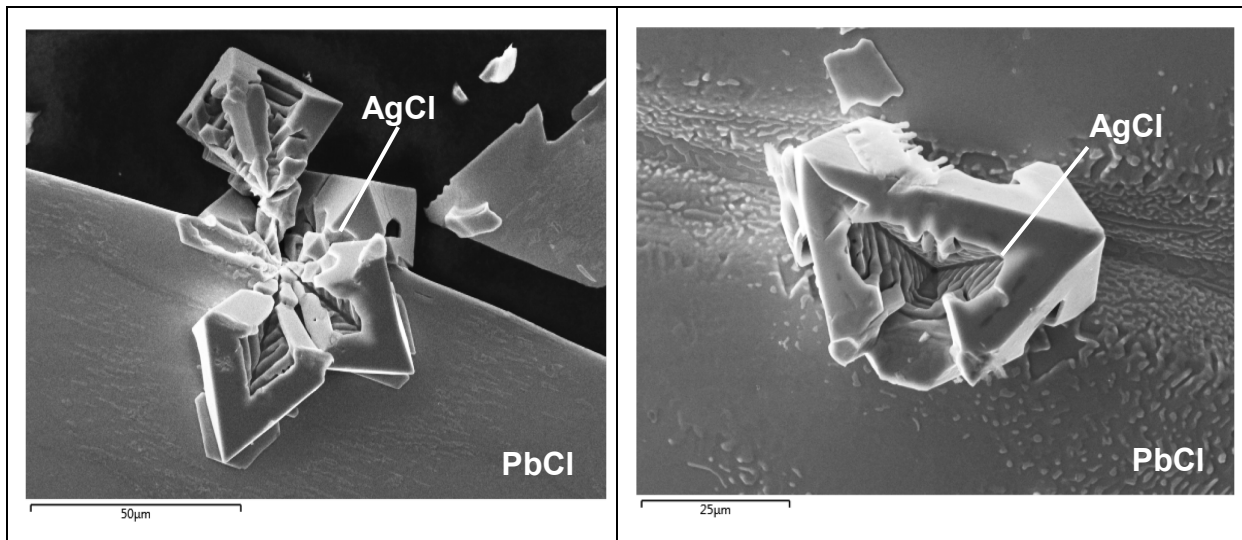


Abbildung 6-15: REM-Aufnahmen der gebildeten AgCl-Kristalle auf Pb-Cl D18 – Batch 1

Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ergibt sich wiederum aus den einzelnen Analysen der Lösung und des Rückstandes. Die Gesamtmasse der gemessenen Elemente entspricht nicht der eingesetzten Probenmenge, da hier nur die im Projekt festgelegten Elemente abgebildet sind (Tabelle 6-9).

Tabelle 6-9: Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion D18 – Batch 1

Element	Lösung [mg/250 ml]	Rückstand [mg]	Element-Anteil im Ausgangsmaterial [mg]	[Gew.-%]
Ag	3,15	17,05	20,20	0,20
Al	35,00	4,65	39,65	0,40
Au	0,01	0,00	0,01	1,30 *
Cr	0,02	0,00	0,02	1,53 *
Cu	2.422,50	0,00	2.422,50	24,23
Fe	4,13	0,00	4,13	0,04
Nd	0,05	0,00	0,05	5,00 *
Ni	3,78	4,65	8,43	842,59 *
Pb	362,50	1.080,56	1.443,06	14,43
Pd	0,17	0,00	0,17	16,50 *
Sb	8,42	0,00	8,42	842,00 *
Sn	1.462,50	0,00	1.462,50	14,63
Zn	1.000,00	0,00	1.000,00	10,00

* Ergebnis in ppm

Eisenfraktion D30

Die Eisenfraktion, bezeichnet als Fe 5/12 mm, stammt aus der trockenen Aufbereitung und ist in Abbildung 6-16 dargestellt. Aufgrund der bisher ermittelten deutlich erhöhten Kupfer- und Edelmetallgehalte wird das Material im Kupferverhüttungsprozess eingesetzt.



Abbildung 6-16: Probe aus der Fraktion D30 – Batch 1

Der Materialaufschluss erfolgte unter der Verwendung einer Königswasser-Laugung. Die Versuchsbeschreibung findet sich im Anhang (Kapitel 14.4), da die gleiche Vorgehensweise wie bei Probenfraktion D18 Anwendung fand.

6.1.1.5 Probenströme aus der Feinfraktion der nassen Aufbereitung (Erster Batchversuch)

Die Probenströme der Feinfraktion aus der nassen Aufbereitung der Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH stammen aus den unmagnetischen Bestandteilen der Siebklassierung aus Prozess E und dem nichtmagnetischen Überkorn der Siebklassierung aus dem Prozess C.

Leichtgutfraktion F7Z

Bei der Fraktion F7Z handelt es sich um eine Leichtgut-Fraktion aus Aluminium und Leiterplatten, wobei diese in einem zusätzlichen Schritt vom Aluminium abgetrennt werden. In Abbildung 6-17 ist das vorliegende Probenmaterial ohne enthaltene PCB ersichtlich. Dieses weist keine wesentlichen Verunreinigungen in Form anderer Materialteile auf. Es lassen sich jedoch organische Störstoffe, wie Lacke etc. im Probenstrom finden.

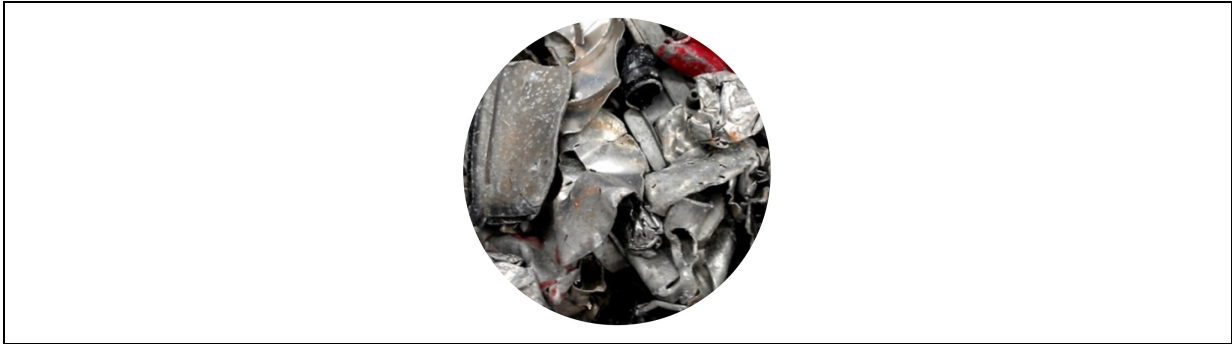


Abbildung 6-17: Probe aus der Fraktion F7Z ohne Leiterplatten – Batch 1

Nachdem es sich um eine aluminiumreiche Fraktion handelt, war eine pyrometallurgische Behandlung zur Feststellung der Zusammensetzung sinnvoll. Der Schmelzvorgang fand unter Verwendung von Schmelzsatz statt, welches zu einem hohen Al-Ausbringen führt und damit ein repräsentatives Endergebnis ermöglicht (siehe Abbildung 6-18).



Abbildung 6-18: Probenregulus aus dem Schmelzversuch zur Fraktion F7Z – Batch 1

Das Verhältnis des verwendeten Salzes zum vorliegenden Probenmaterial betrug 3:1. Es wurde etwas größer angesetzt, da über die enthaltenen Verunreinigungen vor dem Versuch keine Informationen zur Verfügung standen. Die Salzmischung setzte sich wie folgt zusammen:

- 69 % NaCl
- 29 % KCl
- 2 % CaF₂

Die Analyse der entstandenen Metallproben erfolgte mittels Funkenspektrometer, wohingegen sich die Salzschlacke nach einem Mahlschritt zur Probenzerkleinerung mittels RFA charakterisieren ließ. Die Ergebnisse der einzelnen Teilfraktionen inklusive der Massen im Ausgangsmaterial sind in Tabelle 6-10 dargestellt.

Tabelle 6-10: Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion F7Z – Batch 1

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Anteil im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	0,04	0,00	-	0,04	1,56 *
Al	2.451,73	5,34	-	2.457,07	95,29
Cr	0,83	0,00	-	0,83	323,31 *
Cu	55,77	0,09	-	55,86	2,17
Fe	24,72	3,58	-	28,30	1,10
Ga	0,37	0,00	-	0,37	144,93 *
In	0,01	0,00	-	0,01	3,34 *
Ni	2,18	0,00	-	2,18	847,28 *
Pb	2,56	0,00	-	2,56	992,21 *
Sb	0,06	0,00	-	0,06	22,30 *
Sn	0,60	0,00	-	0,60	234,12 *
Zn	30,47	0,09	-	30,56	1,19
Ein-/Auswaage	2.874,58	783,52			

* Ergebnis in ppm

Die Tabelle zeigt jeweils die Gehalte der im Zuge des Projektes ausgewählten und detektierbaren Elemente. Hierbei zeichnet sich der Regulus aufgrund des Basismetalls durch hohe Aluminiumwerte aber auch nicht unwesentliche Cu, Fe und Zn-Gehalte aus. Die Ergebnisse sind schlüssig, da es sich um eine Leichtmetallfraktion handelt und somit hohe Aluminiumgehalte zu erwarten waren. Die anderen Elementeninträge kommen entweder durch Materialverschleppungen oder möglichen Anhaftungen durch die mechanische Aufbereitung sowie eventuell durch Legierungselemente zustande.

Leichtgutfraktion F15Z

Die Fraktion F15Z stellt ein Leichtgutmaterial aus der nassen Aufbereitung mit großen Anteilen an PCB und Kabeln dar (Abbildung 6-19).



Abbildung 6-19: Probe aus der Fraktion F15Z – Batch 1

Nach einer Probendurchsicht ergab sich der Lösungsansatz einer Probenverjüngung durch die Viertelmethode (Abbildung 6-20), um die übrigbleibende Menge in drei unterschiedliche Qualitäten einzuteilen und getrennt voneinander zu analysieren.

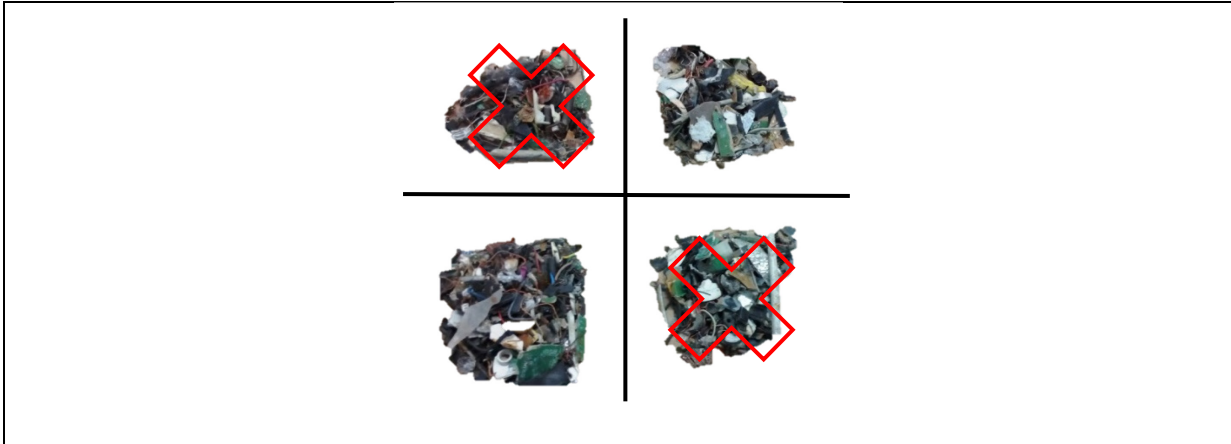


Abbildung 6-20: Viertelmethode der Probe aus der Fraktion F15Z – Batch 1

Diese setzen sich wie folgt zusammen:

- a) Kabelreste, Drähte etc. (17 %)
- b) Leiterplattenreste sowie Metallteilchen (31 %)
- c) Kunststoffe und Inertmaterialien (52 %)

Die Erläuterung der Probenvorbehandlung und der Ergebnisse finden sich im Anhang (Kapitel 14.4), da dieselbe Versuchsdurchführung wie bei dem Material D18 erfolgte.

Probenströme aus der Grobfraction der nassen Aufbereitung (Erster Batchversuch)

Bei dieser analysierten Probe handelt es sich um die Fraktion G7Z, welche ebenso wie die Fraktion F7Z eine Leichtfraktion mit hohem Aluminium- und Leiterplattenanteil darstellt. Die PCB wurden noch im Zuge der Aufbereitungsrouten des Unternehmens Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH abgetrennt. Das Material stammte aus der nassen Aufbereitungsschiene und ist in Abbildung 6-21 zu sehen.



Abbildung 6-21: Probe aus der Fraktion G7Z – Batch 1

Wie bei der Probe F7Z sind auch hier Salzzusätze, diesmal jedoch im Verhältnis 1:1 herangezogen worden, um eine bessere Ausbeute des Aluminiums in der Schmelze zu erzielen. Die genaue Versuchsbeschreibung findet sich im Anhang (Kapitel 14.4).

6.1.2 Zweiter Batchversuch

Das Material des zweiten Batchversuches stammte aus dem niederösterreichischen Raum, wobei es sich um eine übliche WEEE-Mischfraktion aus EAG-Kleingeräten (Gruppe 2) handelte. Bei diesem fanden im Vergleich zum ersten Großversuch Charakterisierungen anderer Probenströme als auch von Materialien gleichen Prozessursprunges statt, um in Summe den gesamten Prozess über die einzelnen wesentlichen Zwischen- und Produktströme abzubilden. Die Untersuchung gleicher Probenströme soll zum einen dazu dienen Vergleiche der unterschiedlichen Batches in Bezug auf die Zusammensetzung anzustellen und zum anderen andere Behandlungsmethoden auf gleiche Stoffgruppen anzuwenden, um damit die Ergebnisse validieren zu können.

Die Analysen jener Stoffströme, welche im Zuge des ersten Großversuches bereits beschrieben wurden, finden hierbei nicht mehr im Detail Beachtung, außer die Behandlungs- bzw. Analysemethoden weichen von den bisherigen ab. Die betreffenden Ergebnisse mit identer Vorgehensweise sind im Anhang (Kapitel 14.5) zu finden.

6.1.2.1 Probenströme aus der Siebklassierung (2. Batchversuch)

Aus der Aufbereitungsstufe der Siebklassierung wurde eine Fraktion einer Charakterisierung unterzogen.

Eisenfraktion C3Z

Im Zuge des zweiten Großversuches fand eine weitere Analyse der magnetischen Eisenfraktion mit der Bezeichnung C3Z aus der trockenen Aufbereitungsrouten statt (Abbildung 6-22).



Abbildung 6-22: Probenmaterial aus der Fraktion C3Z – Batch 2

Im Gegensatz zur Siebklassierung mit anschließender REM/EDX- und RFA-Analyse des Materials aus dem ersten Batchversuch erfolgte beim zweiten eine pyrometallurgische Behandlung mit nachfolgender Analyse. Diese Variante wurde gewählt, um das inhomogene Probenmaterial bestmöglich zu charakterisieren und nicht nur Teilströme und einzelne Teile des Materials zu erfassen. Der Schmelzversuch fand unter Verwendung einer entsprechend großen Kupfervorlage im Verhältnis 1:10 statt, um eine vollständige, homogene Lösung des Probenmaterials zu gewährleisten und Entmischungen zu verhindern. Die Analysen der Metallproben erfolgten mittels Funkenspektrometer, wohingegen die entstandene Schlacke nach einem Mahlvorgang mittels RFA charakterisiert wurde (Tabelle 6-11).

Tabelle 6-11: Auswertung der Zusammensetzung der Probe aus Fraktion C3Z – Batch 2

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
Al	0,00	15,88	11,86	4,02	0,42
Cr	0,00	4,07	0,03	4,04	0,42
Cu	9.615,99	37,70	9.547,78	105,91	11,00
Fe	740,17	98,57	0,08	838,67	87,07
Ni	6,74	0,46	0,03	7,17	0,74
Pb	0,00	0,04	0,00	0,04	41,12 *
Sn	1,44	0,00	0,05	1,39	0,14
Zn	6,55	0,52	5,07	2,00	0,21
Ein-/Auswaage	10.639,46	347,46	10.000,00		

* Ergebnis in ppm

6.1.2.2 Probenströme aus der trockenen Aufbereitung (Zweiter Batchversuch)

Im Zuge des Aufbereitungsschrittes der trockenen Aufbereitung wurden aus dem zweiten Großversuch fünf Probenströme für eine detaillierte Analyse ausgewählt.

Staubfraktion D2 und Leichtfraktion D8

Die Fraktion D2 und ihre Teilströme stammen aus der trockenen Aufbereitung und sind vorwiegend staubförmige Materialien. Bei der Fraktion D8 handelt es sich hingegen um eine Leichtgutfraktion 2/5 mm mit einer stark inhomogenen Zusammensetzung, da sie aus Kunststoffpartikeln, Holz, Inertmaterialien und Metallen besteht (Abbildung 14-14). Die Vielzahl an unterschiedlichen enthaltenen Stoffgruppen lässt bis dato nur eine thermische Verwertung mit anschließender Deponierung zu.

Die Materialzusammensetzung erfordert eine Vorbehandlung, um mögliche organische und leicht flüchtige Komponenten vor nachgeschalteten Analyseverfahren zu entfernen. Aus diesem Grund wurden bei beiden Probenfraktionen zu Beginn eine Trocknung, danach ein Pyrolyseschritt und zuletzt eine Veraschung durchgeführt. Die dazugehörigen Auswertungen und Ergebnisse finden sich im Anhang (Kapitel 14.5).

Mischmetallfraktion D6

Die Probe mit der Bezeichnung D6 stellt eine Mischmetallfraktion mit einem hohen Anteil an Inertmaterialien dar (Abbildung 6-23).



Abbildung 6-23: Probenmaterial aus der Fraktion D6 – Batch 2

Die Versuchsparameter als auch die Ergebnisse finden sich im Anhang (Kapitel 14.5), da die Versuchsdurchführung unter Verwendung einer Kupfervorlage erfolgte und somit jener der Fraktion D16 des ersten Großversuches gleicht.

Eisenfraktion D16

Bei dieser Fraktion handelt es sich um Eisen- und Stahlmaterialien aus der trockenen Aufbereitung mit der Bezeichnung D16, welche schon im Zuge des ersten Großversuches analysiert wurde. Die Vorgehensweise der pyrometallurgischen Vorbehandlung als auch der Analysemethoden ist ident zu jener des ersten Versuches. Es kam wiederum eine Metallvorlage im Verhältnis 1:10 zur Vermeidung einer Entmischung der Metallschmelze zur Anwendung. Die Auswertungen hierzu sind im Anhang (Kapitel 14.5) zu finden.

Mischmetallfraktionen D18 und D34

Bei den nächsten beiden Fraktionen handelt es sich um Mischmetallmaterialien unterschiedlicher Korngrößen mit den Bezeichnungen D18 2/5 mm und D34 5/12 mm. Die Analyse der Fraktion D18 erfolgte bereits im Zuge des ersten Großversuches. Nachdem es aber beim nasschemischen Aufschluss der gesamten Probe zu keiner vollständigen Auflösung des Materials und der Bildung eines Niederschlages kam, fand nun eine andere Variante Verwendung. Die im Folgenden für die Fraktion D18 2/5 mm erläuterte Aufschluss- und Analysenmethode gilt gleichermaßen für die Fraktion D34 5/12 mm. Diese Ergebnisse sind im Anhang (Kapitel 14.5) zu sehen. Zu Beginn fand eine Abtrennung dreier Materialgruppen durch optische Sortierung statt (Abbildung 6-24).



Abbildung 6-24: Ausgangsmaterial (1) und daraus optisch sortierte Fraktionen (A-C) der Probe aus der Fraktion D18 – Batch 2

Diese war erforderlich, um die Komponenten in weiterer Folge einer erfolgreichen nasschemischen Behandlung zuzuführen und das Material möglichst vollständig aufzulösen. Nach der optischen Sortierung fand eine erste Analyse mittels REM/EDX statt, um einen Anhaltspunkt bezüglich der Elementzusammensetzung zu erhalten und darauf basierend entsprechende Laugungsmedien einzusetzen. In Abbildung 6-25 ist jeweils ein typisches Probeteilchen der drei unterschiedlichen Fraktionen –kupfer-, messingfarben und grau – dargestellt.

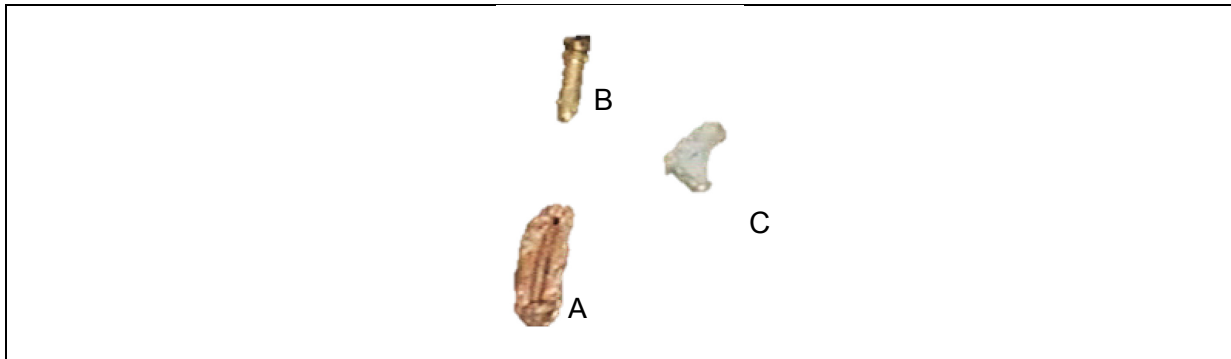


Abbildung 6-25: Drei Partikel der drei Fraktionen der Probe D18 – Batch 2

Die dazugehörigen REM/EDX-Analysenergebnisse sind in Tabelle 6-12 ersichtlich.

Tabelle 6-12: Drei Teilchen mit zugehörigen REM/EDX-Analysen aus D18 – Batch 2

Element	Probe A Sp. 124 [Gew.-%]	Probe B Sp.125 [Gew.-%]	Probe C Sp. 130 [Gew.-%]
Al	3,7	1	-
Ca	0,8	0,8	0,2
Cl	0,2	-	0,2
S	0,3	-	0,3
Si	4,7	3,1	0,5
Fe	0,9	0,4	0,8
Zn	-	26,3	6,7
Cu	88,2	67,7	11,7
Ni	-	-	79,5
K	0,9	0,3	-
P	0,4	0,3	-

Da es sich bei der Fraktion A der Probe D18 laut REM/EDX-Analyse um ein Material mit hohem Kupferanteil handelt, wurden fünf Gramm mit HNO₃ (65 %-ig) gelaugt, wobei das Ergebnis in Abbildung 6-26 zu sehen ist. Nach der nasschemischen Behandlung ließen sich kaum Rückstände erkennen.

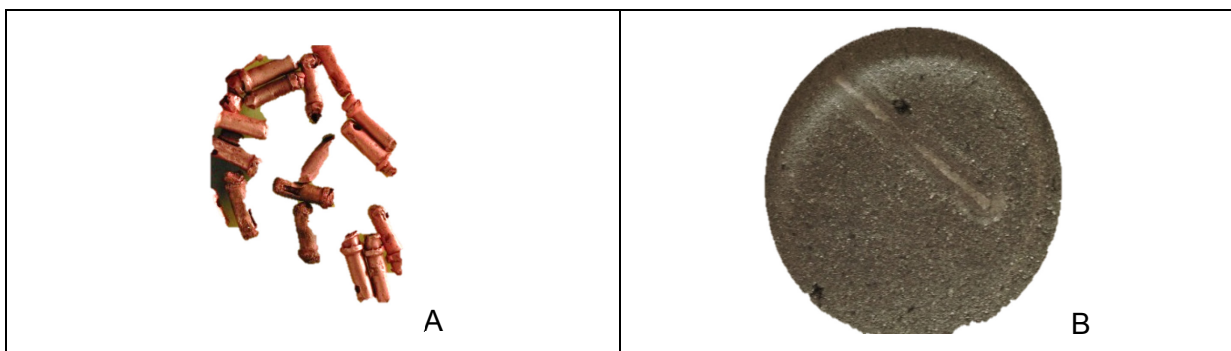


Abbildung 6-26: Fraktion A aus der Probe D18 – Batch 2 vor der Laugung (A) und danach (B)

Die Analyse der Lösung erfolgte mittels ICP-MS (Tabelle 6-13), wobei die Auswertungen die Erstanalyse mittels REM/EDX bestätigten. Es handelt sich bei diesem Teilprobenstrom um das Element Kupfer mit etwa 6 % an sonstigen Bestandteilen.

Tabelle 6-13: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus Fraktion A aus D18 – Batch 2

Element	Lösung [mg/250 ml]	Element-Anteil in der Teilfraktion A [Gew.-%]
Ag	0,01	2,82 *
Al	0,22	42,49 *
Au	0,00	0,23 *
Cr	0,01	0,99 *
Cu	4.775,00	94,37
Fe	1,00	196,65 *
Nd	0,03	5,44 *
Ni	0,77	152,68 *
Pb	27,50	0,54
Pd	0,03	6,42 *
Pt	0,00	0,05 *
Sb	5,45	0,11
Sn	0,46	90,42 *
Zn	2,86	564,76 *

* Ergebnis in ppm

Die messingfarbige Teilfraktion (B) setzt sich laut REM/EDX-Analyse aus Kupfer und Zink zusammen, weswegen eine zweistufige Laugung durchgeführt wurde. Im ersten Schritt fand eine Laugung von fünf Gramm Einsatzmaterial in salzsaurem (32 %-ig) Milieu und im zweiten Schritt in salpetersaurer (10 %-ig) Lösung statt. Die Analysen der Probenlösungen (Tabelle 6-14) erfolgten mittels ICP-MS, welche die REM/EDX-Auswertungen durch den nasschemischen Aufschluss bestätigten.

Tabelle 6-14: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion B aus D18 – Batch 2

Element	Lösung		Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	HCl [mg/250 ml]	HNO ₃ [mg/250 ml]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	0,09	0,02	0,11	22,86 *
Al	0,17	0,07	0,24	47,42 *
Au	0,00	0,00	0,00	0,10 *
Cr	0,01	0,01	0,02	0,35 *
Cu	100,00	2.600,00	2.700,00	53,90
Fe	1,22	1,04	2,26	451,70 *
Nd	0,00	0,00	0,00	0,70 *
Ni	0,52	0,42	0,94	187,67 *
Pb	45,00	19,80	64,80	1,29
Pd	0,01	0,03	0,03	6,79 *
Pt	0,00	0,00	0,00	0,10 *
Sb	3,90	0,66	4,56	910,88 *
Sn	2,39	0,48	2,87	572,98 *
Zn	787,50	565,00	1.352,50	27,00

* Ergebnis in ppm

Im Falle der Fraktion C, die hauptsächlich aus Eisen, Blei, Kupfer und Zink besteht, erfuhren fünf Gramm eine zweistufige Laugung mit Salz (32 %-ig)- und Salpetersäure (10 %-ig). Anhand Abbildung 6-27 ist zu erkennen, dass sich das Probenmaterial weitestgehend aufgelöst hat und lediglich nichtmetallische Bestandteile aus Leiterplatten zurückblieben.

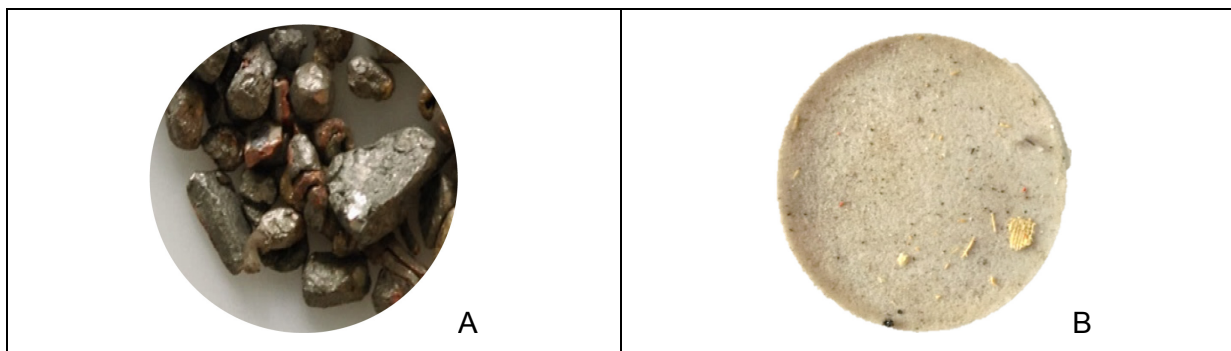


Abbildung 6-27: Fraktion C aus der Probe D18 vor der Laugung (A) und danach (B) – Batch 2

Die Versuchsparameter und Ergebnisse sind in Tabelle 6-15 ersichtlich.

Tabelle 6-15: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion C aus D18 - Batch 2

Element	Lösung		Element-Anteil in der Teilfraktion C	
	HCl [mg/250 ml]	HNO ₃ (mg/2000 ml]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	0,78	0,30	0,93	185,94 *
Al	42,50	0,56	42,78	0,85
Au	0,00	0,00	0,00	0,52 *
Cr	24,58	0,09	24,62	0,49
Cu	920,00	360,00	1.100,00	21,93
Fe	1.160,00	0,60	1.160,30	23,14
Nd	0,01	0,05	0,04	7,23 *
Ni	16,45	1,34	17,12	0,34
Pb	595,00	4,48	597,24	11,91
Pd	0,02	0,16	0,09	18,59 *
Pt	0,00	0,00	0,00	0,02 *
Sb	0,36	4,92	2,82	561,30 *
Sn	960,00	6,74	963,37	19,21
Zn	1.117,50	24,40	1.129,70	22,53

* Ergebnis in ppm

Zur Ermittlung der Gesamtzusammensetzung des Ausgangsmaterials ist der Massenanteil der drei Teilfraktionen essenziell (Abbildung 6-28).

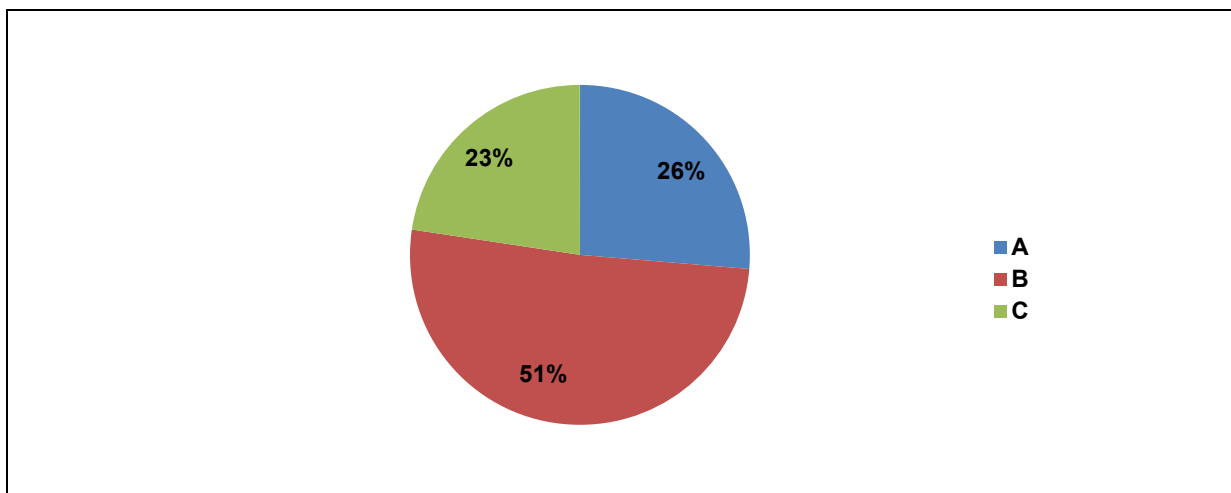


Abbildung 6-28: Massenanteil der drei händisch sortierten Teilfraktionen (A...Kupfer, B...Messing, C...Mischung) aus der Fraktion D18 – Batch 2

Die Zusammensetzung des Eingangsmaterials ist in Tabelle 6-16 ersichtlich. Mehr als die Hälfte des vorliegenden Materials besteht aus Messing. Weitere wesentliche Elemente stellen Eisen, Blei und Zinn dar.

Tabelle 6-16: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aus der Fraktion D18 – Batch 2

Element	Teilfraktion [Gew.-%]			Elementausbeute in Originalprobe [Gew.-%]
	A	B	C	
Ag	0,00	0,00	0,02	42,08 *
Al	0,00	0,00	0,85	0,20
Au	0,00	0,00	0,00	0,12 *
Cr	0,99	0,00	0,49	0,37 *
Cu	94,37	53,90	21,93	57,33
Fe	0,02	0,05	23,14	5,26
Nd	0,00	0,00	0,00	1,64 *
Ni	0,02	0,02	0,34	0,09
Pb	0,54	1,29	11,91	3,50
Pd	0,00	0,00	0,00	4,21 *
Pt	0,05	0,00	0,00	0,02 *
Sb	0,11	0,09	0,06	127,09 *
Sn	0,01	0,06	19,21	4,38
Zn	0,06	27,00	22,53	18,90

* Ergebnis in ppm

Mischmetallfraktion D20

Die Probe D20 umfasst eine Mischfraktion aus Kupfer und Blei aus der trockenen Aufbereitung, welche in Kupferhütten verwertet wird. Es finden sich zu einem gewissen Anteil auch andere Materialien, wie beispielweise Inertkomponenten, in der Probe, sodass eine pyrometallurgische Behandlung als jene mit den besten Resultaten gesehen wurde (Abbildung 6-29). Die Probenbeschreibung und die Resultate finden sich im Anhang (Kapitel 14.5), da die Vorgehensweise jener aus der Fraktion D16 des ersten Großversuches gleicht. Es fand wiederum eine Metallvorlage Anwendung, um Entmischungen im Regulus zu unterbinden.



Abbildung 6-29: Probe aus der Fraktion D20 – Batch 2

6.1.2.3 Probenströme aus der Feinfraktion der nassen Aufbereitung (Zweiter Batchversuch)

Aus der nassen Aufbereitung, welche sich am Ende der Aufbereitungsrouten der MGG ansiedelt, wurde lediglich ein Materialstrom analysiert.

Mischmetallfraktion F27

Das Probenmaterial mit der Bezeichnung F27 stammt aus der nassen Aufbereitung und besteht aus einem Kupfer-Mischmetall, welches wegen seiner Bestandteile in der Kupferhütte Einsatz findet (Abbildung 6-30). Aufgrund der Zusammensetzung fiel die Wahl der Probenvorbereitung auf einen Schmelzprozess unter Verwendung eines Sammelmetalls. Die Versuchsparameter und -ergebnisse sind im Anhang (Kapitel 14.5) zu finden.



Abbildung 6-30: Probe aus der Fraktion F27 – Batch 2

6.1.3 Dritter Batchversuch

Ab dem dritten Batchversuch, durchgeführt mit EAG-klein des Abfallverwerfers SDAG, fanden bei den meisten Fraktionen lediglich Charakterisierungen von Teilproben der sogenannten Verbundmaterialien, statt. Die einzelnen Stoffströme wurden im Zuge einer händischen Sortierung durch die Müller-Guttenbrunn Gruppe in vier große Bereiche und diese wiederum in einzelne Stoffgruppen unterteilt, um deren genaue Zusammensetzung ermitteln zu können (siehe Tabelle 6-17).

Tabelle 6-17: Vier Gruppen der händischen Sortierung und ihre Unterfraktionen

Metalle/-verbunde	Inertmaterialien	Elektroverbunde	Organik	Rest
Pb	Glas	Kabel (m. Litze)	Kabelisolierungen	Nicht handgeklaubte Anteile
Cu/Ms	Stein/Ziegel/Beton	Leiterplatten	Gummi	
Fe	Schlacke (Metalleinschluss)	Prozess./Stecker/ Kontakte	Holz/Spanplatte	
CrNi	Sonst./Verbunde	Batterien	Schaum/Flusen/ Papier	
Zn		Kondensatoren	Sonst./ Verbunde	
Al/Mg			Kunststoffe	
Magnetmaterial				
Sonst./Verbunde				

Diese Sortierung fand statt, um beispielsweise bei einer hohen Anzahl an Fehlwürfen in der Fraktion etwaige Adaptierungsmaßnahmen im Aufbereitungsverfahren treffen zu können. Für das Unternehmen MGG sind Handklaubungen zur genauen Bestimmung der Zusammensetzungen der Probenströme zum Teil sehr schwierig zu interpretieren. Verbundmaterialien aus den unterschiedlichsten Fraktionen einer genauen Stoffgruppe können nicht immer eindeutig zugeordnet werden. Aus diesem Grund erfahren ab diesem Großversuch nur mehr nicht eindeutig zuordenbare Materialien/Verbunde eine Analyse, um sie in weiterer Folge zusammen mit eindeutig zuordenbaren Stoffgruppen zur Charakterisierung der gesamten Fraktion heranzuziehen. Die Metallgehalte sind nur für die Stoffgruppen zweier Bereiche, Metalle,-verbunde und Elektroverbunde, essenziell. Im Zuge der Probenbeschreibung B6 und B8 wird näher auf die Vorgehensweise zur Ermittlung der Zusammensetzung der ursprünglichen Probenfraktion eingegangen.

6.1.3.1 Probenströme aus dem Schredder (Dritter Batchversuch)

Es wurden fünf Stoffströme des dritten Batchversuches aus dem Bilanzraum Schredder einer grundlegenden Charakterisierung unterzogen.

Grobfraktionen Fe B6 und Fe-Verbunde B8

Bei diesen handelt es sich um eine Mischung von Verbundmaterialien aus unterschiedlichen eisenhaltigen Verkaufsprodukten aus dem Horizontalschredder, welche am Standort Amstetten anfallen (Abbildung 6-31).



Abbildung 6-31: Fraktion B6 und B8 – Batch 3

Es konnten beide Fraktionen zusammengefasst werden, da es sich bei B6 um die Verbunde aus der Handsortierung handelt und der Stoffstrom B8 eine reine Verbundfraktion desselben Materials darstellt. Die Probenvorbereitung und pyrometallurgische Behandlung fand auf die gleiche Weise wie jene der Fraktion D16 aus dem ersten Batchversuch statt. Die Elementverteilung ist in der Spalte des Verbundmaterials zu sehen (Tabelle 6-18).

Tabelle 6-18: Auswertung der Ergebnisse zu den Verbundmaterialien B6 und B8 – Batch 3

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu- Vorlage [g]	Verbundmaterial [g]	Verbundmaterial [Gew.-%]	Ausgangs- material B6 [Gew.-%]	Ausgangs- material B8 [Gew.-%]
Ag	1,50	0,01	0,10	1,41	750,80	48,08	350,45 *
Al	378,39	137,64	0,20	515,84	27,53	1,48	8,30
Cr	8,12	1,73	0,10	9,75	5.205,21	402,20	9.258,32 *
Cu	19.532,22	209,03	19.741,25	0,00	0,00	0,17	1,72
Fe	1.238,87	53,20	0,16	1.291,91	68,95	94,28	53,82
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	66,86	103,43 *
Ni	11,44	0,77	0,06	12,15	6.483,27	424,17	5.983,40 *
Pb	4,17	0,16	0,20	4,13	0,22	0,02	0,17
Sb	3,42	0,00	0,12	3,30	1.762,29	111,44	736,06 *
Sn	3,85	0,07	0,10	3,82	0,20	0,02	0,26
Zn	31,21	4,54	4,34	31,40	1,68	0,10	0,74
Ein-/Auswaage	21.631,41	754,63	20.000,00				

* Ergebnisse in ppm

Für die Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial wurden die Anteile der einzelnen Teilfraktionen aus den Bereichen Metalle, -verbunde und Elektroverbunde herangezogen. Die Bestimmung der Zusammensetzung der unterschiedlichen Teilfraktionen erfolgte entweder durch geeignete Annahmen oder unter Zuhilfenahme anderer Charakterisierungen annähernd identer Probenströme. Bei dem Bereich der Sonst./Verbunde in Tabelle 6-19 handelt es sich um den im Zuge dieses Batchversuches tatsächlich charakterisierten Probenstrom.

Tabelle 6-19: Metalle, -verbunde aus B6 zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials [Gew.-%]

Fractionen aus der Hand- klaubung	Pb	Cu/Ms	Fe	CrNi	Zn	Al/Mg	Magnet material	Sonst./ Verbunde
Anteil [Gew.-%]	0,00	0,00	89,90	0,10	0,00	0,00	1,70	5,20
Elemente	*	**	***	#	##	###	^	^^
Ag	-	0,41	-	-	-	-	-	0,08
Al	-	1,06	-	-	-	95,29	0,38	27,53
Au	-	0,00	-	-	-	-	-	0,00
Cr	-	1,81	-	18,00	-	-	0,02	0,52
Cu	-	36,43	-	0,00	-	-	0,86	-
Fe	-	24,35	100,00	73,00	-	-	37,70	68,95
Ga	-	-	-	-	-	-	0,01	-
In	-	-	-	-	-	-	0,06	-
Nd	-	-	-	-	-	-	0,39	-
Ni	-	1,11	-	9,00	-	-	-	0,65
Pb	100,00	4,99	-	-	-	-	0,39	0,22
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-
Pt	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	0,05	-	-	-	-	-	0,18
Sn	-	2,21	-	-	-	-	0,03	0,20
Zn	-	27,58	-	-	100,00	-	0,43	1,68

* Annahme 100 % Pb

Annahme X5CrNi18-10

^ Ergebnisse aus A7Z – Batch 1

** Ergebnisse aus F27 – Batch 2

Annahme 100 % Zink

^^ Ergebnisse aus B6 – Batch 3

*** Annahme 100 % Fe

Ergebnisse aus F7Z – Batch 1

Die Zusammensetzungen der in Tabelle 6-20 ersichtlichen Teilfraktionen Batterien und Kondensatoren sind vernachlässigbar, da sie einen sehr geringen Anteil am Gesamtstrom ausmachen und hinsichtlich der in den Bauteilen relevanten Elemente keinen Einfluss nehmen.

Tabelle 6-20: Elektroverbunde aus B6 zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials

Fraktionen aus der Handklaubung	Kabel (mit Litze)	Leiterplatten	Prozess./Stecker/Kontakte	Batterien	Kondensatoren
Anteil [Gew.-%]	0,30	0,11	0,31	0,23	1,52
Elemente	*	**	***		
Ag	-	0,05	0,26	-	-
Al	-	5,52	4,19	-	-
Au	-	-	0,02	-	-
Cr	-	0,29	0,25	-	-
Cu	38,00	13,73	6,34	-	-
Fe	-	7,74	4,40	-	-
Ga	-	-	-	-	-
In	-	-	-	-	-
Nd	-	-	0,01	-	-
Ni	-	0,03	0,86	-	-
Pb	-	1,04	0,74	-	-
Pd	-	-	-	-	-
Pt	-	-	-	-	-
Sb	-	0,01	0,62	-	-
Sn	-	2,78	2,58	-	-
Zn	-	2,13	-	-	-

* Annahme Schredderkabel 38 % Cu

** Ergebnisse aus A4 – Batch 2

*** Ergebnisse aus Kontakte – Batch 3

6.1.3.2 Alle anderen Fraktionen (Dritter Batchversuch)

Die übrigen im Zuge der Charakterisierung analysierten Fraktionen finden sich im Anhang (Kapitel 14.6), da die Methoden hinsichtlich der Probenvorbereitung, Analysen und Auswertungen bereits in den vorherigen Batchversuchen detailliert erläutert wurden.

