



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



# Dissertation

Thema:

## **Recycling von Elektronikschrott unter besonderer Berücksichtigung der Sondermetalle und Seltenen Erden**



Ersteller:

Dipl.-Ing. Philipp Johannes Stuhlpfarrer

Leoben, Februar 2015

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## Affidavit

I declare in lieu oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

18.02.2015

---

Datum

---

Philipp Johannes Stuhlpfarrer

# Danksagung

Allen voran gilt der Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für das mir entgegengebrachte Vertrauen diese Dissertation zu verfassen, die Möglichkeit zur Mitarbeit am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, sowie für zahlreiche Diskussionen und Gespräche im Rahmen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt dem Leiter der Forschungsgruppe für „Technologiemetalle“ am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold für die Betreuung und Unterstützung während der Dissertation.

Den Mitarbeitern im Technikums- und Laborbereich für die Verwirklichung der Versuchsaggregate und -aufbauten sowie analytischen Tätigkeiten, sei an dieser Stelle gedankt. Ebenso möchte ich mich bei meinen studentischen Mitarbeitern für die tatkräftige Unterstützung bedanken.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich ebenfalls einen Dank aussprechen.

Meinen wohl emotionalsten Dank gilt im Speziellen meiner Mutter, meiner Freundin Carina, sowie meinen Freunden, auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte und welche mir immer zur Seite standen.

Leoben, Februar 2015

Philipp Johannes Stuhlpfarrer

# Kurzfassung

Das Aufarbeiten von sekundären Rohstoffen aus „urbanen Lagerstätten“ begünstigt die Schonung der nicht erneuerbaren Ressourcen, spart Energie ein und verringert Deponiekapazitäten. Ebenso ermöglicht diese Art der Wertschöpfung das Erreichen teilweiser Unabhängigkeit gegenüber den primären Produzenten und deren Preiskultur. Der Elektro(nik)schrott ist dabei äußerst reich an Rohstoffen mit begrenzter Verfügbarkeit und hoher wirtschaftlicher Bedeutung. Die derzeit produzierte Menge an Elektro- und elektronischen Geräten wächst jährlich und damit verbunden auch die Produkte, welche den Lebenszyklus schon durchlaufen haben und somit einem Recyclingprozess zugeführt werden können.

Die hohen und konzentrierten Elementgehalte in den ausgewählten Elektro(nik)schrotten stellen ideale Voraussetzungen für eine Rückgewinnung dar. Diese erfordern jedoch eine spezielle Behandlung, da die zu gewinnenden Materialien meist in komplexen Verbindungen vorliegen bzw. durch eine Vielzahl unterschiedlicher Begleitstoffe behaftet sind. Somit ergeben sich neben den Vorteilen einer Bündelung der Zielelemente mit geringem Inertstoff-Anteil auch Herausforderungen durch das Abtrennen von Materialien, welche in eine umweltverträgliche Form übergeführt werden müssen, ohne der neuerlichen Schaffung großer Mengen zu deponierender Rückständen.

Die pyrolytische Vorbehandlung ermöglicht eine Abtrennung der organischen Bestandteile sowie die Überführung der Halogene in die Gasphase. Der Einsatz eines Abgaswäschers gestattet die Sammlung dieser und bietet durch weitere Behandlung eine Wertstoffrückgewinnung. Die Alternative zu diesem thermischen Verfahren liefert eine chemische Behandlung bei geringeren Temperaturen und ohne Einstellung einer inerten Prozessatmosphäre. Dabei bleibt neben den vorbereitenden Schritten auch die Anreicherung und Separierung der Sondermetalle Ziel der Untersuchungen.

Für das Recycling von Seltenen Erden stellen Festplatten aus PCs und Laptops eine potenzielle Rohstoffquelle dar. Diese beinhalten die leistungsstarken Neodym-Eisen-Bor-Magnete, welche eine spezielle Aufbereitung erfordern, um die optimalen Voraussetzungen für eine weitere Behandlung zu schaffen. Neben den kritischen Rohstoffen aus Speichermedien erweisen sich diese als Quelle anderer zu gewinnender Materialien, welche das Recycling beeinflussen und neue monetäre Reize setzen. Dabei findet eine Betrachtung der thermischen Vorbehandlung zur ersten Separierung der einzelnen Fraktionen statt und in weiterer Folge ein detaillierter hydro- sowie pyrometallurgischer Recyclingprozess mit minimaler Verwendung von Zusätzen und geringster Produktion an Reststoffen. Die Verfahren zeichnen sich durch eine nahezu vollkommene Aufarbeitung aller Fraktionen aus.

Die Behandlung dieser „urbanen Lagerstätten“ und der damit verbundenen Anreicherung sowie Wiedergewinnung bildet in weiterer Folge die Grundlage der Untersuchungen, welche stets mit ökonomischen, ökologischen und sozialen Gesichtspunkten einhergeht. Weiters wird in dieser Arbeit eine hohe Element-Rückgewinnung im jeweiligen Verfahrensschritt angestrebt, um dadurch dem nachhaltigen Recyclinggedanken gerecht zu werden.

# Abstract

The recycling of secondary sources from urban mines enables the protection of primary raw materials, saves energy and leads to a minimized landfill capacity. Furthermore the recovery strategies achieve independence against primary producers and volatility of prices. The waste of electric and electronic equipment is a valuable material. These include also elements with high economic relevance and potentially supply risk. The increasing production of electric device leads to more equipment for a recycling process after its life cycle.

The high and concentrated content of elements in the e-scrap represents ideal conditions for the recovery process. This material needs a special treatment, because of the complex consistency and variety of accompanying substances. The advantages of the bundled target elements with low inert materials comprised the separation of hazardous substances and overpassing into a harmless conjunction without increasing the landfill quantity.

The pyrolytic treatment enables a separation of the organic content and transfers the halogens into the gas phase. The use of an off-gas scrubber allows a collection of the chlorine, fluorine and bromine and makes a recovery possible. Alternatively to this thermal process a chemical can be used, without high temperatures and a securing inert atmosphere. The aim of the treatment is besides of the organic removal also the concentration of the special metals.

High potential raw materials for the recovery of rare earths are hard disc drives. These include the powerful neodymium-iron-boron magnets, which need a special pre-treatment to create ideal opportunities for the recycling process. Besides of the critical raw materials there are also others elements which lead to economic valuable sources.

At first a thermal separation process recovers the magnets and divides the fractions apart, following by a hydro- and pyrometallurgical recycling with minor additional substances and less landfilling.

The research is based on the ecological, economic and social aspects of recycling to enrich and recover different sources from these urban mines. A high recycling rate of the target elements is the aim of the presented work and is accompanied with the sustainable developments.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>BESTEHENDE RECYCLINGANSÄTZE VON MASSEN- UND TECHNOLOGIEMETALLEN AUS URBANEN LAGERSTÄTTEN</b> .....	<b>5</b>
2.1	Erhöhen der Zielmetallkonzentration durch Abtrennen organischer Bestandteile aus Leiterplattenschrotten .....	13
2.1.1	Aufbau, Arten, Kunststoffe, Metalle und Flammenschutz in Leiterplatten .....	14
2.1.2	Pyrolyse.....	17
2.1.3	Molten-Salt-Oxidation .....	35
2.1.4	Alternative Formen der Kunststoffabtrennung.....	37
2.2	Rückgewinnung von Zielmetallen aus Festplatten .....	39
2.2.1	Betrachtung und Aufbau der eingesetzten Festplatten bzw. der verwendeten Neodym-Eisen-Bor-Magnete .....	41
2.2.2	Hydrometallurgische Aufarbeitung von seltenerd-haltigen Magnetmaterialien .....	42
2.2.3	Pyrometallurgische Aufarbeitung von seltenerd-haltigen Magnetmaterialien.....	49
<b>3.</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN EINSATZ-MATERIALIEN</b> .....	<b>59</b>
<b>4.</b>	<b>VORSTELLUNG ENTWICKELTER RECYCLINGKONZEPTE UND DEREN DURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>75</b>
4.1	Pyrolyse.....	75
4.1.1	Stehende und rotierende Pyrolyse mit Bromrückgewinnung aus Prozesswässern (K 1.1 und K 1.2).....	76
4.1.2	Pyrolyse mit gesteigerter Einsatzmenge „UpScale“ (K 1.3) .....	79
4.1.3	Kunststoffentfernung unter Zuhilfenahme von alkalischen Schmelzen (K 1.4) .....	79
4.2	Zielmetallgewinnung aus seltenerd-basierenden Festplatten .....	80
4.2.1	Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (K 2.1) .....	81
4.2.2	Laugungs-, Fällungs- und Kreislaufversuche von Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B-Magneten (K 2.2) .....	83
4.2.3	Behandlung weiterer Materialströme (K 2.3).....	84
<b>5.</b>	<b>ERGEBNISSE DER VORGESTELLTEN RECYCLINGKONZEPTE</b> .....	<b>86</b>