6.2 Vierter bis sechster Batchversuch

Alle Charakterisierungen der letzten drei Großversuche sind im Anhang (Kapitel 14.7) zu finden, da bereits eine ausführliche Beschreibung der Methoden erfolgte. Eine Übersicht über die analysierten Stoffströme gibt Tabelle 6-1.

6.3 Ausgewählte Detailuntersuchungen

Das Wissen über die genaue Zusammensetzung diverser Bauteilgruppen und Produkte ist für ein adäquates Recyclingkonzept essenziell. Aus diesem Grund wurden in Absprache mit dem Unternehmen MGG einige ausgewählt, um sie einer genauen Charakterisierung hinsichtlich enthaltener Wertmetalle zu unterziehen und deren Recyclingpotenzial zu eruieren. Nachfolgend wird auf die Charakterisierung dieser Bauteile eingegangen.

6.3.1 Leiterplattenmaterialien

Es wurden Leiterplatten unterschiedlicher Qualitätsklassen (1-A, 1-B, 1-C) und diverser Anwendungsbereiche in Elektrogeräten als auch aus Fraktionen der MGG untersucht. Bei der Klasse 1-A handelt es sich um alte Leiterplatten mit galvanisch vergoldeten Kontakten und Steckerleisten. Die Platinen dürfen nicht beraubt sein, wobei Anbauten wie Bleche, Rahmen und Kühlkörper sehr wohl entfernt sind. Die Leiterplatten der Klasse 1-B umfassen jene grüne Platinen aus Computern, welche sichtbare Vergoldungen, etliche edelmetallhaltige Chips, Transistoren und Steckkontakte aufweisen und deren Anbauten vorab einer Demontage unterzogen wurden. Leiterplatten, welche der Kategorie 1-C angehören, beinhalten alle bunten Platinen aus PCs, deren Anbauten aus Eisen, Aluminium und edelmetallhaltiger Bauteile noch nicht entfernt wurden.^[58]

Es bedurfte einer Vielzahl an Leiterplattenanalysen unterschiedlicher Klassen, um das breite Anwendungsspektrum der PCB flächendeckend zu untersuchen und eine allgemeine Aussage über die genaue Zusammensetzung der jeweiligen Leiterplattenqualität treffen zu können. Hierzu dienten Platinen aus Zerlegeversuchen, welche im Zuge des Projektes stattfanden. Es liefen Untersuchungen dreier unterschiedlicher Fraktionen ab, um eine Tendenz in der Entwicklung hinsichtlich der Materialzusammensetzung ableiten zu können. Bei der ersten handelte es sich um PCB der Klasse 1, wobei Platinen aus den Baujahren 1989–2010 zur Verfügung standen.

Die zweite Bauteilgruppe umfasste Leiterplatten der Klasse 2, welche aus unterschiedlichsten PCs und Receivern stammten. Die letzte hinsichtlich der Materialzusammensetzung zu untersuchende Fraktion bildeten Platinen der Klasse 3 aus PCs. Mit diesen drei Fraktionen war eine große Bandbreite an Leiterplattenklassen und Anwendungsbereichen abgedeckt.

Ein weiteres Probenmaterial stellten die im Zuge der mechanischen Aufbereitung des Unternehmens MGG entstandenen PCB-Fraktionen dar. Hierbei gab es mehrere Möglichkeiten innerhalb der Prozessrouten Leiterplatten abzutrennen. Die letztendlich für die Charakterisierung herangezogenen PCB wurden direkt nach dem Smasher vom restlichen

Ausgangsmaterial abgetrennt (Prozess A – Fraktion 4) sowie am Ende der Aufbereitungsrouten entnommen (Prozess F – Fraktion 16). Dadurch soll der Unterschied der Zusammensetzung vor der eigentlichen Aufbereitung und am Ende der Verfahrensrouten aufgezeigt werden.

In diesem Unterkapitel findet die Beschreibung derjenigen Variante der Leiterplattencharakterisierung statt, welche sich aus den Erkenntnissen einer Vielzahl an Vorversuchen ergab. Zu diesen zählten etliche pyro- als auch hydrometallurgische Verfahren, wie zum Beispiel Schmelzprozesse mit diversen Additiven. So wurde etwa die Wirkung von Graphit und CaO getestet, um eine Oxidation des Materials zu verhindern und eine vollständige Lösung der Glasfasermatten aus Leiterplatten in der Schmelze zu ermöglichen. Hinsichtlich hydrometallurgischer Verfahren erfolgte in Vorversuchen die Überprüfung der Eignung diverser Laugungsmedien und von Variationen betreffend der Temperaturführung, Zusätzen und der Laugungsdauer. In Abbildung 6-32 ist die endgültige Vorgehensweise zur Charakterisierung von Leiterplattenmaterialien aufgezeigt. Nach einer Zerkleinerung mittels Doppelwellenzerkleinerer des Unternehmens „ATM“ fand für eine Hälfte der Fraktion eine thermische Behandlung unter Luftabschluss (Pyrolyse) statt. Danach schloss für diese thermisch vorbehandelte Fraktion eine dreistufige Laugungsbehandlung mit unterschiedlichen Lösungen (Salz-, Schwefel- sowie Salpetersäure) an, wobei diese nach Ende der Laugung mittels ICP-MS analysiert wurde. Die unbehandelte Fraktion durchlief hingegen ohne jegliche weitere Vorbehandlung einen nasschemischen Laugungsschritt mit Königswasser. Die in der Lösung enthaltenen Elementgehalte ließen sich in weiterer Folge mittels ICP-MS bestimmen. Danach erfolgte eine Nachbereitung der Proben beider Versuchsserien. Die Rückstände erfuhren eine Glühung bei 600 °C, um die letzten organischen Komponenten zu verflüchtigen bzw. zu zersetzen und die Elemente in oxidische Verbindungen zu überführen, welche bei der Analyse mittels RFA von Vorteil sind.



Abbildung 6-32: Durchführung der Charakterisierung von Leiterplatten

Die Auswertungen ergaben, dass die Elementgehalte unterschiedlicher PCB-Fractionen sehr ähnlich sind. Abweichungen lassen sich hierbei durch die Heterogenität der Probenmaterialien erklären. Eine Probenverjüngung bzw. -viertelung konnte diesen Zustand

zwar minimieren, dennoch ist weiterhin ein großer Unsicherheitsfaktor gegeben. Des Weiteren weisen die zu untersuchenden Elemente ein unterschiedliches Lösungsverhalten auf, weswegen für jedes Element immer eine der beiden möglichen Varianten zur Gehaltsbestimmung in den Leiterplatten in Frage kommt. Anhand der Auswertungen aus Tabelle 6-21 wird die genaue Vorgehensweise der Ermittlung der Gehalte in der Originalprobe erläutert.

Für die hier vorliegende Leiterplattenklasse 1 der Jahrgänge 1989-1993 fanden beide mögliche Verfahren der vorab beschriebenen Laugungsvarianten (3-stufig und Königswasser) statt. Die Gesamtmassen ergeben sich jeweils durch die einzelnen ICP-MS-Analysen der Lösungen und der REM/EDX-Elementbestimmungen des festen, geglähten Rückstandes. Bei den vor dem Laugungsschritt pyrolysierten Leiterplatten (Tabelle 14-47) ist der Gewichtsverlust während der thermischen Behandlung mit berücksichtigt. Das heißt unter der Gesamtmasse ist jene des Ausgangsmaterials zu verstehen. Die Ausbeute stellt hierbei den Anteil der in Lösung gegangenen Menge jedes einzelnen Elementes dar und bildet ein Maß für die Effektivität des Laugungsschrittes. Die Elementgehalte der Ausgangsmaterialien für die beiden Laugungen unterscheiden sich sehr stark voneinander. Dies begründet sich durch die hohe Varietät der Probenmaterialien und die Ungenauigkeiten im Bereich der Analysemethoden. Nachdem sich die Elementausbeuten der beiden Versuche bis auf wenige Ausnahmen sehr ähnlich sind, diente zur Bestimmung der Elementgehalte in der Originalprobe der Gehaltswert beider Laugungen.

Tabelle 6-21: Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 1 aus den Jahren 1989-1993

Elemente	3-stufige Laugung			Königswasser-Laugung			Originalprobe Mittelwert Gesamtmasse [Gew.-%]
	Gesamtmasse	Ausbeute		Gesamtmasse	Ausbeute		
	[mg]	[Gew.-%]	[%]	[mg]	[Gew.-%]	[%]	
Ag	21,85	0,05	100,00	10,00	0,02	100,00	370,67 *
Al	1.956,29	4,85	98,41	3.626,56	7,25	85,76	6,05
Au	2,32	0,01	100,00	9,20	0,02	100,00	120,74 *
Cr	4,24	0,01	100,00	37,00	0,07	100,00	422,52 *
Cu	10.454,14	25,90	99,85	6.077,90	12,16	96,25	19,03
Fe	5.620,36	13,92	99,82	5.493,09	10,99	95,57	12,46
Nd	0,99	0,00	100,00	0,67	0,00	100,00	18,91 *
Ni	376,60	0,93	100,00	260,00	0,52	100,00	0,73
Pb	986,42	2,44	100,00	939,44	1,88	62,80	2,16
Pd	3,24	0,01	100,00	3,42	0,01	100,00	74,33 *
Pt	0,27	0,00	100,00	0,02	0,00	100,00	3,50 *
Sb	327,41	0,81	92,09	80,00	0,16	100,00	0,49
Sn	1.162,01	2,88	95,54	1.315,00	2,63	100,00	2,75
Zn	1.237,50	3,07	100,00	650,19	1,30	97,66	2,18

* Ergebnis in ppm

In Tabelle 6-22 sind die Ergebnisse der Leiterplatten nach Jahrganggruppen dargestellt, wobei nur die Gehalte in der Originalprobe angegeben sind.

Tabelle 6-22: Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 1 für unterschiedliche Baujahre

Elemente	Jahrgänge		
	1989-1993 [Gew.-%]	2002 [Gew.-%]	2006-2010 [Gew.-%]
Ag *	370,67	442,36	403,11
Al	6,05	6,90	19,41
Au *	120,74	56,61	24,39
Cr *	422,52	1.625,98	34,56
Cu	19,03	22,87	22,32
Fe	12,46	24,67	8,46
Nd	0,00	0,78	0,00
Ni	0,73	0,68	0,33
Pb	2,16	1,38	0,16
Pd *	74,33	17,99	8,07
Sb	0,49	4,00	0,26
Sn	2,75	2,86	3,45
Zn	2,18	4,30	3,87

* Ergebnisse in ppm

Die Ergebnisse zeigen bei einigen Elementen große Unterschiede innerhalb der Jahrganggruppen. So stieg beispielsweise der Al-Gehalt in der Leiterplatte mit der Zeit stark an. Aluminium findet auf Leiterplatten hauptsächlich in Form von Kühlkörpern Anwendung. Eine weitere Zunahme ist im Bereich des Kupferinhalts zu sehen, welcher sich auf die vergrößerten Leiterbahnenflächen zurückführen lässt. Die Eisengehalte unterliegen in dem betrachteten Zeitraum einer starken Schwankung. Prinzipiell werden eisenhaltige Bauteile zu Befestigungszwecken herangezogen. Die Schwankung kann aus einer erhöhten Restanzahl an Schrauben etc. auf den für den Untersuchungszeitraum 2002 vorliegenden Leiterplatten resultieren. Bei dem Element Blei ist in den Analysen ein starker Rückgang zu verzeichnen. Dies liegt an dem Stoffverbot durch die RoHS, welche die Verwendung von Blei in diversen Anwendungen, so auch Loten, untersagt. Die Edelmetall Gold nimmt über die Jahre hinweg stetig ab, wohingegen sich Silber konstant verhält. In Tabelle 14-48, Tabelle 14-49 und Tabelle 14-50 sind die Ergebnisse der Leiterplattenqualitäten 2 und 3 abgebildet.

Die Auswertungen der Probenströme A4 und F16 der MGG wurden in einer anderen Vorgehensweise durchgeführt. Nachdem sich die Metallausbeuten der beiden Laugungsvarianten nicht wesentlich voneinander unterscheiden, die Durchführung beider Varianten jedoch einen großen zeitlichen und materiellen Aufwand bedeutet, kam nur die Königswasserlaugung zur Anwendung. Um aber weiterhin repräsentative und vergleichbare

Ergebnisse zu gewährleisten, fanden von den beiden Fraktionen pro Batch je drei Versuche statt. (Tabelle 6-23).

Tabelle 6-23: Auswertung der MGG-Fraktionen A4 und F16 nach Batches an Hand der Mittelwerte aus je 3 Versuchen (A4...Leiterplatten nach dem Smasher, F16...Leiterplatten nach kompletter Verfahrensrouten)

Element	Batch 3		Batch 4		Batch 5		Batch 6	
	A4 [Gew.-%]	F16 [Gew.-%]	A4 [Gew.-%]	F16 [Gew.-%]	A4 [Gew.-%]	F16 [Gew.-%]	A4 [Gew.-%]	F16 [Gew.-%]
Ag *	121,45	140,96	171,27	168,80	103,05	272,20	392,18	201,02
Al	0,07	3,71	2,09	0,81	2,45	2,78	3,18	3,54
Au *	4,73	38,31	39,88	36,74	49,37	9,56	43,79	1,70
Cr *	990,79	21,61	31,25	67,01	1.270,52	1.072,76	1.847,70	14,62
Cu	8,01	31,49	13,20	20,95	20,56	21,16	17,25	21,08
Fe	4,79	0,61	1,58	0,47	4,42	1,15	6,98	0,44
Nd *	11,67	14,24	137,42	1.434,09	18,21	11,75	22,34	4,21
Ni	0,11	0,17	0,53	0,09	0,34	0,19	0,24	0,05
Pb	0,97	0,83	0,92	0,40	0,56	0,77	1,33	0,70
Pd	0,56	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,00	0,00
Pt *	0,00	0,00	0,22	0,08	0,13	0,10	0,13	0,10
Sb *	287,87	311,89	980,45	22,29	116,01	177,83	1.029,29	102,97
Sn	0,16	2,41	2,80	2,67	2,82	2,39	4,16	2,82
Zn	1,27	0,04	0,70	0,16	0,94	0,26	2,35	0,42

* Ergebnisse in ppm

6.3.2 Magnetmaterialien

Im Zuge der Charakterisierung wurden unterschiedlichste Permanentmagnete hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert. Bei den zu untersuchenden Einsatzmaterialien handelte es sich um Schredderfraktionen der MGG, die eine Siebanalyse durchliefen. Diese diente der Identifikation magnetischer Bestandteile, welche es in weiterer Folge händisch auszusortieren galt. Die Abbildung 6-4 zeigt einen Siebschnitt mit Partikeln > 6 mm, wobei mögliche Permanentmagnetbestandteile weiß eingekreist sind.^[53]

Nach der Entnahme potenzieller Seltenerd-magnete fand ein Demagnetisierungsschritt mittels thermischem Verfahren statt. Die wärmebehandelten Bauteilkomponenten wurden mittels REM/EDX analysiert, wobei die Auswertungen im Anhang (Kapitel 14.8) ersichtlich sind. Diese zeigen, dass es sich bei dem vorliegenden Material um Ferritmagnete handelt. Andere Elementgehalte, welche nicht unmittelbar einem ferrit-basierenden Magnetmaterial zuzuordnen sind, ergeben sich mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund Verschleppungen der Ausgangsfraktion bzw. durch Analyseungenauigkeiten basierend auf Überlagerungen bestimmter Elementspektren. Weitere Messungen (siehe Kapitel 6.1.1.3) mittels RFA wiesen

ebenfalls keine relevanten Konzentrationen an Seltenerdelementen auf. Hierbei fanden zwei Fraktionen der MGG unterschiedlicher Korngröße für die Charakterisierung Verwendung.

6.3.3 Flammhemmende Kunststoffe

Im Zuge der Aufbereitung von EAG des Unternehmens MGG fallen auch diverse Kunststofffraktionen an. Jene mit bestimmten Inhaltsstoffen, wie Antimon etc., werden derzeit einer thermischen Verwertung und in weiterer Folge einer Endlagerung auf Reststoffdeponien zugeführt. Ziel ist es Antimon aus diesen flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffen abzutrennen und zu verwerten, denn bis dato gehen wesentliche Mengen dieses kritischen Rohstoffes verloren. Für die Entwicklung möglicher Recyclingverfahren lagen mehrere Kunststofffraktionen (Abbildung 6-33) vor, welche auf ihre Zusammensetzung zu analysieren waren, um die flammhemmenden und somit Sb-haltigen Teilströme zu bestimmen. Die vorliegenden Kunststoffe wurden somit mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) analysiert (siehe Anhang Kapitel 14.8).



Abbildung 6-33: ABS-Kunststoff aus der Aufbereitung von EAG

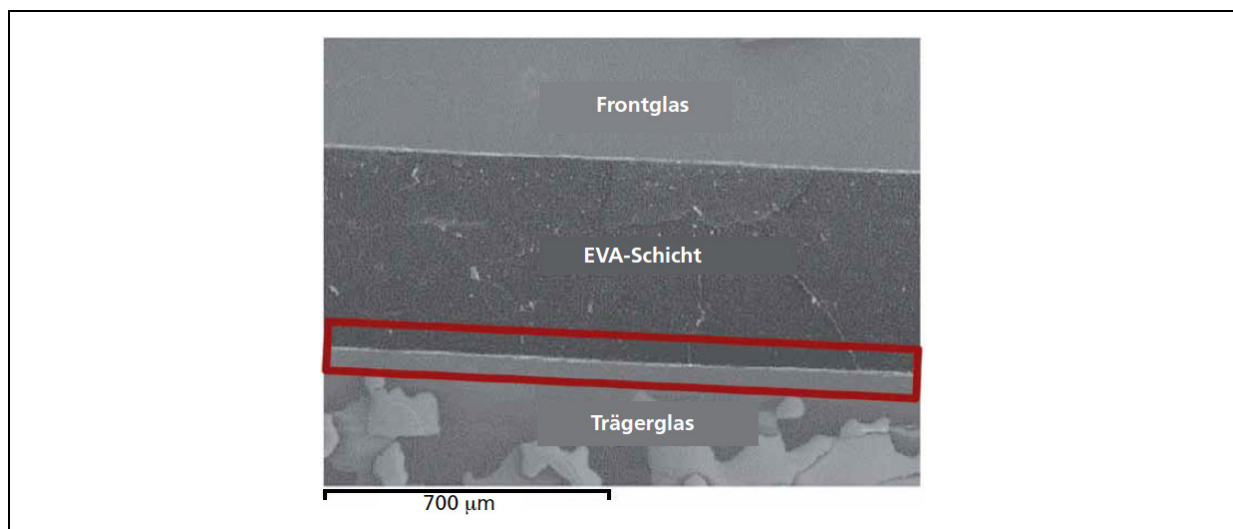
Die Auswertung ergab, dass es sich bei dem zu untersuchenden Werkstoff um einen thermoplastischen Kunststoff mit der Bezeichnung Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) handelt. Dieser beinhaltet neben Brom auch das Element Antimon, welches als Synergist wirkt und flammhemmende Eigenschaften aufweist. In einem kalorimetrischen Aufschluss nach ÖNORM EN ISO 17294-2 wurden die Gehalte der relevanten Elemente bestimmt. Die ermittelten Gehalte sind in Tabelle 6-24 angeführt.

Tabelle 6-24: Gehalt der Elemente in einem ABS-Kunststoff

Element	Gehalt [mg/kg]
Br	20.100
Si	8.730
Ti	9.380
Zn	200
Al	4.050
Sb	11.400
Fe	610

6.3.4 PV-Module

Im Zuge diverser Versuche mit CIGS-Modulen erfolgte am Lehrstuhl für Nicht-eisenmetallurgie eine Charakterisierung des vorliegenden Materials, um neben Literaturangaben zusätzliche Erkenntnisse über die genaue Zusammensetzung der vorliegenden Dünnschichtmodule zu erhalten.^[41] In Abbildung 6-34 ist der Schichtaufbau der für Versuche eingesetzten Zelle ersichtlich. Die essenzielle, kritische Metalle enthaltende Schicht (CIGS-Material) liegt zwischen der EVA-Folie und dem Trägerglas und in Abbildung 6-34 innerhalb des roten Rahmens. Das Frontglas dient dem Schutz der Zelle vor physikalischen Einwirkungen etc.^[41]

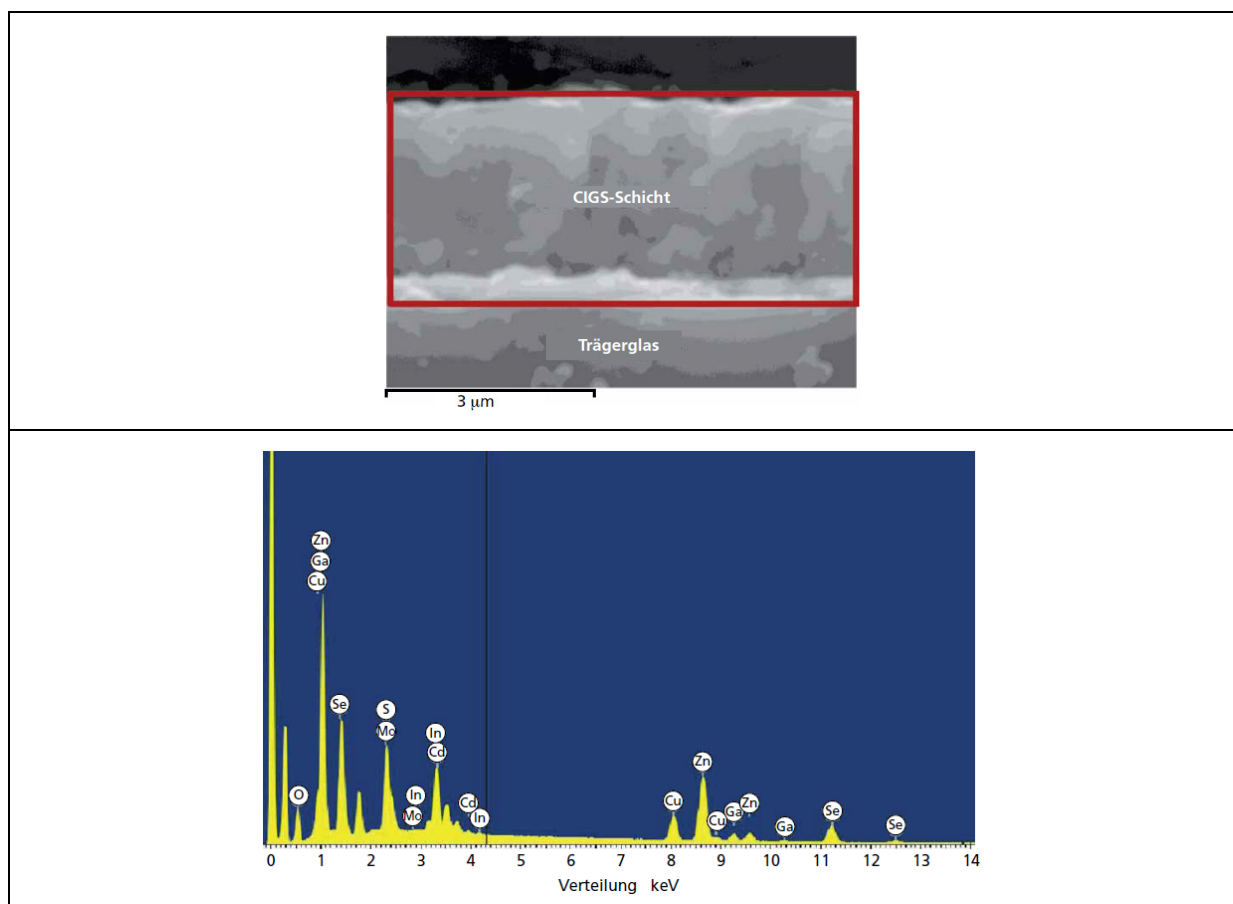
Abbildung 6-34: Mittels REM/EDX bestimmter Schichtaufbau eines CIGS-Moduls^[41]

In Tabelle 6-25 sind die Zusammensetzungen der drei unterschiedlichen Schichten in Massenprozent aufgelistet. Sowohl bei dem Front- als auch Trägerglas handelt es sich um einen Glaswerkstoff ohne besondere Additive. Die EVA-Schicht besteht zu 100 % aus Kohlenwasserstoffen.^[41]

Tabelle 6-25: Mittels REM/EDX ermittelte Zusammensetzung der einzelnen CIGS-Schichten in Massenprozent^[41]

	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca
Frontglas	-	34,57	8,48	2,35	0,39	44,07	0,18	-	9,98
EVA-Folie	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Trägerglas	-	34,1	8,32	2,36	0,53	44,3	0,13	0,34	9,93

Die CIGS-Schicht inklusive Kontaktierung ist in Abbildung 6-35 von einem roten Rahmen umgeben vergrößert dargestellt. Innerhalb der gekennzeichneten CIGS-Schicht sind an dem oberen und unteren Ende helle Bereiche erkennbar. Hierbei handelt es sich um die beiden Elektrodenschichten (ZnO und Mo, siehe EDX-Analyse).^[41]

Abbildung 6-35: Vergrößerte dargestellte und mittels REM/EDX analysierte CIGS-Schicht und dessen Spektrum^[41]

Die Tabelle 6-26 zeigt die Zusammensetzung der CIGS-Schicht. Daraus lässt sich der charakteristische Aufbau erkennen. ZnO bildet die der EVA-Folie am nächsten stehende Schicht und stellt eine Elektrode dar. Unter dem n-leitenden Material (CdS) liegt die CIGS-Schicht (Kupfer, Indium, Gallium und Selen). Anschließend folgt das zweite Elektrodenmaterial (Molybdän), welches direkt auf das Trägerglas aufgebracht wurde.^[41]

Tabelle 6-26: Zusammensetzung der CIGS-Schicht inklusive Kontaktierung in Massenprozent

	O	S	Cu	Zn	Ga	Se	Cd	In	Mo
CIGS-Schicht	13,2	0,75	8,1	28,23	4,02	17,78	1,98	12,71	13,24

7. Recyclingkonzepte für ausgewählte Fraktionen

Im Bereich der flammhemmenden Kunststoffe und Dünnschichtphotovoltaikzellen fanden Entwicklungen von Verfahren zum adäquaten Recycling statt, auf welche folgend näher eingegangen wird.

7.1 Recycling von flammhemmenden Kunststoffen

Hinsichtlich der Rückgewinnung von Antimon aus flammhemmenden Kunststoffen sind zwei unterschiedliche Konzepte ausgearbeitet worden (Abbildung 7-1).

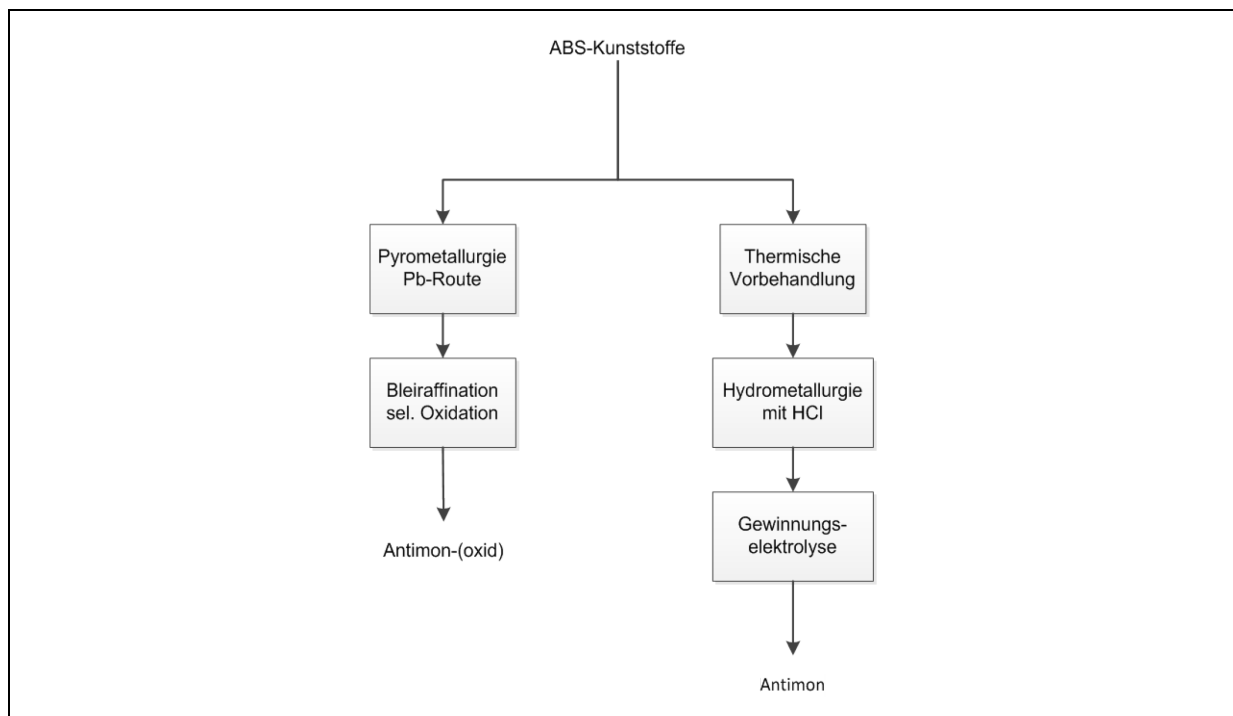


Abbildung 7-1: Recyclingverfahren zur Rückgewinnung von Antimon aus ABS

7.1.1 Hydrometallurgisches Recycling

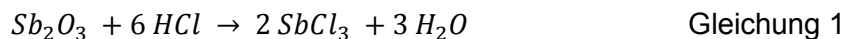
Im Zuge einer Bachelorarbeit^[59] wurde ein hydrometallurgisches Recyclingverfahren für antimonhaltige Kunststoffe entwickelt. Als Ausgangsmaterial dienten hierbei ABS-Kunststoffe aus der Aufbereitung der Müller-Guttenbrunn Gruppe, deren Zusammensetzung in Tabelle 6-24 ersichtlich ist. Die einzelnen Schritte der Metallrückgewinnung sind im Folgenden dargestellt.

Thermische Vorbehandlung

Es waren thermische Behandlungsschritte des Kunststoffes notwendig, da Tastversuche mit unbehandeltem Material in diversen Laugungsmedien zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führten. Die Kunststoffmatrix blieb im sauren und basischen Milieu erhalten, sodass sich das darin eingebettete Antimonoxid nur sehr wenig bis gar nicht lösen konnte. Aus diesem Grund wurde das vorliegende Kunststoffmaterial einer thermischen Behandlung, einerseits einer Pyrolyse, andererseits einer Veraschung, unterzogen. Die Pyrolyse erfolgte jeweils für zwei Stunden und einer Temperatur von 500 °C unter Stickstoffspülung, wobei sich ein Massenverlust von durchschnittlich 93 % einstellte. Die Elementgehalte im pyrolysierten Material sind im Anhang (Kapitel 14.9) ersichtlich. Bei der Veraschung fand eine thermische Zersetzung unter Luftzufuhr bei 500 °C und ebenfalls zweistündiger Haltezeit statt. Hierbei ergab sich ein Massenverlust von etwa 94 %. Die Elementgehalte nach der Veraschung sind im Anhang (Kapitel 14.9) abgebildet.^[59]

Laugung

Nachdem der vorliegende flammhemmende ABS-Kunststoff eine thermische Vorbehandlung erfuhr, fand eine nasschemische Behandlung mit Salzsäure statt. Dieses Medium eignet sich sehr gut zur Laugung von Antimon(III)-oxid unter Bildung von Salzen.



Andere enthaltene Elemente, wie beispielsweise Si oder Ti, sind in den in ABS-Kunststoffen vorliegenden Verbindungen beständig oder bilden ebenfalls Salze. In Tastversuchen wurden die optimalen Reaktionsbedingungen, wie die Säurekonzentration und das Fest/flüssig-Verhältnis (S:L-Verhältnis), für eine maximale Antimonausbeute ermittelt. Die untersuchten Reaktionsbedingungen für den vorbehandelten Kunststoff waren Fest/flüssig-Verhältnisse von 1/2,5, 1/5, 1/10 und 1/20 mit jeweils 10 %-iger bzw. 32 %-iger Salzsäurelösung.^[59]

Die Versuche mit einem Fest/flüssig-Verhältnis von 1/2,5 konnten dabei als nicht zielführend erachtet werden, da sich bei einem so hohen Feststoffanteil trotz intensivem Rühren ein Bodensatz bildete und somit nicht alles Material im selben Maße an der Reaktion teilnehmen konnte. Die genaue Beschreibung des Versuchsablaufs findet sich in Baumgartner et al.^[59]. Die Ermittlung der Elementgehalte in der Lösung erfolgte mittels ICP-MS, wohingegen jene des Rückstands nach einem weiteren Glühschritt mit Hilfe der RFA bestimmt wurden. In der Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3 sind die Sb-Ausbeuten aus pyrolysiertem und veraschtem Material in unterschiedlichen Laugungsverhältnissen abgebildet.^[59]

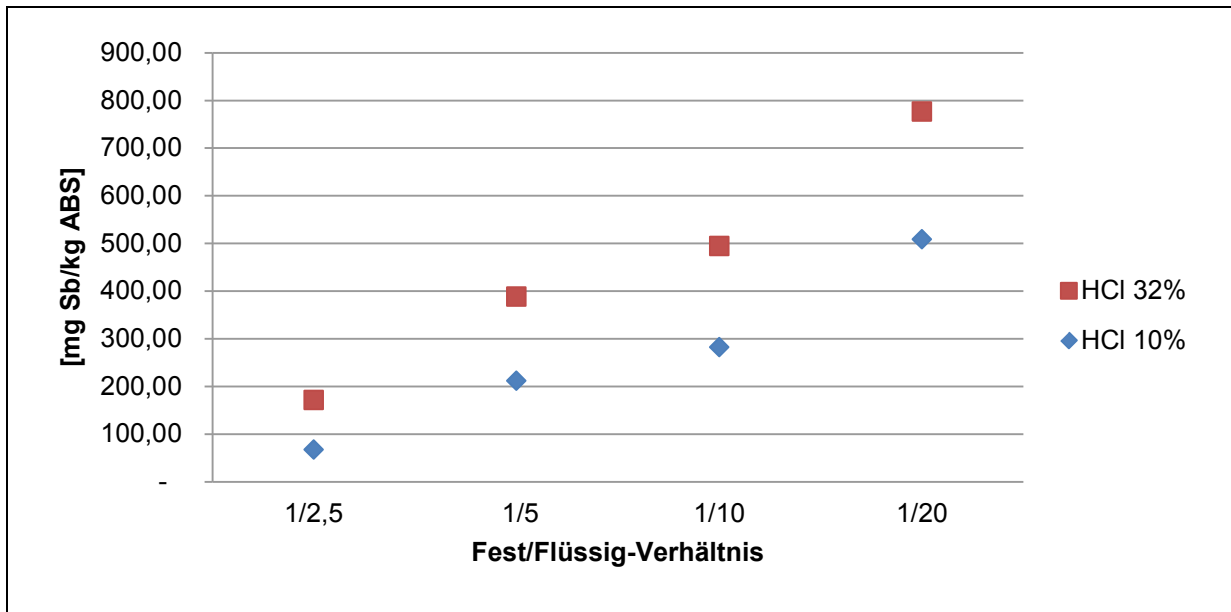


Abbildung 7-2: Antimonausbeute bei der Laugung von pyrolysiertem ABS mit unterschiedlichen S:L-Verhältnissen^[61]

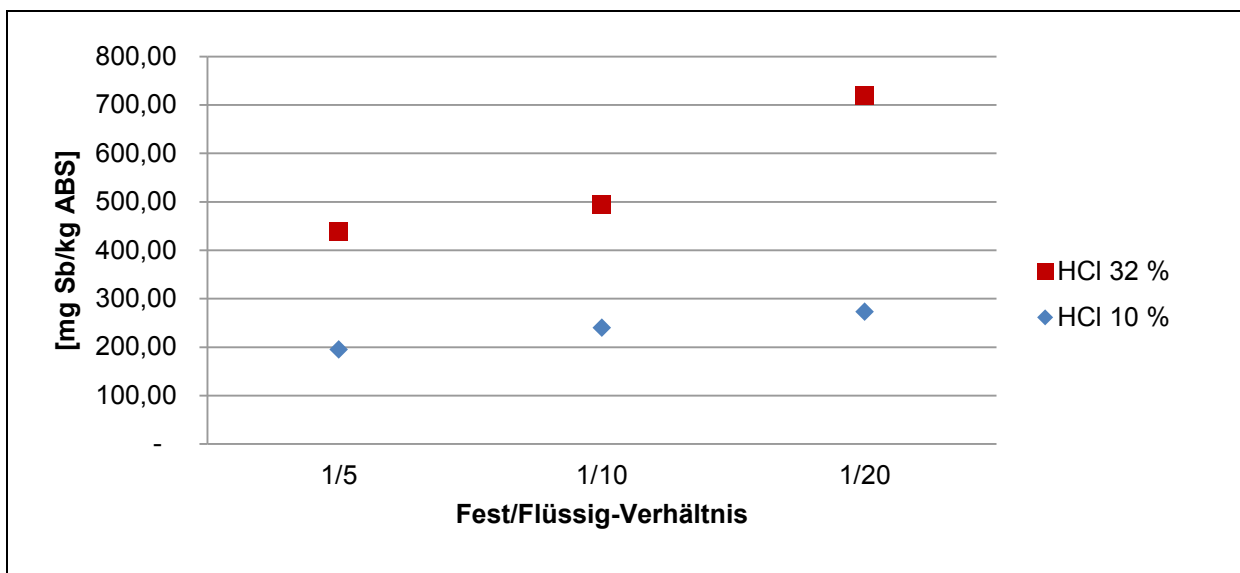


Abbildung 7-3: Antimonausbeute bei der Laugung von veraschtem ABS mit unterschiedlichen S:L-Verhältnissen^[61]

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Laugung beider behandelten Materialien mit 32-%iger Salzsäure und hohem Fest/Flüssig-Verhältnis die höchsten Ausbeuten erzielt. Der Vergleich der Ein- mit den Auswaagen, welche sich aus den Elementmassen in der Lösung als auch im Lösungsrückstand ergibt, wird hier stellvertretend für alle Versuche in Abbildung 7-4 dargestellt.^[59]

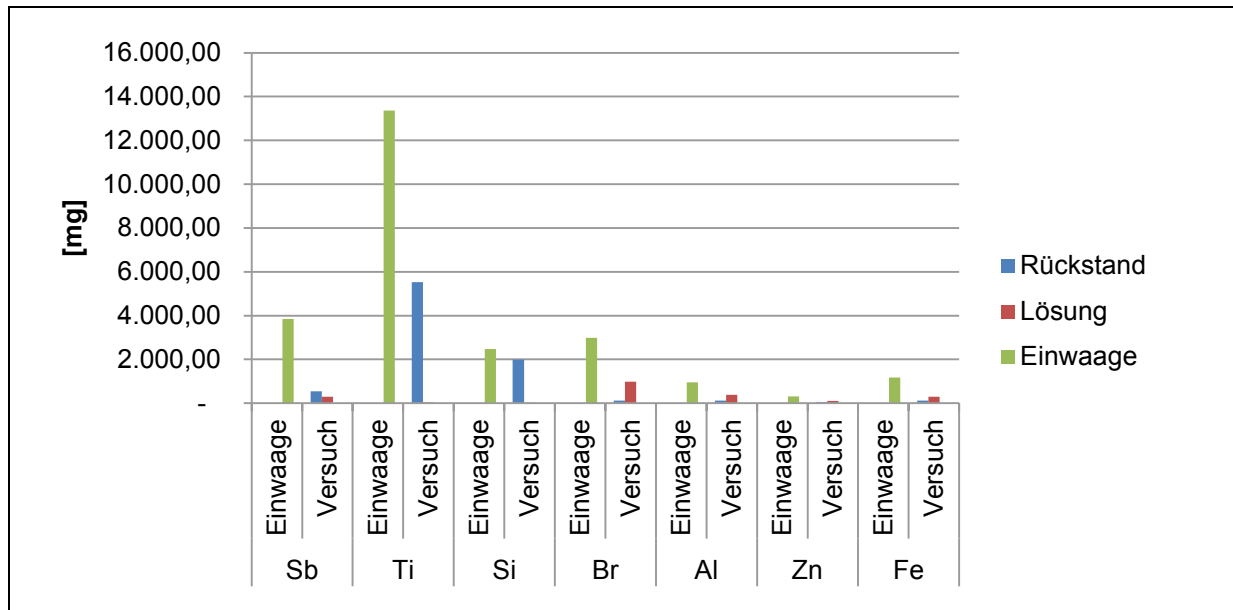


Abbildung 7-4: Vergleich von Input zu Output der Elementmassen von pyrolysiertem ABS mit 32 %-iger HCl und einem S:L-Verhältnis von 1:20^[59]

Hierbei herrscht eine große Diskrepanz zwischen der Einwaage und den beiden Produktfraktionen, welche eine genaue Interpretation der Ergebnisse und Aussage über die Quantität nicht zulässt. Der Grund hierfür kann zum Teil in der Schwierigkeit einer repräsentativen Probennahme aufgrund der hohen Inhomogenität des Ausgangsmaterials liegen. Weitere Probleme können auch in der Durchführung der unterschiedlichen Analysemethoden auftreten. Matrixeffekte der vorliegenden Elemente und ihrer Verbindungen tragen möglicherweise zu verfälschten Auswertungsergebnissen bei, da sie eine vollständige und korrekte Analyse beeinflussen bzw. verhindern. Des Weiteren können in den nasschemischen Versuchen gebildete oxidische/chloridische Verbindungen der jeweiligen Elemente Schwierigkeiten in der Bestimmung mittels ICP-MS und damit zu verfälschten Ergebnissen führen. Bei der RFA handelt es sich lediglich um eine semiquantitative Analysemethoden, welche das Vorliegen unterschiedlicher Materialzusammensetzungen nicht berücksichtigt und von Reinmetallen bzw. Elementen in der höchsten Oxidationsstufe ausgeht. Es sind hierbei in Zukunft genauere Untersuchungen in Bezug auf die Einstellungen der RFA und ICP-MS durchzuführen.^[59]

Grundsätzlich ist jedoch zu sagen, dass sich die Antimonausbeuten mit zunehmendem Fest/Flüssig-Verhältnis erhöhen und thermisch vorbehandelte Kunststoffe zu deutlich besseren Ergebnissen führen als unbehandelte.^[59]

Gewinnungselektrolyse

Ein nächster anzudenkender Schritt stellt die Überführung der Lösung in eine Gewinnungselektrolyse dar, wie sie für die Antimonprimärmetallurgie gängige Praxis ist. Das

Standardpotenzial von Antimon liegt dabei bei 0,24 V. In Tabelle 7-1 sind jene der wesentlichen Verunreinigungen angegeben.^[59]

Tabelle 7-1: Standardnormalpotenziale der Verunreinigungen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0 und Ionenaktivitäten=1^[59]

Element	Reaktion	Standardpotenzial [V]
Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Ti	$\text{Ti}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,21
Al	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66

Ein Vergleich der Elemente ergibt, dass Antimon in der elektrochemischen Spannungsreihe über den Verunreinigungen liegt und damit aufgrund des edleren Charakters zuerst abgeschieden wird, wodurch eine weitere Anreicherung zu einem marktfähigen Konzentrat durch Abtrennung der anderen verunreinigenden Elemente erfolgen kann.^[59]

7.1.2 Pyrometallurgisches Recycling

Neben nasschemischen Versuchen zur Lösung des Antimons aus der Kunststoffmatrix wurden auch Versuche im Bereich der Pyrometallurgie durchgeführt. In der Primär- als auch Sekundärmetallurgie von Blei findet am Ende der Prozessroute eine pyrometallurgische Raffination statt, um die geforderten Reinheiten des Verkaufsproduktes zu gewährleisten. Im Zuge dieses Schrittes wird mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren (Seigerung, Fällung, Destillation etc.) eine Entfernung unerwünschter noch enthaltener Elemente erreicht. Zu diesen Verunreinigungen zählt auch Antimon, welches neben Arsen und Zinn beispielsweise mittels selektiver Oxidation aus dem Blei abzutrennen ist. Hierbei eröffnet sich auch die Möglichkeit flammhemmende Kunststoffe, welche bis dato eine thermische Verwertung erfahren, in einen bereits bestehenden pyrometallurgischen Raffinationsschritt einzubringen und das enthaltene Antimon zu gewinnen. Die betreffenden Versuche werden im Folgenden erläutert.

Schmelzprozess

Für ein pyrometallurgisches Recycling des Kunststoffes fand keine thermische Vorbehandlung statt, da sich das Material bei den vorliegenden Prozesstemperaturen thermisch zersetzt und durch die Einsparung eines Verfahrensschrittes der Energiebedarf sinkt. Die Verwertung des vorliegenden unbehandelten ABS-Materials der MGG erfolgte auf zwei unterschiedliche Vorgehensweisen. Zum einen fand eine Zugabe der Probe in bereits

flüssiges Blei statt, zum anderen wurde flüssiges Blei auf das vorgelegte Material aufgegossen.

Bei der ersten Verfahrensvariante kam der ABS-Kunststoff bei etwa 350 °C in kleinen Portionen von je 20 Gramm auf das bereits flüssige Blei und danach fand eine langsame Temperaturerhöhung auf etwa 650 °C statt. Aufgrund der geringen Dichte (1,05 g/cm³) im Vergleich zum vorliegenden Metall (11,3 g/cm³) schwamm das Probenmaterial auf der Schmelze auf, wodurch eine vollständige Lösung des Antimons im Blei erschwert wurde. Die Analyse des erhaltenen Regulus sowie der Pb-Vorlage fanden mit einem Funken-spektrometer und die Schlacke mittels RFA statt. Die Versuchsauswertung des ersten Versuches ist in Tabelle 7-2 ersichtlich. Daraus folgte die Ermittlung der theoretischen Element-Anteile im aufgegebenen Probenmaterial, um sie mit den tatsächlichen Anteilen des Ausgangsmaterials (Bestimmung mittels Totalaufschluss laut ÖNORM EN ISO 17294-2) vergleichen zu können.

Tabelle 7-2: Auswertung des Schmelzversuches mit ABS und vorgelegtem flüssigen Blei

Element	Regulus	Schlacke	Pb- Vorlage	Element-Anteil im Ausgangsmaterial		ABS Zusammensetzung
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Al	0,00	0,40	0,00	0,40	0,40	4,05
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00 *	0,61
Sb	0,09	0,63	0,05	0,67	0,67	1,14
Si	0,00	0,49	0,00	0,49	0,48	0,87
Ti	0,00	1,19	0,00	1,19	1,18	0,94
Zn	0,00	0,05	0,00	0,05	532,75 *	0,20
Ein-/Auswaage	4.825,20	168,03	5.221,50			

* Ergebnis in ppm

Brom, welches zusammen mit Antimon in ABS-Kunststoffen vorliegt, verflüchtigt sich während der pyrometallurgischen Behandlung. Die Verteilung der neben Antimon wichtigsten Elemente zeigt Abbildung 7-5.

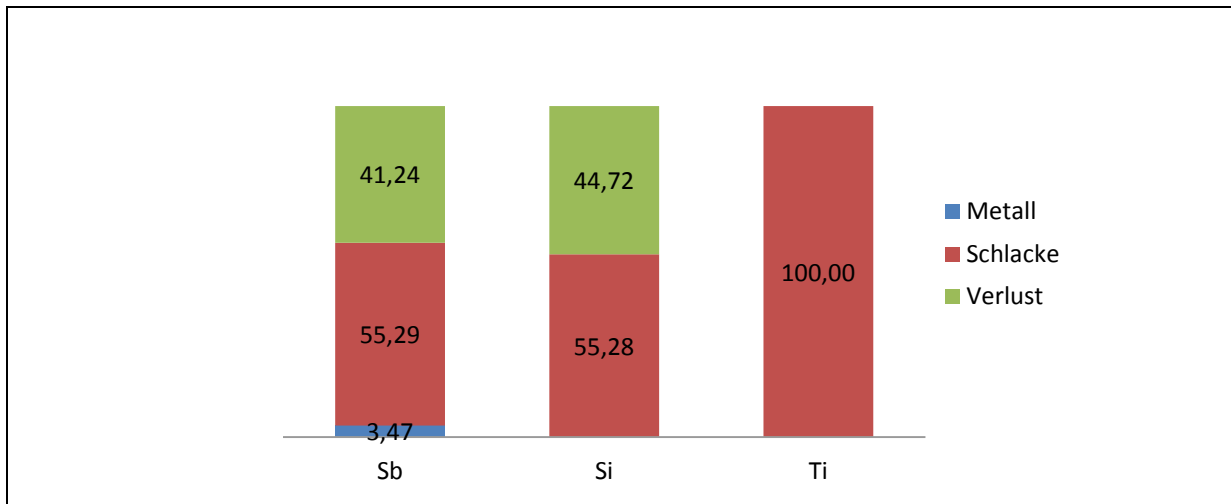


Abbildung 7-5: Elementverteilung des Schmelzversuchs mit flüssigem Blei und chargiertem ABS

Aus der Abbildung geht hervor, dass das in der Probe enthaltene Antimon nur zu einem geringen Prozentsatz in das flüssige Blei gelangte. Ein Grund ist die bereits erwähnte geringe Dichte, welche ein Eintauchen in das Schmelzbad und damit eine Lösung der Elemente aus der Kunststoffmatrix verhinderte. Dadurch ergeben sich auch hohe Gehalte in der Schlacke, da diese den Kunststoffrest repräsentiert. Der relativ hohe Verlust resultiert unter anderem aus dem Abbrand des Kunststoffes an der Badoberfläche. Grundsätzlich dient der Organik-Anteil (Kohlenstoff) als Reduktionsmittel im Schmelzprozess. Das Element Silizium, welches in Kunststoffen ebenfalls großen Einsatz findet, geht nicht in die flüssige Metallphase über. Die Temperaturen während des Prozesses reichten nicht aus, dieses Oxid zu reduzieren. Des Weiteren erschwerte das Aufschwimmen des Kunststoffes wiederum die Lösung in das Bleibad. Der Verlust ist ebenfalls durch den Abbrand der Probe bedingt. Titan, welches in oxidischer Form als Farbpigment in Kunststoffen dient, lässt sich vollständig in der Schlacke nachweisen, da dessen enorme Sauerstoffaffinität eine Reduktion und Lösung in der Schmelze verhindert.

Bei dem zweiten Versuch wurde das unbehandelte Probenmaterial mit flüssigem Blei übergossen, um eine bessere Lösung der Elemente im Sammelmetall zu ermöglichen. Die Versuchsergebnisse sind im Anhang (Kapitel 14.9) zu finden. Grundsätzlich fand hierbei eine erhöhte Aufnahme des Antimons im Blei statt. Die Elemente Silizium und Titan verhielten sich im Vergleich zum ersten Versuch gleich, da wiederum keine Reduktion der Oxide nachweisbar war.

Beide Versuchsvarianten weisen verhältnismäßig hohe Gehalte an Blei in der Schlacke auf. Dies stellt neben dem hohen Anteil an Antimon ein Indiz für eine zu schwach reduzierende Atmosphäre dar. Diese resultiert bei den Versuchen ohne jegliche Zusätze oder Spülungen lediglich aus den im vorliegenden ABS-Material enthaltenen Kohlenstoff.

Selektive Oxidation

Der nächste Schritt besteht darin das im Blei gelöste Antimon durch selektive Oxidation abzutrennen. Das Verfahrensprinzip sieht ein Versprühen der Schmelze zur Gewährleistung einer großen Oberfläche vor. Diese bewirkt eine rasche Umsetzung der Verunreinigungen in der Reihenfolge Sn (30 % in der Schlacke) -> As (10 % in der Schlacke) -> Sb (25 % in der Schlacke). Die Schlacken laufen getrennt vom raffinierten Blei in verschiedenen Höhen ab.^[60]

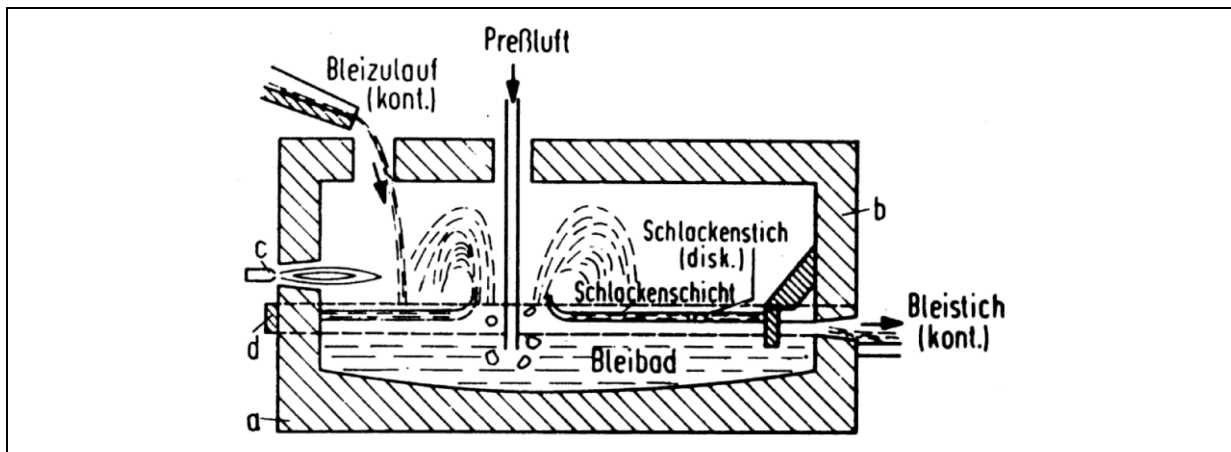


Abbildung 7-6: Verfahrensprinzip der kontinuierlichen Entfernung von Sn, As und Sb im Flammofen.

a...Blechwanne, b...Mauerwerk, c...Ölbrenner, d...Kühlkästen^[60]

7.2 Recycling von Dünnschichtphotovoltaikzellen

Im Zuge einer Bachelor- und Masterarbeit^[61, 62] wurde ein Recyclingkonzept für Dünnschichtphotovoltaikzellen entwickelt, welches im Folgenden näher erläutert wird (Abbildung 7-7).^[61, 62]

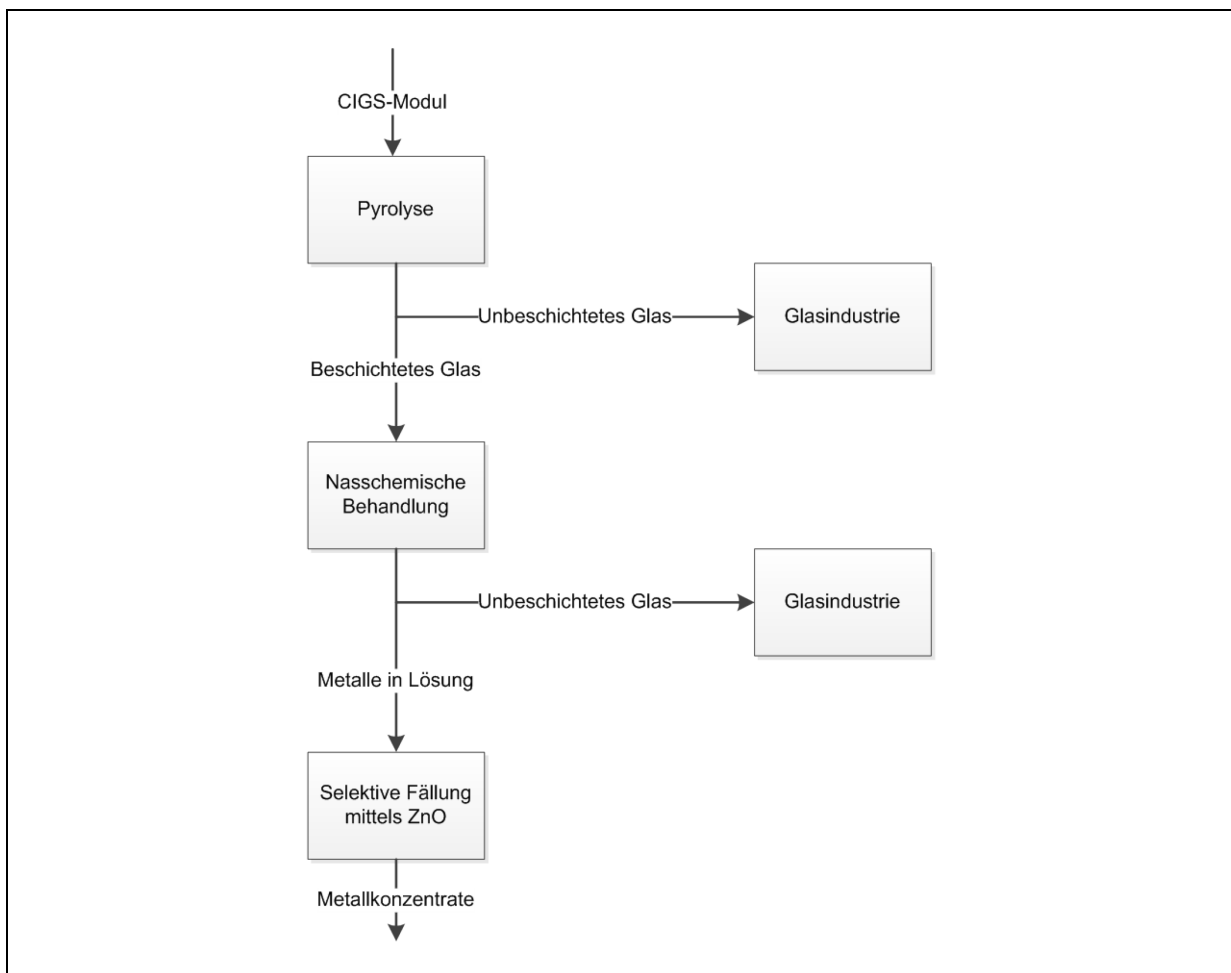


Abbildung 7-7: Recyclingverfahren zur Metallrückgewinnung aus CIGS-Modulen

Aufbereitung

Als Ausgangsmaterial dienen CIGS-Module, deren genauer Aufbau bereits in Kapitel 6.3.4 Erwähnung fand. Die Dünnschichtphotovoltaikmodule durchliefen unterschiedliche Aufbereitungsverfahren, um die zweckmäßigste Methode zur Abtrennung der EVA-Folie bzw. dem Aufbrechen der Modulschichten zu identifizieren. Dies ist notwendig, um den anschließenden nasschemischen Aufschluss zu ermöglichen. Es fanden mechanische Aufbereitungsversuche mittels Backenbrecher statt, wobei das Aufbrechen der Module zu einem gänzlichen Abrieb des Frontglases und dem Verbleib der Halbleiterschicht auf dem

Basissubstrat mit teilweise abgetragenem bzw. zerstörtem EVA-Laminat führte (siehe Anhang, Kapitel 14.10).

Das vorliegende PV-Material wurde nach einigen unterschiedlichen aufbereitungstechnischen Tastversuchen als Alternative dazu einer pyrolytischen Behandlung unterzogen, um die EVA-Folie zu zersetzen und damit die Aktivschicht für weitere Behandlungsschritte zugänglich zu machen. Die Pyrolyse fand in N_2 -Atmosphäre bei 500 °C für zwei Stunden statt.^[61] Die Gewichtsdiﬀerenz, welche sich aus der Pyrolysebehandlung ergab, entspricht der thermisch umgesetzten EVA-Folie. Aus dieser Vorbehandlung resultierten zwei unterschiedliche Fraktionen, welche auch im Anhang (Kapitel 14.10, Abbildung 14-28) zu sehen sind. Zum einen entstand eine Glasfraktion, welche frei von jeglichen metallischen Verunreinigungen ist und somit einen wichtigen Einsatzstoff für die Glasindustrie darstellt. Die gelbe Glasfärbung entstand bei der thermischen Behandlung, welche keine wesentliche Auswirkung auf die Zusammensetzung hatte. Zum anderen lag eine zweite Fraktion vor, bei welcher es sich um das Basisglas mitsamt den aufgetragenen Metallschichten handelte und weiteren Behandlungsschritten unterzogen wurde.^[61]

Laugung

Anschließend fand eine nasschemische Behandlung der vorab pyrolysierten und gebrochenen als auch originaler PV-Modulplatten statt (siehe Anhang Kapitel 14.10, Abbildung 14-29). Die Laugungsversuche mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien dienten der Ermittlung der effektivsten und effizientesten Methode der Modulvorbehandlung.^[61]

Im Zuge der Bachelorarbeit (Maurer et al.^[61]) erfolgten Tests mit verschiedenen Medien zur Laugung unter diversen Parametereinstellungen (Temperatur, Laugungszeit etc.). Bei den herangezogenen Lösungen handelte es sich um Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, mit jeweils einer Konzentration von 10 Gew.-%. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und im Vergleich dazu bei 60 °C durchgeführt. Als Oxidationsmittel kam bei den Experimenten 30 %-iges Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zur Anwendung. Durch eine Temperaturerhöhung auf 60 °C trat eine Beschleunigung des Reaktionsablaufes ein, wodurch sich die Versuchszeit erheblich verkürzte. Am Ende der Laugung entsteht zum einen eine reine Glasfraktion, welche direkt im Glasrecycling Einsatz finden kann und zum anderen eine mit der Metallschicht angereicherte wässrige Phase.^[61]

Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass sowohl die Schwefel- als auch Salpetersäure im Vergleich zur Salzsäure, die in Summe gesehen effizientere und effektivere Wahl zur Laugung der Metallbeschichtung darstellen (Anhang Kapitel 14.10). Des Weiteren dienten die Versuche der Beurteilung der Effizienz der Laugung bei der Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien. Da die pyrolysierten Photovoltaikmodule die größte

Aktivität bei den Tastversuchen zeigten, fanden die seriellen Versuche nur noch mit diesem Material statt.^[61] Im nächsten Schritt sind die einzelnen Metalle, deren chemisches Verhalten zum Teil stark divergiert, voneinander abzutrennen, um wenn möglich marktfähige Konzentrate für die industrielle Nutzung herzustellen.^[61]

Fällung

Im Zuge der Masterarbeit (Maurer et al.^[62]) wurden 21 Anreicherungs-schritte durch wiederholte Laugungen von pyrolysierten PV-Modulen bei 70 °C durchgeführt, um höhere Konzentrationen für die darauffolgenden Fällungsversuche zu erhalten. Die Einwaage an PV-Modulen betrug bei jedem Schritt in etwa 150 g. Die anschließende Fällung fand mit ZnO-Pulver statt, wobei alle zwei Minuten eine Dosierung von jeweils einem Gramm in die Lösung erfolgte. Ab einer Gesamtmasse von acht Gramm erfolgte die Zugabe des Pulvers nur mehr in sehr geringen Mengen bis sich dieses nicht mehr löste. Die Temperatur lag bei 40–70 °C, wobei der Versuch in Summe etwa fünf Stunden dauerte. Das gewonnene Filtrat erforderte eine Trocknung und darauffolgende Glühung, um es für eine RFA-Analyse vorzubereiten. Die Kalzinierung erfolgte bei 500 °C und vierstündiger Haltezeit.^[62]

Bei den Analysen stellte sich heraus, dass die Elementkonzentrationen in der Lösung zu gering für ein aussagekräftiges Analyseergebnis bzw. für die Gewinnung marktfähiger Konzentrate waren. Aus diesem Grund fand die Herstellung synthetischer Lösungen auf Basis einer schwefelsauren Laugung statt. Die Abtrennung bzw. Anreicherung der unterschiedlichen Elemente erfolgte mittels Fällung. Der diesbezügliche Versuchsaufbau ist im Anhang (Kapitel 14.10) zu sehen. Als Fällungsmittel kam Zinkoxid zum Einsatz, da es einen Bestandteil der Metallschicht eines PV-Moduls darstellt und dadurch ein Eintrag weiterer Verunreinigungen in Form anderer Elemente vermieden wird. Die Zugabe von ZnO führt zu einem Säureverbrauch und dadurch zu einer pH-Wert-Erhöhung, welche ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen der in der Lauge enthaltenen Elemente bewirken kann. Dies bedingt eine partielle Fällung einzelner Elemente und dadurch eine selektive Abtrennung aus der Lösung. In Abbildung 14-35 (Kapitel 14.10) sind der Versuchsaufbau (1) und die einzelnen Laugungsschritte von pyrolysierten PV-Modulen (2–4) sowie die anschließende Fällung mittels ZnO (5–7) ersichtlich.^[62]

Die Abschlussarbeit^[62] zeigt Tastversuche im Bereich der ZnO-Fällung mit 21 Anreicherungs-schritten. Die Analysen fanden mittels RFA und REM/EDX statt, um durch einen Vergleich der Ergebnisse Messungengenauigkeiten ermitteln bzw. ausschließen zu können. In Abbildung 7-8 ist die Auswertung eines derartigen Fällungsversuches mit 21 Dosierungsschritten abgebildet.^[62]

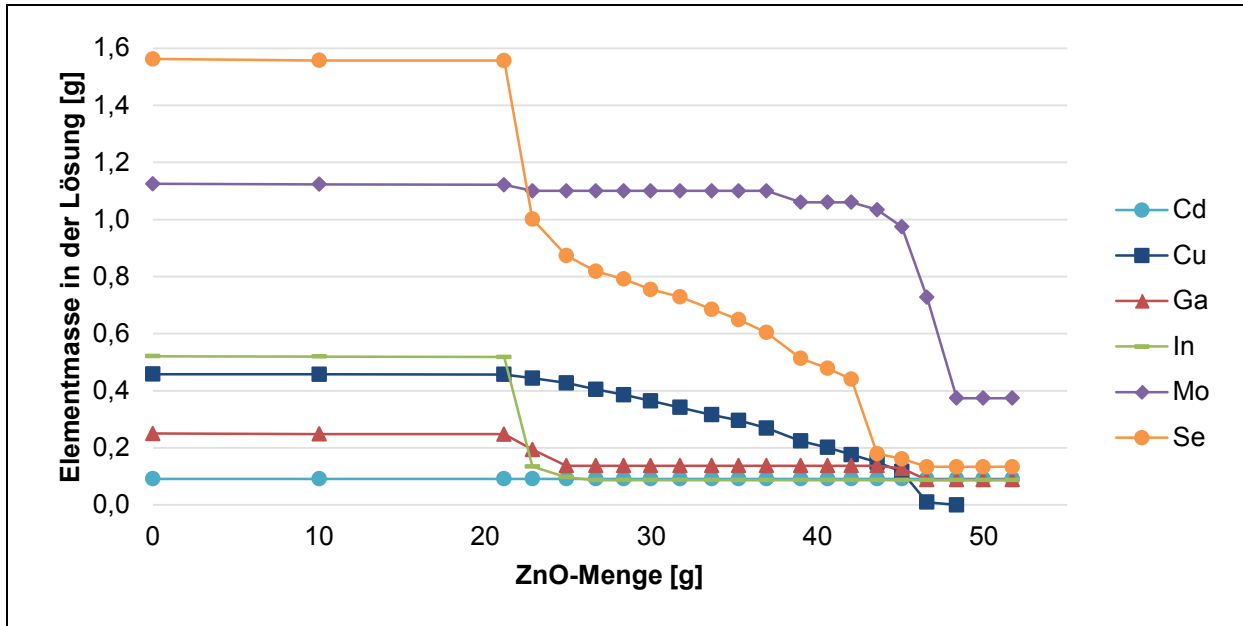


Abbildung 7-8: Mittels ICP-MS ermittelte Metallinhalte in der Lösung eines Fällungsversuches mit 21 Trennschritten als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmenge, 250 ml (Grafik durch Autor abgeändert)^[65]

Prinzipiell zeigen sich zwei große Trennschnitte. Ab etwa 20 Gramm beginnen vor allem die Elemente Ga, In und Se auszufallen. Der zweite Bereich stellt sich bei etwa 40–48 Gramm ein, wobei sich hauptsächlich Cu und Mo abtrennen lassen.^[62]

Anschließend erfolgte eine Reduktion der Anreicherungschritte von den erwähnten 21 auf lediglich zwei, welche im Bereich der eben erwähnten Trennschritte lagen. Hierbei fanden die ZnO-Zugaben, in jeweils 700 ml bzw. 1.000 ml Lösung, jeweils knapp vor und knapp nach dem zweiten Trennschnitt statt, um die selektive Elementfällung durch die erste Zugabe besser abzubilden. Die REM/EDX-Auswertungen sind in Abbildung 7-10 ersichtlich.^[62]

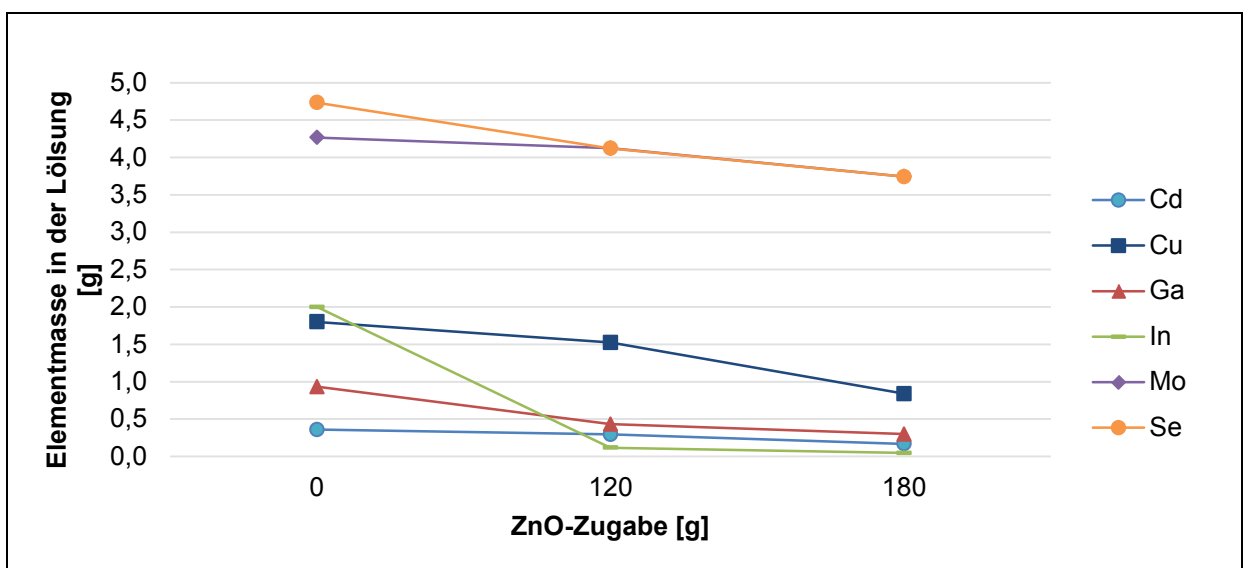


Abbildung 7-9: Metallinhalte in der Lösung im Verlauf einer zweistufigen Fällung gemäß REM/EDX-Analyse der Niederschläge, 700 ml (Grafik durch Autor abgeändert)^[62]

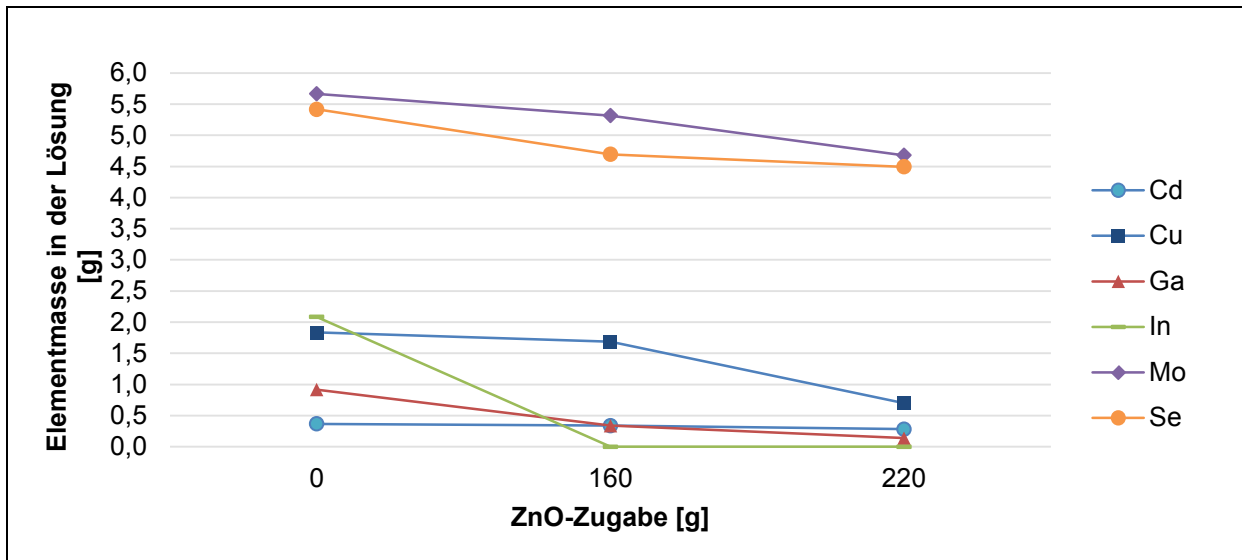


Abbildung 7-10: Metallinhalte in der Lösung im Verlauf einer zweistufigen Fällung gemäß REM/EDX-Analyse der Niederschläge, 1.000 ml (Grafik durch Autor abgeändert)^[62]

Das sehr ähnliche Fällungsverhalten von Molybdän in unterschiedlichen Lösungsvolumina lässt auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Versuche schließen. Eine Gegenüberstellung der beiden Analysemethoden ist im Anhang (Kapitel 14.10) zu sehen (Abbildung 7-10). Aus den Abbildungen zeigen sich, dass es die größten Unterschiede im Bereich der Elemente Selen und Molybdän gibt. Bei allen anderen Resultaten divergieren die Ergebnisse nur geringfügig, wobei dies auf Messungenauigkeiten der Analysemethoden beruht.^[62]

8. Ergebnisdiskussion

In diesem Kapitel finden sich die vorgegebenen Ziele und erreichten Ergebnisse der einzelnen Themenschwerpunkte (siehe Abbildung 5-1), als auch daraus resultierende etwaige zukünftige Forschungsschwerpunkte.

8.1 Charakterisierung

Die umfassenden Charakterisierungen von Leiterplatten, Magnetmaterialien, flammhemmenden Kunststoffen, Dünnschichtphotovoltaikzellen und Stoffströmen des Unternehmens MGG führten ergänzend mit einer Literaturrecherche und Zerlegeversuchen zu einem abgerundeten Bild über die elementare Zusammensetzung unterschiedlichster EAG und ihrer Bauteile. Die Wahl der richtigen Vorbehandlungs- als auch Analysenmethode zur vollständigen Charakterisierung der vorliegenden Proben stellte eine große Herausforderung dar. Die Komplexität und Heterogenität der vorliegenden Materialien bedurften unterschiedlichster Herangehensweisen, um reproduzierbare Ergebnisse zu ermöglichen. Die Komplexität ergab sich aus der Vielzahl an verschiedenen zu analysierenden Bauteilen. Diese liegen zum Teil als Verbunde vor und/oder deren Elemente finden nur in äußerst geringen Mengen und einer hohen Zahl an Verbindungen Verwendung. Eine große Diversität der Gerätezusammensetzung gleicher Kategorien ist durch die technische Erneuerungen als auch die unterschiedlichen Hersteller bedingt. Ein aussagekräftiges Resultat konnte hierbei nur durch geeignete Probennahmen mit anschließender Probenteilung ermöglicht werden. Die darauffolgenden Analysen fanden nicht an Hand einzelner, sondern einer Vielzahl an Bauteilen statt, um den Unsicherheitsfaktor der Heterogenität etwas zu minimieren und einen Durchschnittsgehalt der Materialgruppen zu ermitteln.

Grundsätzlich lässt sich die Probenbehandlung in pyrometallurgische und hydrometallurgische Methoden unterteilen, welche je nach vorliegendem Material adaptierte Prozessparameter in Bezug auf Zusätze und Spülungen etc. erforderten. In manchen Fällen war eine zusätzliche thermische Probenvorbereitung notwendig, um beispielsweise organische Komponenten vorab zu entfernen, da sie weitere Prozessschritte beeinträchtigen könnten. Bei der pyrometallurgischen Behandlung kamen Schmelzprozesse mit unterschiedlichen Sammelmetallen, Schlackenbildnern und Temperaturen zum Einsatz. Die Analysen der Schmelzproben und entstehenden Schlacken erfolgten mittels Funkenspektrometer, REM/EDX, ICP-MS und RFA. Zumeist war es notwendig die Schlacke einem Mahlvorgang zu unterziehen, um eine geeignete Körnung für die Messung zu ermöglichen.

Bei den hydrometallurgischen Methoden kamen verschiedene Laugungsmedien bei unterschiedlichen Temperaturführungen und Zusätzen, wie Oxidationsmittel, zum Einsatz.

Die Analysen fanden wiederum mit REM/EDX, ICP-MS und RFA statt. Die im Zuge der Großversuche durchgeführten Analysen dienten für Adaptierungsmaßnahmen innerhalb der Prozesskette der MGG.

Neben den bereits charakterisierten EAG können zukünftige weitere Altgerätegruppen und deren Bauteile einer Analyse unterzogen werden, um das bestehende Inventar zu erweitern. Dadurch lassen sich weitere Informationen über die vorliegenden EAG bereitstellen und eine etwaige Adaption bestehender Recyclingkonzepte durchführen.

8.2 Aufbereitung von Elektroaltgeräten

Die im Unternehmen MGG entstandenen Materialströme aus drei Großversuchen erfuhren eine hinreichende Charakterisierung. Zusätzliche Unterschiede in den Schrottqualitäten der Großversuche dienten einer umfassenden Darstellung der Zusammensetzungen bei verschiedenen Ausgangsszenarien. Dies ermöglichte es in weiterer Folge Adaptionen in der bestehenden Prozessführung vorzunehmen. Drei weitere Großversuche dienten dazu die Änderungen der Materialzusammensetzung durch die Optimierungsmaßnahmen zu validieren.

Verfahrensoptimierung Prozess B

Eine Verbesserungsmaßnahme lag im Bereich der Magnetabscheidung durch eine Adaption der Magnettrommel nach dem Schredder. Die andere Modifikation hatte die Installation weiterer Setzherde in der trockenen Aufbereitung zur Folge, welche im Zuge dieser Auswertungen jedoch nicht erfasst wurden. Die Änderung der Einstellungen des Magnetscheiders sollte den Anteil der nichteisen-metallhaltigen Komponenten (vor allem Cu) im reinen Fe-Schrott reduzieren und ihn gleichzeitig in der Fraktion der unmagnetischen Materialien erhöhen. Damit einhergehend sollen sich die finanziellen Einbußen durch die Reduktion der großen Mengen an Fehlwürfen im Fe-Produkt verringern.

In der Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 sind der eisenhaltige und der unmagnetische Stoffstrom nach der Magnetscheidung dargestellt. Hierbei sind die Auswertungen aller analysierten Batches und Elemente ersichtlich. Bei der Fraktion B6 zeugen die hohen Eisengehalte unabhängig der einzelnen aufgegeben Schrottqualitäten von optimal eingestellten Prozessparametern. Bei dieser handelt es sich um eine Eisenfraktion, welche in der Stahlindustrie Absatz findet. Die geringen Gehalte der Edelmetalle in diesem Stoffstrom gehen unweigerlich verloren, da diese im Stahlwerk keine Rückgewinnung erfahren, woraus finanzielle Erlöseinbußen für das Unternehmen MGG resultieren. Eine Reduktion der Cu-

Gehalte im Stahlprodukt ist durch die Optimierung der Magnetscheidung nicht gelungen. Hierbei führte ein zu hoher Schrottdurchsatz in der Aufgabe der Magnetscheidung aufgrund der zu großen Schichtdicke am Aggregat zu keiner zufriedenstellenden Trennung der Komponenten. Die relativ hohen Gehalte an Nickel und Zinn bei Batch 1 kann durch die Heterogenität der Proben verursacht sein.

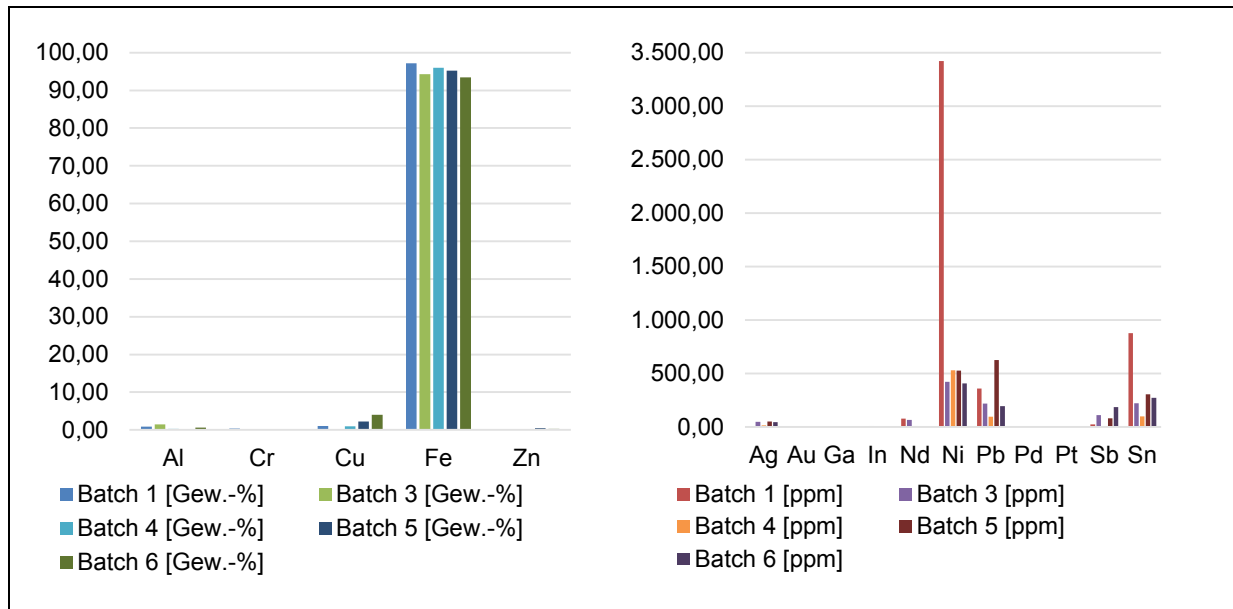


Abbildung 8-1: Zusammensetzung der Eisenfraktion B6 aller analysierter Batches

Die hohen Fe-Anteile in der unmagnetischen Fraktion (B12Z) der Batches 4 und 6 kommen durch die Prozessführung des Magnetscheiders zustande. Prinzipiell zeugen die hohen Fe-Gehalte in B6 für eine optimale Einstellung des Aggregates. Aufgrund des großen Materialdurchsatzes erfolgt jedoch keine optimale Trennung und magnetische Bestandteile, so auch Fe, werden in den unmagnetischen Teil ausgetragen. Bei den höherwertigen Fraktionen sind grundsätzlich höhere Eisengehalte (durch PC-Gehäuse) zu erwarten. Der Cr-Anteil lässt sich auf die Verwendung als Legierungsbestandteil im Stahl erklären.

Bei der unmagnetischen Fraktion B12Z sind die Cu-Gehalte der IT-Schrotte (Batch 4 und 6) anders als vielleicht anzunehmen nicht höher, im Gegenteil sogar geringer als in den Großversuchen mit Standardschrotten. Dies liegt unter anderem daran, dass bei EAG-klein, wie Staubsaugern, Mixern etc., auch Kabel (35–40 % Cu) mitentsorgt werden. Bei höherwertigen IT-Geräten (Laptops, Drucker, Smartphones) sind diese zumeist nicht in den Schrotten zu finden, da sie oftmals für andere Verwendungszwecke in den Haushalten herangezogen werden.

Die hohen Aluminiumgehalte in den Batches 4 und 6 ergeben sich durch die höherwertigen Schrotte, welche viele Festplatten aus Al-Gehäusen enthalten.

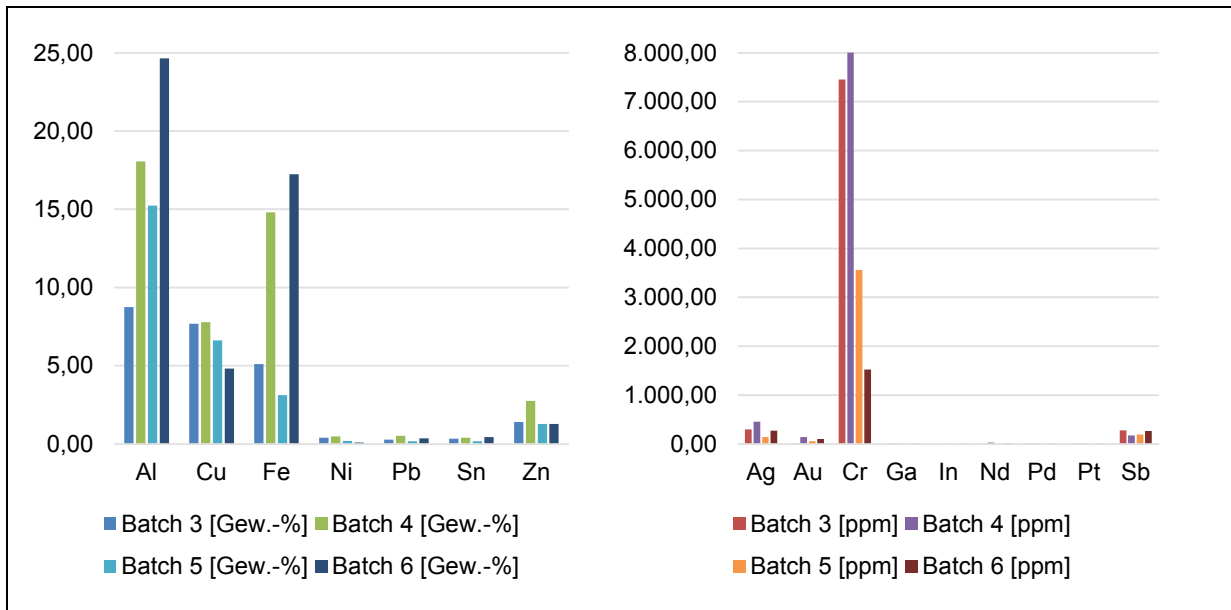


Abbildung 8-2: Zusammensetzung der unmagnetischen Fraktion B12Z aller analysierter Batches

Da beide Probenfraktionen ab dem vierten Batch keine nennenswerten Verbesserungen in den Zusammensetzungen (geringere Cu-Gehalte in B6) aufweisen, wurden die Einstellungen der Magnettrommel vor dem letzten Großversuch wieder auf die ursprünglichen zurückgesetzt. Die Durchsatzschwankung kann unter anderem an den unterschiedlichen Verweilzeiten aufgrund der Heterogenität der Schrotte im vorgeschalteten Schredder liegen. Damit war eine konstante Beschickung des Magnetscheiders nicht zu gewährleisten, welche bei zu großen Aufgabemengen keine zufriedenstellende Trennung ermöglicht. Eine Änderung in den Einstellungen der Magnetscheidung führte somit zu keiner Verbesserung der Zusammensetzung der Ausgangsprodukte.