5.1	Ergebnisse der pyrolytischen Vorbehandlung und Bromgewinnung aus Prozessabwässern (K 1.1–K 1.3) .....	86
5.2	Ergebnisse der Kunststoffentfernung durch Behandlung mittels alkalisches Schmelzen (K 1.4).....	90
5.3	Ergebnisse der Metallrückgewinnung aus seltenerd-haltigen Festplatten .....	94
5.3.1	Ergebnisse der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen(K 2.1) .....	94
5.3.2	Aufarbeitung von Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B-Magneten (K 2.2) .....	99
5.3.3	Potenzialabschätzung weiterer Wertstoffe (K 2.3) .....	112
5.3.4	Ergebnisdarstellung mittels Modde 7 .....	113
<b>6.</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>115</b>
6.1	Diskussion der pyrolytischen Vorbehandlung und Aufbereitung der Prozessrückstände .....	115
6.2	Diskussion der Kunststoffentfernung durch alkalische Salzschnmelzen.....	117
6.3	Vergleich der Methoden zur Vorbereitung auf die weitere metallurgische Verarbeitung .....	118
6.4	Diskussion zur Zielmetallgewinnung aus seltenerd-basierenden Festplatten .....	118
<b>7.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK DER ENTWICKELTEN RECYCLINGVERFAHREN .....</b>	<b>123</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>127</b>
<b>9.</b>	<b>TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>140</b>
<b>10.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>I</b>

# 1. Einleitung

Der steigende Bedarf an elektronischen Gütern erhöht die Produktionszahlen und gleichzeitig auch die Schrottmengen. Eine genaue Quantifizierung des jährlich entstehenden Elektronikschrottes fällt aufgrund der fehlenden aktuellen Daten schwer, wobei es sich um einen der am schnellsten wachsenden Abfallströme mit einer Steigerung von 2,7 % pro Jahr, in Europa, handelt. Eine weitere Einschätzung sieht ein Wachstum von 4 % pro Jahr und Schrottvolumina von 20–50 Millionen Tonnen vor. Diese enormen Schwankungsbreiten entstehen aufgrund der unterschiedlichen Auffassungen des Begriffs „Elektro(nik)schrott“ und der damit verbundenen differenzierten Erfassung der einzelnen Länder. [1–3]

Für den sicheren Umgang mit diesen elektronischen Altgeräten (EAG) gibt es eine Reihe von Regelwerken, welche sich damit auseinandersetzen. An dieser Stelle wird auf das Basler Übereinkommen [4] aus dem Jahr 1989, bzw. die Richtlinien 2002/96/EG [5] und 2012/19/EU [6] verwiesen. Diese beschreiben beispielsweise den Transport der Schrotte über die jeweiligen Landesgrenzen, sodass es zu keinem unerlaubten Grenzübertritt von Abfällen kommt. Ebenso formuliert die 2012 beschlossene Richtlinie den Begriff der Elektro- und Elektronikgeräte und setzt Sammelquoten fest, wobei bis Ende 2015 noch die Bestimmungen aus 2002 gelten. Eine weitere Verschärfung dieser tritt 2019 ein, wobei die Rückläufe nochmals um 20 % erhöht werden. [4–6]

Einen generellen Überblick zur Handhabung von elektronischen Produkten nach Abschluss ihres Lebenszyklus, sogenannte „End-of-Life“-Produkte (EoL), zeigt Abbildung 1-1. Dieses Schema beschreibt vier Möglichkeiten der Behandlung. Zum einen sind es einfache Schritte, wie die nochmalige Verwendung, oder das Wiederherstellen durch kleinere Maßnahmen, mögliches Recycling zu verwertbaren Produkten, bzw. vollkommene Rückgewinnung als Rohstoff. Erst in letzter Instanz sollte es zu einer Entsorgung kommen. [7]

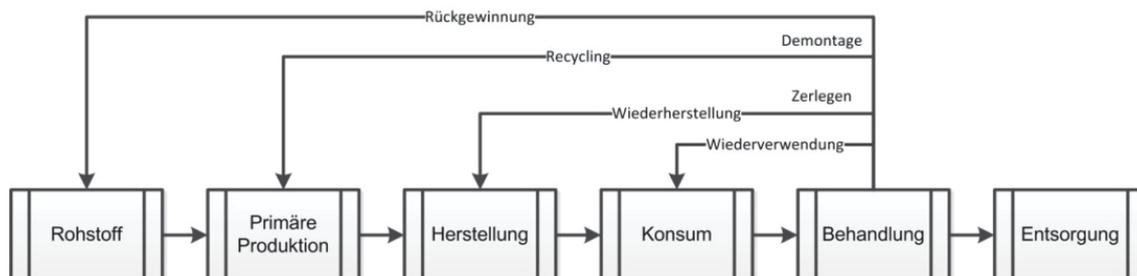


Abbildung 1-1: Möglichkeiten der Behandlung von EoL-Produkten [7]

Dabei stellen sich dem Recycling immer neue Herausforderungen. Bei einer Betrachtung der verwendeten Elemente in den letzten Jahrhunderten zeigt sich ein starker Trend in Richtung Einsatz von immer mehr Materialien und -verbunden. So finden meist geringe Mengen

teilweise unkonventioneller Metalle in marktbeherrschenden Produkten Anwendung. Den zeitlichen Verlauf an verbauten Elementen in den Einsatzgebieten der jeweiligen Epoche beinhaltet 1700 zeigt Abbildung 1-2. [2]

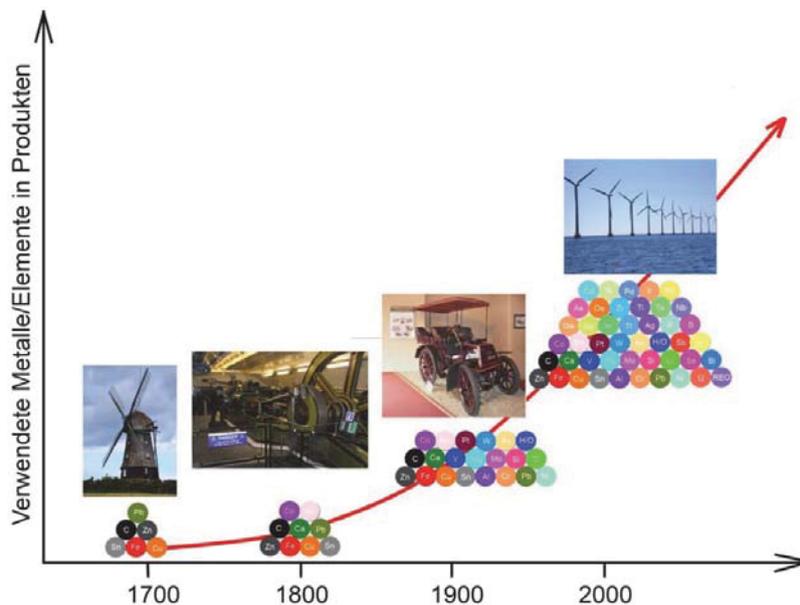


Abbildung 1-2: Zunahme der eingesetzten Elemente im Wandel der Zeit [2]

Wichtige sekundäre Rohstoffquellen stellen Elektro(nik)schrotte in Bezug auf kritische Rohstoffe dar. Diese wurden 2010 von der Europäischen Union festgelegt und 2013 aktualisiert. Dabei blieben die Kriterien zur Erfassung unverändert, zum einen die wirtschaftliche Bedeutung und zum anderen das Versorgungsrisiko. [8]