Leiterplatten

Weitere Erkenntnisse ließen sich im Bereich der Leiterplattenaufbereitung erzielen. Die umfassenden Charakterisierungen zweier PCB-Fractionen, eine am Beginn der Prozessroute und eine am Ende, führten zu folgenden Ergebnissen (Abbildung 8-3 und Abbildung 8-4). Es wurden jeweils die Batches von EAG-klein und IT-Ware miteinander verglichen. Positive Ergebnisse zeugen von einem höheren Elementgehalt in der PCB-Fraktion F16, welche am Ende der mechanischen Aufbereitung erfasst wird. Negative Werte weisen hingegen auf größere Konzentrationen im Material hin, welches lediglich ein Aggregat (Smasher) durchläuft.

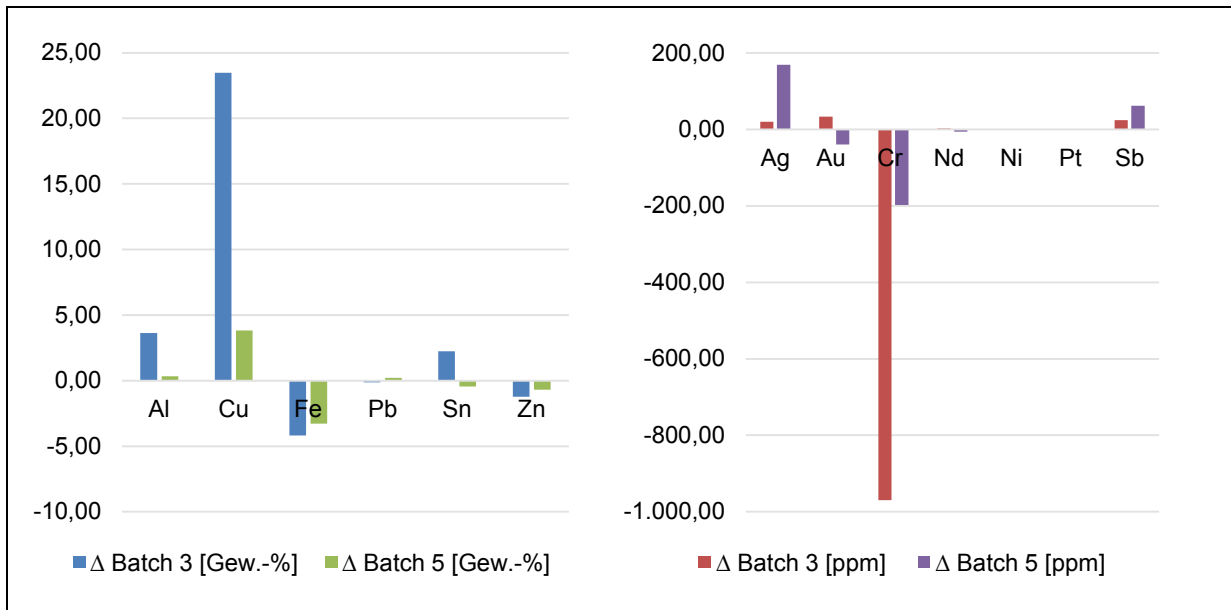


Abbildung 8-3: Absolute Änderung der Gehalte der Leiterplattenfraktionen F16 zu A4 aus Batch 3 und 5

Der Vergleich der Batches 3 und 5 (Abbildung 8-3) zeigt eine positive Differenz der Kupfergehalte in den Leiterplatten und damit größere Anteile in der vollständig durchlaufenen Leiterplattenfraktion F16. Dies liegt an der nach den Prozessschritten fast vollständig abgeriebenen Oberfläche der Leiterplatten. Die Kupferleiterbahnen der PCB verbleiben jedoch in der Kunststoffmatrix und führen zu höheren Gehalten im Endprodukt. Es stellt sich innerhalb der beiden Batches bei dem Element Kupfer ebenfalls ein größerer Unterschied heraus. Dies ist zum Teil auf die Sammelstrukturen und Einzugsgebiete zurückzuführen. Bei Batch 3 handelt es sich um Schrotte aus ländlichen Gebieten Österreichs, wohingegen die Schrotte aus Batch 5 aus einem städtischen Einzugsgebiet in Deutschland stammen. Grundsätzlich bedingt die Schnelllebigkeit in Städten eine kürzere Nutzungsdauer der Elektro(-nik)-geräten in den Haushalten. Bei den Schrotten aus A4 des Batches 5 handelt es sich zu einem großen Teil schon um EAG neuer Technologien, welche trotz der Geräteklasse EAG-klein weniger und kleinere Anbauten beinhalten als bei älteren. Dies wirkt sich in logischer Konsequenz auf die Gesamtgehalte an Kupfer und einem damit verbundenen kleineren Unterschied im Vergleich zur Fraktion A4 – Batch 3 aus.

In den beiden Batches sind höhere Fe-Gehalte in der anfänglichen Fraktion A4, durch die negative Differenz dargestellt, zu sehen. Dies ist auf lediglich ein durchlaufenes Aggregat (Smasher) zurückzuführen, in dem die EAG grob aufgebrochen werden, um die einzelnen Komponenten für nachfolgende Aufbereitungsprozesse zugänglich zu machen. Nachdem hierbei noch keine weiteren Auf- bzw. Abtrennungsschritte erfolgten, finden sich auch noch eine Vielzahl an Fe-haltigen Anbauten und Befestigungsmaterialien, wie Schrauben, auf den Leiterplatten. Das Element Chrom weist ebenfalls eine Abnahme auf, welche unmittelbar mit dem Eisen durch seine Nutzung als Legierungselement des Stahls in Zusammenhang steht.

Der größere Unterschied in Batch 3 im Vergleich zu Batch 5 ergibt sich wieder durch die Sammelstrukturen. In den ländlichen Gebieten werden vorwiegend ältere Geräte gesammelt, welche deutlich größere Anbauten aufweisen als jene der neueren Technologien in Batch 5. Die größere Differenz im Silbergehalt bei Batch 5 lässt sich durch den Technologiewechsel der Lote erklären. Die RoHS-Richtlinie untersagt seit dem Jahr 2006 die Verwendung von Blei, welches in Form einer PbSn-Legierung als Lot Einsatz fand. So wurde dieses durch AgSn-Lote ersetzt, welches sich in den Auswertungen bemerkbar macht. Hierbei kommt wieder der raschere Austausch an E-Geräten in Städten zu tragen, da sich das Stoffverbot hier schneller abbilden lässt. Es handelt sich um kleinste Lotmengen je Lötstelle, welche durch die Aufbereitungsaggregate lediglich leicht abgetragen, nicht aber vollständig entfernt werden. Das Edelmetall Gold findet in Kontaktstellen etc. Verwendung und wird durch die Zerkleinerungsaggregate entlang der Prozessroute entfernt. Die Zunahme im Laufe des dritten Batches entspricht nicht den Erwartungen und ist hier als Ausreißer bedingt durch die Probenheterogenität zu betrachten.

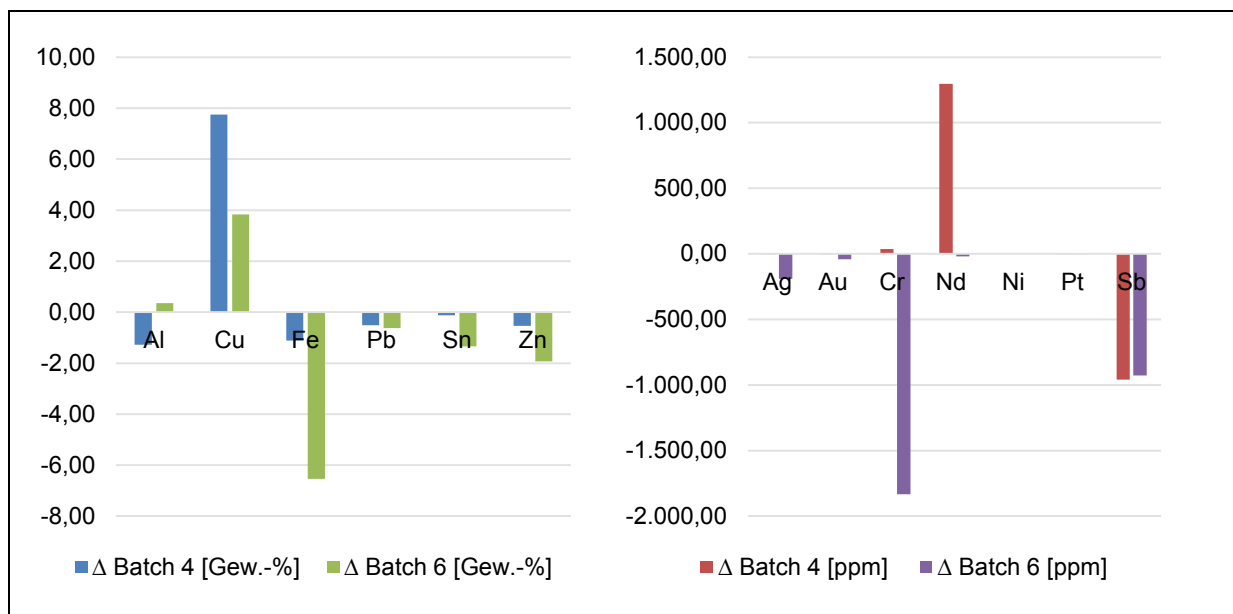


Abbildung 8-4: Absolute Änderung der Gehalte der Leiterplattenfraktionen F16 zu A4 aus Batch 4 und 6

Bei dem Vergleich der PCB der Batches 4 und 6 in Abbildung 8-4 verhalten sich die Elemente Cu und Fe ident zu jenen der beiden anderen Versuche. Die Gehaltsänderungen sind aber generell kleiner, da sich grundsätzlich in IT-Geräten weniger große Anbauten finden lassen. Hier herrscht eine Miniaturisierung der Gerätekomponenten vor und PCB sind im Vergleich zu jenen aus EAG-klein sehr flach konstruiert.

Die Ag-Gehaltsänderungen sind im Vergleich zu den zuvor beschriebenen negativ. Hierbei wurden angebrachte Lote durch die folgenden Aufbereitungsprozesse abgetragen und verblieben nicht auf den Leiterplatten. Das gemeinsam mit Ag in Loten verwendete Sn

verhält sich ähnlich, womit sich ein schlüssiges Bild ergibt. Das Element Gold zeigt wie anzunehmen bei beiden Versuchen eine negative Differenz, welche auf die Entfernung der Anbauten durch die Aufbereitungsaggregate zurückzuführen ist.

Es ist eine grundsätzliche Tendenz der Massemetalle Cu und Fe hinsichtlich An- bzw. Abreicherung abzulesen. Die PCB finden als Einsatzmaterial in der Kupferrecycling-Hütte Absatz. Einerseits kann aufgrund der hohen Cu-Gehalte im Endprodukt im Vergleich zur Fraktion A4 mit höheren Vergütungen seitens der Metallhütten gerechnet werden. Andererseits lässt sich eine Abreicherung anderer Elemente, so auch an Edelmetallen und kritischen Elementen (mit Ausnahme von Batch 3 und 5 - aufgrund der Probenheterogenität) nicht leugnen, womit finanzielle Einbußen einhergehen. Ob ein kompletter Durchlauf der Verfahrensrouten wirtschaftlich ist, hängt von der jeweiligen Marktsituation und den damit verbundenen Erträgen durch die Metallinhalte ab. Eine Möglichkeit sowohl hohe Kupfer- als auch Edelmetallinhalte zu erzielen, würde eine Erfassung der Leiterplatten nach dem Smasher und eine manuelle Demontage großer Anbauten (Kühler etc.) darstellen. Somit findet zum einen eine Reduktion an Störelementen (Fe, Al etc.) für die Kupferhütte statt. Zum anderen wird jedoch ein Abrieb der Edelmetalle durch nachgeschaltete Aufbereitungsaggregate verhindert und die Gesamtgehalte von Kupfer, Au und Ag durch die Entfernung großer Bauteile sogar noch erhöht.

8.3 Verwertung der Stäube

In der mechanischen Aufbereitung fallen durch unterschiedlichste Prozesse unweigerlich Stäube und Schlämme an, welche relevante Gehalte an Edelmetallen und zumindest auch geringe Konzentrationen an weiteren kritischen Rohstoffen aufweisen. Folgende Auswertungen zeigen die Staubfraktion nach dem Schredderprozess (siehe Abbildung 8-5) und jene aus der trockenen Aufbereitung (siehe Abbildung 8-6). Es sind tendenziell höhere Gehalte in den Batches mit IT-Ware ersichtlich. Hierbei kann wiederum die beträchtliche Heterogenität der Probenmaterialien zu einer starken Streuung der Ergebnisse führen, welche einen direkten Vergleich der einzelnen Großversuche erschwert.

Bei der Staubfraktion nach dem Schredder lassen sich zumindest bei dem Batch 6 mit IT-Schrotten höhere Al und Fe-Gehalte erkennen, die auf den Einsatz größerer Mengen an Festplatten und PC-Gehäusen zurückzuführen sind. Aufgrund der Probenheterogenität kann dies bei Batch 4, welcher ebenfalls mit höherwertigen Schrotten durchlaufen wurde, keine Bestätigung finden. Nachdem IT-Geräte, wie beispielsweise Server, eine längere Lebensdauer haben, ist das Stoffverbot hinsichtlich des Elements Pb in den Gehalten der Batches 4 und 6 noch nicht ersichtlich.

Höhere Silbergehalte in Batch 4 und 6 lassen sich durch eingesetzte IT-Schrotte erklären. Die Gehalte aus Batch 3 stellen hierbei einen Ausreißer, bedingt durch die Probenheterogenität, dar. Des Weiteren finden sich in den Batches 3 und 6 doppelt so viele Leiterplatten wie in jenen aus EAG-klein. Dies führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Ag-Konzentrationen. Das mit Blei und Silber unweigerlich in Verbindung zu bringende Zinn korreliert mit durchschnittlichen Gehalten von 1.500 ppm mit jenen der beiden anderen Elemente in den Batches. In dieser Darstellung sind sowohl Lote aus Blei als auch jene der neueren aus Silber enthalten, da gerade ein Generationenwechsel in den Schrotten stattfindet. Die Antimongehalte sind auf den Kunststofffabriek der EAG, insbesondere bei den Leiterplatten in allen Batches zurückzuführen.

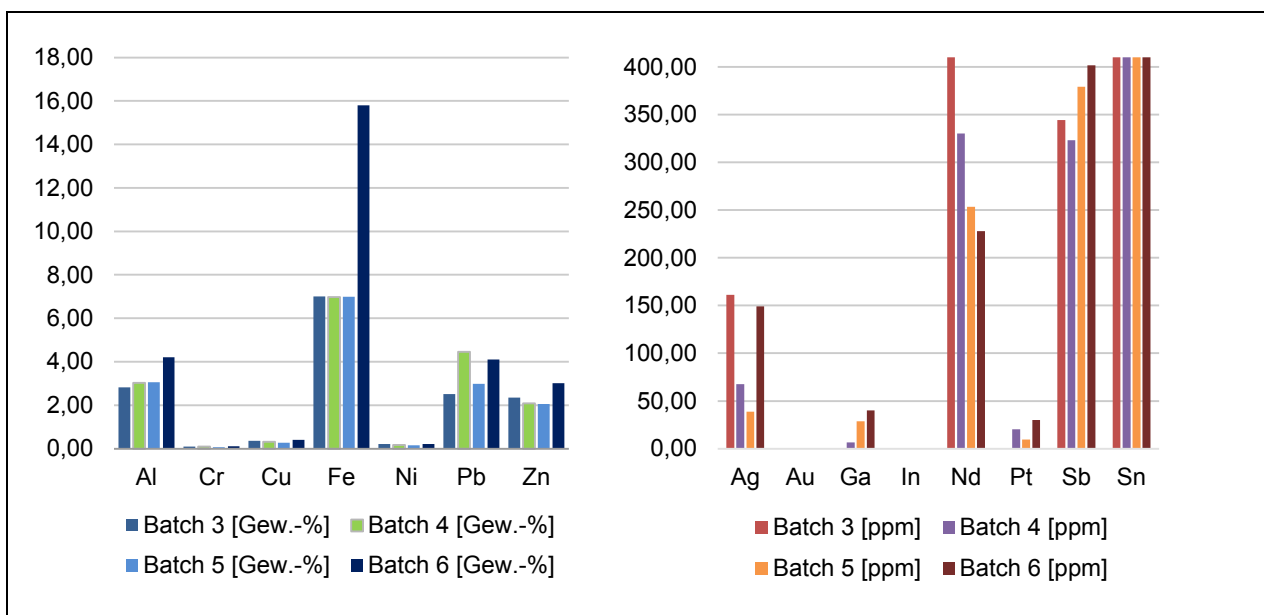


Abbildung 8-5: Darstellung der Zusammensetzung der Staubfraktion B4 aller analysierter Batches

Bei der Staubfraktion D2 (Abbildung 8-6) handelt es sich um einen Mittelwert aller gezogenen Proben der jeweiligen Batches (D2C, D2D und D2F). Hierbei zeigen die Auswertungen der Elemente Silber und Zinn höhere Gehalte, welche in direktem Zusammenhang mit dem Stoffverbot der RoHS (Blei in Lotten) und dem doppelten Einsatz an aufgegebenem Leiterplattenmaterial (Batch 6) stehen.

Das Element Blei weist in Batch 2 und 5 die höchsten Gehalte auf. Dies kann unter anderem an der Lebensdauer der verwendeten Geräte liegen. Nachdem es sich um EAG-klein handelt, welche eine im Vergleich zu IT-Ware durchwegs lange Lebensdauer (Staubsauger in ländlichen Gebieten - 15 Jahre) besitzen, hat sich das Stoffverbot der RoHS noch nicht in der Zusammensetzung der Schrotte bemerkbar gemacht. Die hohen Fe- und Ni-Gehalte ergeben sich durch den verstärkten Einsatz an IT-Schrotten und verwendeten

Computergehäusen. Höhere Nd-Gehalte in Batch 6 lassen sich durch eine häufigere Verwendung seltenerdhaltiger Magnete in IT-Geräten erklären.

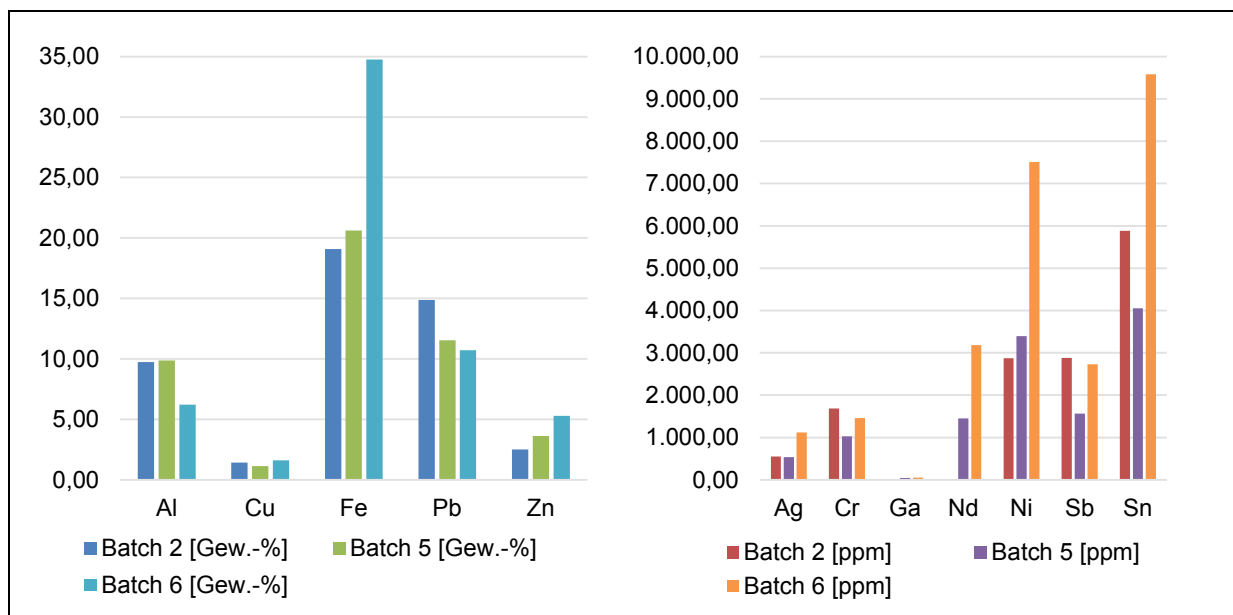


Abbildung 8-6: Darstellung der Zusammensetzung der Staubfraktion D2 aller analysierter Batches

Im Zuge der Probencharakterisierung wurde eine thermische Behandlung zur Reduktion enthaltener organischer Komponenten durchgeführt. Diese ergab eine Massenreduktion von bis zu 30 %, welche sich auf die bis dato zu geringen Elementgehalte im ppm-Bereich auswirkt. Durch eine Anreicherung wirtschaftlich interessanter Metalle (z.B. Edelmetalle) könnten die derzeit noch thermisch verwerteten und endgelagerten Stäube einem Recycling zugeführt werden. Eine Möglichkeit stellt hierbei die Brikettierung mit anschließender Verwertung in der Cu-Hütte dar. Die Schlämme fanden im Zuge der Charakterisierung keine Berücksichtigung.

8.4 Verwertung der Magnetschrotte

Die umfassenden Charakterisierungen unterschiedlichster Magnetmaterialien zeigen keine wesentlichen Seltenerd-Inhalte. Bei den vorliegenden Proben handelte es sich zum größten Teil um Ferritmagnete, die keiner getrennten Erfassung aus den EAG-Strömen bedürfen. Seltenerd-Permanentmagnete aus EAG sind sehr klein und machen aus diesem Grunde einen verschwindend geringen Anteil der gesamt in den Prozess fließenden EAG-Ströme aus. Aus diesem Grund ist eine getrennte Erfassung in einer Recyclingroute für EAG nicht sinnvoll. Des Weiteren sind in bestehenden, derzeit am Markt verfügbaren Schrotten kaum Permanentmagnete auf Seltenerdbasis zu finden, da diese hauptsächlich in neuen Gerätetechnologien Einsatz finden. Eine Abtrennung in verwertbaren Mengen durch

mechanische bzw. physikalische Methoden wäre nach aktuellem Stand unwirtschaftlich und technisch nicht realisierbar. Nachdem sich in den EAG-Strömen als auch zusätzlich analysierten Magneten keine Seltenen Erden nachweisen ließen, fand keine Entwicklung möglicher Konzepte zur getrennten Erfassung und Verwertung statt.

Mögliche künftige Forschungsbereiche liegen im Bereich des Permanentmagnetrecyclings aus getrennt gesammelten EAG-Fractionen mit bekannten Metallgehalten, wie beispielsweise Festplatten.

8.5 Antimonrückgewinnung aus Kunststoffen

Erste Untersuchungen im Bereich der thermischen Vorbehandlung gaben Aufschluss über das Verhalten der vorliegenden Kunststofffraktion (ABS). Hierbei stellte sich heraus, dass der größte Anteil (ca. 94 %) thermisch zersetzt und mit der Gasphase ausgetragen wird. Die Antimoninhalte als auch jene der anderen Elemente, wie Si und Ti verblieben jedoch im Feststoff. Aus diesem Grund konnten weitere Behandlungsschritte zur Rückgewinnung des Antimons aus dem angereicherten Rückstand erfolgen.

Diverse Versuche im Bereich der Pyro- und Hydrometallurgie ermöglichten die Entwicklung zweier Verfahrenskonzepte zur Rückgewinnung von Antimon aus flammhemmenden Kunststoffen (siehe Abbildung 7-1). Das hydrometallurgische Verfahren sieht den Einsatz eines thermisch vorbehandelten Kunststoffes vor, da das direkte Einbringen zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Die Verwendung von Salzsäure erwies sich als beste Variante, da diese eine Lösung des Antimons aus dem Kunststoff ermöglicht. Bei den Auswertungen ergaben sich Schwierigkeiten in der quantitativen Bestimmung der Elemente, sodass keine genauen Schlüsse über die Effizienz der durchgeführten Versuche getroffen werden können. Die Auswertung der Messung mittels RFA erfolgt durch die Software Uniquant. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass vorhandene Elemente nur in der höchstmöglichen Oxidationsstufe oder als Reinmetalle vorliegen. Beim Probenmaterial, also dem Rückstand aus der Laugung, handelt es sich um Bestandteile in unterschiedlichen Stoffgruppen etc. Die Software zieht jedoch nur eine Variante in Betracht und ermittelt die Gehalte aller Elemente auf diese Weise ohne Berücksichtigung der tatsächlich vorliegenden Form der Metalle. Aus diesem Grund handelt es sich bei dieser Analysenmethode um eine semiquantitative Auswertung und die Ergebnisse können lediglich als Näherung betrachtet werden. Erst durch entsprechende Standards aus vergleichbaren Gemengen zur Kalibrierung könnten genauere Werte aus der Messung resultieren. Bei der ICP-MS handelt es sich um die gängige Variante kleine Konzentrationen in Lösung vorliegender Metalle zu analysieren. Es kommt bei gewissen Elementen, nachweislich auch bei SiO_2 , zu Problemen bezüglich eines vollständigen Probenaufschlusses, wodurch Verfälschungen der

Endergebnisse auftreten. Es ist jedoch in den finalen Auswertungen eine Tendenz zur wachsenden Ausbeute von Antimon bei steigendem Feststoff zu Flüssigkeits-Verhältnis zu erkennen.^[59]

Bei der pyrometallurgischen Route kam ein unbehandeltes Kunststoffmaterial zum Einsatz, da es im Zuge der schmelzmetallurgischen Behandlung zwangsläufig zu einer thermischen Behandlung kommt. Der direkte Materialeintrag hat eine Energie- und eine damit einhergehende Kostenersparnis zur Folge. Das Kunststoffmaterial wird mithilfe eines Bleibades zersetzt. Dieses Sammelmetall erweist sich als die beste Variante, da im Zuge des Bleirecyclings eine selektive Oxidation als Raffinationsschritt zur Entfernung des enthaltenen Antimons gängige Praxis ist. Dies gestattet eine Antimonrückgewinnung mit Hilfe eines bereits bestehenden, etablierten Verfahrens. Es wurden zwei Varianten der Materialaufgabe in die Schmelze untersucht. Zum einen erfolgte der Einsatz der festen Probe auf das bereits flüssige Metallbad. Hieraus resultierten wenig zufriedenstellende Ergebnisse, da es durch den Dichteunterschied nicht möglich war eine vollständige Lösung der Probe im Metallbad zu gewährleisten. Große Anteile an Antimon in der Schlacke waren die Folge. Die zweite Methode stellte das Übergießen der Kunststoffprobe mit flüssigem Blei dar. Daraus resultiert ein besserer Stoffaustausch, wodurch höhere Antimongehalte in der Schmelze erzielt werden konnten. Bei beiden Versuchsergebnissen zeugen hohe Bleigehalte in der Schlacke von einer zu wenig reduzierenden Atmosphäre. Eine zweckmäßige Adaption der Prozessparameter sollte noch bessere Antimonausbeuten im Blei ermöglichen.

Weitere Forschungstätigkeiten sind im Bereich der Analysenmethoden von flammhemmenden Kunststoffen unumgänglich, da diese bei der hydrometallurgischen Behandlung keine repräsentativen Ergebnisse erbrachten. Darüber hinaus wäre die Anwendung der Gewinnungselektrolyse für Antimon aus der Lösung hinsichtlich Effektivität und Effizienz zu überprüfen. Im Bereich der pyrometallurgischen Behandlung gilt es die Versuchsparameter durch Zusätze und Spülgase zu adaptieren, um eine stärker reduzierende Atmosphäre zu gewährleisten und dadurch die Antimonausbeuten im Metall zu erhöhen. Der nächste Schritt stellt die selektive Oxidation des Antimons aus dem Blei dar. In den flammhemmenden Kunststoffen ist neben Antimon auch Brom enthalten, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. In der Bleihütte wären etwaige Abgasreinigungsaggregate (z.B. Wäscher) zu installieren, um verflüchtigte Halogene zu entfernen und die Emission von toxischen Substanzen zu verhindern.

8.6 Recyclingkonzepte für PV-Module

Mithilfe unterschiedlicher, getesteter thermischer und mechanischer Vorbehandlungsschritte der zur Verfügung stehenden Dünnschichtmodule konnte die beste Variante ermittelt werden. Hierbei stellte sich die pyrolytische Vorbehandlung als die geeignetste Möglichkeit heraus, das Modul für weitere nasschemische Behandlungsschritte vorzubereiten. Es erfolgt eine Trennung des Oberflächenglases vom Basissubstrat inklusive der aufgetragenen Dünnschichten durch thermische Entfernung des Kunststoffklebers. Das Oberflächenglas kann somit direkt im Glasrecycling eingesetzt werden, da es keine Verunreinigungen enthält. Das Basissubstrat mit aufgebrachtener Dünnschicht ist jedoch in weiteren Schritten zu behandeln, um die kritischen Rohstoffe zu gewinnen und anzureichern. Ein wesentlicher Schritt stellt die Laugung unter Verwendung von sauren Medien dar. Hierbei ermöglichte vor allem die Verwendung von Schwefelsäure mit einem geeigneten Oxidationsmittel eine Lösung und Anreicherung der in einem Dünnschichtmodul enthaltenen Elemente. Im nächsten Schritt erfolgte eine Abtrennung der einzelnen Metalle in der Lösung durch eine selektive Fällung. Als Reagenz wurde Zinkoxid gewählt, da dieses Element bereits in Dünnschichtzellen Einsatz findet und es dadurch zu keinen weiteren Verunreinigungen kommt. Bei diesem Vorgang entstehen mehrere Teilfraktionen mit jeweils anderen angereicherten Elementen aufgrund variierender Zinkoxidzugaben. Zum einen findet eine Zugabe kleinerer Mengen in mehreren Schritten, zum anderen dessen Einsatz in großen Mengen und wenigen Schritten statt.^[61, 62]

Der Vergleich der beiden Methoden unterschiedlicher Trennschnitte lässt vermuten, dass die ZnO-Zugabe in kleineren Mengen und dafür in mehreren Schritten zu höheren Ausfällungsraten führt als eine Beimengung in wenigen Stufen und größeren Mengen. Mit Zinkoxid als Fällungsmittel lässt sich Indium fast vollständig aus der Lösung abzutrennen. Das Element Selen ist am Ende kaum noch in der Lösung vorhanden. Von Kupfer und Gallium können jeweils über zwei Drittel als Niederschlag extrahiert werden. Weniger effektiv war der Einsatz von ZnO bei Molybdän, hier fiel durchschnittlich die Hälfte der in der Lösung enthaltenen Menge aus. Des Weiteren verblieb Cadmium nahezu vollständig in der Lösung. Zusammenfassend stellt ZnO ein grundsätzlich geeignetes Fällungsmittel für die Rückgewinnung der Metalle aus der Lösung der Laugung von CIGS-Modulen dar.^[62] Weitere Forschungstätigkeiten betreffen eine weitere Abtrennung der in den Konzentraten gewonnenen Elemente, um marktfähige Produkte zu generieren.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Export ins Ausland geht der Verlust wichtiger in EAG enthaltener Rohstoffe für die EU einher. Die Aufbereitung bzw. Rückgewinnung der Materialien in den jeweiligen Zielländern erfolgt zumeist mit großen Verlusten im Bereich der zu recycelnden Wertstoffe und ist mit gesundheits- und umweltschädlichen Bedingungen verbunden. Im Vergleich dazu weist eine Aufbereitung und Rückgewinnung der beispielsweise in EAG aus der EU enthaltenen Metalle nach einem Verfahren gemäß Stand der Technik weitaus geringere Verluste auf.^[3, 4] Daraus entstand die Idee zur wissenschaftlichen Arbeit, welche sich mit der gezielten Rückgewinnung von Rohstoffen aus Elektro(-nik)altgeräten befasst. Einen Überblick des Aufbaus der wissenschaftlichen Abhandlung zeigt Abbildung 9-1.

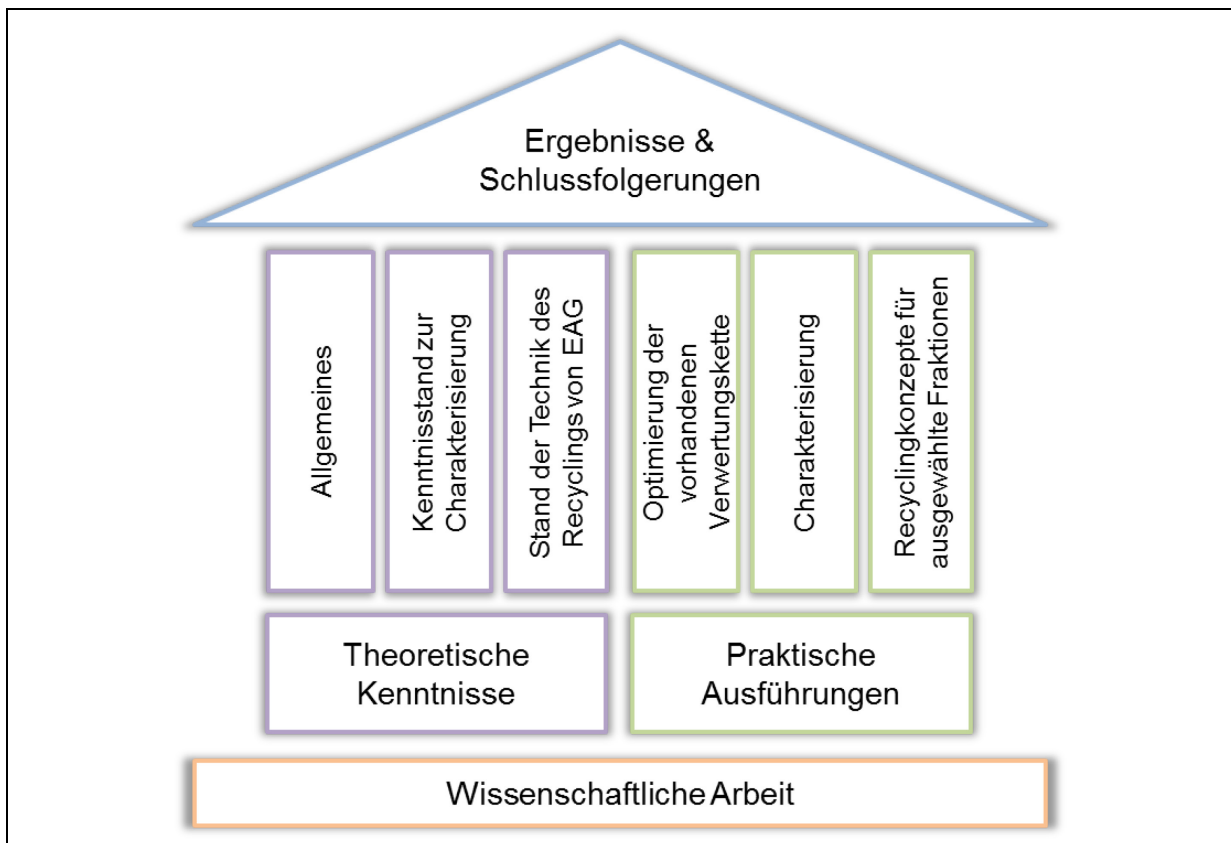


Abbildung 9-1: Überblick der wissenschaftlichen Arbeit

Im Zuge der theoretischen Kenntnisse fanden unter dem Teilbereich „Allgemeines“ wesentliche gesetzliche Rahmenbedingungen, welche im Umgang mit EAG zu beachten sind, Nennung. Des Weiteren wurde die derzeitige Situation der EAG in Bezug auf die Mengenentwicklungen und Exporte als auch die Rohstoffversorgung innerhalb Europas näher beleuchtet. Einen wichtigen Teil stellt der Kenntnisstand zur Charakterisierung von

EAG dar. Dieser umfasst die bis dato bekannten Zusammensetzungen ausgewählter Gerätefraktionen und die Erläuterungen zu deren analytischen Bestimmungen. Ein wesentlicher Aspekt ist der derzeitige Stand der Technik bezüglich des Recyclings von EAG. Hierbei finden alle derzeit umgesetzten oder zumindest in Labormaßstäben untersuchten Verwertungsverfahren einer Auswahl an Elektro(-nik)altgeräten Erwähnung. Die theoretischen Grundlagen bildeten die Basis für die praktischen Ausführungen dieser wissenschaftlichen Arbeit. Einen wichtigen Punkt stellt hierbei die Optimierung einer vorhandenen Prozesskette zur mechanischen Aufbereitung von EAG dar. Es wurden mehrere Großversuche durchgeführt, um die vorliegenden Produkt- und Zwischenströme ausreichend zu charakterisieren. Dies war zur Identifikation von Optimierungsmöglichkeiten, hinsichtlich des Metallausbringens in unterschiedlichen Fraktionen etc., essenziell. Weiters galt es den Erfolg der umgesetzten Adaptionen in der Verfahrensrouten durch nachfolgende Großversuche und deren Evaluierung festzustellen.

Eine umfassend beschriebene Charakterisierung der unterschiedlichen Schrottqualitäten als auch ausgewählter EAG im Bereich der industriellen Untersuchungen diente als Datengrundlage zur Ermittlung der Effizienz und Effektivität der mechanischen Aufbereitung. Hierbei fand eine Vielzahl an komplexen Vorbehandlungsschritten der Proben für die nachfolgenden analytischen Auswertungen statt. Die Schwierigkeit bestand darin, die durchwegs heterogenen Stoffströme in einer repräsentativen und reproduzierbaren Art und Weise zu beurteilen.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ließen sich Stoffgruppen bzw. Elektro(-nik)altgerätegruppen feststellen, bei welchen aufgrund ihrer Zusammensetzung (Gehalte an Wertmetallen, kritischen Rohstoffen etc.) ein weitergehendes Recycling zielführend ist. Im Zuge der wissenschaftlichen Arbeit wurden somit für flammhemmende Kunststoffe aus EAG als auch Dünnschichtphotovoltaikzellen Verwertungskonzepte entwickelt, welche neben unterschiedlichen Vorbehandlungsschritten pyrometallurgische und/oder nasschemische Verfahren beinhalten.

Zusammenfassend gilt zu sagen, dass sich eine der beiden auf Basis umfangreicher Charakterisierungen umgesetzten Optimierungen in der mechanischen Prozesskette als zielführend erwies. Sie ermöglicht eine bessere Auftrennung der in der vorliegenden Fraktion enthaltenen Materialkomponenten und damit eine gesteigerte Metallanreicherung. Die Reduktion der noch enthaltenen metallischen Bestandteile erweist sich als durchaus sinnvoll, da es sich bei der betreffenden Fraktion um ein zu deponierendes Material handelt und die finanziellen Einbußen damit minimiert werden können. Des Weiteren fand im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit die Ausarbeitung von Verwertungsrouen für zwei EAG-Fraktionen statt.

Mögliche zukünftige Forschungsschwerpunkte liegen in der Anpassung der Analysemethoden hinsichtlich bestimmter Materialgruppen, da diese im Zuge der Arbeit zum Teil zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führten. Weiters sind im Bereich der entwickelten Recyclingkonzepte Untersuchungen und Versuchsreihen durchzuführen, um deren Effizienz maßgeblich zu steigern.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Parlament und Rat: Basler Übereinkommen über die grenzüberschreitende Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung, 2016. Internet: <http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung/Bundesnormen/10010756/Basler%20c3%9cbereinkommen%2c%20Fassung%20vom%2004.09.2013.pdf>. (Letzter Abruf: 03.02.2016).
- [2] Hagelüken, C.: Edelmetallrecycling - Status und Entwicklungen GDMB, Hrsg. Clausthal, Sondermetalle und Edelmetalle, 2011.
- [3] Europäische Kommission: Bericht über die Umsetzung der Rohstoffinitiative, Brüssel, 2013. Internet: http://www.parlament.gv.at/PAKT/EU/XXIV/EU/11/93/EU_119310/imfname_10408604.pdf. (Letzter Abruf: 01.03.2016).
- [4] Europäische Kommission: Report on critical raw materials for the EU: Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, 2014.
- [5] Dwivedy, M. und Mittal, R. K.: Estimation of future outflows of e-waste in India, Waste Management, Nr. 3, 2010, 483–491.
- [6] Martens, H. und Goldmann, D.: Recyclingtechnik - Fachbuch für Lehre und Praxis: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [7] Afroz, R. et al.: Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia – a case study on household WEEE management, Journal of Cleaner Production, 2013, 185–193.
- [8] Baldé, C. P. et al.: The global e-waste monitor 2014: Quantities, flows and resources, United Nations University, Bonn, 2014. Internet: <https://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>. (Letzter Abruf: 09.05.2016).
- [9] Brown, S.: Strategic analysis report on illegal export of WEEE to non-OECD countries INTERPOL, Hrsg. Internet: <http://www.interpol.int/contentinterpol/search?SearchText=>

STRATEGIC+ ANALYSIS+REPORT+ON+ILLEGAL+EXPORT+OF+ELECTRONIC+WASTE+TO+NON-OECD+COUNTRIES&x=0&y=0. (Letzter Abruf: 09.02.2016).