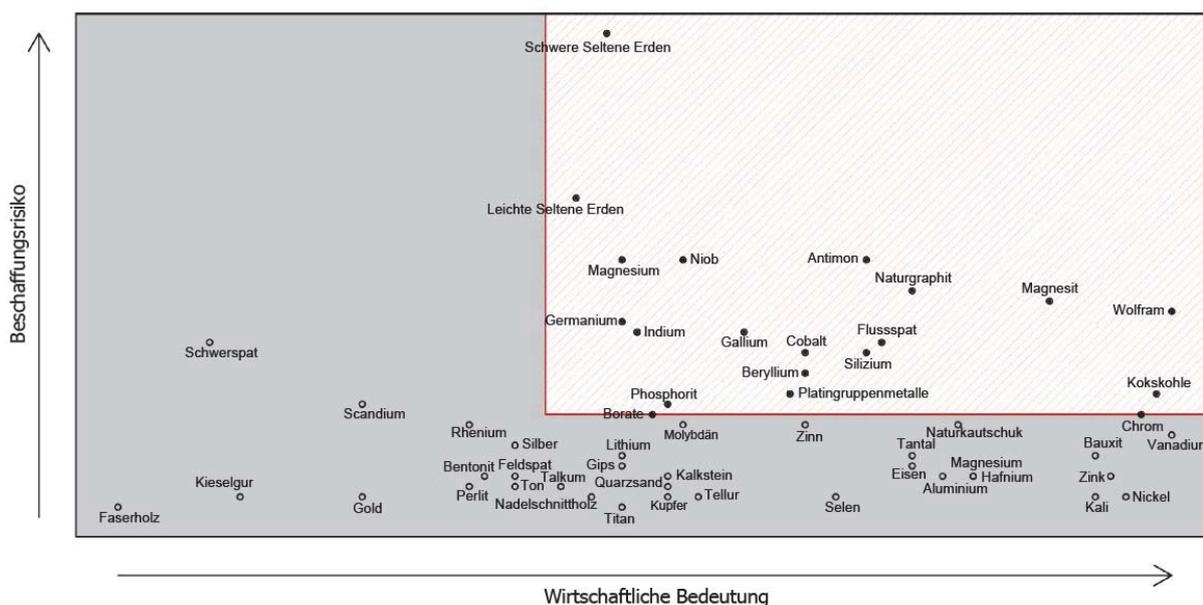


Abbildung 1-3: Eingrenzung und Abschätzung der kritischer Rohstoffe [8]

Als kritisch sind dabei 20 angesehen, wobei viele davon in Elektro(nik)-Produkten Verwendung finden. Diese gelten aufgrund ihres Einsatzes und unter Berücksichtigung von Kupfer, Gold und Silber als sogenannte „Technologiemetalle“. Potenziell gefährdete Materialien erfahren eine genauere Untersuchung, da bezüglich Versorgungssicherheit auch durch eventuelle Substitutionsmöglichkeiten sowie geänderte Recyclingraten, Verteilung und politischen Verhältnisse der primären Produktionsländer eine Verbesserung der Situation möglich ist. Die wirtschaftliche Bedeutung richtet sich unter anderem nach den Anwendungen bzw. einer Abschätzung der von der EU bestimmten wichtigen Wirtschaftsfelder. Als kritische Rohstoffe werden daher Antimon, Beryllium, Borate, Chrom, Cobalt, Kokscohle, Flussspat, Gallium, Germanium, Indium, Magnesit, Magnesium, Graphit, Niob, Platingruppenmetalle, schwere und leichte Seltene Erden, metallisches Silizium und Wolfram bezeichnet. [8]

Eine Entspannung der Situation bietet das Recycling der kritischen Stoffe. Die Abbildung 1-4 zeigt die EoL-Recyclingraten von 60 Elementen des Periodensystems. Dabei bleibt festzuhalten, dass diese Quote ein funktionales Recycling umfasst, welches eine Wiedergewinnung als Metall und Legierung beinhaltet. So weisen Kupfer, Gold und Silber Werte über 50 % auf, wodurch die direkte Abhängigkeit von den primären Rohstoffen entschärft wird. Verglichen damit erreichen Metalle wie die Seltenen Erden, Indium oder Gallium nur einen Wert unter 1 %. [9]

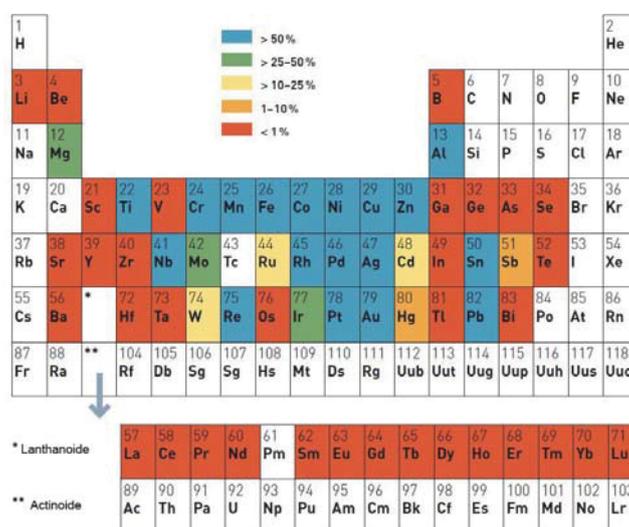


Abbildung 1-4: Graphische Darstellung der EoL-Recyclingraten diverser Elemente [9]

Der Fokus liegt nachfolgend auf die Elemente Nd, Pr, Dy, In und Ga, wobei dies nur eine Auswahl der kritischen Rohstoffe darstellt, welche aus WEEE (waste of electric and electronic equipment; Elektronikaltgeräte) rückgewonnen werden können und keineswegs die Möglichkeiten der Metallaufarbeitung, bzw. Anreicherung in Rückständen zur weiteren Verwendung ausschließt.

Bei Betrachtung der leichten und schweren Seltenen Erden, Indium und Gallium fällt auf, dass diese eine Recyclingrate aus EoL-Produkten von 0 % haben. Diese Tatsachen und der nahezu ausschließliche Rohstoffimport Europas schaffen Abhängigkeiten von den primären Produktionsländern. Im Falle der schweren Seltenen Erden produziert China 99 % und Australien 1 %. Zirka 7 % der gesamten leichten SEE kommen aus Amerika, 3 % aus Australien und die restlichen 87 % aus der Volksrepublik. Diese Angaben verdeutlichen die Monopolstellung Chinas. Bei den Importen beider Metalle in die Europäische Union sind China und Russland sowie die USA vorrangig (41 %; 35 %; 17 %). Die Situation ist für Indium und Gallium ähnlich, es gibt lediglich einige wenige Mitanbieter, welche die Vorrangstellung eines einzelnen Lands schwächen. Trotzdem betragen die Anteile an der primären Weltjahresproduktion über 50 % (In: 58 %, Ga als Raffinadeprodukt: 69 %). [10]

Die neue Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (2012) fasst die derzeit noch geltenden zehn Schrottklassen in sechs zusammen und tritt ab August 2018 in Kraft. Die Tabelle 1-1 zeigt beide Varianten und gibt Beispiele für die Kategorisierung. Ausgenommen davon sind z. B. militärische Güter, Glühbirnen, Ausrüstung für den Einsatz im Weltraum oder auch medizinische Geräte, welche im Laufe ihres Lebenszyklus infektiös kontaminiert werden. [6]

Tabelle 1-1: Derzeitige und zukünftige Elektronikschrottkategorien gemäß Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlamentes und Rat [6]

Gültig von 13.08.2012 bis 14.08.2018							
Kategorie		Beispiel		Kategorie		Beispiel	
1	Haushaltsgeräte (groß)	Kühlschränke, Waschmaschine		6	Elektro(nik) Werkzeuge	Bohrmaschinen, Sägen	
2	Haushaltsgeräte (klein)	Toaster, Staubsauger		7	Sport & Spiele Zubehör	Spielekonsolen	
3	IT und Telekommunikation	Laptop, Handy		8	Medizinische Geräte	Dialysegeräte	
4	Unterhaltungselektronik und PV-Module	Fernseher, Photovoltaikmodule		9	Überwachungs- und Sicherheitsinstrumente	Rauchmelder, Thermostate	
5	Beleuchtung	Kompaktleuchtstofflampen		10	Ausgabeautomaten	Heißgetränke-, Geldautomaten	
Gültig ab 15.08.2018							
Kategorie		Beispiel		Kategorie		Beispiel	
1	Wärmeüberträger	Kühlschränke, Wärmepumpen		4	Großgeräte (äußere Abmessung > 50 cm)	Waschmaschinen, Photovoltaikmodule	
2	Bildschirme, Monitore, Geräte mit Bildschirmoberfläche > 100 cm <sup>2</sup>	Fernsehgeräte, Laptops, Notebooks,		5	Kleingeräte (äußere Abmessung < 50 cm)	Staubsauger, Toaster, Hi-Fi Anlagen	
3	Lampen	Kompaktleuchtstofflampe, LED-Lampen, stabförmige Leuchtstofflampen		6	Kleine IT- und Telekommunikationsgeräte (äußere Abmessung < 50 cm)	Handy, PC, Drucker, Router	