- [10] United Nations Office on Drugs and Crime: Transnational organized crime in East Asia and the Pacific, UNODC, 2013. Internet: https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/Studies/TOCTA_EAP_web.pdf. (Letzter Abruf: 09.02.2016).
- [11] Huisman, J. et al.: Countering WEEE Illegal Trade (CWIT) Summary Report, Market Assessment, Legal Analysis, Crime Analysis and Recommendations Roadmap, Lyon, 2015. Internet: <http://www.cwitproject.eu/wp-content/uploads/2015/08/CWIT-Final-Summary1.pdf>. (Letzter Abruf: 08.02.2016).
- [12] Müller, F.: Elektroschrott: Recycling vs. Export. Hamburg, 2013. (Letzter Abruf: 09.02.2016).
- [13] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: Richtlinie über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien, 2008. (Letzter Abruf: 04.02.2016).
- [14] Land Nordrhein-Westfalen vertreten durch die Bezirksregierung Münster: Abfall. Internet: http://www.bezreg-muenster.nrw.de/de/umwelt_und_natur/abfall/_ablage/bilder/abfallhierarchie_original.jpg. (Letzter Abruf: 03.02.2016).
- [15] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Verordnung über ein Abfallverzeichnis. *Abfallverzeichnisverordnung*, BGBl. II Nr. 570/2003, 2016. (Letzter Abruf: 04.02.2016).
- [16] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte, 2012. Internet: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:de:PDF>. (Letzter Abruf: 03.02.2016).
- [17] Huisman, J. et al.: The Dutch WEEE Flows: 2011 Dutch E-Waste Quantification United Nations University, Hrsg. Bonn, 2012. Internet: http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Report_Dutch_WEEE_Flows%202012%2003%2015.pdf. (Letzter Abruf: 23.02.2016).

- [18] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Verordnung über die Abfallvermeidung, Sammlung und Behandlung von elektrischen und elektronischen Altgeräten. *EAG-VO*, BGBl. II Nr. 121/2005, 2016. Internet: <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20004052>. (Letzter Abruf: 03.02.2016).
- [19] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, 2003. Internet: <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0095&from=DE>. (Letzter Abruf: 04.02.2016).
- [20] Li, J. et al.: Regional or global WEEE recycling. Where to go?, *Waste Management*, Nr. 4, 2013, 923–934.
- [21] Reuter, M. A. et al.: Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure. A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, United Nations Environment Programme, 2013. Internet: http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metal_Recycling_Full_Report.pdf. (Letzter Abruf: 21.03.2016).
- [22] Saner, K. und Schilling S.: Optimierung der Steuerung und Kontrolle grenzüberschreitender Stoffströme bei Elektroaltgeräten / Elektroschrott. Internet: http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/3708_93_300_bf.pdf. (Letzter Abruf: 09.09.2013).
- [23] Basel Convention et al.: Where are WEEE in Africa Basel Convention, UNEP, EMPA, Öko-Institut e.V, und Impel, Hrsg. Internet: http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/pub/WhereAreWeeInAfrica_ExecSummary_en.pdf. (Letzter Abruf: 09.02.2016).
- [24] Kommission der europäischen Gemeinschaften: Die Rohstoffinitiative - Sicherung der Versorgung Europas mit den für Wachstum und Beschäftigung notwendigen Gütern. SEK(2008)2741, Brüssel. Internet: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0699:FIN:DE:PDF>. (Letzter Abruf: 01.03.2016).

- [25] Drobe, M. und Killiches, F.: Vorkommen und Produktion mineralischer Rohstoffe - ein Ländervergleich Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hrsg. Hannover, 2014. Internet: http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/studie_rohstoffwirtschaftliche_einordnung_2014.pdf?__blob=publicationFile&v=4. (Letzter Abruf: 01.03.2016).
- [26] Europäische Kommission: Den Kreislauf schließen: Kommission verabschiedet ehrgeiziges neues Maßnahmenpaket zur Kreislaufwirtschaft, um die Wettbewerbsfähigkeit zu steigern, Arbeitsplätze zu schaffen und ein nachhaltiges Wachstum zu erreichen, Brüssel, 2015. Internet: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_de.htm. (Letzter Abruf: 26.09.2016).
- [27] United Nations University: 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment: Annex to the Final Report, 2007.
- [28] Höggerl, G.: Aufbereitung von Elektroaltgeräten nach dem neuesten Stand der Technik, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Nr. 6, 2015, 275–283.
- [29] Chancerel, P. und Rotter, S.: Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment, Waste Management, Nr. 8, 2009, 2336–2352.
- [30] Cucchiella, F. et al.: Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 263–272.
- [31] Buchert, M. et al.: Recycling kritischer Rohstoffe aus Elektronik-Altgeräten: LANUV-Fachbericht 38, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen, 2012. Internet: http://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_commercedownloads/30038.pdf. (Letzter Abruf: 22.02.2016).
- [32] Blauth, F. et al.: Handbuch: Verwertung von LCD-Panelen, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V, Duisburg, 2011.
- [33] Oguchi, M. et al.: A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources, Waste Management, Nr. 9-10, 2011, 2150–2160.

- [34] Tesar, M. und Öhlinger, A.: Flachbildschirmaltgeräte: Anforderungen an die Behandlung und Status in Österreich Umweltbundesamt, Hrsg. Wien, 2012. Internet: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0384.pdf>. (Letzter Abruf: 08.03.2016).
- [35] Hischier, R. und Baudin, I.: LCA study of a plasma television device, *Int J Life Cycle Assess*, Nr. 5, 2010, 428–438.
- [36] Cui, J. und Forssberg, E.: Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery, *Waste Management*, Nr. 3, 2007, 415–424.
- [37] Manhart, A. und Grießhammer, R.: Soziale Auswirkungen der Produktion von Notebooks: Beitrag zur Entwicklung einer Produktnachhaltigkeitsanalyse (PROSA) Öko-Institut e.V, Hrsg. 2006. Internet: <http://www.oeko.de/oekodoc/291/2006-010-de.pdf>. (Letzter Abruf: 04.03.2016).
- [38] Hagelücken, C.: Opportunities & challenges to recover scarce and valuable metals from electronic devices. Paris, 2008. Internet: <http://www.oecd.org/env/indicators-modelling-outlooks/Hagel%C3%BCken.pdf>. (Letzter Abruf: 04.03.2016).
- [39] Geyer, R. und Doctori Blass, V.: The economics of cell phone reuse and recycling, *Int J Adv Manuf Technol*, Nr. 5-8, 2010, 515–525.
- [40] Wade, A.: 18. Kolloquium Abfall & Altlasten aktuell-Recyclingpotentiale bei Photovoltaikanlagen, 2012. Internet: http://www.tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_forst_geo_und_hydrowissenschaften/fachrichtung_wasserwesen/iaa/service/skripte/ws_11_12/18_kolloqu_iaa_2011_12/120112%20VL%20Wade_Photoovoltaikanlagen.pdf. (Letzter Abruf: 19.11.2013).
- [41] Benedek, L. et al.: Recyclingkonzepte für Photovoltaikanlagen: Recycling und Rohstoffe, 7, 231–250.
- [42] Palitzsch, W., Technisches Verfahren zum Recycling von Dünnschicht solarzellenmodulen, DE DE20081058530 20081121, 27.05.2010
- [43] Marwede, M. et al.: Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – Current feasible processes, *Renewable Energy*, 2013, 220–229.

- [44] Baltic recycling e-waste and plastics treatment: Electronic waste. Internet: <http://www.perdirbimas.eu/en/electronic-waste>. (Letzter Abruf: 16.06.2016).
- [45] United Nations Environment Programme und United Nations University: Recycling - From E-Waste To Resources: Sustainable Innovation and Rechnology Transfer Industrial Sector Studies, 2009. Internet: http://www.unep.org/pdf/Recycling_From_e-waste_to_resources.pdf. (Letzter Abruf: 23.02.2016).
- [46] Cui, J. R. et al.: Recovery of Metals from Shredded Television Scrap Science Press, Hrsg. Beijing, 2008.
- [47] Ghosh, B. et al.: Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status, Journal of Cleaner Production, 2015, 5–19.
- [48] Goosey, M. und Kellner, R.: A Scoping Study: End-of-Life Printed Circuit Boards, 2002. Internet: http://www.cfsd.org.uk/seeba/TD/reports/PCB_Study.pdf. (Letzter Abruf: 19.04.2016).
- [49] Meskers, C. et al.: Impact of pre-processing routes on precious metal recovery from PCs, Proceedings of the European Metallurgical Conference 2009, 2009.
- [50] Antonelli, M. und Desideri, U.: The doping effect of Italian feed-in tariffs on the PV market, Energy Policy, Nr. 67, 583–594.
- [51] Drouiche, N. et al.: Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 936–943.
- [52] Choi, J. und Fthenakis, V.: Crystalline silicon photovoltaic recycling planning: macro and micro perspectives, Journal of Cleaner Production, 2014, 443–449.
- [53] Benedek, L. et al.: Challenges regarding recycling of REEs from permanent magnets in a WEEE-fraction: European Metallurgical Conference *EMC 2015*, 2, 785–798.
- [54] Reichl, C. et al.: World-Mining-Data: Minerals Production Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft, Hrsg. Wien, 2016. Internet: <http://www.bmfwf.gv.at/EnergieUndBergbau/WeltBergbauDaten/Seiten/default.aspx>. (Letzter Abruf: 09.09.2016).

- [55] Oberbach, K. et al.: Saechtling-Kunststoff-Taschenbuch: Hanser, 2004.
- [56] Brebu, M. et al.: Effect of flame retardants and Sb₂O₃ synergist on the thermal decomposition of high-impact polystyrene and on its debromination by ammonia treatment, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Nr. 1-2, 2007, 346–352.
- [57] Henckens, M. et al.: How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use, Resources, Conservation and Recycling, 2016, 54–62.
- [58] Edelmetall-Service GmbH & Co. KG: Leiterplatten-Recycling. Internet: <http://www.scheideanstalt.de/leiterplatten-klasse-1/>. (Letzter Abruf: 16.06.2016).
- [59] Baumgartner, H. J.: Antimon Rückgewinnung aus flammhemmenden Kunststoffen. Bakkalaureatsarbeit, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2016.
- [60] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde: Walter de Gruyter, 1983.
- [61] Maurer, N.: Recycling von Photovoltaik-Modulen. Bakkalaureatsarbeit, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2015.
- [62] Maurer, N.: Recycling und Rückgewinnung der Wertmetalle aus CIGS-Modulen. Masterarbeit, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2016.
- [63] Ansara, I. et al.: Thermochemical database for light metal alloys: Definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys, Belgien. Internet: <https://materialsdata.nist.gov/dspace/xmlui/handle/11256/618>. (Letzter Abruf: 28.06.2016).

11. Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadienstyrol
EAG	Elektro(-nik)altgeräte
ITG	Induktionstiegelofen
LP	Leiterplatten
MGG	Müller-Guttenbrunn Gruppe mbH
MM	Mischmetalle
PCB	Printed circuit boards
PGM	Platingruppenmetalle
SEE	Elemente der Seltenen Erden
SEM	Seltenerdmetalle
VM	Verbundmaterial
WEEE	Waste electric and electronic equipment

12. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	WEEE-Mengen der EU in Gruppen kategorisiert und nach Mitgliedsstaaten gegliedert (durch Autor abgeändert)	5
Abbildung 2-2:	Fünfstufige Abfallhierarchie laut Abfallrahmenrichtlinie.....	6
Abbildung 2-3:	Weltkarte mit den wesentlichen WEEE-Stoffströmen	8
Abbildung 2-4:	Bergwerksproduktion (farbig) und Reserven (Kreise) der Länder in Prozent.....	10
Abbildung 3-1:	Durchschnittliche Zusammensetzung von WEEE in Prozent (Grafik durch Autor abgeändert)	12
Abbildung 3-2:	Zusammensetzung von LCD-Panelen nach Zerlegeversuchen in kg (Grafik durch Autor abgeändert).....	14
Abbildung 3-3:	Zusammensetzung eines LCD-TV in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert).....	16
Abbildung 3-4:	Charakterisierung von TV-Altgeräten (Grafik durch Autor abgeändert)....	17
Abbildung 3-5:	Materialzusammensetzung eines Notebooks in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert)	18
Abbildung 3-6:	Zusammensetzung eines Smartphone in [Gew.-%] (Grafik durch Autor abgeändert).....	20
Abbildung 3-7:	Überblick zu unterschiedlichen Photovoltaik-Technologien (Grafik durch Autor abgeändert)	21
Abbildung 3-8:	Schematischer Aufbau einer CIGS-Zelle (Grafik durch Autor abgeändert).....	23
Abbildung 4-1:	Metallrad der Sekundärmetallurgie (Grafik durch Autor abgeändert)	25
Abbildung 4-2:	Recycling-Raten unterschiedlicher Elemente (Grafik durch Autor abgeändert).....	26
Abbildung 4-3:	Prinzipielle Recyclingkette für diverse Wertmetalle (Grafik durch Autor abgeändert).....	27
Abbildung 4-4:	Automatische sensor-basierte Sortierung	29
Abbildung 4-5:	Wirbelstromscheider zur Trennung unterschiedlicher Materialien	29
Abbildung 4-6:	Hydrozyklon zur Trennung nach Dichte bzw. Partikelgröße.....	30
Abbildung 4-7:	Allgemeines Fließbild der Kupferproduktion (Grafik durch Autor abgeändert).....	32
Abbildung 5-1:	Projekthalte und wesentliche Aufgabenbereiche im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit	43

Abbildung 5-2:	Verfahrensrouten der MGG zur WEEE-Aufbereitung (Grafik durch Autor abgeändert).....	44
Abbildung 6-1:	Charakterisierungsablauf unterschiedlichster Proben auf pyrometallurgischem Weg	53
Abbildung 6-2:	Charakterisierungsablauf unterschiedlichster Proben auf hydrometallurgischem Weg	54
Abbildung 6-3:	A7Z vor Entmagnetisierung im Veraschungssofen (links) bei 700 °C und zwei Stunden Haltezeit und danach (rechts).....	55
Abbildung 6-4:	Siebfraktion > 6,3 mm mit anschließender händischer Sortierung der Magnetmaterialien (weiß).....	56
Abbildung 6-5:	Übersicht zu den analysierten Bereichen einer Probe von Magneten aus A3Z > 6,3 mm (REM-Aufnahme sowie Spektren (EDX)).....	56
Abbildung 6-6:	Probenmaterial aus dem Teilstrom B6.....	58
Abbildung 6-7:	Schmelzprobe B6 – komplett (links) und im Querschnitt (mitte und rechts).....	58
Abbildung 6-8:	Prozentuelle Elementverteilung der Probe B6 – Batch 1	60
Abbildung 6-9:	Probenmaterial aus der Fraktion B8 – Batch 1	61
Abbildung 6-10:	Fraktion D2 (links), D2A (mitte), D2C (rechts) – Batch 1.....	62
Abbildung 6-11:	Probenmaterial aus der Fraktion D16 – Batch 1	63
Abbildung 6-12:	Probenregulus (links) und Querschnitt (rechts) aus der Fraktion D16-2 – Batch 1.....	64
Abbildung 6-13:	Probe aus der Fraktion D18 – Batch 1.....	65
Abbildung 6-14:	REM-Bild und EDX-Analyse des Niederschlags aus der Probe D18 – Batch 1.....	65
Abbildung 6-15:	REM-Aufnahmen der gebildeten AgCl-Kristalle auf Pb-Cl D18 – Batch 1.....	66
Abbildung 6-16:	Probe aus der Fraktion D30 – Batch 1.....	67
Abbildung 6-17:	Probe aus der Fraktion F7Z ohne Leiterplatten – Batch 1.....	68
Abbildung 6-18:	Probenregulus aus dem Schmelzversuch zur Fraktion F7Z – Batch 1.....	68
Abbildung 6-19:	Probe aus der Fraktion F15Z – Batch 1.....	69
Abbildung 6-20:	Viertelung der Probe aus der Fraktion F15Z – Batch 1.....	70
Abbildung 6-21:	Probe aus der Fraktion G7Z – Batch 1	71
Abbildung 6-22:	Probenmaterial aus der Fraktion C3Z – Batch 2.....	72
Abbildung 6-23:	Probenmaterial aus der Fraktion D6 – Batch 2.....	73
Abbildung 6-24:	Ausgangsmaterial (1) und daraus optisch sortierte Fraktionen (A-C) der Probe aus der Fraktion D18 – Batch 2	74
Abbildung 6-25:	Drei Partikel der drei Fraktionen der Probe D18 – Batch 2	75

Abbildung 6-26:	Fraktion A aus der Probe D18 – Batch 2 vor der Laugung (A) und danach (B)	75
Abbildung 6-27:	Fraktion C aus der Probe D18 vor der Laugung (A) und danach (B) – Batch 2.....	77
Abbildung 6-28:	Massenanteil der drei händisch sortierten Teilfraktionen (A...Kupfer, B...Messing, C...Mischung) aus der Fraktion D18 - Batch 2	78
Abbildung 6-29:	Probe aus der Fraktion D20 – Batch 2.....	79
Abbildung 6-30:	Probe aus der Fraktion F27 – Batch 2.....	80
Abbildung 6-31:	Fraktion B6 und B8 – Batch 3.....	82
Abbildung 6-32:	Durchführung der Charakterisierung von Leiterplatten	87
Abbildung 6-33:	ABS-Kunststoff aus der Aufbereitung von EAG	91
Abbildung 6-34:	Mittels REM/EDX bestimmter Schichtaufbau eines CIGS-Moduls	92
Abbildung 6-35:	Vergrößert dargestellte und mittels REM/EDX analysierte CIGS-Schicht und dessen Spektrum	93
Abbildung 7-1:	Recyclingverfahren zur Rückgewinnung von Antimon aus ABS	95
Abbildung 7-2:	Antimonausbeute bei der Laugung von pyrolysiertem ABS mit unterschiedlichen S:L-Verhältnissen	97
Abbildung 7-3:	Antimonausbeute bei der Laugung von veraschtem ABS mit unterschiedlichen S:L-Verhältnissen	97
Abbildung 7-4:	Vergleich von Input zu Output der Elementmassen von pyrolysiertem ABS mit 32 %-iger HCl und einem S:L-Verhältnis von 1:20	98
Abbildung 7-5:	Elementverteilung des Schmelzversuchs mit flüssigem Blei und chargiertem ABS	101
Abbildung 7-6:	Verfahrensprinzip der kontinuierlichen Entfernung von Sn, As und Sb im Flammofen. a...Blechwanne, b...Mauerwerk, c...Ölbrenner, d...Kühlkästen.....	102
Abbildung 7-7:	Recyclingverfahren zur Metallrückgewinnung aus CIGS-Modulen.....	103
Abbildung 7-8:	Mittels ICP-MS ermittelte Metallinhalte in der Lösung eines Fällungsversuches mit 21 Trennschritten als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmenge, 250 ml (Grafik durch Autor abgeändert)	106
Abbildung 7-9:	Metallinhalte in der Lösung im Verlauf einer zweistufigen Fällung gemäß REM/EDX-Analyse der Niederschläge, 700 ml (Grafik durch Autor abgeändert)	106
Abbildung 7-10:	Metallinhalte in der Lösung im Verlauf einer zweistufigen Fällung gemäß REM/EDX-Analyse der Niederschläge, 1.000 ml (Grafik durch Autor abgeändert)	107

Abbildung 8-1:	Zusammensetzung der Eisenfraktion B6 aller analysierter Batches	110
Abbildung 8-2:	Zusammensetzung der unmagnetischen Fraktion B12Z aller analysierter Batches.....	111
Abbildung 8-3:	Absolute Änderung der Gehalte der Leiterplattenfraktionen F16 zu A4 aus Batch 3 und 5	112
Abbildung 8-4:	Absolute Änderung der Gehalte der Leiterplattenfraktionen F16 zu A4 aus Batch 4 und 6	113
Abbildung 8-5:	Darstellung der Zusammensetzung der Staubfraktion B4 aller analysierter Batches.....	115
Abbildung 8-6:	Darstellung der Zusammensetzung der Staubfraktion D2 aller analysierter Batches.....	116
Abbildung 9-1:	Überblick der wissenschaftlichen Arbeit	120
Abbildung 14-1:	Geräte Kategorien nach Elektroaltgeräte-VO	II
Abbildung 14-2:	Arbeitsanweisungen unterschiedlicher Gerätedemontagen zur Ermittlung der Zusammensetzung.....	V
Abbildung 14-3:	Fließbild für eine kombinierte Blei- und Kupferproduktion des Unternehmens Boliden.....	VI
Abbildung 14-4:	Fließbild des Kayser-Recycling-Systems für Kupfer und kupferhaltige Reststoffe des Unternehmens Aurubis	VI
Abbildung 14-5:	Fließbild für die kombinierte Blei- und Kupferproduktion des Unternehmens Umicore	VII
Abbildung 14-6:	Schmelzprobe aus dem Teilstrom B8 – Batch 1	IX
Abbildung 14-7:	REM/EDX-Analyse C3Z – Batch 1	X
Abbildung 14-8:	Kondensat, REM-Aufnahme und Spektrum zur Probe D16-1-Kondensat – Batch 1	XI
Abbildung 14-9:	Regulus aus dem Schmelzversuch zur Fraktion D16-1 – Batch 1	XII
Abbildung 14-10:	Zweiphasendiagramm des Systems Cu-Fe	XII
Abbildung 14-11:	Laugungsrückstand einer mit Königswasser aufgeschlossenen Probe aus der Fraktion D30 – Batch 1	XIII
Abbildung 14-12:	Gegenüberstellung der Proben vor (1) und nach (2) Glühung aus der Fraktion F15Z – Batch 1	XIV
Abbildung 14-13:	Salzschlacke und Probenregulus von dem Schmelzversuch zur Fraktion G7Z – Batch 1	XVI
Abbildung 14-14:	Staubfraktionen D2C, D2D, D2E, D2F und D8 – Batch 2	XVII
Abbildung 14-15:	Regulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch zur Fraktion D6 – Batch 2.....	XIX

Abbildung 14-16: Probenmaterial (links), Regulus (mitte) und Schlacke (rechts) aus der Fraktion D16 – Batch 2.....	XX
Abbildung 14-17: Anteil der Teilfraktionen (A...Kupfer, B...Messing, C... graue Mischung) aus D34 – Batch 2	XXIII
Abbildung 14-18: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch zur Fraktion F27 – Batch 2.....	XXIV
Abbildung 14-19: B4 – Staubfraktion – Batch 3.....	XXVI
Abbildung 14-20: Probenmaterial B10Z-B12Z – Batch 3.....	XXVII
Abbildung 14-21: Kupfergewölle E6 – Batch 3	XXVIII
Abbildung 14-22: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus der Probe E6 – Batch 3.....	XXVIII
Abbildung 14-23: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch F23Z-G23Z – Batch 3.....	XXX
Abbildung 14-24: Veränderung des Probenmaterials durch die Pyrolyse – Kontakte – Batch 3.....	XXXI
Abbildung 14-25: Exemplarische Darstellung einiger REM/EDX-Analysen thermisch behandelte Permanentmagnetmaterialien	XLIV
Abbildung 14-26: FTIR-Analyse eines Kunststoffes aus der Aufbereitung der MGG	XLV
Abbildung 14-27: Mechanische Aufbereitung von CIGS-Modulen mittels Backenbrecher, Links intaktes Modulsegment, in der Mitte, das Basisglas inklusive Halbleitermaterial nach der Zerkleinerung und rechts das abgeriebene Frontglas mit teilweisen Metalleinträgen	XLVIII
Abbildung 14-28: PV-Modul nach der thermischen Behandlung – beschichtetes Glas (links unten), unbeschichtetes Glas (rechts unten).....	XLIX
Abbildung 14-29: Gegenüberstellung vorbehandelter PV-Module a) pyrolysiert b) gebrochen c) original.....	XLIX
Abbildung 14-30: Bläschenbildung am Halbleitermaterial während des Laugungsprozesses	L
Abbildung 14-31: Laugungsverlauf eines PV-Modules, links oben haben sich bereits kleine Teile der Halbleiter-schicht gelöst, rechts oben ist eine Verfärbung der Lösung zu erkennen, es sind schon deutlich größere Mengen umgesetzt, unten die von dem Halbleitermaterial befreiten Glasstücke	L
Abbildung 14-32: Gegenüberstellung der gelösten Elementmassen in unterschiedlichen Medien zur Laugung von pyrolysierten PV-Modulen.....	LI

Abbildung 14-33: Serielle Anreicherung der in PV-Modulen enthaltenen Metalle durch wiederholte Laugung von PV-Schrotten in der gleichen Lösung von Schwefelsäure.....	LI
Abbildung 14-34: Versuchsaufbau der ZnO-Fällung von PV-Modulen.....	LII
Abbildung 14-35: Unterschiedliche Laugungs- bzw. Fällungsstadien von PV-Modulen, Aufbau (1), unterschiedliche Laugungsfortschritte (2-4), Zugabe von ZnO (5-7)	LIII
Abbildung 14-36: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 1.000 ml (Grafik durch Autor abgeändert)	LIII

13. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Attribute für eine recycling-orientierte Charakterisierung von EAG und dazugehörige Analysen-methoden	13
Tabelle 3-2:	SEE- und Sondermetallinhalte in LCD-Displays mit LED-Hintergrundbeleuchtung	16
Tabelle 3-3:	Edelmetallgehalte in den Leiterplatten von Flachbildschirmen.....	16
Tabelle 3-4:	Elementinhalt von TV-Altgeräten	18
Tabelle 3-5:	Edelmetallgehalte in Leiterplatten eines Notebooks	19
Tabelle 3-6:	SEE-Inhalte in Magneten eines Notebooks	20
Tabelle 3-7:	Metallgehalte eines Smartphones im Vergleich in [mg/Stk.]	21
Tabelle 3-8:	Zusammensetzung eines CIGS-Moduls in [Gew.-%]	23
Tabelle 4-1:	Delaminierungsprozesse für PV-Module in unterschiedlichen Entwicklungsstadien.....	36
Tabelle 4-2:	Übersicht von Entmantelungs- und Separationsprozessen für PV-Module	38
Tabelle 4-3:	Separations- und Anreicherungsprozesse für in PV-Modulen enthaltenen Metallen	39
Tabelle 5-1:	Herkunft und Qualitäten der Einsatzstoffe für die unterschiedlichen Batch-Versuche.....	46
Tabelle 6-1:	Übersicht zur Probencharakterisierung unterschiedlicher Batches	52
Tabelle 6-2:	Siebklassierung der Fraktion A7Z – Batch 1	55
Tabelle 6-3:	Zusammensetzung der gemessenen Bereich der Probe A3Z > 6,3 mm – Batch 1 mittels REM/EDX.....	57
Tabelle 6-4:	Elementgehalte unterschiedlicher Proben in [Gew.-%]	57
Tabelle 6-5:	Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion B6 – Batch 1	59
Tabelle 6-6:	Massenverluste bezogen. auf das jeweilige Einsatzmaterial der Proben D2, D2A und D2C – Batch 1 während der Vorbehandlung	62
Tabelle 6-7:	Elementgehalte der Proben der Fraktion D2 – Batch 1.....	63
Tabelle 6-8:	Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion D16 – Batch 1	64
Tabelle 6-9:	Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion D18 – Batch 1	66
Tabelle 6-10:	Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion F7Z – Batch 1	69
Tabelle 6-11:	Auswertung der Zusammensetzung der Probe aus Fraktion C3Z – Batch 2.....	72
Tabelle 6-12:	Drei Teilchen mit zugehörigen REM/EDX-Analysen aus D18 – Batch 2.....	75

Tabelle 6-13:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus Fraktion A aus D18 – Batch 2.....	76
Tabelle 6-14:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion B aus D18 – Batch 2	77
Tabelle 6-15:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion C aus D18 – Batch 2	78
Tabelle 6-16:	Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aus der Fraktion D18 – Batch 2.....	79
Tabelle 6-17:	Vier Gruppen der händischen Sortierung und ihre Unterfraktionen.....	81
Tabelle 6-18:	Auswertung der Ergebnisse zu den Verbundmaterialien B6 und B8 – Batch 3.....	82
Tabelle 6-19:	Metalle, -verbunde aus B6 zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials [Gew.-%]	83
Tabelle 6-20:	Elektroverbunde aus B6 zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.....	84
Tabelle 6-21:	Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 1 aus den Jahren 1989-1993	88
Tabelle 6-22:	Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 1 für unterschiedliche Baujahre	89
Tabelle 6-23:	Auswertung der MGG-Fraktionen A4 und F16 nach Batches an Hand der Mittelwerte aus je 3 Versuchen (A4...Leiterplatten nach dem Smasher, F16...Leiterplatten nach kompletter Verfahrensrouten)	90
Tabelle 6-24:	Gehalt der Elemente in einem ABS-Kunststoff	92
Tabelle 6-25:	Mittels REM/EDX ermittelte Zusammensetzung der einzelnen CIGS-Schichten in Massenprozent	93
Tabelle 6-26:	Zusammensetzung der CIGS-Schicht inklusive Kontaktierung in Massenprozent.....	94
Tabelle 7-1:	Standardnormalpotenziale der Verunreinigungen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0 und Ionenaktivitäten=1	99
Tabelle 7-2:	Auswertung des Schmelzversuches mit ABS und vorgelegtem flüssigen Blei	100
Tabelle 14-1:	Siebklassierung einer Probe aus B7 – Batch 1.....	VIII
Tabelle 14-2:	Elementgehalte der unterschiedlichen Größenklassen der Magnetfraktion B7 - Batch 1 in [Gew.-%].....	VIII
Tabelle 14-3:	Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion B8 – Batch 1	IX
Tabelle 14-4:	Siebschnitt C3Z – Batch 1	X

Tabelle 14-5:	Elementgehalte der einzelnen Größenkassen der Fraktion C3Z - Batch 1 gemäß ICP-MS in [Gew.-%]	XI
Tabelle 14-6:	Auswertung des Königswasseraufschlusses der Fraktion D30 – Batch 1	XIII
Tabelle 14-7:	Massenverluste bei der Veraschung der Proben aus der Fraktion F15Z – Batch 1	XIV
Tabelle 14-8:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe F15Z-A – Batch 1	XV
Tabelle 14-9:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe F15Z-B – Batch 1	XV
Tabelle 14-10:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion G7Z – Batch 1	XVI
Tabelle 14-11:	Vorbehandlung Staubfraktionen D2 und D8 – Batch 2	XVIII
Tabelle 14-12:	Auswertung der D2-Fraktionen und von D8 – Batch 2	XVIII
Tabelle 14-13:	Auswertung der Probe aus Fraktion D6 – Batch 2	XIX
Tabelle 14-14:	Auswertung zum Stoffstrom D16 – Batch 2	XX
Tabelle 14-15:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion D20 – Batch 2	XXI
Tabelle 14-16:	Auswertung Fraktion A aus D34 – Batch 2	XXI
Tabelle 14-17:	Auswertung der Fraktion B D34 – Batch 2	XXII
Tabelle 14-18:	Auswertung der Fraktion C D34 – Batch 2	XXII
Tabelle 14-19:	Zusammensetzung des Ausgangsmaterials D34 – Batch 2	XXIII
Tabelle 14-20:	Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion F27 – Batch 2	XXIV
Tabelle 14-21:	Ergebnisse der Fraktionen aus den Handklaubungen der Metalle/-verbunde in [Gew.-%]	XXV
Tabelle 14-22:	Ergebnisse der jeweiligen Fraktionen aus den Handklaubungen der Elektroverbunde in [Gew.-%]	XXV
Tabelle 14-23:	Massenverluste durch thermische Vorbehandlungsschritte von B4 – Batch 3	XXVI
Tabelle 14-24:	Auswertung der Zusammensetzung der Probe B4 – Batch 3	XXVI
Tabelle 14-25:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B10Z und B12Z – Batch 3	XXVII
Tabelle 14-26:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von E6 – Batch 3	XXIX
Tabelle 14-27:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von F15Z und G15Z – Batch 3	XXX

Tabelle 14-28:	Auswertungen des Schmelzversuches F23Z-G23Z – Batch 3.....	XXXI
Tabelle 14-29:	Auswertung des Schmelzversuchs zu den Kontakte – Batch 3	XXXII
Tabelle 14-30:	Ergebnisse aus den Handklaubungen der Metalle/-verbunde in [Gew.-%]	XXXIII
Tabelle 14-31:	Ergebnisse der jeweiligen Fraktionen aus den Handklaubungen der Elektroverbunde in [Gew.-%].....	XXXIII
Tabelle 14-32:	Auswertung der thermischen Behandlung der Fraktion B4 – Batch 4-6.....	XXXIV
Tabelle 14-33:	Auswertung der Fraktion B4 – Batch 4-6	XXXIV
Tabelle 14-34:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 4.....	XXXV
Tabelle 14-35:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 5.....	XXXV
Tabelle 14-36:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 6.....	XXXVI
Tabelle 14-37:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 4.....	XXXVI
Tabelle 14-38:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 5.....	XXXVII
Tabelle 14-39:	Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 6.....	XXXVII
Tabelle 14-40:	Auswertung des Schmelzversuchs C3Z – Batch 4	XXXVIII
Tabelle 14-41:	Auswertung der thermischen Behandlung der Fraktionen aus D2 – Batch 5-6	XXXVIII
Tabelle 14-42:	Auswertung der Fraktionen aus D2 – Batch 5	XXXIX
Tabelle 14-43:	Auswertung der Fraktionen aus D2 – Batch 6	XXXIX
Tabelle 14-44:	Auswertung der Fraktion D6 – Batch 4	XL
Tabelle 14-45:	Auswertung der Fraktion D6 – Batch 5.....	XL
Tabelle 14-46:	Auswertung der Fraktion D6 – Batch 6.....	XLI
Tabelle 14-47:	Thermische Behandlung diverser Leiterplattenfraktionen	XLII
Tabelle 14-48:	Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 2 aus PCs	XLII
Tabelle 14-49:	Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 2 aus Receivern.....	XLIII
Tabelle 14-50:	Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 3 aus PCs	XLIII
Tabelle 14-51:	Elementgehalte in pyrolysiertem und geglühtem ABS-Material	XLVI

Tabelle 14-52:	Auswertung des Schmelzversuches der ABS-Aufgabe zum flüssigen Blei.....	XLVI
Tabelle 14-53:	Elementverteilung des Schmelzversuchs von ABS mit flüssigem Blei	XLVII
Tabelle 14-54:	Pyrolyseergebnisse von Photovoltaik-Modulen	XLVIII

14. Anhang

In diesem Kapitel finden sich alle weiteren Informationen und Detailergebnisse, auf die im Text verwiesen wurde.

14.1 Einteilung der EAG in Kategorien nach der EAG-VO.

Dieser Anhang zeigt die detaillierte Zuordnung zahlreicher Gerätetypen der EAG in unterschiedliche Kategorien.

1. Haushaltsgroßgeräte

zB Große Kühlgeräte; Kühlschränke; Gefriergeräte; sonstige Großgeräte zur Kühlung, Konservierung und Lagerung von Lebensmitteln; Waschmaschinen; Wäschetrockner; Geschirrspüler; Herde und Backöfen; elektrische Kochplatten; elektrische Heizplatten; Mikrowellengeräte; sonstige Großgeräte zum Kochen oder zur sonstigen Verarbeitung von Lebensmitteln; elektrische Heizgeräte; elektrische Heizkörper; sonstige Großgeräte zum Beheizen von Räumen, Betten und Sitzmöbeln; elektrische Ventilatoren; Klimageräte; sonstige Belüftungs-, Entlüftungs- und Klimatisierungsgeräte

2. Haushaltskleingeräte

zB Staubsauger; Teppichkehrmaschinen; sonstige Reinigungsgeräte; Geräte zum Nähen, Stricken, Weben oder zur sonstigen Bearbeitung von Textilien; Bügeleisen und sonstige Geräte zum Bügeln, Mangeln oder zur sonstigen Pflege von Kleidung; Toaster; Fritteusen; Mühlen, Kaffeemaschinen und Geräte zum Öffnen oder Verschließen von Behältnissen oder Verpackungen; elektrische Messer; Haarschneidegeräte, Haartrockner, elektrische Zahnbürsten, Rasierapparate, Massagegeräte und sonstige Geräte für die Körperpflege; Wecker, Armbanduhren und Geräte zum Messen, Anzeigen oder Aufzeichnen der Zeit; Waagen

3. IT- und Telekommunikationsgeräte

zB Zentrale Datenverarbeitung: Großrechner, Minicomputer, Drucker

PC-Bereich: PCs (einschließlich CPU, Maus, Bildschirm und Tastatur); Laptops (einschließlich CPU, Maus, Bildschirm und Tastatur); Notebooks; elektronische Notizbücher; Drucker; Kopiergeräte; elektrische und elektronische Schreibmaschinen; Taschen- und Tischrechner; sonstige Produkte und Geräte zur Erfassung, Speicherung, Verarbeitung, Darstellung oder Übermittlung von Informationen mit elektronischen Mitteln; Benutzereingabegeräte und -systeme; Faxgeräte; Telexgeräte; Telefone; Münz- und Kartentelefone; schnurlose Telefone; Mobiltelefone; Anrufbeantworter; sonstige Produkte oder Geräte zur Übertragung von Tönen, Bildern oder sonstigen Informationen mit Telekommunikationsmitteln

4. Geräte der Unterhaltungselektronik

zB Radiogeräte; Fernsehgeräte; Videokameras; Videorekorder; Hi-Fi-Anlagen; Audio-Verstärker; Musikinstrumente; sonstige Produkte oder Geräte zur Aufnahme oder Wiedergabe von Tönen oder Bildern, einschließlich Signalen, oder andere Technologien zur Übertragung von Tönen und Bildern mit anderen als Telekommunikationsmitteln

5. Beleuchtungskörper

zB Leuchten für Leuchtstofflampen; Leuchtstofflampen: stabförmige Leuchtstofflampen, kompakte Leuchtstofflampen, Energiesparlampen; sonstige Gasentladungslampen: Natriumdampf-Lampe-Niederdruck, Natriumdampf-Lampe-Hochdruck, Quecksilberlampen, Metaldampf-Lampen; Betriebsgeräte/Geräte für die Ausbreitung oder Steuerung von Licht mit Ausnahme von Leuchten für Glühlampen: zB Regelungsgeräte

6. Elektrische und elektronische Werkzeuge (mit Ausnahme ortsfester industrieller Großwerkzeuge)

zB Bohrmaschinen; Sägen; Nähmaschinen; Geräte zum Drehen, Fräsen, Schleifen, Zerkleinern, Sägen, Schneiden, Abscheren, Bohren, Lochen, Stanzen, Falzen, Biegen oder zur entsprechenden Bearbeitung von Holz, Metall und sonstigen Werkstoffen; Niet-, Nagel- oder Schraubwerkzeuge oder Werkzeuge zum Lösen von Niet-, Nagel- oder Schraubverbindungen oder für ähnliche Verwendungszwecke; Schweiß- und Lötwerkzeuge oder Werkzeuge für ähnliche Verwendungszwecke; Geräte zum Versprühen, Ausbringen, Verteilen oder zur sonstigen Verarbeitung von flüssigen oder gasförmigen Stoffen mit anderen Mitteln; Rasenmäher und sonstige Gartengeräte

7. Spielzeug und Sport- und Freizeitgeräte

zB elektrische Eisenbahnen oder Autorennbahnen; Videospielekonsolen; Videospiele; Fahrrad-, Tauch-, Lauf-, Rudercomputer; Sportausrüstung mit elektrischen oder elektronischen Bauteilen; Geldspielautomaten

8. Medizinische Geräte (mit Ausnahme aller implantierten und infizierten Produkte)

zB Geräte für Strahlentherapie; Kardiologiegeräte; Dialysegeräte; Beatmungsgeräte; nuklearmedizinische Geräte; Laborgeräte für In-Vitro-Diagnostik; Analysegeräte; Gefriergeräte; Fertilisations-Testgeräte; sonstige Geräte zur Erkennung, Vorbeugung, Überwachung, Behandlung oder Linderung von Krankheiten, Verletzungen oder Behinderungen

9. Überwachungs- und Kontrollinstrumente

zB Rauchmelder; Heizregler; Thermostate; Geräte zum Messen, Wiegen oder Regeln in Haushalt und Labor; sonstige Überwachungs- und Kontrollinstrumente von Industrieanlagen (auch in Bedienpulten)



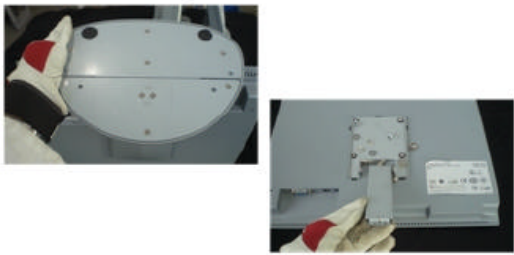



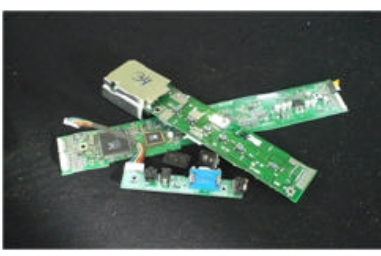

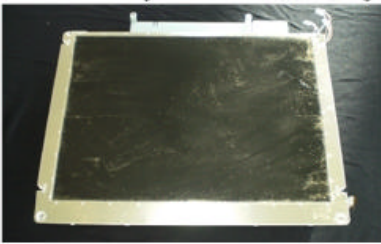
10. Automatische Ausgabegeräte

zB Heißgetränkeautomaten; Automaten für heiße oder kalte Flaschen oder Dosen; Automaten für feste Produkte; Geldautomaten; jegliche Geräte zur automatischen Abgabe von Produkten

Abbildung 14-1: Gerätekategorien nach Elektroaltgeräte-VO^[16]

14.2 Demontageanleitungen zu ausgewählten EAG

In diesem Anhang wird die Demontageanleitung zu Monitoren, Fernsehgeräten und Laptops dargestellt.

Arbeitsanweisung Monitordemontage 	
<p>1. Arbeitsschritt Kabel entfernen</p> 	<p>2. Arbeitsschritt Verschraubungen lösen und Standfuß entfernen</p> 
<p>3. Arbeitsschritt Verschraubungen lösen und Kunststoffrückwand entfernen</p> 	<p>4. Arbeitsschritt Verschraubungen lösen und Kunststoffrahmen entfernen</p> 
<p>5. Arbeitsschritt Verschraubungen lösen und Platinen entfernen</p> 	<p>6. Arbeitsschritt Kondensatoren entfernen</p> 
<p>7. Arbeitsschritt Verschraubungen lösen und Metallrückwand entfernen</p> 	<p>8. Arbeitsschritt TFT-Einheit weiterer Demontage zuführen siehe Arbeitsanweisung TFT-Panel-Demontage</p> 

Arbeitsanweisung Fernsehgerätdemontage



1. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Standfuß entfernen



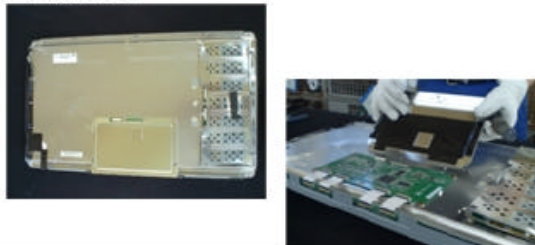
2. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Kunststoffrückwand entfernen



3. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinenabdeckung entfernen



4. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinen entfernen



5. Arbeitsschritt

Kabelverbindungen trennen



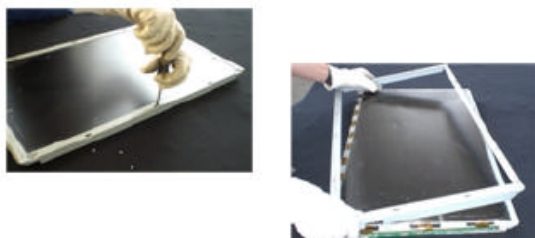
6. Arbeitsschritt

Verschraubungen der Metallrückwand lösen



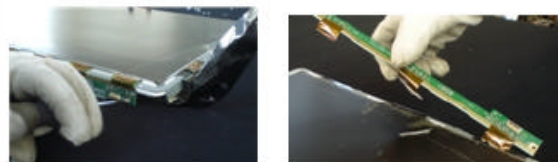
7. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Metallrahmen entfernen



8. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinen entfernen



weitere Demontage des TFT-Panels, siehe
TFT-Panel-Demontage





<h2>Arbeitsanweisung Laptopdemontage</h2>		
<p>1. Arbeitsschritt Akku entfernen</p> 	<p>2. Arbeitsschritt Displayeinheit von der Rechereinheit trennen</p> 	
<p>3. Arbeitsschritt Entfernen der Rechnerkomponenten: Platinen, Festplatte, Laufwerke, Tastatur, usw.</p> 	<p>4. Arbeitsschritt Entfernung des Kunststoffgehäuses von der Displayeinheit</p>  <p>weitere Demontage des Displays, siehe Arbeitsanweisung TFT-Panel-Demontage</p>	

Abbildung 14-2: Arbeitsanweisungen unterschiedlicher Gerätedemontagen zur Ermittlung der Zusammensetzung^[32]

14.3 Fließbilder unterschiedlicher pyrometallurgischen Recyclingverfahren

Dieser Anhang zeigt die Fließbilder diverser Prozessrouten unterschiedlicher Betriebe.