## 2. Bestehende Recyclingansätze von Massen- und Technologiemetallen aus urbanen Lagerstätten

Eine Abschätzung beziffert die 2012 weltweit in Umlauf gebrachten Elektro(nik)-Geräte mit 64,814 Millionen Tonnen und einer dadurch generierten EAG-Menge von 48.894.000 t. Europa produzierte im selben Jahr 12.264.000 t und erzeugte 9.918.00 t Schrott. Reuter et. al. [2] schätzen das jährliche Aufkommen auf zirka 12 Millionen Tonnen. Nach Ländern der Europäischen Union aufgeschlüsselt zeigt die Abbildung 2-1 die produzierten EEE (electric and electronic equipment) und aus Haushalten gesammelten EAGs (2010) sowie deren Recycling- oder Wiederverwendungsmengen und den Vermerk des Sammelziels der Richtlinie 2002/96/EG. Diese Quote ist gemäß diesem Beschluss mit 4 kg aus privaten Haushalten beziffert und hat bis Ende 2015 Bestand. [2, 5, 11–13]

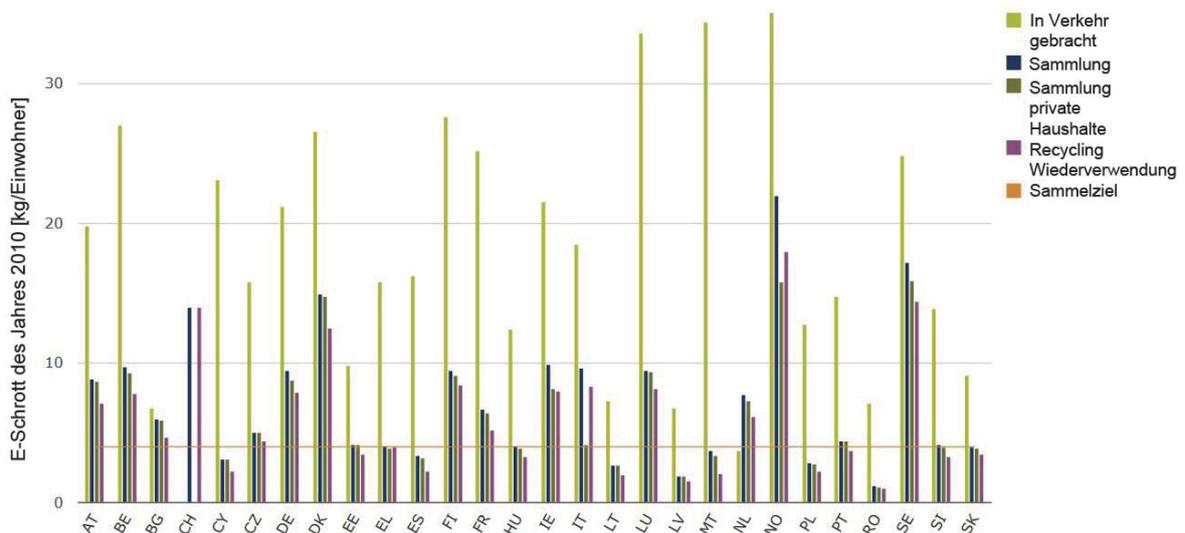


Abbildung 2-1: Länderweise Aufstellung der produzierten und gesammelten Elektro(nik)geräte [113]

Aus den vorgestellten Daten lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf die Anzahl der verwendeten Leiterplatten ziehen. Diese betragen zirka 3 % [14–16] des gesamten aufkommenden E-Schrottes, wobei andere Quellen von bis zu 6 % [1] und Williams et. al. [17] von nur 2 % berichten.

Die Bestimmung der Festplattenschrottmenge gestaltet sich ebenso schwierig. Dabei kann nur von den Produktionszahlen der letzten Jahre, unter Berücksichtigung ihres Lebenszyklus, auf die Menge an sekundärem Rohstoff geschlossen werden. 2013 lagen die Verkaufszahlen bei 552 Millionen Einheiten. Dies bedeutet einen Rückgang von 4,3 % zum Vergleichszeitraum des Vorjahres. Eine Vorhersage der Fertigung von 575,1 Millionen Stück im Jahre 2016 erfolgte 2012. Der gleiche Bericht geht aber von einer kontinuierlichen

Steigerung der Verkaufszahlen aus, wobei 2012 der tatsächliche Absatz schon höher war und trotz Einbußen auch 2013 übertraf. Diese Zahlen verdeutlichen den schwankenden Markt und die große Ungenauigkeit der wirtschaftlichen Entwicklungen dieses Sektors. [18, 19]

Bei der Betrachtung der kritischen Rohstoffe in Festplatten (hard disc drive, HDD) fällt auf, dass 76 % der gesamten Weltjahresproduktion an Neodym in die Herstellung von Magnetmaterialien fließt. Davon finden zirka ein Drittel in Festplatten Verwendung. Abbildung 2-2 zeigt auf der linken Seite die Verteilung der Nd-Produktgruppen des Jahres 2010, wohingegen rechts eine detaillierte Aufschlüsselung der Magnet-Anwendungen (2009) zu sehen ist. [20, 21]

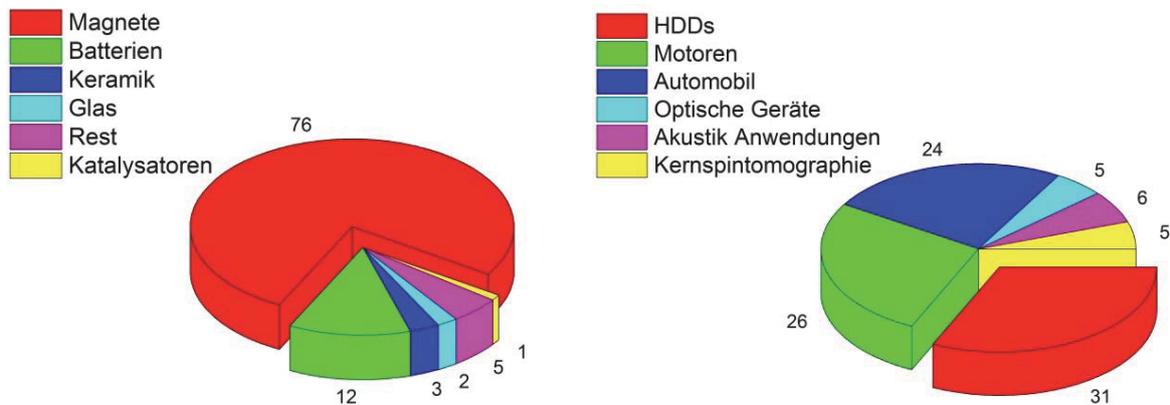


Abbildung 2-2: Verwendung der Nd-Produktion (%) [20] und Anwendungsbeispiele von Magneten (%) [21]

Die wichtige Rolle der Magnete unter den seltenerdhaltigen Produkten zeigt Abbildung 2-3. Rund 20 % der gesamten SE-Herstellung fließt in die Herstellung von magnetischem Material. Dabei werden insgesamt zwischen 21.000–27.000 t an Nd-, Pr-, Dy-, Sm-, La-, bzw. Tb-Oxide für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete von Magneten benötigt. [22]

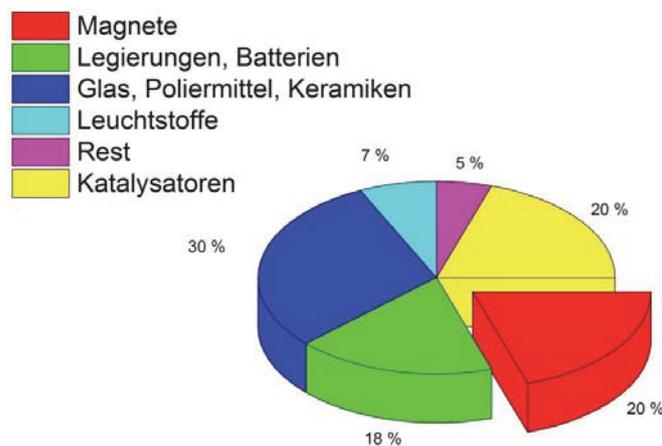


Abbildung 2-3: Überblick von den Anwendungsgebieten aller SE-Oxide [22]

Ausgehend von den kritischen Rohstoffen bieten Leiterplatten und HDDs ideale sekundäre Quellen zur Gewinnung von Technologiemetallen. Die Abbildung 2-4 zeigt die Vielfalt an Materialien, welche in einer PCB verbaut sind. [2]

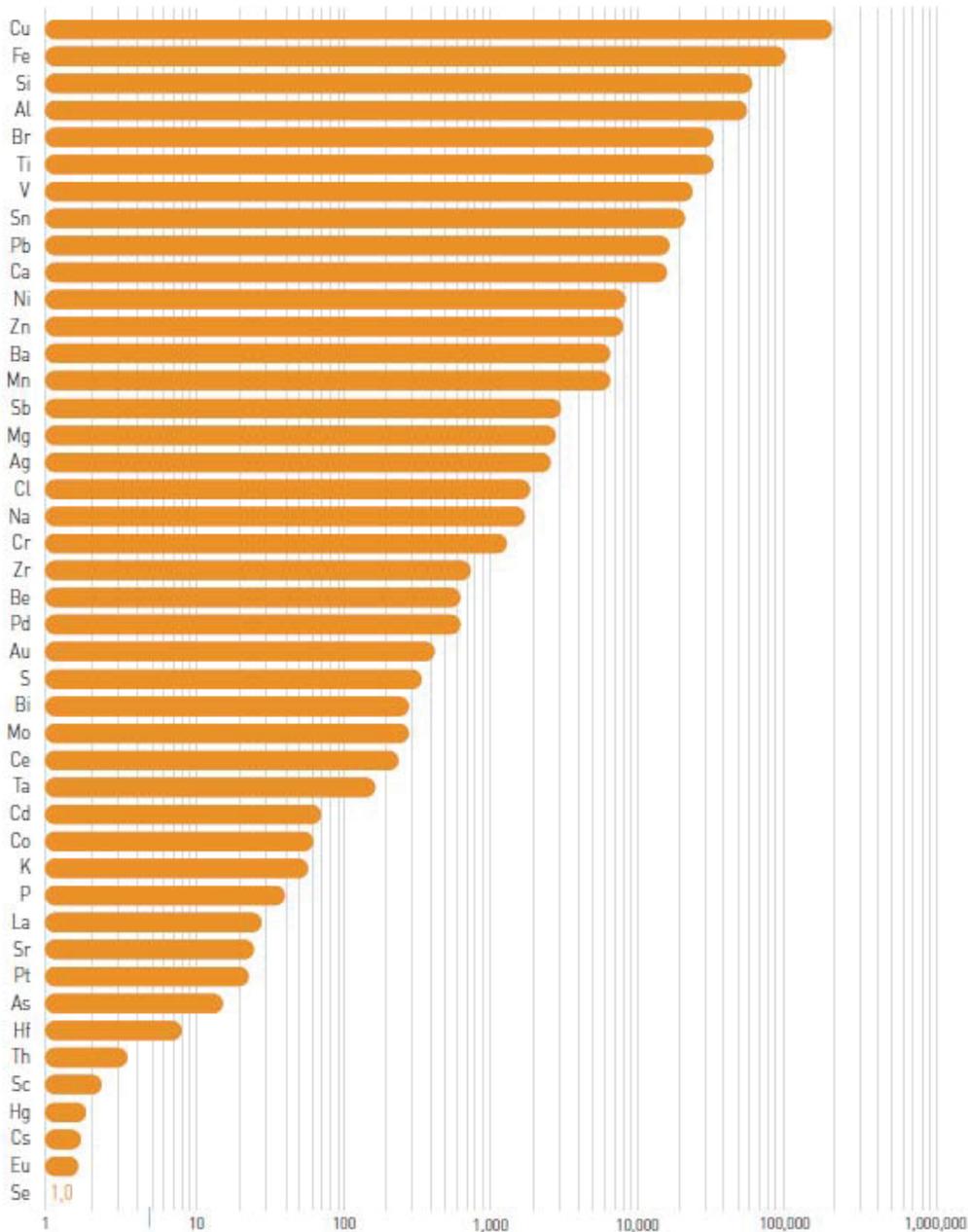


Abbildung 2-4: Elementvielfalt und -gehalte in einer Leiterplatte (g/t) [2]

Die Konzentrationen dieser Metalle übersteigen zumeist die Wertstoffgehalte des Erzes um ein Vielfaches. Bezogen auf Gold und die Platingruppenmetalle beträgt der Unterschied zwischen klassischem Bergbau und dem sogenannten „Urban Mining“ den Faktor 40. [23]

Dabei liegen im Falle des Goldes schon immens verschiedene Gehalte zwischen dem Gerät und der darin verbauten Leiterplatte vor. Die Tabelle 2-1 zeigt deutlich die großen Differenzen zwischen den primären und sekundären Lagerstätten. [24]

Tabelle 2-1: Vergleich der Metallkonzentration im Bergbau und in End-Of-Life Produkten [24]

Metall	Lagerstätte prim. [g/t]	Lagerstätte sek. [g/t]	
		Gerät	Leiterplatte
Gold	5	280	1400
Palladium	5	73	370
Platin	3	3	14
Gallium	100	23	118
Lithium	7.000 – 20.000	10.000–20.000 (Batterie)	

Damit verbunden bleiben jedoch der komplexe Aufbau von Elektro(nik)altgeräte und die Vielfalt von an- sowie organischen Komponenten. Die Abbildung 2-5 zeigt anhand zweier Beispiele (Laptop und Mobiltelefon) die verbauten Metalle, wobei inerte Stoffe und organische Materialien keine Betrachtung finden. [24]

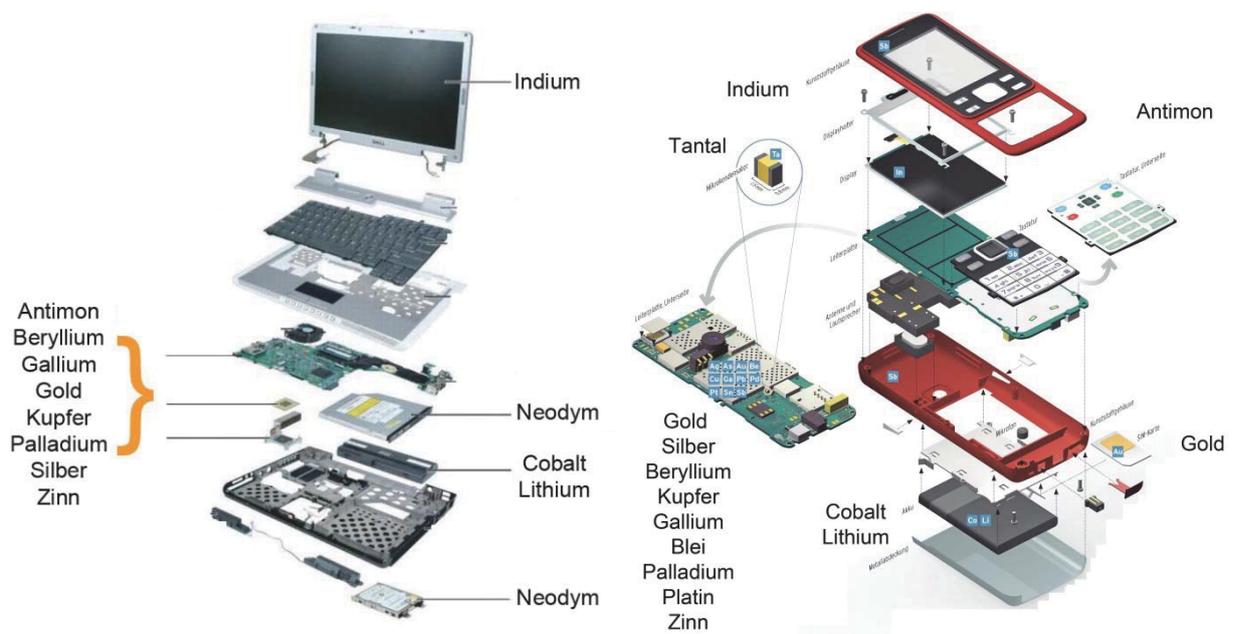


Abbildung 2-5: Explosionsdarstellung eines Laptops (links) und eines Mobiltelefons (rechts) mit gekennzeichneten Metallen [24]