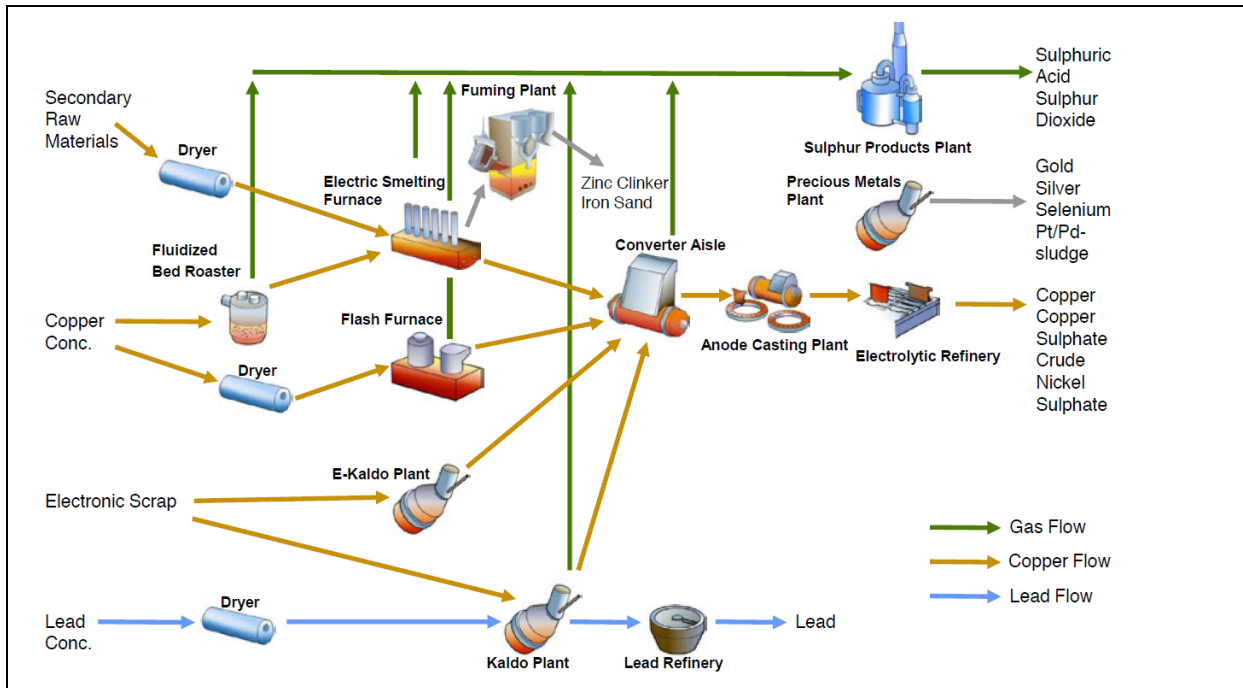


Abbildung 14-3: Fließbild für eine kombinierte Blei- und Kupferproduktion des Unternehmens Boliden^[21]

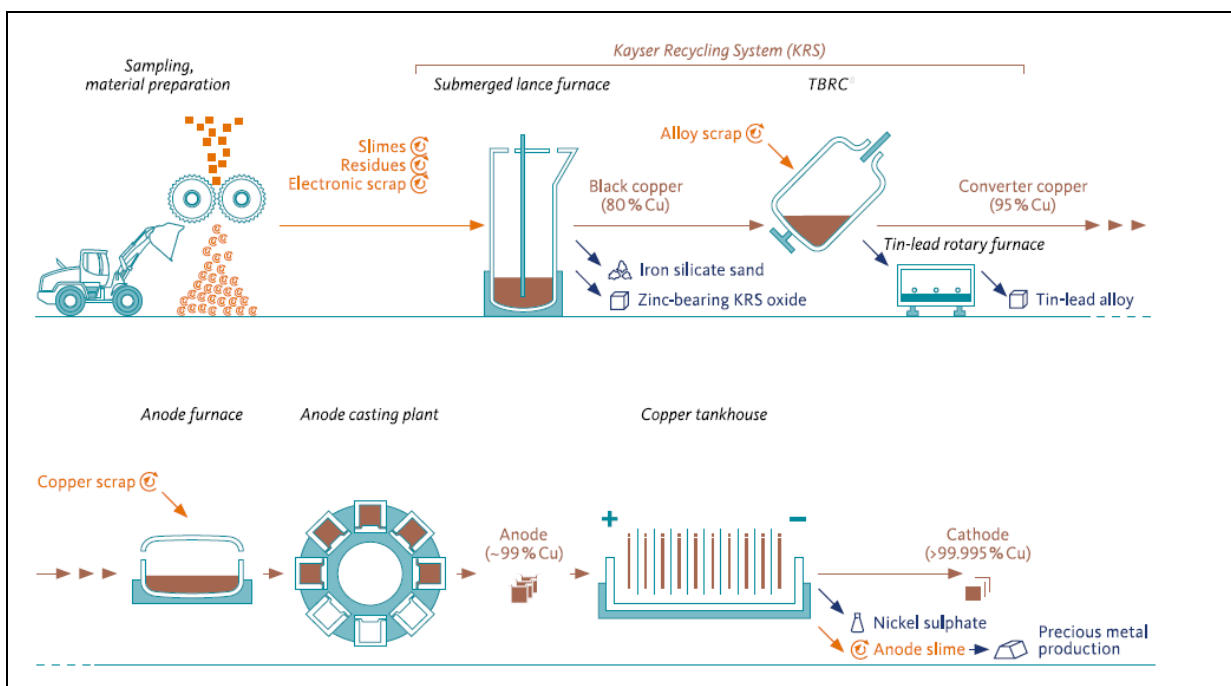


Abbildung 14-4: Fließbild des Kayser-Recycling-Systems für Kupfer und kupferhaltige Reststoffe des Unternehmens Aurubis^[21]

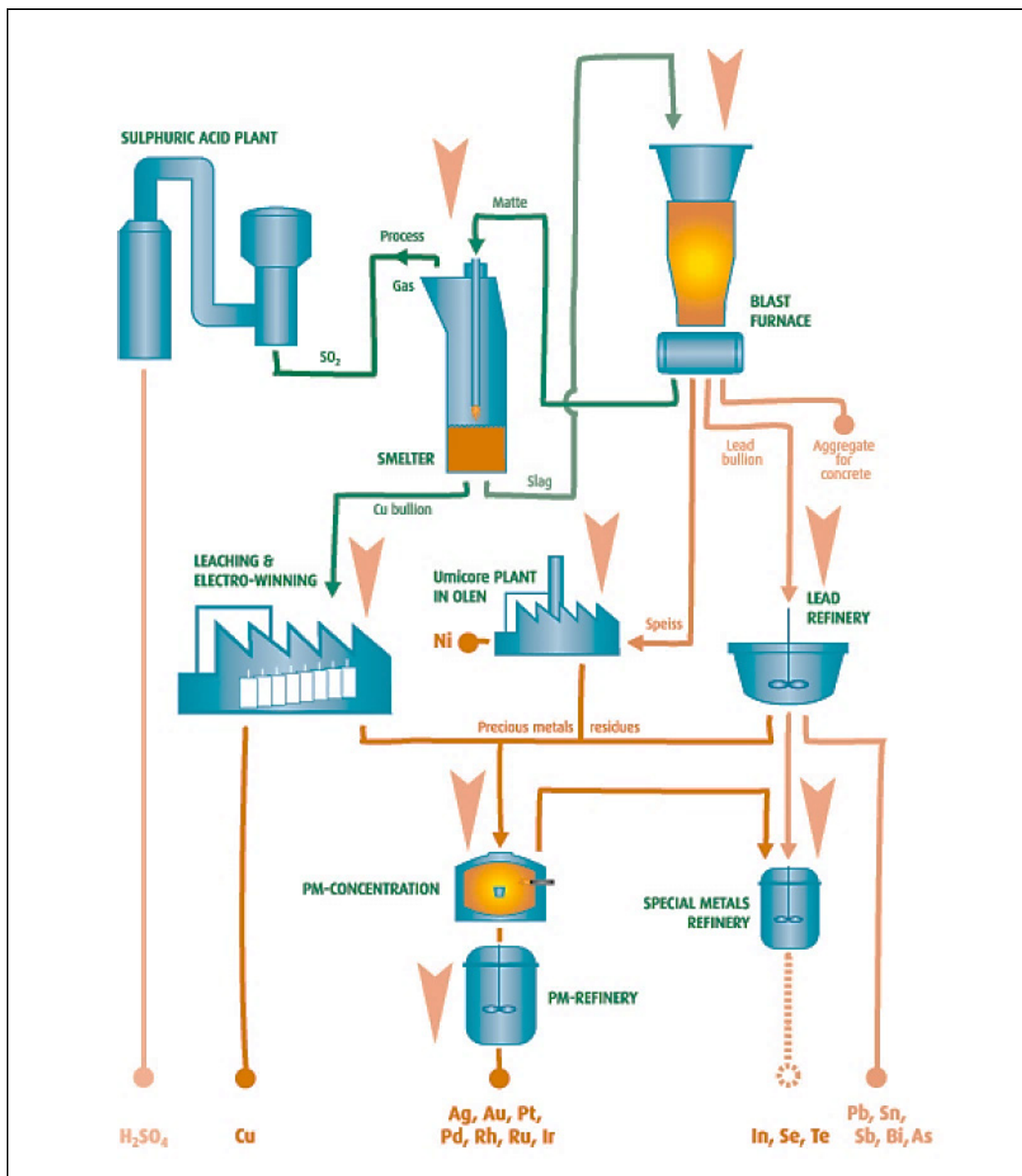


Abbildung 14-5: Fließbild für die kombinierte Blei- und Kupferproduktion des Unternehmens Umicore^[21]

14.4 Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 1

In diesem Anhang sind all jene Fraktionscharakterisierungen der Probenströme aus Batch 1 angeführt, welche im Zuge anderer Versuche bereits beschrieben wurden.

Magnetfraktion B7

Es fand nach einem Entmagnetisierungsschritt bei 500 °C und einer Haltezeit von zwei Stunden eine Siebanalyse statt, um mögliche Anreicherungen der Seltenen Erden in einer bestimmten Korngrößenklasse ermitteln zu können (siehe Tabelle 14-1).

Tabelle 14-1: Siebklassierung einer Probe aus B7 – Batch 1

Korngrößenklassen [mm]	Masse [g]	Anteil [Gew.-%]
> 6,3	320,43	81,55
2–6,3	32,43	8,25
1–2	8,31	2,11
0,5–1	6,32	1,61
< 0,5	25,43	6,47
Summe	392,92	100,00

Die Versuchsauswertungen sind in Tabelle 14-2 ersichtlich.

Tabelle 14-2: Elementgehalte der unterschiedlichen Größenklassen der Magnetfraktion B7 – Batch 1 in [Gew.-%]

Element	> 1 [mm]	0,5-1 [mm]	< 0,5 [mm]
Ag *	4,00	4,00	4,00
Au *	2,00	2,00	2,00
Cu	0,26	0,29	0,57
Fe	43,00	56,00	36,00
Nd *	46,00	25,00	18,00
Pt *	0,10	0,10	0,10

* Ergebnisse in ppm

Eisenverbundfraktion B8

Der Probenregulus als auch dessen Querschnitt sind nach der pyrometallurgischen Behandlung in Abbildung 14-6 zu sehen.



Abbildung 14-6: Schmelzprobe aus dem Teilstrom B8 – Batch 1

Die Zusammensetzung des Probenmaterials stellt Tabelle 14-3 dar.

Tabelle 14-3: Auswertung zur Zusammensetzung der Fraktion B8 – Batch 1

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Element-Anteil im Ausgangsmaterial [g] [Gew.-%]	
Ag	0,27	0,00	-	0,27	32,28 *
Al	0,00	44,67	-	44,67	0,54
Au	0,01	0,00	-	0,01	1,24 *
Cr	0,00	0,87	-	0,87	0,01
Cu	1.552,56	18,39	-	1.570,95	18,84
Fe	6.624,28	94,11	-	6.718,39	80,58
Ga	0,03	0,00	-	0,03	3,23 *
Nd	0,02	0,00	-	0,02	2,48 *
Ni	0,00	1,18	-	1,18	141,05 *
Pb	0,00	0,12	-	0,12	14,68 *
Pd	0,04	0,00	-	0,04	4,97 *
Pt	0,00	0,00	-	0,00	0,12 *
Sb	0,00	0,01	-	0,01	0,90 *
Sn	0,00	0,07	-	0,07	8,60 *
Zn	0,00	0,94	-	0,94	0,01
Ein-/Auswaage	10.350,43	300,00			

* Ergebniss in ppm

Der Unterschied der Probenzusammensetzung zu B6 liegt im Aufbereitungsprozess. Mittels Magnetabscheider wurden neben reinen magnetischen Bestandteilen (B6) auch Materialverbunde mittleren Magnetisierungsgrades abgetrennt (B8).

Magnetfraktion C3Z

Eine Siebanalyse dient in weiterer Folge der Ermittlung von Metallanreicherungen in den unterschiedlichen Kornklassen.

Tabelle 14-4. Siebschnitt C3Z – Batch 1

Korngrößenklassen [mm]	Masse [g]	Anteil [Gew.-%]
> 6,3	181,61	61,38
2–6,3	65,49	22,13
1–2	13,61	4,60
0,5–1	12,73	4,30
< 0,5	22,46	7,59
Summe	295,9	100,00

Weitere Analysen erfolgten im Bereich REM/EDX (Abbildung 14-7).

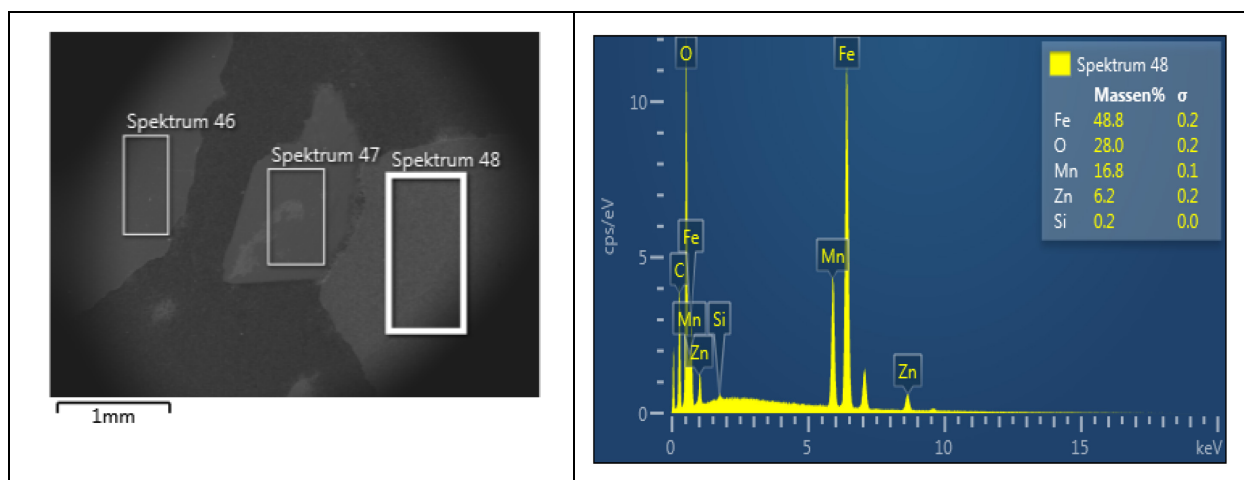


Abbildung 14-7: REM/EDX-Analyse C3Z - Batch 1

Die Analysen im Bereich der RFA und der ICP-MS bestätigten das Ergebnis des REM/EDX.

Tabelle 14-5: Elementgehalte der einzelnen Größenklassen der Fraktion C3Z – Batch 1 gemäß ICP-MS [Gew.-%]

Element	> 6,3 [mm]	2-6,3 [mm]	1-2 [mm]	0,5-1 [mm]	< 0,5 [mm]	< 0,5 [mm] RFA
Ag *	4,00	54,00	4,00	4,00	4,00	-
Al	-	-	-	-	-	0,80
Au *	3,00	3,00	2,00	2,00	2,00	-
Cr	-	-	-	-	-	0,22
Cu	2,30	2,39	2,27	0,43	0,81	1,81
Fe	50,50	63,10	33,00	27,00	44,00	49,34
Nd *	2,00	31,00	48,00	29,00	45,00	0,37
Ni	-	-	-	-	-	0,60
Pb	-	-	-	-	-	0,58
Pt *	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	-
Sb	-	-	-	-	-	0,02
Sn	-	-	-	-	-	0,17
Zn	-	-	-	-	-	3,35

* Ergebnis in ppm

Mischmetall D16

Bei dem ersten Schmelzversuch wurde die Probe ohne jegliche Zusätze in einem Graphittiegel im ITG geschmolzen. Eine Trocknung stellte sicher, jegliche enthaltene Restfeuchte vor der pyrometallurgischen Behandlung zu entfernen. Die thermische Wärmebehandlung fand bei 105 °C über 2,5 Stunden bis zur Gewichtskonstanz statt. Während des Einschmelzens kam es bei über 1.000 °C zu einer Verflüchtigung diverser Metalle. Mithilfe einer Metallplatte war es möglich, die gasförmigen Metalle zu kondensieren und im nächsten Schritt das entstandene Kondensat zu analysieren. Hierbei stellte sich die Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop als beste Methode heraus. In Abbildung 14-8 sind das entstandene Kondensat auf der Metallplatte sowie das dazugehörige Elektronenbild und Spektrum ersichtlich.

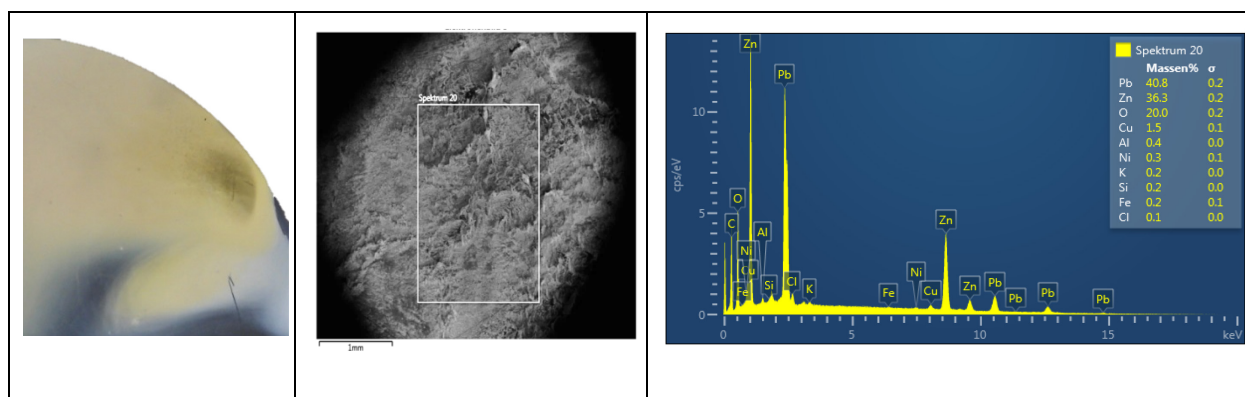


Abbildung 14-8: Kondensat, REM-Aufnahme und Spektrum zur Probe D16-1-Kondensat – Batch 1

Bei Betrachtung des Regulus-Querschnittes ist eine Entmischung des Materials zu erkennen. Diese verhindert eine genaue Analyse bzw. Charakterisierung des Materials. Die Abbildung 14-9 zeigt den Regulus des Schmelzversuches und Abbildung 14-10 das Zweiphasendiagramm von Kupfer und Eisen. Der größte Bereich wird hierbei von einer Mischungslücke eingenommen, welche sich auch im Probenregulus widerspiegelt.

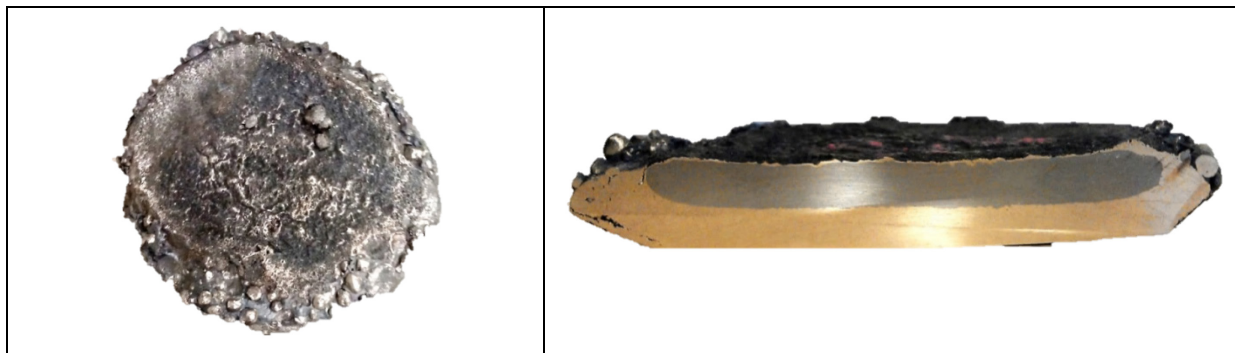


Abbildung 14-9: Regulus aus dem Schmelzversuch zur Fraktion D16-1 – Batch 1

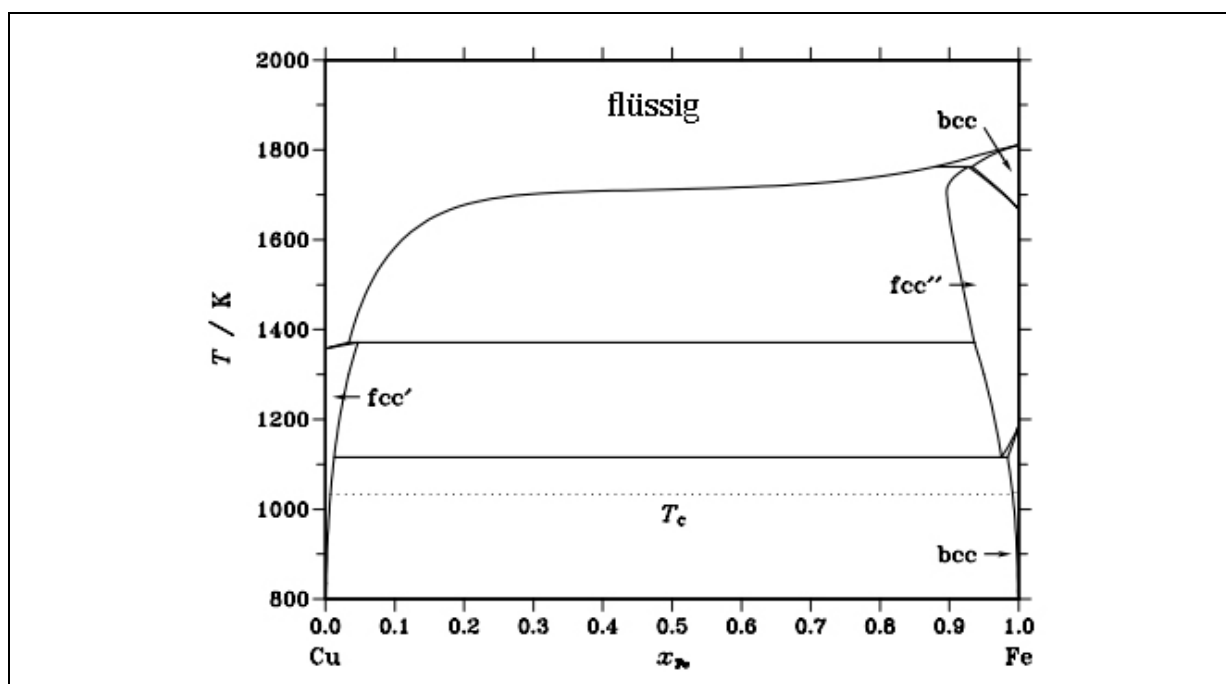


Abbildung 14-10: Zweiphasendiagramm des Systems Cu-Fe^[63]

Fe-Mischmetall D30

Die Laugung mittels Königswasser (150 ml 32%-ige HCl sowie 50 ml 65%-ige HNO₃) fand bei einer Versuchstemperatur von 105 °C statt. Die Analysen der Flüssigproben erfolgten mit ICP-MS. Der Rückstand wurde nach einem Trocknungsschritt einer REM/EDX-Analyse unterzogen.



Abbildung 14-11: Laugungsrückstand einer mit Königswasser aufgeschlossenen Probe aus der Fraktion D30 – Batch 1

Die Massen der einzelnen Komponenten in den beiden Produkten der Laugung als auch die Mengen des Ausgangsmaterials sind in Tabelle 14-6 abgebildet.

Tabelle 14-6: Auswertung des Königswasseraufschlusses der Fraktion D30 – Batch 1

Element	Lösung		Rückstand		Element-Masse Ausgangsmaterial	
	[mg/500 ml]	[mg]	[mg]	[mg]	[Gew.-%]	
Ag	1,06	0,00	1,06	104,36	*	
Al	4,12	3,25	7,37	725,62	*	
Au	0,09	0,00	0,09	8,86	*	
Cr	165,00	1,95	166,95	1,64		
Cu	38,95	2,60	41,55	0,41		
Fe	4.860,00	46,15	4.906,15	48,30		
Ni	95,00	1,30	96,30	0,95		
Pb	2,72	0,00	2,72	267,31	*	
Pd	0,04	0,00	0,04	3,94	*	
Sb	1,64	0,00	1,64	161,47	*	
Sn	6,20	0,00	6,20	610,42	*	
Zn	14,65	0,00	14,65	0,14		

* Ergebnis in ppm

Leichtgut F15Z

Eine Veraschung der einzelnen Teilfraktionen wurde in der Thermowaage bei 600 °C und vier Stunden Haltezeit durchgeführt.

Tabelle 14-7: Massenverluste bei der Veraschung der Proben aus der Fraktion F15Z – Batch 1

Fraktion		Masseverlust	
		[g]	[Gew.-%]
F15Z-A	Schale 1	3,94	11,09
	Schale 2	7,15	15,12
F15Z-B	Schale 1	22,26	42,13
	Schale 2	28,58	58,29
F15Z-C	Schale 1	24,22	48,62
	Schale 2	25,57	61,13

In Abbildung 14-12 sind die drei sortierten Gruppen im Ausgangszustand als auch nach der Veraschung ersichtlich.

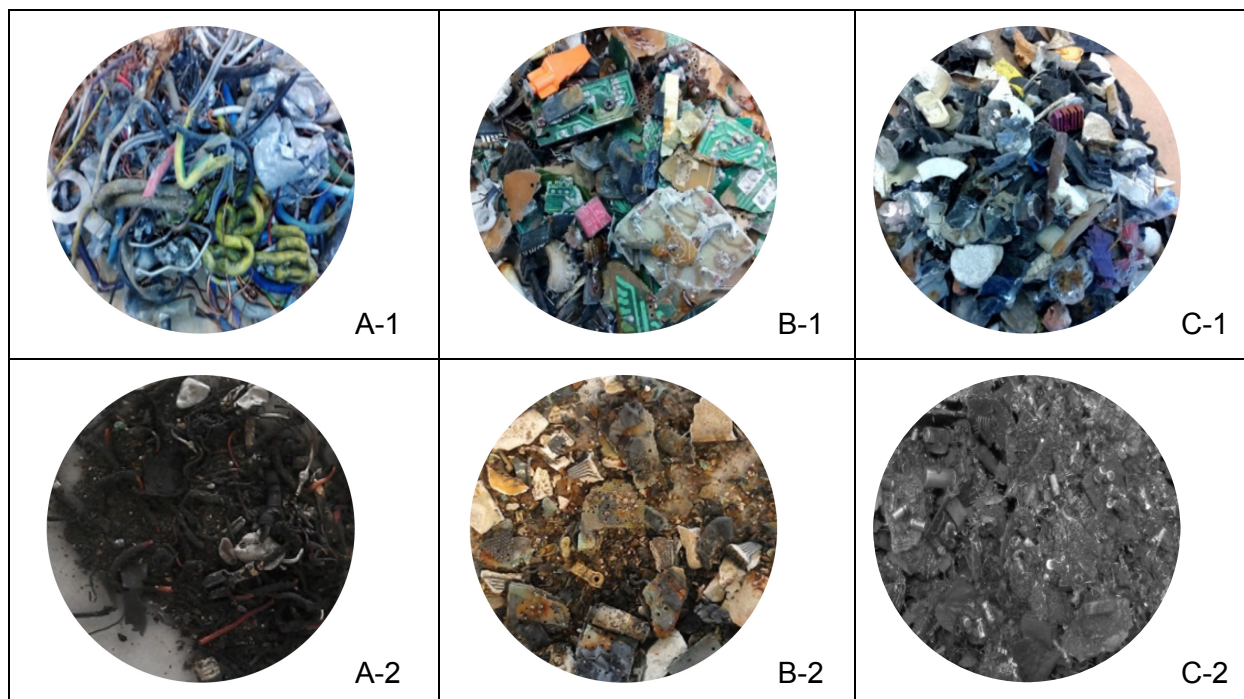


Abbildung 14-12: Gegenüberstellung der Proben vor (1) und nach (2) Glühung aus der Fraktion F15Z – Batch 1

Nach der Veraschung erfolgte eine Laugung mit Königswasser (150 ml 32%-ige HCl sowie 50 ml 65%-ige HNO₃). Die Versuchsdauer betrug zwei Tage, wobei die Temperatur bei 105 °C lag. Hierbei kam es zu einer vollständigen Auflösung. Die Ergebnisse der Laugung mit Königswasser sind in Tabelle 14-8 und Tabelle 14-9 ersichtlich. Zur Ermittlung der Elementgehalte im Ausgangsmaterial war eine Bezugnahme auf die ursprüngliche Probe essenziell.

Tabelle 14-8: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe F15Z-A – Batch 1

Element	Lösung	Rückstand	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[mg/500 ml]	[mg]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	0,27	0,00	0,27	15,86 *
Al	470,00	495,38	965,38	5,67
Au	0,02	0,00	0,02	1,12 *
Cr	13,85	511,36	525,21	3,09
Cu	1.380,00	71,91	1.451,91	8,53
Fe	370,00	103,87	473,87	2,78
Ni	17,90	23,97	41,87	0,25
Pb	7,40	0,00	7,40	434,79 *
Pd	0,07	0,00	0,07	4,11 *
Sb	5,55	0,00	5,55	326,09 *
Sn	3,90	255,68	259,58	1,53
Zn	41,10	47,94	89,04	0,52

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-9: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe F15Z-B – Batch 1

Element	Lösung	Rückstand	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[mg/1.000 ml]	[mg]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	6,98	0,00	6,98	207,37 *
Al	160,00	3,16	163,16	0,48
Au	4,80	0,00	4,80	142,60 *
Cr	0,85	0,00	0,85	25,25 *
Cu	3.370,00	5,53	3.375,53	10,03
Fe	750,00	0,00	750,00	2,23
Ni	61,70	0,00	61,70	0,18
Pb	350,00	0,00	350,00	1,04
Pd	0,37	0,00	0,37	10,99 *
Sb	55,60	15,01	70,61	0,21
Sn	240,00	111,39	351,39	1,04
Zn	310,00	0,00	310,00	0,92

Bei der Fraktion der Qualität C handelt es sich lediglich um organische Bestandteile, welche keiner weiteren Behandlung zugeführt wurden.

Leichtgut G7Z

Bei dem Verhältnis 1:1 von Salz zu Probenmaterial war deutlich zu viel Salz vorhanden, wie sich in Abbildung 14-13 erkennen lässt. Hierbei ist die während des Versuches abgezogene und bereits erstarrte Salzschlacke ersichtlich. Des Weiteren enthält diese das Abbild eines der drei Probenreguli, welche aus dem schmelzflüssigen Material mittels Schöpfer gezogen wurden.

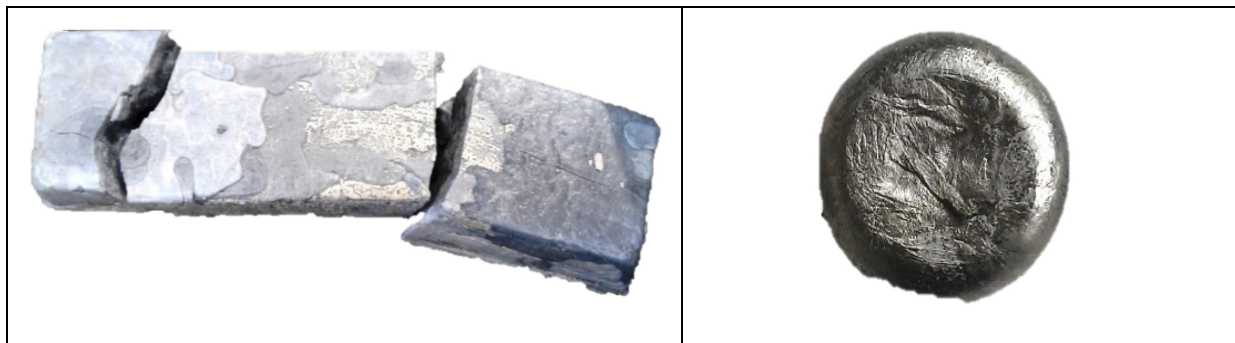


Abbildung 14-13: Salzschlacke und Probenregulus von dem Schmelzversuch zur Fraktion G7Z – Batch 1

In Tabelle 14-10 sind die Elementmassen der einzelnen Teilprodukte und letztendlich des Ausgangsmaterials dargestellt.

Tabelle 14-10: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion G7Z – Batch 1

Element	Regulus	Salz- schlacke	Cu-Vorlage	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]		[g]	[Gew.-%]
Al	1.420,33	10,35	-	1.430,67	94,78
Cr	0,48	0,12	-	0,61	402,19 *
Cu	32,31	0,18	-	32,48	2,15
Fe	14,32	10,26	-	24,58	1,63
Ga	0,22	0,00	-	0,22	143,42 *
Ni	1,27	0,00	-	1,27	838,44 *
Pb	1,48	0,00	-	1,48	0,10
Sb	0,03	0,00	-	0,03	22,06 *
Sn	0,35	0,00	-	0,35	231,67 *
Zn	17,65	0,15	-	17,80	1,18
Ein-/Auswaage	1.665,29	1.478,27			

* Ergebnis in ppm

14.5 Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 2

Dieser Anhang umfasst Charakterisierungen all jener Fraktionen aus Batch 2, welche in Batch 1 bereits ausführlich beschrieben wurden.

Staub D2

Die hier dargestellten Staubfraktionen sind einer thermischen Behandlung zur Probenvorbereitung für die RFA zu unterziehen.

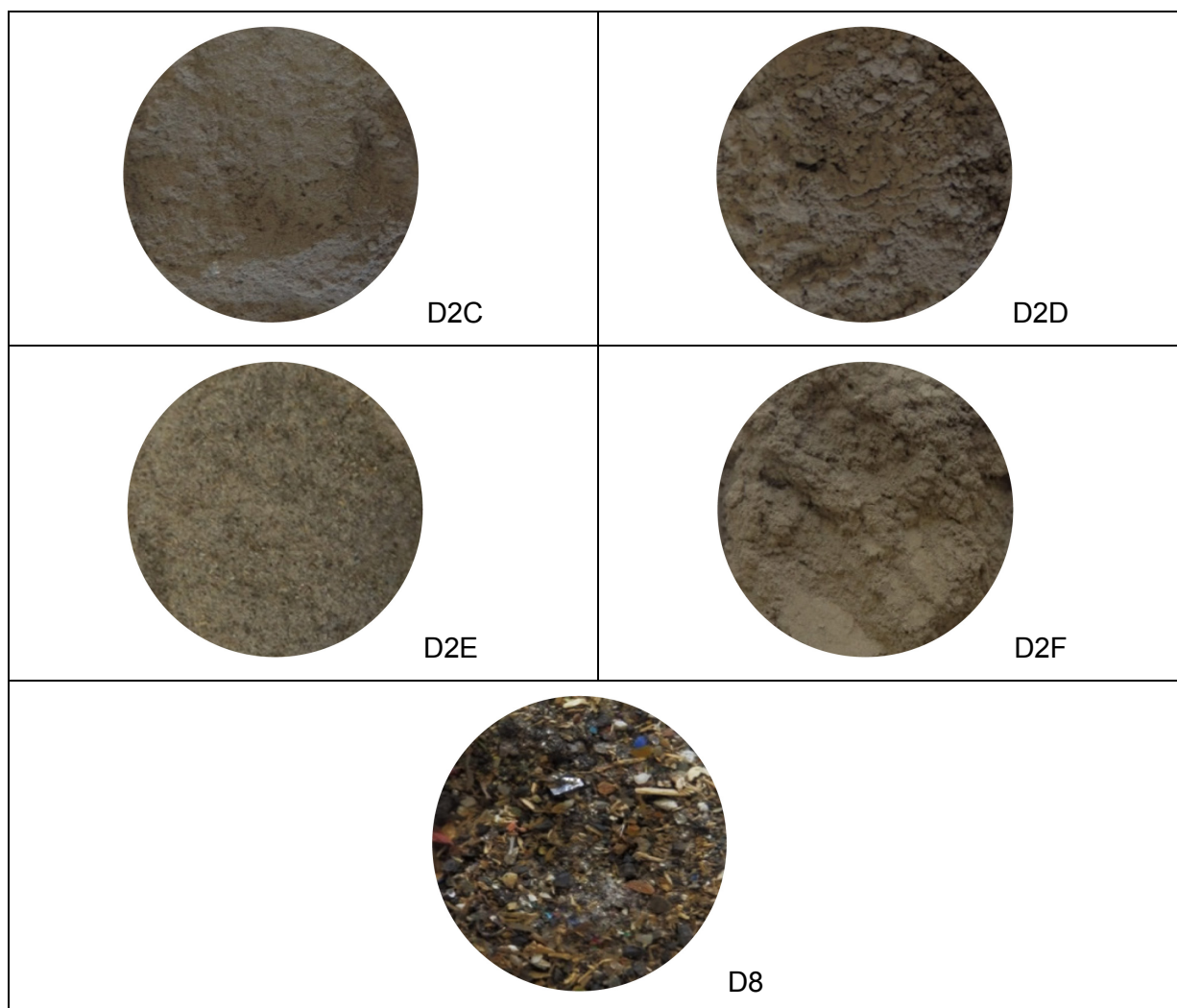


Abbildung 14-14: Staubfraktionen D2C, D2D, D2E, D2F und D8 – Batch 2

Diese Tabelle zeigt die Auswertungen der thermischen Behandlung bezogen auf die ursprünglichen Proben.

Tabelle 14-11: Vorbehandlung Staubfraktionen D2 und D8 - Batch 2

Fraktion	Trocknung Δm [%]	Pyrolyse Δm [%]	Gühverlust Δm [%]
D2C	1,14	9,43	3,50
D2D	2,37	12,67	6,39
D2E	1,05	9,67	3,60
D2F	2,43	14,40	7,41
D8	0,79	30,86	9,60

Nachstehend sind die Zusammensetzungen der einzelnen Teilströme der Staubfraktion D2 ersichtlich.

Tabelle 14-12: Auswertung der D2-Fractionen und von D8 – Batch 2

Eleme	D2C [Gew.-%]	D2D [Gew.-%]	D2E [Gew.-%]	D2F [Gew.-%]	D8 [Gew.-%]
Ag*	212,18	260,08	193,95	225,19	339,38
Al	3,07	4,08	2,73	6,12	4,03
Cr *	816,40	872,35	457,49	0,00	1.597,07
Cu	0,37	0,73	0,28	0,78	3,46
Fe	7,47	9,03	2,48	6,08	20,10
Ni	0,12	0,15	0,03	0,06	0,24
Pb	6,16	7,20	0,00	3,61	3,30
Sb	0,15	0,11	0,21	0,11	0,42
Sn	0,14	0,34	0,12	0,30	0,47
Zn	1,00	1,17	0,51	0,80	1,48

* Ergebnisse in ppm

Mischmetall D6

Nachdem es sich um ein sehr inhomogenes Material mit unterschiedlichsten Komponenten handelt, wurde eine pyrometallurgische Behandlung in einem Induktionstiegelofen unter Verwendung einer Kupfervorlage im Verhältnis 1:10 angewandt. Die Analyse des Regulus erfolgte wiederum mittels Funkenspektrometer, die der gemahlene Schlacke mittels RFA (Abbildung 14-15).



Abbildung 14-15: Regulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch zur Fraktion D6 – Batch 2

Die Ergebnisse des Schmelzversuches sind in Tabelle 6-21 ersichtlich. Die Hauptkomponenten in dem Probenmaterial stellen Kupfer und Eisen dar. Es zeigen sich außerdem Anteile an Aluminium, Blei, Nickel, Zinn und Zink im einstelligen Prozentbereich. Des Weiteren weist die Probe relativ hohe Gehalte an Silber und Gold auf. Hierfür kann unter anderem die Korngröße des Materials von 0–2 mm ausschlaggebend sein, da sich Edelmetalle vorwiegend im Feinkorn anreichern.