Neben des verflochtenen Aufbaus und der vielen verwendeten Materialien sind noch andere Faktoren für die Komplexität der Metallrückgewinnung ausschlaggebend. Die sogenannte Recyclingkette zeigt anhand des Beispiels Gold, dass Faktoren wie die Sammlung, Sortier- und Zerlegeprozesse sowie die Aufbereitung ebenfalls Einfluss auf die Recyclingrate und das Metallausbringen haben. Obwohl der letzte Schritt 95 % Ausbeute besitzt, beträgt die rückgewonnene Au-Quote (gesamt) nur 34 %. Dabei ist vor allem die schlechte Effizienz der Sammlung verantwortlich. [25]

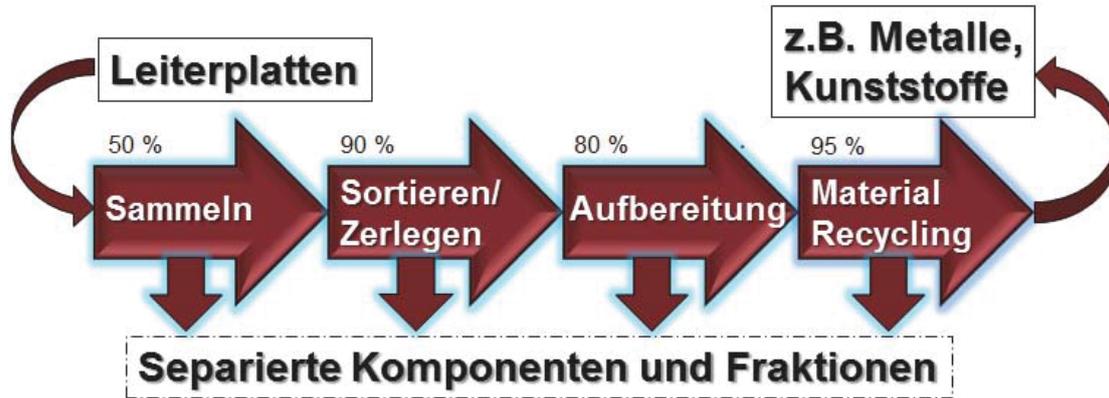


Abbildung 2-6: Recyclingkette der Goldgewinnung aus Leiterplatten [25]

Das Metallrecycling wird vor allem im Bereich der Kupfer- sowie der Edelmetallrückgewinnung schon industriell umgesetzt. Dabei kommt es vorwiegend zu einer pyrometallurgischen Wiedergewinnung, welche nachfolgend Erläuterung findet.

Einen Überblick der derzeitigen angewandten und in Entwicklung befindlichen pyrometallurgischen Elektronikschrottreyclingverfahren zeigt Tabelle 2-2. [26]

Tabelle 2-2: Derzeit eingesetzte pyrometallurgische Recyclingverfahren [26]

Firma/Prozess	Metalle	Prozess
Umicore`s process, Belgien	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Isasmelt, Kupferlaugung, Elektrolyse und PGM-Raffination
Outotec TSL	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge	Ausmelt TSL, Cu-, Pb-, Zn-Route
Rönnskår smelters, Schweden	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Zn, Pb	Kaldo-Ofen, Cu-Route
Noranda process, Kanada	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Te, Ni	Cu-Route
Rönnskår smelters test	Cu, PGM	Zn-Schlackenverblaseverfahren
Umicore`s trails	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Tests zum Einsatz von Kunststoffen als Reduktionsmittel und Energielieferant
Dowa mining Koska Japan	Cu, Au, Ag	TSL und Cu-Route
LS-Nikko`s recycling, Korea	Au, Ag, PGM	TSL und Elektrolyse
Aurubis recycling, Deutschland	Cu, Pb, Zn, Sn, Edelmetalle	TSL, Cu-Route

In Abbildung 2-7 ist die Verfahrensrouten der Firma Umicore in Hoboken (Belgien) im Detail dargestellt. Durch die Verwendung eines Sammelmetalls beim Einsatz von Elektronikschrott (10 % des Gesamteinsatzes) lassen sich mehrere Metallgruppen rückgewinnen. Besonderes Augenmerk muss dabei auf die Behandlung des entstehenden Abgases gelegt werden. Der Einsatz von Kühler, Wäscher, Filter und einer katalytischen Nachverbrennung verhindert dabei die Bildung von Dioxinen und Furanen respektive zerstört diese. [25, 27, 28]

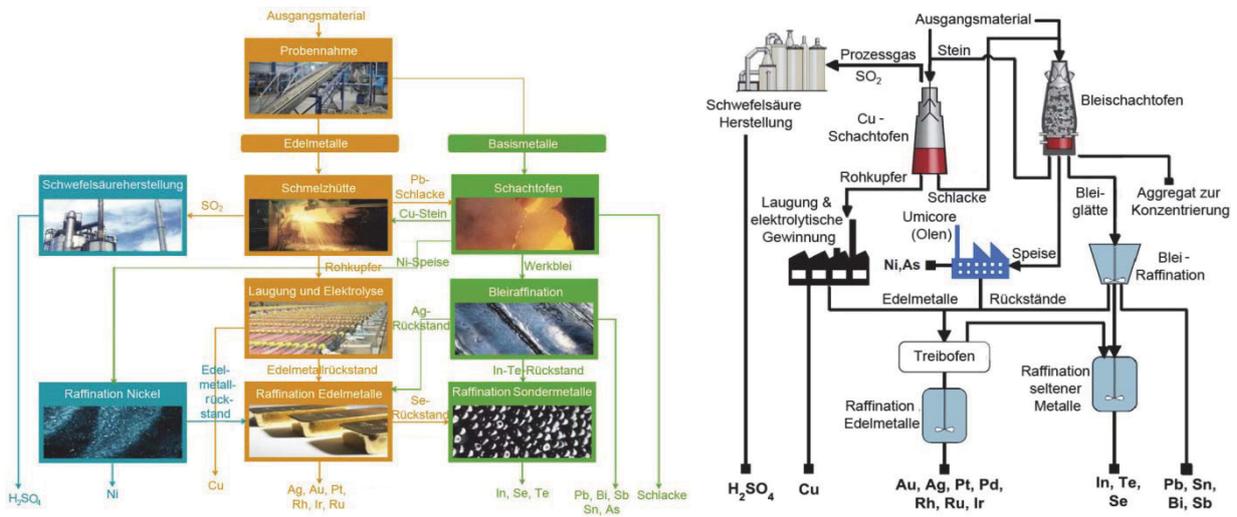


Abbildung 2-7: Verfahrensabläufe zur Gewinnung von Massen- und Technologiemetallen bei der Firma Umicore, Hoboken (Belgien) [25, 28]

Die Komplexität des Recyclings in einem integrierten Hüttenwerk (Boliden; Rönnskär, Schweden) zeigt Abbildung 2-8. Der Schrotteinsatz (100.000 t/Jahr) erfolgt je nach Reinheitsgrad in einen der gekennzeichneten Prozessschritte. Die Chargierung von stark verunreinigten Schrotten in einem sogenannten Kaldo-Ofen mit zusätzlichem Eintrag von Bleikonzentrat erlaubt eine Behandlung dieser durch Erwärmen auf 1200 °C bei überstöchiometrischer Luftzufuhr des Brenners. Aufgrund der oxidierenden Bedingungen verdampft das Bleioxid und sammelt sich mit Indium, Zinn und Cadmium im Filterstaub. Wegen dieser Anreicherungsprozesse bildet sich eine Kupferlegierung in der sich vor allem Gold, Silber, Palladium und Nickel anreichern. Die Edel- und Platingruppenmetalle sind nach der Elektrolyse im Anodenschlamm zu finden und erfahren eine Aufarbeitung in einer Edelmetallscheide. Zudem entstehen viele Nebenprodukte für einen weiteren Verkauf. [27, 29]

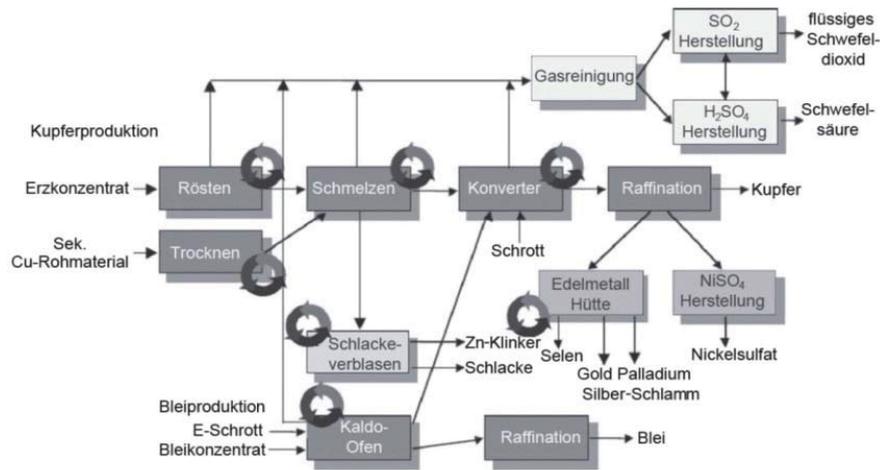


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des E-Schrottrecyclings der Firma Boliden Ldt. Rönnskår-Smelter (Schweden) [27]

Ein ähnliches Verfahren zur Behandlung von jährlich 100.000 t Elektronikschrott zeigt Abbildung 2-9. Hierbei dient ausschließlich Cu als Sammelmetall. Die Abtrennung der Verunreinigungen Eisen, Blei und Zink erfolgt als Oxide, welche in die Schlacke gelangen. [27]

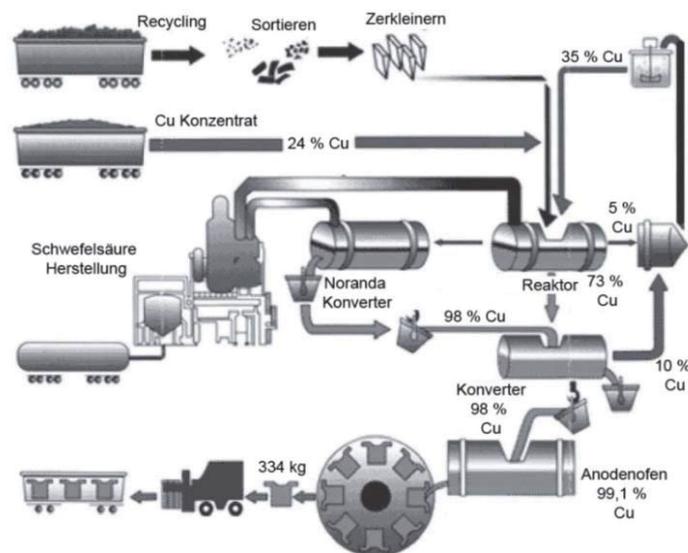


Abbildung 2-9: Verfahrensschaubild des Noranda-Smelting-Prozesses (Kanada) [27]

Der Vollständigkeit halber wird an dieser Stelle auch auf zwei hydrometallurgische Recyclingansätze eingegangen, welche keine industrielle Anwendung finden. Diese Prozessabläufe sehen die Rückgewinnung von Kupfer, Silber, Gold und Palladium in mehreren Schritten durch den Einsatz diverser Säuren vor. Die Literatur umfasst dabei viele Verfahren und Lösungs- sowie Extraktionsmittel, um an die wertvollen Metalle aus urbanen Lagerstätten zu kommen. [28]

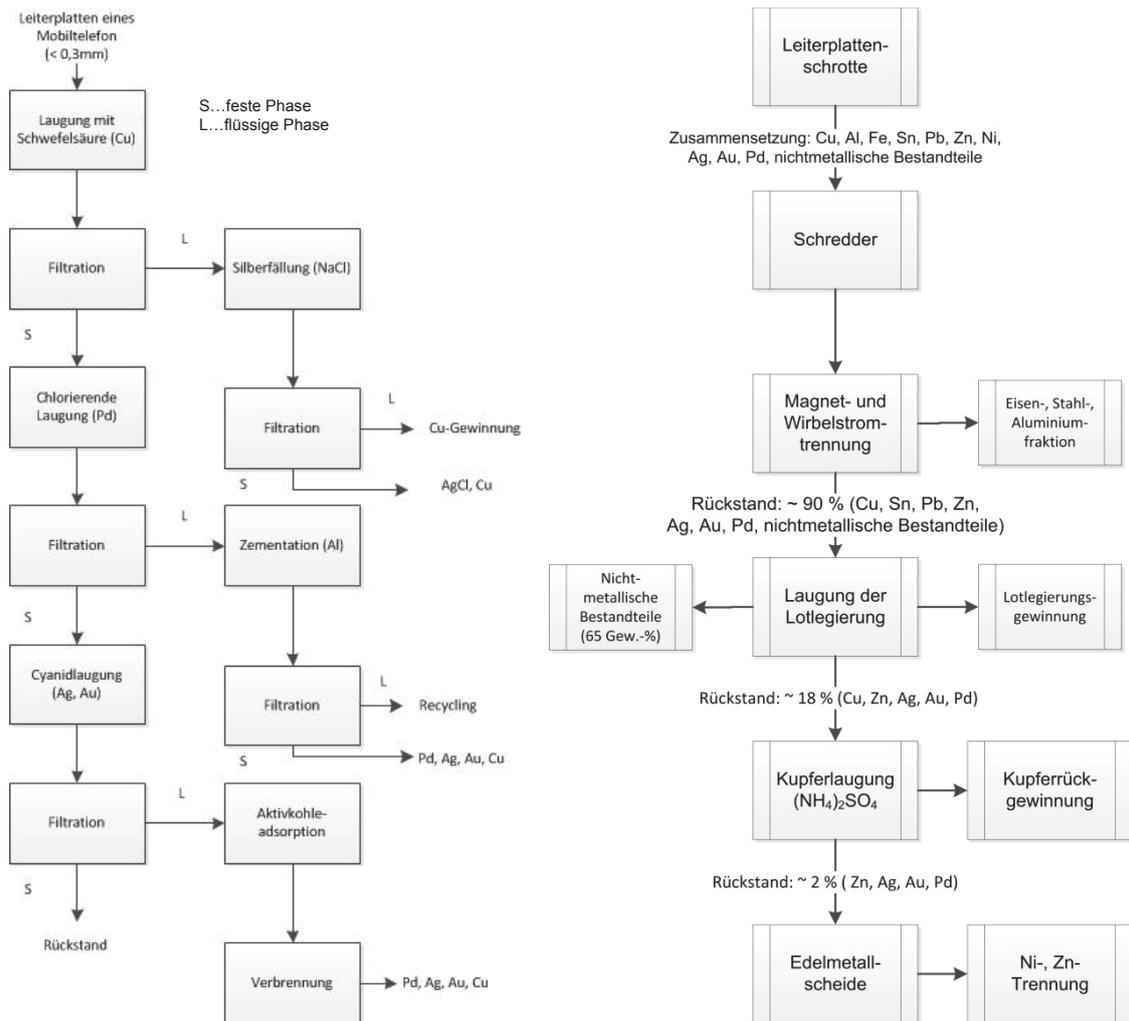


Abbildung 2-10: Hydrometallurgische Verfahrensrouen zur Metallgewinnung aus verschiedenen E-Schrotten [26, 28]

Da ökonomische Faktoren das Recycling stark beeinflussen, sind in Tabelle 2-3 noch die Preise der in dieser Arbeit vorgestellten Zielelemente aufgelistet. So ermöglicht ein höherer Metall-/Oxidpreis aufwendigere Verfahren zur Wiedergewinnung von sekundären Rohstoffen.