Tabelle 14-13: Auswertung der Probe aus Fraktion D6 – Batch 2

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
				[g]	[Gew.-%]
Ag	2,38	0,00	0,05	2,33	0,40 *
Al	0,10	14,82	0,10	14,82	2,57
Au	0,73	0,00	0,05	0,68	0,12 *
Cr	0,03	3,05	0,03	3,05	0,53
Cu	10.032,01	3,23	9.864,89	170,35	29,55
Fe	123,31	62,17	0,08	185,41	32,16
Ni	13,73	0,33	0,03	14,03	2,43
Pb	81,35	0,28	0,10	81,53	14,14
Sb	0,90	0,00	0,05	0,85	0,15
Sn	56,99	0,05	0,05	56,99	9,89
Zn	46,94	1,76	2,27	46,43	8,05
Ein-/Auswaage	10.494,33	256,37	10.000,00		

* Ergebnis in ppm

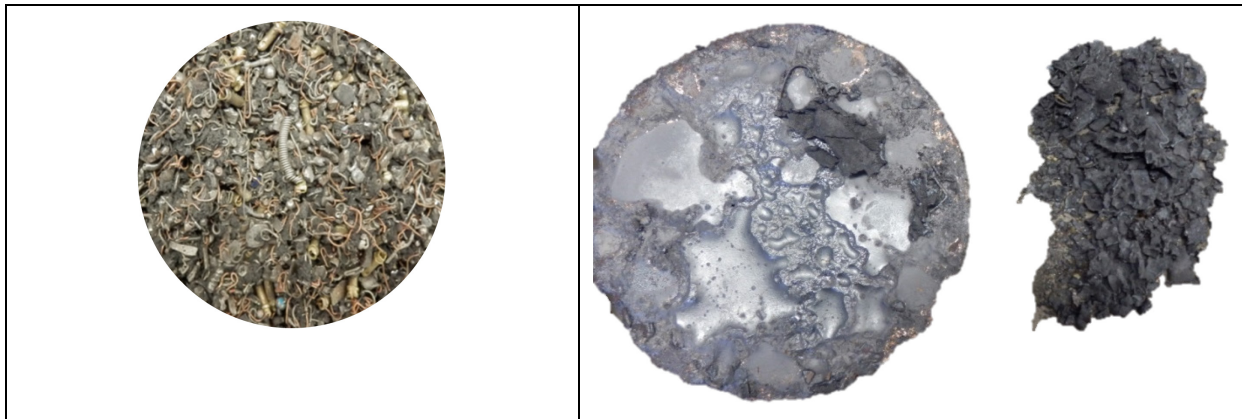


Abbildung 14-16: Probenmaterial (links), Regulus (mitte) und Schlacke (rechts) aus der Fraktion D16 – Batch 2

Tabelle 14-14: Auswertung zum Stoffstrom D16 – Batch 2

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element - Anteil im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	0,88	0,00	0,05	0,83	0,10
Al	0,10	5,07	0,10	5,08	0,63
Au	4,03	0,00	0,05	3,98	0,50
Cr	0,08	3,52	0,03	3,57	0,44
Cu	9.886,46	4,86	9.830,23	114,78	14,27
Fe	431,14	95,56	0,36	526,34	65,45
Ni	78,06	0,65	0,03	78,68	9,78
Pb	5,61	0,00	0,10	5,51	0,68
Sb	1,15	0,00	0,05	1,10	0,14
Sn	14,14	0,00	0,05	14,10	1,75
Zn	51,08	1,60	2,46	50,22	6,24
Ein-/Auswaage	10.639,87	239,32	10.000,00		

* Ergebnisse in ppm

Mischmetall D20

Die Charakterisierung (Tabelle 14-15) nutzte eine pyrometallurgische Behandlung im Induktionstiegelofen, wobei eine Metallvorlage in Form eines Kupferbades im Verhältnis 1:10 Verwendung fand, um einen einphasigen Regulus zu gewährleisten.

Tabelle 14-15: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion D20 – Batch 2

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Element-Masse im Ausgangsmaterial [g] [Gew.-%]	
Ag	0,71	0,00	0,05	0,66	0,11
Al	0,10	11,50	0,10	11,50	1,86
Au	0,05	0,00	0,05	0,00	4,57 *
Cr	0,03	0,37	0,03	0,37	601,84 *
Cu	10.223,85	15,46	9.819,73	419,58	67,91
Fe	0,78	2,72	0,08	3,43	0,55
Ni	1,25	0,24	0,03	1,46	0,24
Pb	69,09	0,97	0,10	69,97	11,32
Sb	0,55	0,02	0,05	0,52	845,70 *
Sn	38,03	0,30	0,05	38,28	6,20
Zn	52,99	21,66	2,55	72,09	11,67
Ein-/Auswaage	10.565,31	177,96	100.000,00		

* Ergebnis in ppm

Mischmetall D34

In der Tabelle 14-16, Tabelle 14-17, Tabelle 14-18 und Tabelle 14-19 sind die Ergebnisse der hydrometallurgischen Behandlung der einzelnen Teilströme aus D34 als auch deren Anteile im Ausgangsmaterial und die Ermittlung der Elementzusammensetzung im Ausgangsmaterial dargestellt.

Tabelle 14-16: Auswertung Fraktion A aus D34 – Batch 2

Element	Lösung [mg/250 ml]	Element-Anteil im Ausgangsmaterial A [Gew.-%]
Ag	0,41	85,40 *
Al	0,22	42,99 *
Cr	0,01	0,99 *
Cu	4.750,00	93,88
Fe	5,45	0,11
Ni	2,45	0,05
Pb	11,65	0,23
Pd	0,03	6,42 *
Sb	0,43	84,49 *
Sn	0,32	62,26 *
Zn	0,45	87,95 *

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-17: Auswertung der Fraktion B D34 – Batch 2

Element	Lösung		Element-Anteil im Ausgangsmaterial B	
	HCl [mg/250 ml]	HNO ₃ (mg/250 ml]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	0,27	0,18	0,45	88,17 *
Al	0,14	0,02	0,15	30,10 *
Cr	0,01	0,01	0,02	3,69 *
Cu	107,50	2.625,00	2.732,50	53,84
Fe	1,85	2,58	4,42	870,87 *
Ni	2,53	4,40	6,93	0,14
Pb	32,50	32,50	65,00	1,28
Sb	1,36	0,08	1,44	283,23 *
Sn	1,59	1,45	3,04	598,97 *
Zn	697,50	682,50	1.380,00	27,19

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-18: Auswertung der Fraktion C D34 – Batch 2

Element	Lösung		Element-Anteil im Ausgangsmaterial C	
	HCl [mg/250 ml]	HNO ₃ , (mg/250 ml]	[mg]	[Gew.-%]
Ag	1,09	0,03	1,21	240,60 *
Al	92,50	0,14	93,05	1,85
Cr	35,00	0,08	35,30	0,70
Cu	795,00	565,00	3.055,00	60,62
Fe	160,00	0,73	162,90	3,23
Nd	0,06	0,00	0,06	12,40 *
Ni	21,68	0,28	22,80	0,45
Pb	392,50	0,84	395,84	7,85
Sb	0,27	0,48	2,20	436,05 *
Sn	362,50	0,28	363,62	7,22
Zn	1.295,00	23,13	1.387,50	27,53

* Ergebnis in ppm

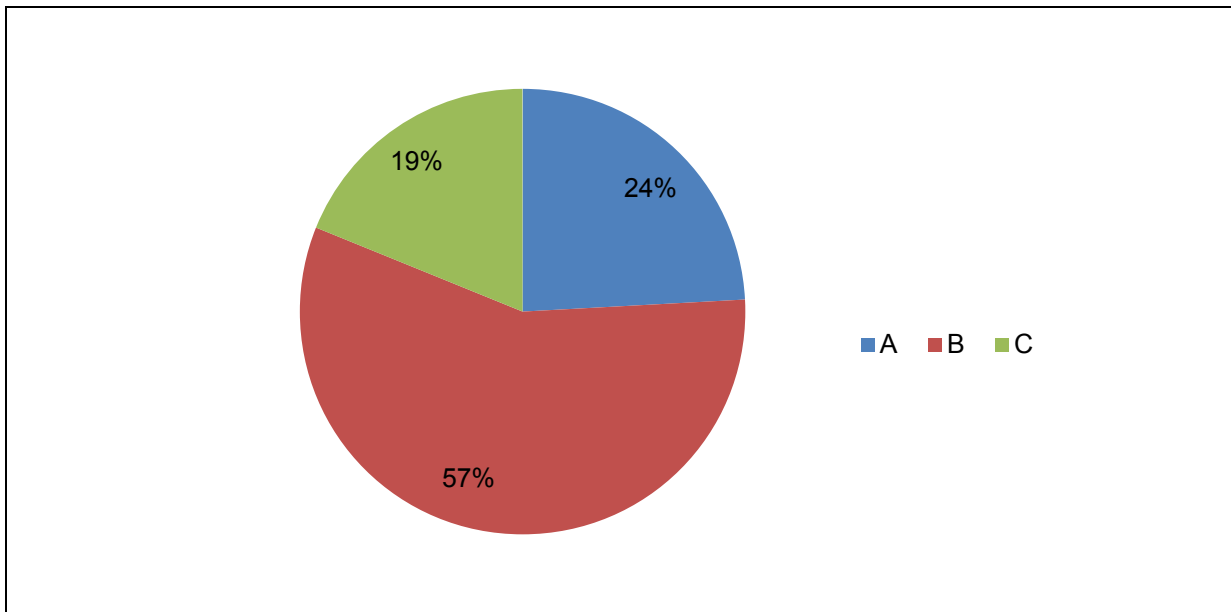


Abbildung 14-17: Anteil der Teilfraktionen (A...Kupfer, B...Messing, C...graue Mischung) aus D34 – Batch 2

Tabelle 14-19: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials D34 – Batch 2

Element	Teilfraktion [Gew.-%]			Elementanteil in Originalprobe [Gew.-%]
	A	B	C	
Ag	80,54	88,17	240,60	115,07 *
Al	0,00	0,00	1,85	0,35
Cr	0,00	0,00	0,70	0,13
Cu	93,88	53,84	60,62	64,78
Fe	0,11	0,09	3,23	0,69
Ni	0,05	0,14	0,45	0,17
Pb	0,23	1,28	7,85	2,27
Sb	84,49	283,23	436,05	264,06 *
Sn	0,01	0,06	7,22	1,40
Zn	0,01	27,19	27,53	20,69

* Ergebnisse in ppm

Mischmetall F27

Aufgrund der inhomogenen Zusammensetzung war es notwendig, reines Kupfer im Verhältnis 1:10 für die pyrometallurgische Behandlung vorzulegen, um eine vollständige Auflösung der Probe zu gewährleisten.

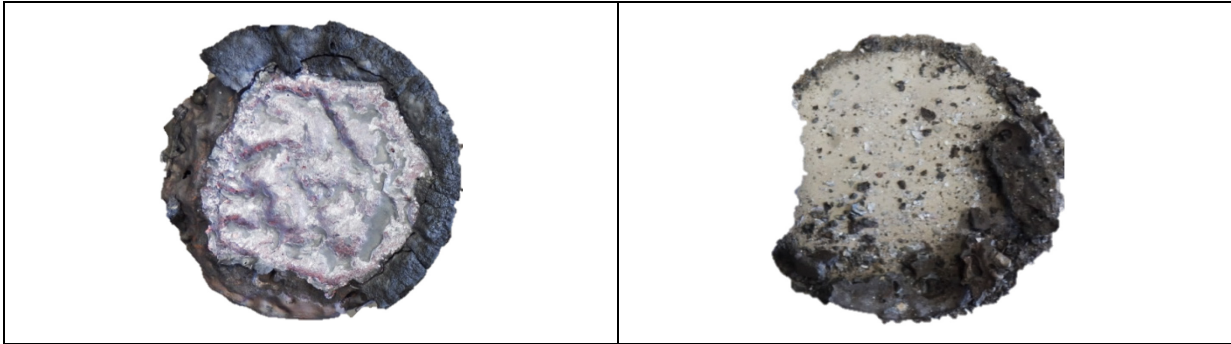


Abbildung 14-18: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch zur Fraktion F27 – Batch 2

Die Analyse des Regulus wurde mittels Funkenspektrometer, die der Schlacke mittels RFA durchgeführt.

Tabelle 14-20: Auswertung zur Zusammensetzung der Probe aus der Fraktion F27 – Batch 2

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	2,50	0,00	0,06	2,44	0,41
Al	0,10	6,26	0,10	6,26	1,06
Au	0,05	0,00	0,05	0,00	3,04 *
Cr	0,03	10,67	0,03	10,67	1,81
Cu	10.045,16	25,52	9.855,46	215,22	36,43
Fe	13,34	130,56	0,08	143,82	24,35
Ni	5,16	1,44	0,03	6,57	1,11
Pb	29,33	0,24	0,10	29,47	4,99
Sb	0,35	0,00	0,05	0,30	504,74 *
Sn	12,98	0,15	0,05	13,08	2,21
Zn	109,86	55,31	2,27	162,91	27,58
Ein-/Auswaage	10.359,53	377,02	1.0000		

* Ergebnis in ppm

14.6 Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 3

Dieser Anhang umfasst alle Charakterisierungen derjenigen Fraktionen aus Batch 3, welche in den vorherigen Großversuchen bereits beschrieben wurden.

Tabelle 14-21: Ergebnisse der Fraktionen aus den Handklaubungen der Metalle/-verbunde in [Gew.-%]

Fraktion	Pb	Cu/Ms	Fe	CrNi	Zn	Al/Mg	Magnet material	Sonst./ Verbunde
B6	-	-	89,9	0,1	-	-	1,7	5,2
B8	-	0,6	29,3	4,1	-	-	2,6	28,9
B10 Z	-	2,5	9,9	2,4	-	2,9	0,9	0,4
B12 Z	-	3,8	-	3,3	-	8,2	-	2,5
E6	-	5,7	-	0,3	-	0,4	0,4	6,6
F15Z	-	-	-	-	-	-	-	-
F23Z	-	-	-	-	-	-	-	-
G15Z	0,1	1,1	0,5	0,7	-	1,9	-	9,8
G23Z	2,1	41,4	1,0	14,5	11,0	-	-	20,8

Tabelle 14-22: Ergebnisse der jeweiligen Fraktionen aus den Handklaubungen der Elektroverbunde in [Gew.-%]

Fraktion	Kabel (mit Litze)	Leiter platten	Prozess./ Stecker/ Kontakte	Batterien	Kondensatoren
B6	0,30	0,11	0,31	0,23	1,52
B8	2,10	3,24	3,57	0,90	5,66
B10 Z	1,70	2,40	0,40	-	0,60
B12 Z	12,78	4,96	4,06	-	0,50
E6	53,71	2,63	5,31	-	-
F15Z	-	-	-	-	-
F23Z	-	-	-	-	-
G15Z	13,95	16,10	31,77	0,28	1,32
G23Z	1,84	0,27	5,93	0,05	-

Filterstaub B4

Bei dieser Fraktion handelt es sich um eine Staubfraktion, welche am Standort Amstetten nach dem Horizontalschredder anfällt.

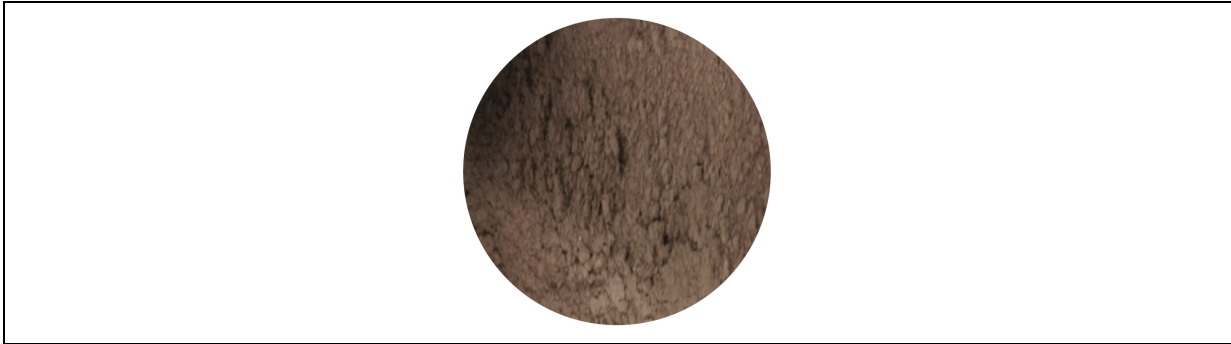


Abbildung 14-19: B4 - Staubfraktion – Batch 3

Das vorliegende Material wurde einer thermischen Behandlung unterzogen, um die Elementgehalte im Ausgangsmaterial ermitteln zu können (siehe Tabelle 14-23).

Tabelle 14-23: Massenverluste durch thermische Vorbehandlungsschritte von B4 - Batch 3

Fraktion	Trocknung Δm [%]	Pyrolyse Δm [%]	Glühverlust Δm [%]
B4	-0,74	-5,98	0,00

In Tabelle 14-24 sind die Ergebnisse der Staubprobe nach unterschiedlichen Elementen aufgelistet. Die Gesamtgehalte wurden hierbei schon auf die ursprüngliche Probenfraktion zurückgerechnet.

Tabelle 14-24: Auswertung der Zusammensetzung der Probe B4 – Batch 3

Element	RFA [Gew.-%]	Ausgangsmaterial [Gew.-%]
Ag	0,02	161,36 *
Al	4,14	2,82
Cr	0,14	932,73 *
Cu	0,53	0,36
Fe	10,3	7,01
Nd	0,16	0,11
Ni	0,32	0,22
Pb	3,69	2,51
Sb	0,05	344,50 *
Sn	0,23	0,16
Zn	3,46	2,36

* Ergebnis in ppm

Feinfraktion und nichtmagnetische Fraktion B10Z und B12Z

Diese Probenfraktionen (Tabelle 14-25) werden nach dem Horizontalschredder am Standort Amstetten gewonnen. Die Verbundmaterialien beider Probenströme sind sehr ähnlich, weswegen sie zusammen eingeschmolzen wurden, um dann die Elementverteilung im Ausgangsmaterial zu ermitteln.



Abbildung 14-20: Probenmaterial B10Z-B12Z – Batch 3

Die pyrometallurgische Behandlung sieht wieder eine Verwendung einer Cu-Vorlage vor, um eine Entmischung des Probenmaterials zu verhindern.

Tabelle 14-25: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B10Z und B12Z – Batch 3

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial	Ausgangsmaterial B10Z		Ausgangsmaterial B12Z
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	0,67	0,00	0,05	0,62	361,63	126,87	296,04 *
Al	225,50	67,41	0,10	292,81	17,09	3,01	8,76
Cr	41,30	2,39	0,03	43,67	2,55	0,50	0,75
Cu	10.057,36	94,70	9.813,72	338,35	19,75	2,00	7,68
Fe	815,31	25,96	0,08	841,19	49,10	13,00	5,10
Ni	16,88	0,32	0,03	17,17	1,00	0,25	0,40
Pb	3,97	0,10	0,10	3,97	0,23	0,16	0,28
Sb	0,11	0,00	0,07	0,04	22,73	39,16	275,51 *
Sn	2,87	0,05	0,05	2,87	1.674,78	1.333,57	3.313,37 *
Zn	152,98	21,45	2,06	172,37	10,06	0,78	1,41
Ein-/Auswaage	11.595,23	418,25	10.080,00				

* Ergebnisse in ppm

Cu-Gewölle E6

Bei dem Probenmaterial B6 handelt es sich um ein Kupfer-Gewölle, welches nach der Siebklassierung nach dem Horizontalschredder anfällt. Eine erste Durchsicht des Materials

bestätigte, dass es unterschiedlichsten Verbundmaterialien entspricht, welche keiner eindeutigen Stoffgruppe zuzuordnen sind.

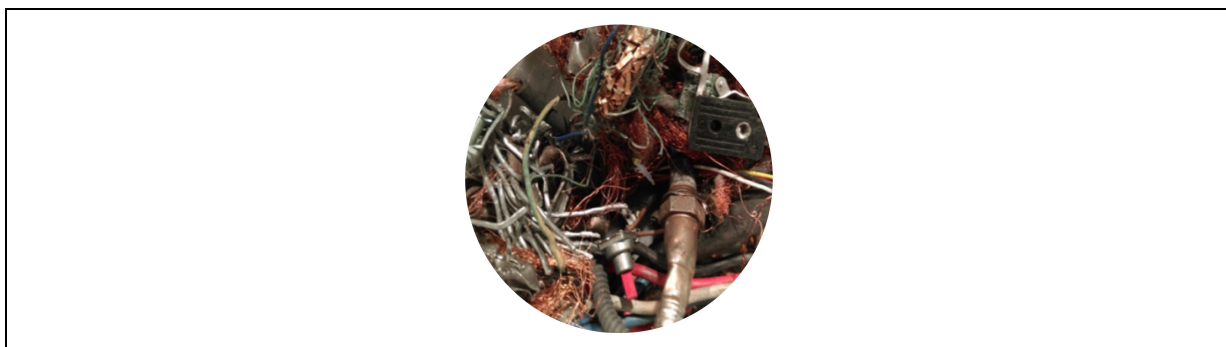


Abbildung 14-21: Kupfergewölle E6 – Batch 3

Die Verbundmaterialien wurden in einem Induktionstiegelofen unter Cu-Vorlage geschmolzen.



Abbildung 14-22: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus der Probe E6 – Batch 3

Tabelle 14-26: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von E6 – Batch 3

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	1,25	0,00	0,05	1,20	0,18	506,97 *
Al	0,31	43,42	0,10	43,62	6,62	1,21
Au	1,02	0,00	0,05	0,97	0,15	110,79 *
Cr	8,09	3,11	0,03	11,17	1,70	2.958,13 *
Cu	10.066,16	65,66	9.812,69	319,14	48,45	26,39
Fe	208,03	15,78	0,08	199,03	30,22	4,21
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,47 *
Ni	9,13	0,30	0,03	9,40	1,43	0,23
Pb	5,71	0,09	0,10	5,70	0,86	0,41
Sb	0,87	0,01	0,15	0,73	0,11	434,09 *
Sn	3,37	0,05	0,05	3,37	0,51	0,37
Zn	59,14	6,89	1,67	64,36	9,77	2,28
Ein- /Auswaage	10.560,6	254,02	10.000			

* Ergebnisse in ppm

Leichtgut F15Z und G15Z

Bei dieser Verbundprobe handelt es sich um eine Mischung zweier Leichtgutfraktionen aus der nassen Aufbereitung der Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH. Dieses Material wurde ebenso wie die vorhergehenden in einem Induktionstiegelofen mit Kupfervorlage geschmolzen, um aus den Erkenntnissen der Verbundmaterialzusammensetzung auf jene der Ausgangsmaterialien schließen zu können. Bei Batch 3 fand keine gesonderte Handklaubung der Fraktion F15Z statt, da zu wenig Probenmaterial für eine repräsentative Sortierung zur Verfügung stand. Für diese Fraktion sind die Gehalte des Verbundmaterials als Anhaltspunkt für die Zusammensetzung zu sehen.

Tabelle 14-27: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von F15Z und G15Z – Batch 3

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial F15Z	Ausgangsmaterial G15Z
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	0,19	0,00	0,02	0,17	0,03		0,10
Al	438,04	93,02	0,03	531,04	84,71		12,30
Au	0,59	0,00	0,01	0,58	917,40		78,28 *
Cr	8,03	0,00	0,01	8,02	1,28		0,39
Cu	2.518,83	72,30	2.769,24	0,00	0,00	Keine Handklaubungen	9,93
Fe	73,32	6,56	0,02	79,85	12,74		5,15
Ni	2,49	0,29	0,04	2,75	0,44		0,39
Pb	3,10	0,17	0,03	3,25	0,52		0,66
Sb	0,07	0,00	0,06	0,01	0,00		0,20
Sn	1,18	0,11	0,01	1,27	0,20		1,31
Zn	0,27	0,00	0,36	0,00	0,00		0,65
Ein- /Auswaage	3.277,17	353,04	2.960,00				

* Ergebnisse in ppm

Schwergut F23Z und G23Z

Diese Probe stellt zwei Schwergutfraktionen aus der nassen Aufbereitung der Metran Rohstoff-Aufbereitungs GmbH dar. Nachdem es sich um Stoffströme gleicher Korngröße und annähernd identer Zusammensetzung handelt, wurden die Verbundmaterialien beider Fraktionen zusammen unter der Verwendung einer Cu-Vorlage im Induktionstiegelofen geschmolzen.

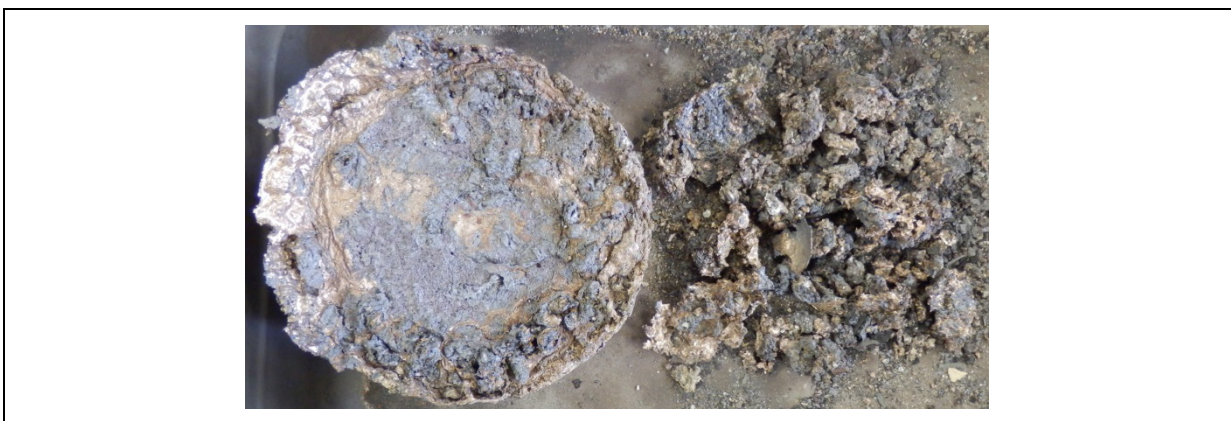


Abbildung 14-23: Probenregulus (links) und Schlacke (rechts) aus dem Schmelzversuch F23Z-G23Z – Batch 3

Bei der Fraktion F34Z wurde aus Mangel an Probenmaterial ebenfalls keine Handklaubung durchgeführt. Hierfür sind für die Zusammensetzung die Ergebnisse aus dem Verbundmaterial heranzuziehen.

Tabelle 14-28: Auswertungen des Schmelzversuches F23Z-G23Z – Batch 3

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial F23Z	Ausgangsmaterial G23Z
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	1,95	0,00	0,05	1,90	0,31		0,25
Al	174,42	23,79	0,10	198,11	32,73		7,54
Cr	9,54	0,98	0,03	10,49	1,73		3,73
Cu	9.692,22	92,55	9.776,13	8,64	1,43		16,50
Fe	116,97	8,14	0,16	124,95	20,64		26,26
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Keine Handklaubungen	3,83 *
Ni	10,11	0,33	0,03	10,41	1,72	n	2,17
Pb	16,42	0,29	0,10	16,61	2,74		4,81
Sb	1,23	0,01	0,05	1,20	0,20		0,10
Sn	5,39	0,11	0,05	5,45	0,90		1,26
Zn	217,51	12,82	2,84	227,50	37,59		30,24
Ein-/Auswaage	10.480,76	229,37	10.000,00				

* Ergebnisse in ppm

Kontakte

Bei der Probe „Kontakte“ wurden Anschlüsse, welche aus unterschiedlichsten Teilfraktionen entnommen wurden, gesammelt, um sie einer Charakterisierung zuzuführen. Letzteres ist notwendig, um diese Bauteile einzelnen Materialgruppen zuzuordnen und so die Elementverteilung der gesamten Aufbereitungsrouten der MGG nachvollziehen zu können. Nachdem es sich bei diesen Bauteilen zum großen Teil um Polymere handelt, war eine thermische Zersetzung dieser organischen Ketten für weitere Vorbehandlungsschritte unumgänglich. In der Abbildung 14-24 sind die originalen (links) und die pyrolysierten (rechts) Kontakte zu sehen.



Abbildung 14-24: Veränderung des Probenmaterials durch die Pyrolyse – Kontakte – Batch 3

Nach der erfolgten Pyrolyse (33 % Masseverlust) erfolgte ein Schmelzprozess im Induktionstiegelofen unter Verwendung einer Cu-Vorlage, welche gleichzeitig als Sammelmetall diverser Elemente diente. Die Auswertungen (Tabelle 14-52) beziehen sich

auf das Ausgangsmaterial, das heißt der Verlust der organischen Komponenten ist hierbei bereits mitberücksichtigt.

Tabelle 14-29: Auswertung des Schmelzversuchs zu den Kontakte – Batch 3

Element	Regulus	Schlacke	Cu- Vorlage	Elementanteil im pyrolysierten Material		Elementgehalt im Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	1,78	0,01	0,03	1,77	1,27	0,26
Al	21,22	7,48	0,05	28,65	20,66	4,19
Au	0,19	0,00	0,03	0,17	0,12	246,33 *
Cr	1,57	0,14	0,02	1,69	1,22	0,25
Cu	5.027,16	14,58	4.998,35	43,39	31,29	6,34
Fe	29,57	0,63	0,08	30,11	21,71	4,40
Nd	0,00	0,04	0,00	0,04	0,03	64,61 *
Ni	5,78	0,11	0,02	5,88	4,24	0,86
Pb	5,10	0,04	0,05	5,09	3,67	0,74
Sb	4,19	0,10	0,03	4,26	3,07	0,62
Sn	17,61	0,06	0,03	17,65	12,72	2,58
Ein-/Auswaage	5.233,08	93,15	5.000,00			

* Ergebnis in ppm

14.7 Auswertungen zu Fraktionen aus Batch 4 bis 6

In diesem Anhang sind alle durchgeführten Charakterisierungen mitsamt den Versuchsparametern und Ergebnissen der Batches 4 bis 6 angeführt.

Tabelle 14-30: Ergebnisse aus den Handklaubungen der Metalle/-verbunde in [Gew.-%]

Fraktion	Pb	Cu/Ms	Fe	CrNi	Zn	Al/Mg	Magnetmaterial	Sonst./Verbunde
Batch 4								
B6	-	0,1	95,4	0,6	0,0	0,2	0,2	0,9
B12 Z	-	7,8	8,7	2,8	0,0	15,7	0,8	5,4
Batch 5								
B6	-	1,0	90,5	0,3	-	-	-	6,2
B12 Z	-	2,1	1,2	1,0	-	13,8	-	7,5
Batch 6								
B6	-	-	88,4	-	-	-	-	9,9
B12 Z	-	3,4	10,8	0,8	-	13,5	0,3	7,1

Tabelle 14-31: Ergebnisse der jeweiligen Fraktionen aus den Handklaubungen der Elektroverbunde in [Gew.-%]

Fraktion	Kabel (mit Litze)	Leiterplatten	Prozess./Stecker/Kontakte	Batterien	Kondensatoren
Batch 4					
B6	0,1	0,3	-	0,1	0,6
B12 Z	10,0	4,6	2,0	0,4	1,0
Batch 5					
B6	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
B12 Z	3,2	2,5	0,9	-	3,1
Batch 6					
B6	0,1	0,2	0,4	-	0,5
B12 Z	5,7	10,9	1,3	-	1,5

Filterstaub B4

Im Folgenden ist die Auswertung der thermischen Behandlung dieser Fraktion dargestellt. Die Massenunterschiede ergeben sich bezogen auf das jeweilige Ausgangsmaterial.

Tabelle 14-32: Auswertung der thermischen Behandlung der Fraktion B4 – Batch 4-6

Fraktion	Trocknung	Pyrolyse	Veraschung
	Δm [%]	Δm [%]	Δm [%]
Batch4-B4-1	-0,20	-26,33	-10,29
Batch4-B4-2	-0,17	-26,87	-8,40
Batch4-B4-3	-0,15	-26,28	-7,88
Mittelwert	-0,17	-26,50	-8,86
Batch5-B4-1	-0,32	-26,33	-8,76
Batch5-B4-2	-0,26	-25,30	-6,08
Batch5-B4-3	-0,21	-27,31	-10,09
Mittelwert	-0,26	-26,32	-8,31
Batch6-B4-1	-2,92	-26,23	-7,90

Die Zusammensetzung des ursprünglichen Probenmaterials zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle 14-33: Auswertung der Fraktion B4 – Batch 4-6

Element	Batch 4	Batch 5	Batch 6
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag *	67,61	38,70	101,23
Al	3,03	3,06	2,85
Cr *	897,57	735,82	781,28
Cu	0,31	0,28	0,27
Fe	6,98	7,00	10,73
Nd *	330,42	253,60	154,90
Ni	0,17	0,15	0,14
Pb	4,46	2,98	2,79
Sb *	323,33	379,40	273,11
Sn	0,14	0,12	0,12
Zn	2,08	2,06	2,04

* Ergebnisse in ppm

Fe-Grobfraction B6

Nachfolgend sind Auswertungen der Fraktion B6 von Batch 3-6 dargestellt.

Tabelle 14-34: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 4

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	1,59	0,00	0,01	1,58	1.217,41	16,54 *
Al	97,94	4,93	0,03	102,85	7,92	0,32
Au	0,15	0,00	0,01	0,14	108,90	1,02 *
Cr	1,12	0,08	0,01	1,20	0,09	0,10
Cu	2.852,68	3,14	1.721,34	1.134,48	87,41	0,92
Fe	58,95	1,38	0,05	35,59	2,74	95,97
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,21 *
Ni	2,59	0,01	0,05	2,55	1.964,30	531,16 *
Pb	1,62	0,01	0,02	1,61	1.238,91	97,22 *
Sn	0,96	0,01	0,01	0,96	737,54	100,58 *
Zn	16,76	0,40	0,47	16,69	12.862,88	459,64 *
Ein-/Auswaage	2.940,30	22,59	2.000,35			

* Ergebnisse in ppm

Tabelle 14-35: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 5

Elemente	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	0,22	0,00	0,10	0,12	121,16	53,71 *
Al	0,21	6,24	0,20	6,25	6.228,44	646,90 *
Au	3,72	0,00	0,10	3,63	3.612,77	223,72 *
Cr	0,06	0,47	0,06	0,47	470,36	782,10 *
Cu	20.023,54	4,25	19.759,00	268,79	26,78	2,20
Fe	615,95	74,09	0,26	689,79	68,74	95,24
Ni	2,02	0,00	0,06	1,96	1.954,59	527,81 *
Pb	1,81	0,00	0,20	1,62	1.610,09	626,76 *
Sb	2,48	0,00	1,41	1,08	1.071,57	81,20 *
Sn	0,10	0,00	0,10	0,00	4,31	307,56 *
Zn	37,32	0,43	7,93	29,82	2,97	0,46
Ein-/Auswaage	20.865,00	171,95	20.000,00			

* Ergebnisse in ppm

Tabelle 14-36: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B6 – Batch 6

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Verbundmaterial [g]	Verbundmaterial [Gew.-%]	Ausgangsmaterial [Gew.-%]
Ag	0,70	0,01	0,10	0,62	332,59	45,23 *
Al	49,88	68,11	0,20	117,80	6,33	0,65
Au	6,84	0,00	0,10	6,74	3.618,21	359,84 *
Cr	3,35	0,45	0,06	3,73	0,20	0,03 *
Cu	19.756,08	141,13	19.694,87	731,89	39,30	3,99
Fe	1.010,13	36,69	0,26	936,41	50,28	93,48
Nd	0,00	0,06	0,00	0,06	30,44	3,29 *
Ni	6,35	0,28	0,06	6,57	0,35	0,04 *
Pb	2,79	0,02	0,20	2,61	1.402,33	196,93 *
Sb	3,35	0,01	0,32	3,04	1.633,05	187,61 *
Sn	2,37	0,00	0,10	2,27	1.220,72	274,85 *
Zn	56,44	3,32	9,27	50,49	2,71	0,28
Ein-/Auswaage	21.210,90	404,96	20.000,00			

* Ergebnisse in ppm

Nichtmag. Fraktion B12Z

Die nächsten drei Tabellen zeigen die Ergebnisse von Batch 4-6.

Tabelle 14-37: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 4

Element	Regulus [g]	Schlacke [g]	Cu-Vorlage [g]	Verbundmaterial [g]	Verbundmaterial [Gew.-%]	Ausgangsmaterial [Gew.-%]
Ag	0,125	0,004	0,005	0,124	348,589	454,315 *
Al	178,128	35,162	0,015	213,276	59,907	18,063
Au	1,130	0,000	0,005	1,125	3160,037	144,087 *
Cr	10,163	0,465	0,003	10,625	2,985	0,805
Cu	955,835	35,005	990,839	0,001	0,000	7,785
Fe	96,286	3,678	0,029	99,934	28,071	14,805
Nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	30,765 *
Ni	9,829	0,235	0,030	10,034	2,819	0,488
Pb	1,638	0,113	0,010	1,741	0,489	0,527
Sb	0,007	0,013	0,009	0,011	30,359	174,094 *
Sn	1,257	0,074	0,005	1,326	0,373	0,393
Zn	15,713	2,364	0,270	17,807	5,002	2,751
Ein-/Auswaage	1337,300	131,350	1001,500			

* Ergebnisse in ppm

Tabelle 14-38: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 5

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	0,39	0,00	0,10	0,29	277,91	143,10 *
Al	191,34	71,77	0,20	262,91	25,07	15,23
Au	0,86	0,00	0,10	0,76	721,15	56,54 *
Cr	16,84	1,22	0,06	18,00	1,72	0,36
Cu	19.669,94	236,65	19.843,74	592,40	56,48	6,62
Fe	164,39	8,97	0,16	63,05	6,01	3,13
Ni	8,96	0,17	0,06	9,07	0,87	0,19
Pb	6,47	0,17	0,20	6,44	0,61	0,18
Sb	2,09	0,00	0,36	1,73	1.650,57	192,02 *
Sn	4,51	0,08	0,10	4,49	0,43	0,17
Zn	88,80	6,94	6,16	89,58	8,54	1,27
Ein-/Auswaage	20.355,56	506,85	20.000,00			

* Ergebnisse in ppm

Tabelle 14-39: Auswertung der Schmelzversuche und Ermittlung der Elementverteilung im Ausgangsmaterial von B12Z – Batch 6

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Verbundmaterial		Ausgangsmaterial
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	0,80	0,00	0,10	0,70	435,84	272,69 *
Al	1.263,45	9,82	0,20	1.273,07	78,70	24,65
Au	2,31	0,00	0,10	2,21	1.363,85	100,88 *
Cr	3,07	0,05	0,06	3,07	0,19	0,15
Cu	19.149,54	14,41	19.693,84	0,00	0,00	4,81
Fe	422,78	0,85	0,26	313,22	19,36	17,23
Ni	4,96	0,11	0,06	5,01	0,31	0,10
Pb	9,78	0,03	0,20	9,61	0,59	0,35
Sb	3,91	0,00	0,32	3,60	2.223,42	264,76 *
Sn	4,96	0,02	0,10	4,88	0,30	0,43
Zn	11,32	0,24	9,40	2,16	0,13	1,28
Ein-/Auswaage	20.964,35	79,80	20.000,00			

* Ergebnisse in ppm

Fe 0/x - C3Z

Die Tabelle 14-40 zeigt die Auswertung des Schmelzversuches von C3Z aus Batch 4.

Tabelle 14-40: Auswertung des Schmelzversuchs C3Z – Batch 4

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	0,28	0,00	0,10	0,18	168,88 *
Al	0,21	13,19	0,20	13,20	1,21
Au	4,72	0,00	0,10	4,62	0,42
Cr	2,15	7,61	0,06	9,70	0,89
Cu	19.764,94	11,70	19.765,09	11,55	1,06
Fe	703,25	46,98	0,16	750,08	68,85
Nd	0,00	0,28	0,00	0,28	0,03
Ni	5,33	0,00	0,06	5,27	0,48
Pb	2,87	0,00	0,20	2,67	0,25
Sb	2,67	0,00	0,42	2,25	0,21
Sn	2,26	0,00	0,10	2,16	0,20
Zn	6,22	0,14	5,14	1,22	0,11
Ein-/Auswaage	20.730,45	240,70	20.000,00		

* Ergebnis in ppm

Staubfraktion D2

Im Anschluss sind die Ergebnisse der thermischen Behandlung der Staubfraktion D2 von Batch 5–6 ersichtlich. Die Massenverluste sind auf das ursprüngliche Ausgangsmaterial bezogen.

Tabelle 14-41: Auswertung der thermischen Behandlung der Fraktionen aus D2 – Batch 5-6

Fraktion	Trocknung Δm [%]	Pyrolyse Δm [%]	Veraschung Δm [%]
Batch5-D2C	-2,17	-14,09	-6,40
Batch5-D2D	-3,34	-17,63	-6,19
Batch 5-D2F	-3,48	-19,66	-4,89
Mittelwert	-3,00	-17,13	-5,83
Batch6-D2C	-0,68	-19,04	-3,08
Batch6-D2D	-2,12	-17,32	-4,17
Batch6-D2F	20,99	-18,97	-5,34
Mittelwert	6,06	-18,44	-4,20

Die Auswertungen dazu sind in den beiden nächsten Tabellen abgebildet.

Tabelle 14-42: Auswertung der Fraktionen aus D2 – Batch 5

Element	Batch5-D2C		Batch5-D2D		Batch 5-D2F	
	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag *	356,00	275,08	248,00	191,63	263,00	200,99
Al	4,55	3,52	6,05	4,67	6,63	5,07
Cr *	518,00	400,25	588,00	454,34	681,00	520,43
Cu	0,38	0,29	0,76	0,59	1,01	0,77
Fe	9,59	7,41	12,80	9,89	13,01	9,94
Nd *	565,00	436,57	932,00	720,15	1.170,00	894,13
Ni	0,20	0,15	0,18	0,14	0,19	0,15
Pb	6,06	4,68	6,68	5,16	6,69	5,11
Sb *	874,00	675,33	870,00	672,24	865,00	661,04
Sn	0,15	0,11	0,27	0,21	0,33	0,25
Zn	1,62	1,25	2,26	1,75	2,43	1,86

* Ergebnisse in ppm

Tabelle 14-43: Auswertung der Fraktionen aus D2 – Batch 6

Elemente	Batch6-D2C		Batch6-D2D		Batch6-D2F	
	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial	Behandelte Probe	Ausgangsmaterial
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag *	783,00	614,36	553,00	438,17	249,00	190,99
Al	2,47	1,94	3,65	2,89	5,41	4,15
Cr *	697,00	546,88	899,00	712,33	793,00	608,25
Cu	0,94	0,74	0,86	0,68	0,75	0,58
Fe	20,19	15,84	19,16	15,18	14,62	11,21
Nd	0,16	0,13	0,19	0,15	0,17	0,13
Ni	0,53	0,41	0,37	0,29	0,19	0,14
Pb	3,75	2,94	7,29	5,78	7,78	5,97
Sb	0,20	0,15	0,13	0,10	0,07	0,06
Sn	0,53	0,42	0,57	0,45	0,36	0,27
Zn	3,03	2,38	2,85	2,26	2,56	1,96

* Ergebnisse in ppm

Mischmetall D6

Die Auswertungen der Schmelzversuche der Mischmetallfraktion D6 aus Batch 4-6 sind in der Tabelle 14-40, Tabelle 14-41 und Tabelle 14-42 dargestellt.

Tabelle 14-44: Auswertung der Fraktion D6 – Batch 4

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	2,49	0,04	0,05	2,49	0,23
Al	0,10	26,73	0,10	26,73	2,45
Au	0,36	0,09	0,05	0,40	371,65 *
Cr	0,03	4,52	0,03	4,52	0,41
Cu	10.076,46	7,34	9.993,80	89,99	8,26
Fe	87,24	152,62	0,08	239,78	22,01
Nd	0,00	1,30	0,00	1,30	0,12
Ni	9,21	0,14	0,03	9,32	0,86
Pb	118,74	0,21	0,10	118,85	10,91
Sb	1,56	0,00	0,18	1,38	0,13
Sn	39,47	0,15	0,05	39,56	3,63
Zn	45,18	1,90	3,10	43,98	4,04
Ein-/Auswaage	10.385,60	596,65	10.000,00		

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-45: Auswertung der Fraktion D6 – Batch 5

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	2,31	0,13	0,05	2,39	0,43
Al	0,10	26,80	0,10	26,81	4,86
Cr	0,03	1,87	0,03	1,87	0,34
Cu	10.117,97	21,14	9.990,90	148,21	26,87
Fe	9,05	159,57	0,13	168,49	30,55
Nd	0,00	1,42	0,00	1,42	0,26
Ni	4,37	0,92	0,03	5,26	0,95
Pb	103,57	1,79	0,10	105,26	19,09
Sb	1,31	0,00	0,16	1,15	0,21
Sn	51,37	1,00	0,05	52,32	9,49
Zn	27,97	15,08	4,70	38,35	6,95
Ein-/Auswaage	10.322,70	658,56	10.002,20		

Tabelle 14-46: Auswertung der Fraktion D6 – Batch 6

Element	Regulus	Schlacke	Cu-Vorlage	Element-Masse im Ausgangsmaterial	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]
Ag	1,04	0,09	0,05	1,08	0,14
Al	0,10	20,34	0,10	20,34	2,59
Au	0,18	0,01	0,05	0,15	187,89 *
Cr	0,03	0,75	0,03	0,75	0,10
Cu	9.593,96	66,23	9.707,02	482,72	61,56
Fe	60,07	231,14	0,08	180,98	23,08
Nd	0,00	1,67	0,00	1,67	0,21
Ni	5,45	1,40	0,03	6,82	0,87
Pb	22,21	6,44	0,10	28,55	3,64
Sb	1,79	0,20	0,39	1,60	0,20
Sn	26,14	1,96	0,05	28,05	3,58
Zn	28,05	4,76	1,36	31,45	4,01
Ein-/Auswaage	10.035,20	668,99	1.0003,50		

* Ergebnis in ppm

14.8 Auswertungen zu unterschiedlichen EAG-Fraktionen

Der nachfolgende Anhang beinhaltet zusätzliche Informationen zu unterschiedlichen Leiterplattenfraktionen, Permanentmagnetmaterialien als auch eines ABS-Kunststoffes.

Tabelle 14-47: Thermische Behandlung diverser Leiterplattenfraktionen

Fraktion	Δm [%]
Q2-PC	-15,97
Q2-REC	-23,05
Q3	-35,19
1989-1993	-24,04
2002	-20,39
2006-2010	-21,50

Die Tabelle 14-48 zeigt die Auswertung der Leiterplatten der Qualitätsklasse 2 aus PCs.

Tabelle 14-48: Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 2 aus PCs

Element	3-stufige Laugung		Königswasser-Laugung			Originalprobe Mittelwert Gesamtmasse [Gew.-%]	
	Gesamtmasse		Ausbeute	Gesamtmasse			Ausbeute
	[mg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[mg]	[Gew.-%]		[Gew.-%]
Ag	15,17	0,04	100,00	115,17	0,04	100,00	394,68 *
Al	1.607,80	3,72	84,60	1.692,40	5,44	80,46	4,58
Au	2,05	0,00	100,00	102,05	0,01	100,00	79,78 *
Cr	3,09	0,01	100,00	103,09	0,00	100,00	39,93 *
Cu	9.590,21	22,21	99,79	9.690,00	9,37	96,11	15,79
Fe	9.315,53	21,58	99,46	9.414,99	1,88	78,93	11,73
Nd	1,82	0,00	100,00	101,82	0,00	100,00	21,98 *
Ni	395,46	0,92	97,44	492,90	0,64	95,26	0,78
Pb	376,24	0,87	100,00	476,24	0,62	100,00	0,75
Pd	0,64	0,00	100,00	100,64	0,00	100,00	8,41 *
Pt	0,02	0,00	100,00	100,02	0,00	100,00	0,19 *
Sb	104,34	0,24	100,00	204,34	0,09	100,00	0,17
Sn	729,21	1,69	97,92	827,13	1,37	100,00	1,53
Zn	980,40	2,27	100,00	1.080,40	0,19	84,04	1,23

* Ergebnis in ppm

In den Tabelle 14-49 und Tabelle 14-50 ist die Auswertung der Leiterplattenklasse 2 für Receiver und Leiterplattenklasse 3 für PCs abgebildet.

Tabelle 14-49: Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 2 aus Receivern

Elemente	3-stufige Laugung			Königswasser-Laugung			Originalprobe
	Gesamtmasse		Ausbeute	Gesamtmasse		Ausbeute	Mittelwert der Gesamtmasse
	[mg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[mg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	20,68	0,05	100,00	11,25	0,02	100,00	366,59 *
Al	3.045,65	7,49	92,92	2.419,15	4,84	80,92	6,16
Au	4,16	0,01	100,00	0,58	0,00	100,00	56,86 *
Cr	358,83	0,88	97,60	12,99	0,03	19,24	4.539,93 *
Cu	7.832,25	19,25	99,78	9.320,33	18,64	97,64	18,95
Fe	14.956,57	36,76	99,86	6.110,74	12,22	94,51	24,49
Ni	260,78	0,64	100,00	166,97	0,33	74,86	0,49
Pb	44,22	0,11	100,00	80,00	0,16	100,00	1.343,40 *
Pd	0,97	0,00	100,00	0,17	0,00	100,00	13,57 *
Pt	0,03	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,33 *
Sb	117,50	0,29	100,00	60,00	0,12	100,00	2.044,07 *
Sn	981,51	2,41	94,73	1.025,00	2,05	100,00	2,23
Zn	1.038,20	2,55	100,00	952,95	1,91	93,39	2,23

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-50: Auswertung zur Zusammensetzung der Leiterplattenklasse 3 aus PCs

Elemente	3-stufige Laugung			Königswasser-Laugung			Originalprobe
	Gesamtmasse		Ausbeute	Gesamtmasse		Ausbeute	Mittelwert der Gesamtmasse
	[mg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[mg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Ag	6,69	0,03	100,00	14,18	0,03	100,00	307,12 *
Al	1.442,09	7,14	93,53	1.546,22	3,09	88,93	5,11
Au	0,72	0,00	100,00	0,40	0,00	100,00	21,76 *
Cr	13,78	0,07	100,00	0,95	0,00	100,00	350,36 *
Cu	11.002,00	54,44	99,62	196,09	0,39	3,33	27,42
Fe	2.470,01	12,22	94,33	130,07	0,26	1,27	6,24
Nd	0,97	0,00	100,00	0,42	0,00	100,00	28,22 *
Ni	245,25	1,21	88,58	195,85	0,39	90,63	0,80
Pb	1.449,64	7,17	97,75	1.033,65	2,06	94,08	4,62
Pd	1,75	0,01	100,00	0,66	0,00	100,00	49,76 *
Sb	371,96	1,84	79,92	70,00	0,14	100,00	0,99
Sn	2.859,79	14,15	96,25	1.913,38	3,82	96,16	8,99
Zn	1.145,67	5,67	94,70	417,81	0,83	89,75	3,25

* Ergebnis in ppm

Folgende Abbildungen geben eine Übersicht möglicher Zusammensetzungen von Permanentmagnetmaterialien.

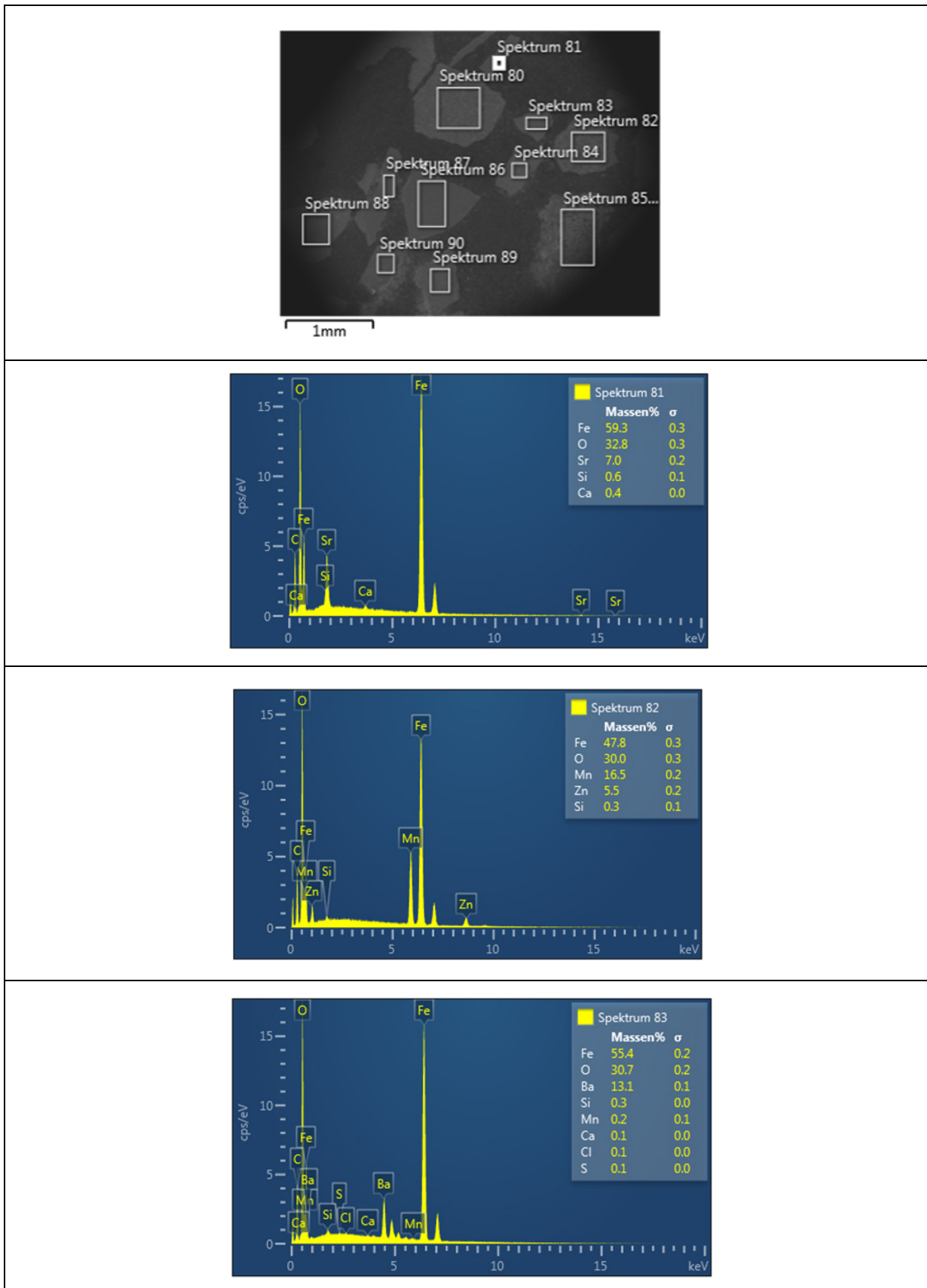


Abbildung 14-25: Exemplarische Darstellung einiger REM/EDX-Analysen thermisch behandelter Permanentmagnetmaterialien

Die Auswertung zur Ermittlung des vorliegenden Kunststoffes ist in nachstehender Abbildung 14-26 ersichtlich.

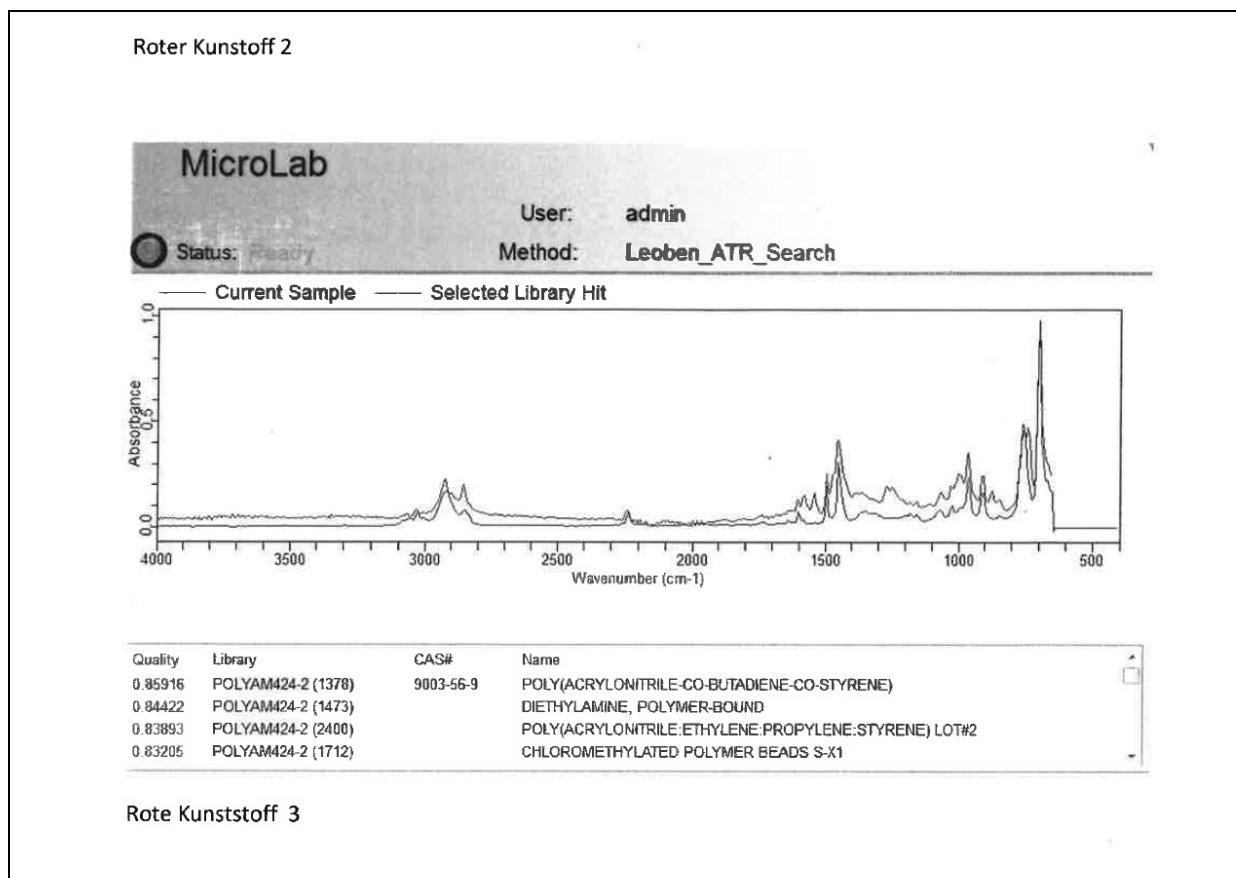


Abbildung 14-26: FTIR-Analyse eines Kunststoffes aus der Aufbereitung der MGG

14.9 Ergebnisse zum Recyclingprozess von flammhemmenden Kunststoffen

Dieser Anhang umfasst die Ergebnisse der thermischen Behandlung von ABS-Kunststoffen und die Resultate des zweiten Schmelzversuches zum pyrometallurgischen Recycling.

Tabelle 14-51: Elementgehalte in pyrolysiertem und geglühtem ABS-Material^[59]

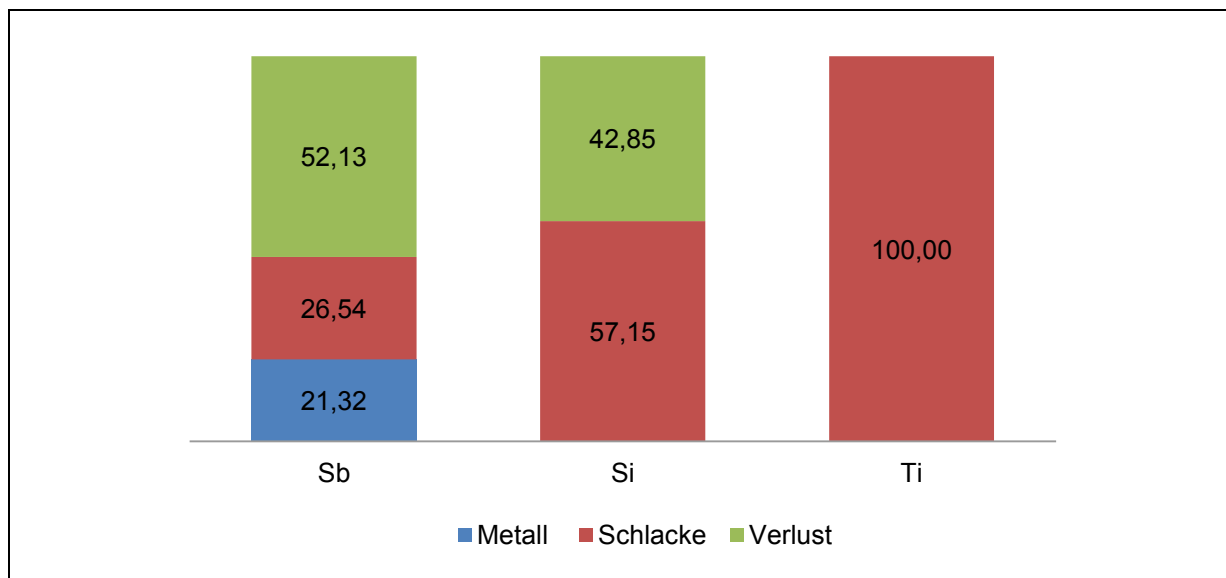
Element	Pyrolyse [Gew.-%]	Veraschung [Gew.-%]
Br	15,3	6,05
Si	2,86	5,01
Ti	27,63	27,02
Zn	0,7	0,62
Al	1,41	1,93
Sb	6,82	7,78
Fe	2,77	2,36

Tabelle 14-52: Auswertung des Schmelzversuches der ABS-Aufgabe zum flüssigen Blei

Element	Regulus	Schlacke	Pb- Vorlage	Element-Anteil im Ausgangsmaterial		ABS-Zusammensetzung
	[g]	[g]	[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Al	0,00	0,30	0,00	0,30	0,15	4,05
Fe	0,00	0,10	0,00	0,10	0,05	0,61
Sb	0,51	0,61	0,02	1,09	0,55	1,14
Si	0,00	1,00	0,00	1,00	0,50	0,87
Ti	0,00	2,13	0,00	2,13	1,06	0,94
Zn	0,00	0,03	0,00	0,03	147,23 *	0,20
Ein-/Auswaage	1.879,05	26,95	2.018,60			

* Ergebnis in ppm

Tabelle 14-53: Elementverteilung des Schmelzversuchs von ABS mit flüssigem Blei



14.10 Ergebnisse zum Recyclingprozess von PV-Modulen

Dieser Anhang beinhaltet die Auswertungen und Abbildungen der thermischen Behandlung von Dünnschicht-Photovoltaikmodulen und deren Laugung.

Tabelle 14-54: Pyrolyseergebnisse von Photovoltaik-Modulen

Einwaage [g]	Auswaage [g]	Differenz [g]	Beschichtetes Glas [g]	Unbeschichtetes Glas [g]
810,79	789,80	20,99	330,59	459,00
826,36	803,99	22,37	332,38	464,73
827,85	805,71	22,14	329,72	473,15

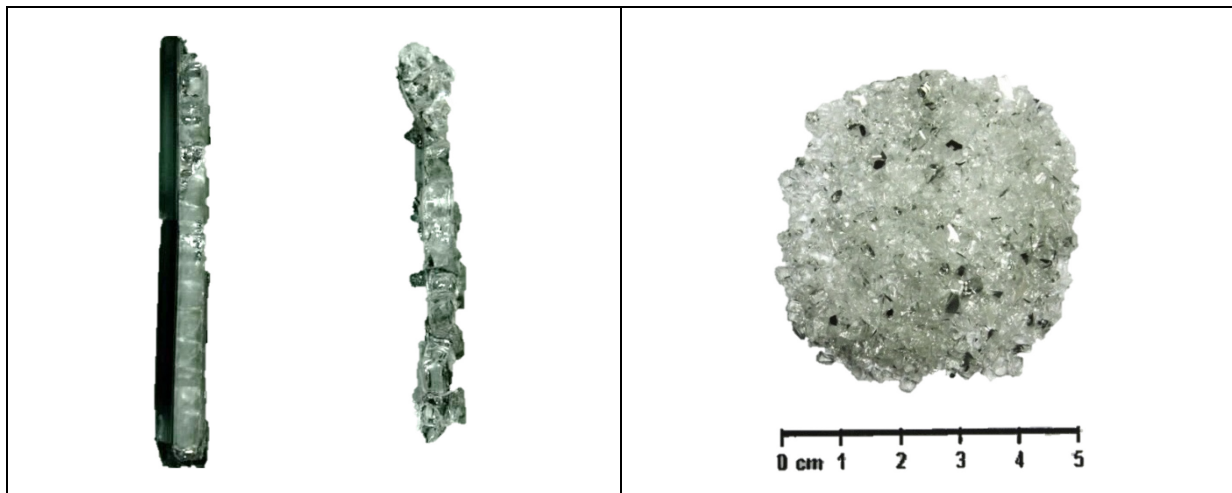


Abbildung 14-27: Mechanische Aufbereitung von CIGS-Modulen mittels Backenbrecher. Links intaktes Modulsegment, in der Mitte, das Basisglas inklusive Halbleitermaterial nach der Zerkleinerung und rechts das abgeriebene Frontglas mit teilweisen Metalleinträgen



Abbildung 14-28: PV-Modul nach der thermischen Behandlung – beschichtetes Glas (links unten), unbeschichtetes Glas (rechts unten)^[61]

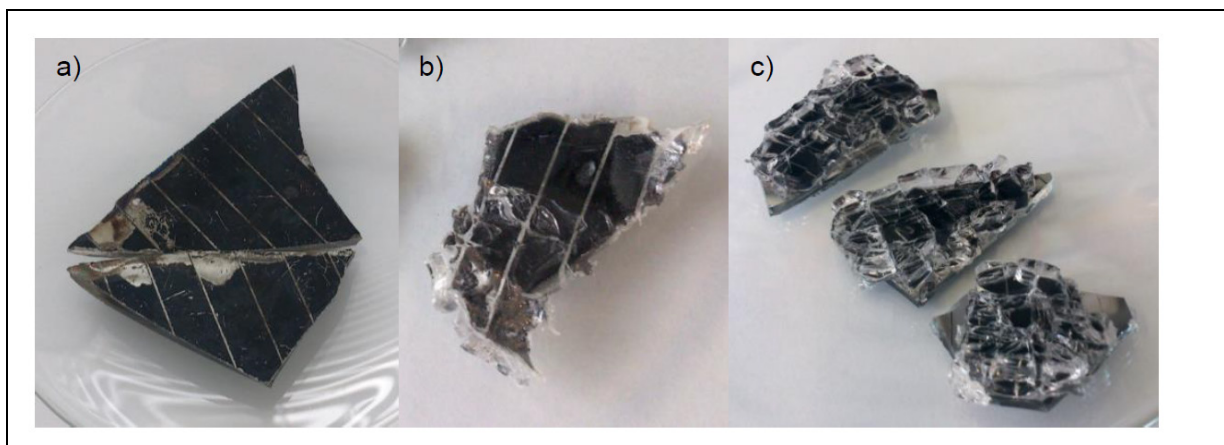


Abbildung 14-29: Gegenüberstellung vorbehandelter PV-Module a) pyrolysiert b) gebrochen c) original

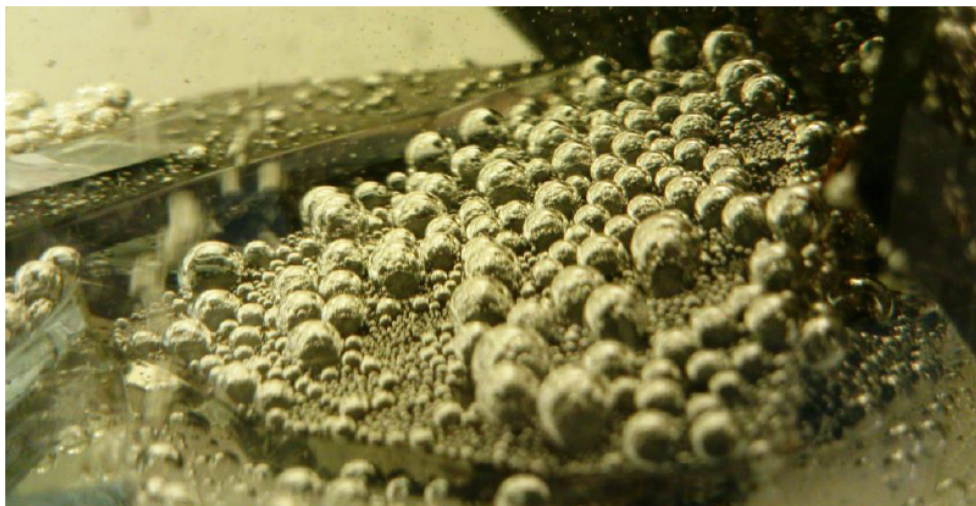


Abbildung 14-30: Bläschenbildung am Halbleitermaterial während des Laugungsprozesses

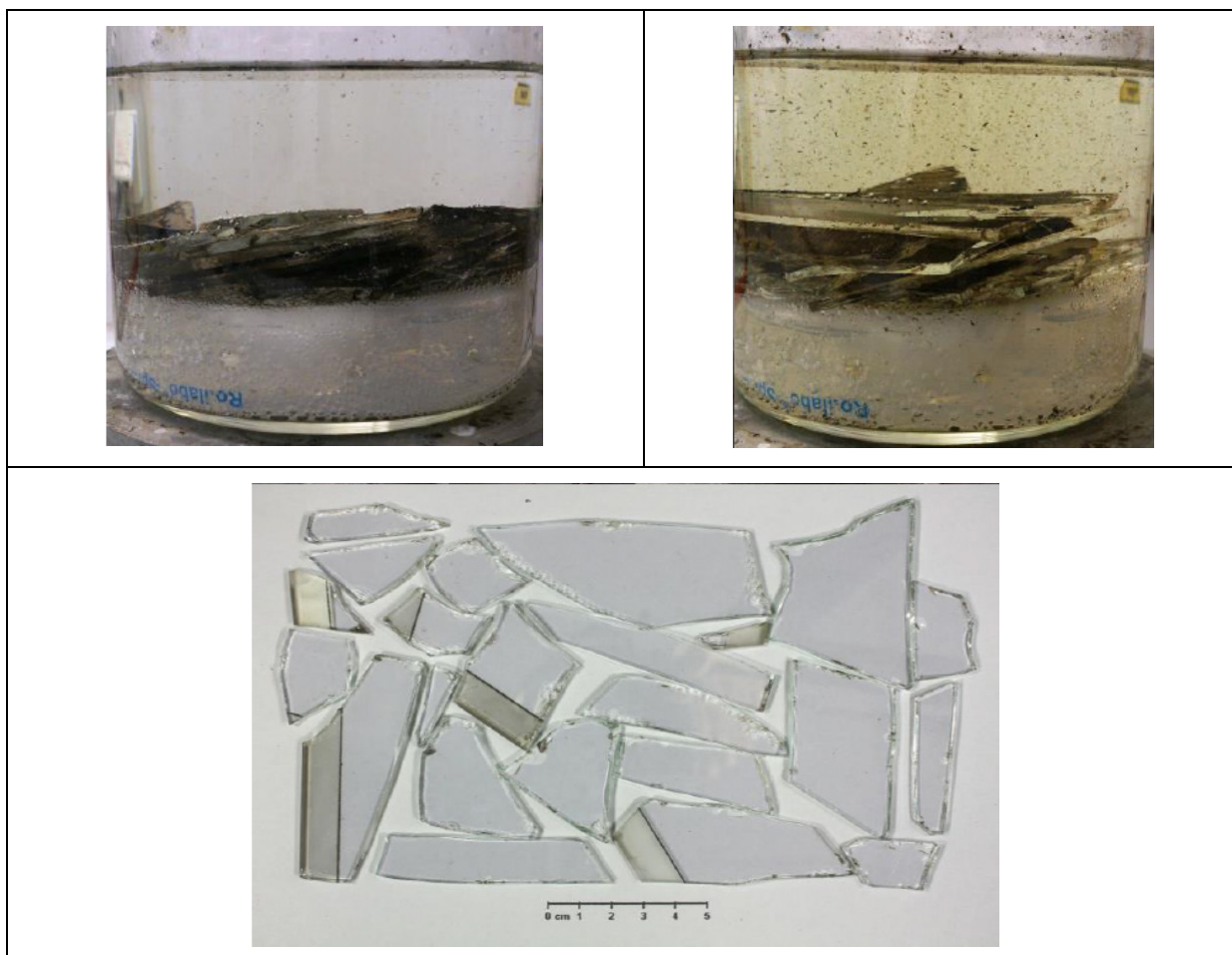


Abbildung 14-31: Laugungsverlauf eines PV-Modules, links oben haben sich bereits kleine Teile der Halbleiterschicht gelöst, rechts oben ist eine Verfärbung der Lösung zu erkennen, es sind schon deutlich größere Mengen umgesetzt, unten die von dem Halbleitermaterial befreiten Glasstücke

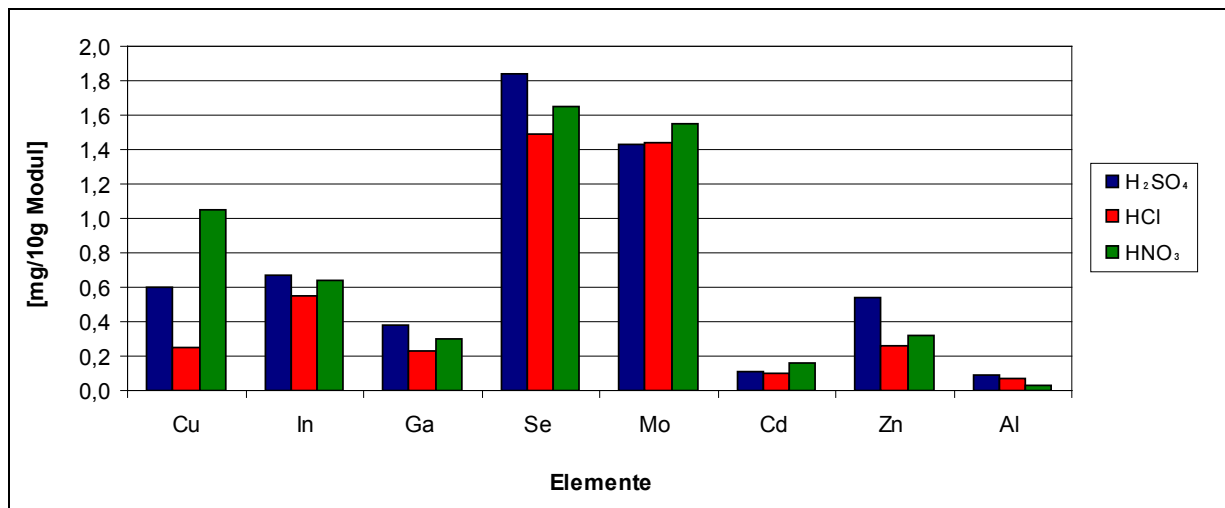


Abbildung 14-32: Gegenüberstellung der gelösten Elementmassen in unterschiedlichen Medien zur Laugung von pyrolysierten PV-Modulen

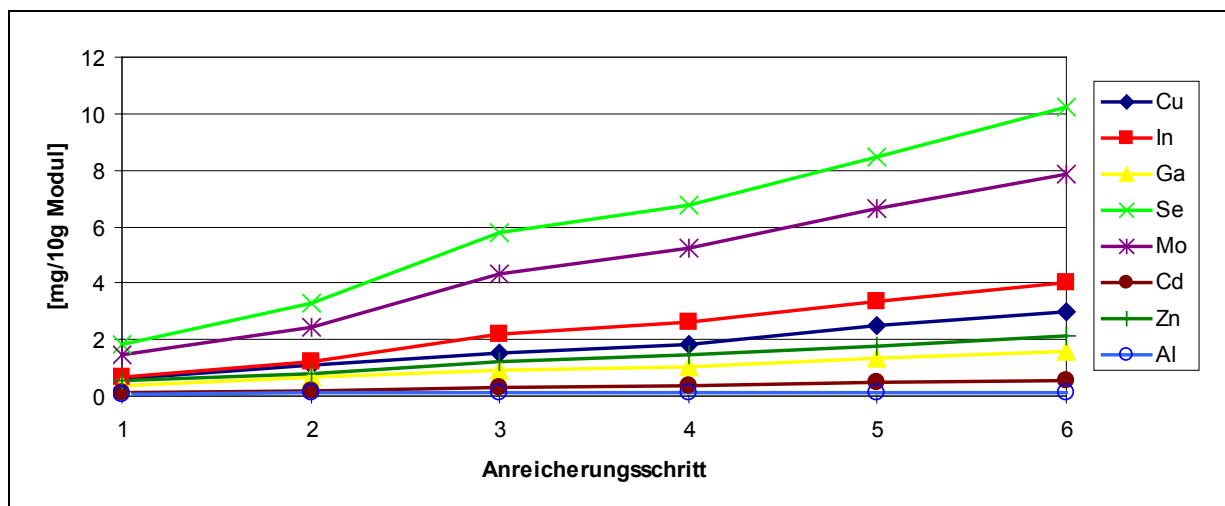


Abbildung 14-33: Serielle Anreicherung der in PV-Modulen enthaltenen Metalle durch wiederholte Laugung von PV-Schrotten in der gleichen Lösung von Schwefelsäure

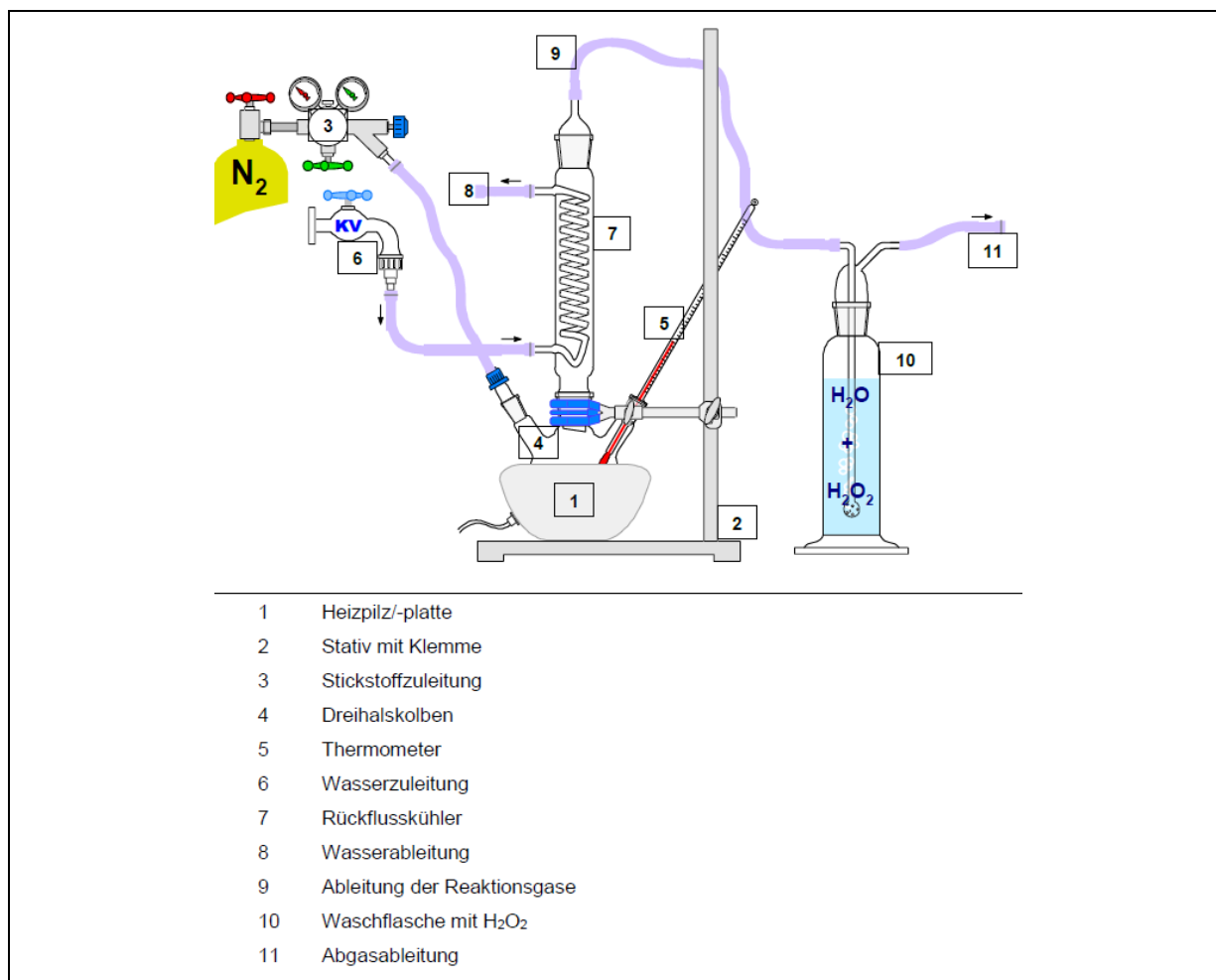


Abbildung 14-34: Versuchsaufbau der ZnO-Fällung von PV-Modulen

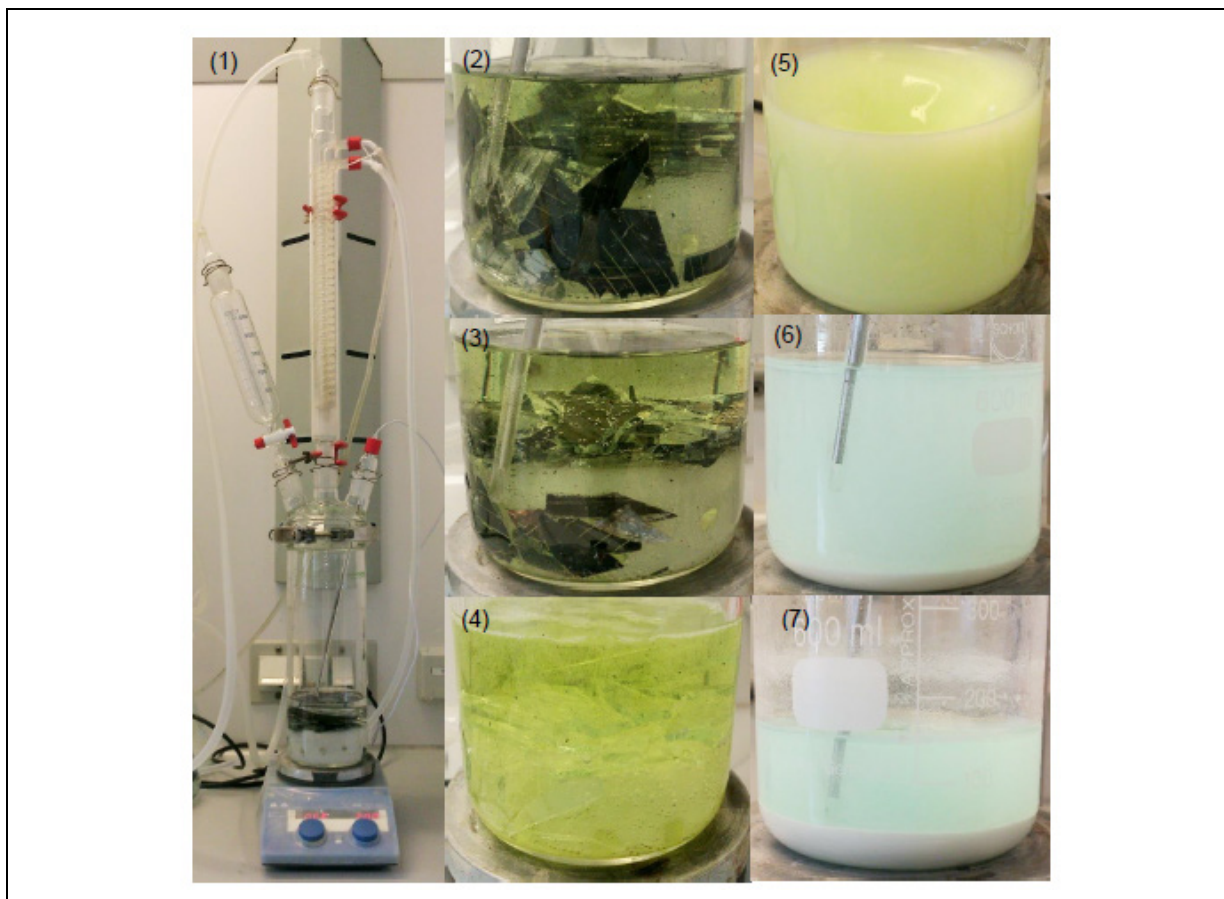


Abbildung 14-35: Unterschiedliche Laugungs- bzw. Fällungsstadien von PV-Modulen, Aufbau (1), unterschiedliche Laugungsfortschritte (2-4), Zugabe von ZnO (5-7)

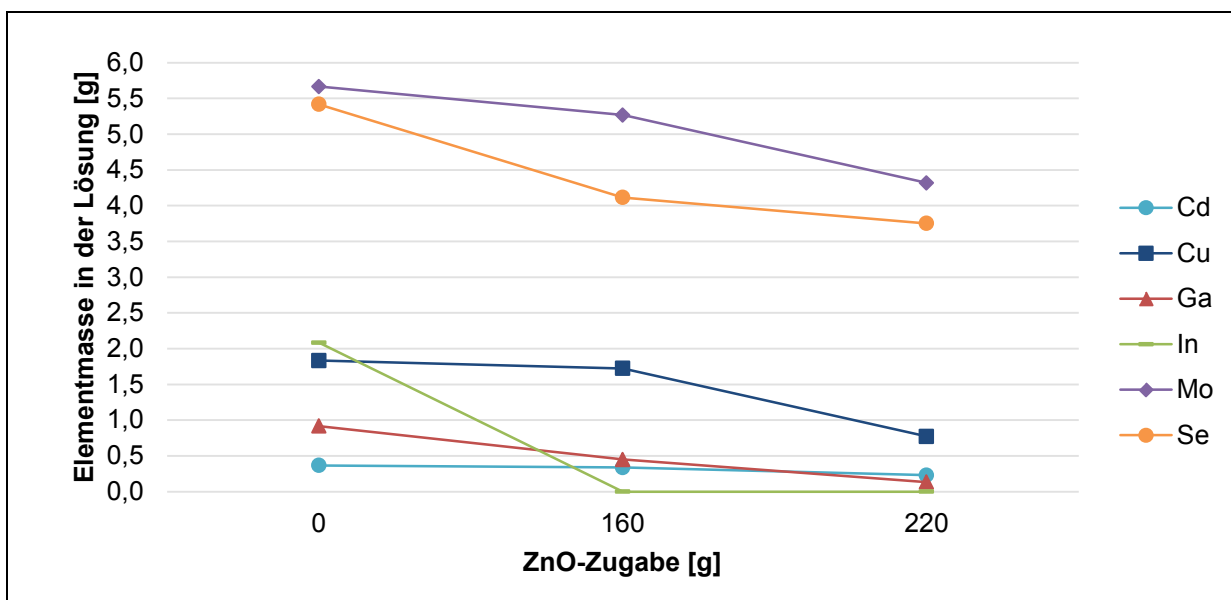


Abbildung 14-36: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 1.000 ml (Grafik durch Autor abgeändert)