Tabelle 2-3: Preise ausgewählter Zielmetalle/-oxide/-elemente

Metall/-oxid	Preis [€/kg] (Jahresangabe)	Metall/-oxid	Preis [€/kg] (Jahresangabe)
Cu	<b>5,21</b> (01.2015) [30]	Nd	<b>50,50</b> (12.2013) [31]
Au	<b>33018,77</b> (01.2015) [31]	Pr	<b>72,15</b> (12.2013) [31]
Ag	<b>444,52</b> (01.2015) [31]	Dy	<b>348,72</b> (12.2013) [31]
In	<b>489,35</b> (12.2013) [31]	Nd/Pr-Oxid	<b>49,90</b> (12.2013) [31]
Ga	<b>178,57</b> (12.2013) [31]	Co	<b>26,01</b> (01.2015) [30]
Ge	<b>1.341,60</b> (11.2013) [31]	Ni	<b>12,87</b> (01.2015) [30]

## 2.1 Erhöhen der Zielmetallkonzentration durch Abtrennen organischer Bestandteile aus Leiterplattenschrotten

Die nachfolgende Betrachtung behandelt die Rückgewinnung bzw. Anreicherung von Kupfer und Edelmetallen aus Leiterplattenschrotten (printed circuit board, PCB). Aufgrund des Bestrebens eines aus ökonomischen, ökologischen und sozialen Gesichtspunkten gesteuerten Recyclings, gelten diese in weiterer Folge als Zielmetalle. Die zuvor genannten kritischen Rohstoffe spielen in diesem Falle eine große Rolle, welche ebenso durch geeignete Prozesse einer Wiedergewinnung zugeführt werden können, wobei dies aber keine Einschränkung der Cu- und Edelmetallausbeuten mit sich ziehen darf. Aufgrund des komplexen Aufbaus und der Vielzahl verwendeter Materialien in Leiterplatten finden immer wieder Anreicherungsverfahren Anwendung.

Vielfach handelt es sich um eine Abtrennung der organischen Bestandteile in einem gesonderten Prozessschritt zum optimalen und gezielten Einsatz der Energien aus Kunststoffen sowie die Steigerung des Durchsatzes in der Sekundärkupferproduktion. [32]

Ebenso erfahren die gebildeten Problemstoffe aus der Kunststoffverbrennung eine spezielle Behandlung zur Senkung der Luftverunreinigungen, um schädliche Auswirkungen auf den Menschen und das Ökosystem entgegenzuwirken. Beinahe alle bromierten Flammenschutzmittel sind höhere Verbindungen, welche sich weniger mobil in der Umwelt verhalten, jedoch aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit, Bioakkumulation und starken Adsorption an die Sedimente eine besondere Bedrohung für das Ökosystem darstellen (siehe Abbildung 2-11). [33]

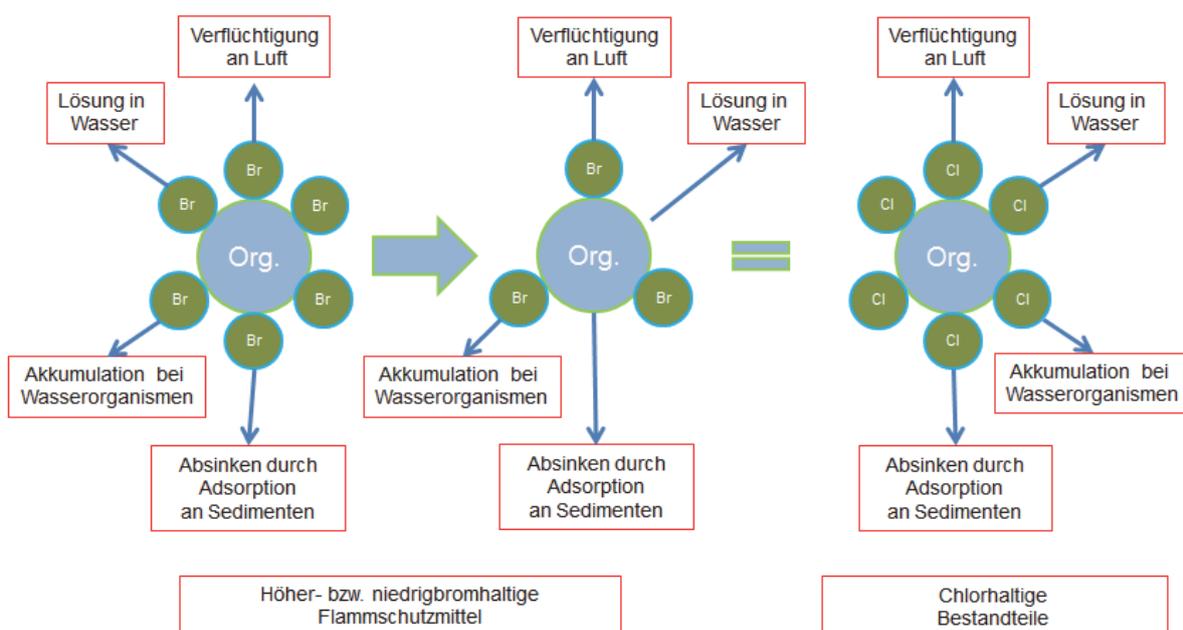


Abbildung 2-11: Umweltauswirkungen von Halogenverbindungen [33]

Auf der einen Seite tendieren höher bromhaltige, flammhemmende Substanzen eher zur Sedimentbildung mit großen Rückstandsmengen nahe der Emissionsquelle als zur Ablagerung in Meeresorganismen bzw. im Menschen. Andererseits besitzen niedrig bromierte Verbindungen und auch Produkte der Zersetzung eine viel höhere Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit und Bioakkumulation, mehr noch als die zuvor beschriebenen. Das Verhalten dieser Stoffe ähnelt stark den chlorhaltigen Umweltgiften (polychlorierte Biphenyle, polychlorierte Dibenzo-dioxine (PCDD) bzw. Dibenzofurane (PCDF)). [33]

Derzeit sind rund 75 verschiedene PCDDs und 135 PCDFs bekannt, wobei diese nicht einzeln, sondern als sogenanntes Kongenere, also ein Gemisch mit variabler Zusammensetzung, vorkommen. Zumeist wird von Dioxinen als Sammelbegriff für beide Schadstoffarten gesprochen. Durch die Anwesenheit von Chlor bei Verbrennungsprozessen in Verbindung mit organischem Kohlenstoff entstehen diese bei 300–400 °C und verlieren ihre Struktur bei über 900 °C. Einen ähnlichen Aufbau weisen dabei die polychlorierten Biphenyle („dl-PCB“) auf, wobei nur 12 der 209 möglichen Verbindungen als dioxinähnlich gelten, welche vergleichbare räumliche und elektronische Struktur zeigen. Diese fanden in der Kühl- und Isoliermittelindustrie, in Elektrobauteilen, als Hydraulikflüssigkeit, Weichmacher- und Brandverzögerer für Lacke, Kunststoffen sowie Verpackungsmittel Verwendung. Dabei fällt eine Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Anwendungen auf, wobei erstere 1978 und letztere seit 1989 verboten sind. 90 % der in Umlauf gebrachten Dioxine und dl-PCBs lagern sich in Böden, oder wie eingangs erwähnt in Sedimenten ab, welche in weiterer Folge nicht nur Auswirkungen auf unsere Umwelt, sondern auch auf die Nahrungskette haben. [34]

Der Aufbau dieser chlorierten, ebenen, aromatischen Verbindung besteht aus zwei Benzolringen, wobei diese über zwei (PCDD) bzw. einem (PCDF) Sauerstoffatom und einer Direktbindung. Die weitere Unterscheidung basiert auf der Position und Anzahl der Chloratome an den beiden C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Ringen. [35]

### **2.1.1 Aufbau, Arten, Kunststoffe, Metalle und Flammenschutz in Leiterplatten**

Eine typische Leiterplatte besteht zu 40 % aus Metallen, 30 % Kunststoffen und 30 % keramischen Bestandteilen [33, 36]. Die mengenmäßigen Angaben unterscheiden sich jedoch aufgrund der Vielzahl verschiedener Bauweisen und Betriebsarten. Eine spezifischere Aufschlüsselung der ökonomisch wichtigen Metalle gibt Tabelle 2-4.

Tabelle 2-4: Auszugsweise Metallgehalte von Leiterplatten in Gew.-%

Referenz	Cu	Al	Pb	Ni	Fe	Sn	Au	Ag
[37]	24,69	1,59	-	0,11	0,22	2,31	0,0076	0,0242
[33]	20	2	2	2	8	4	0,1	0,2
[38]	26,8	4,7	-	0,47	5,3	1,0	0,008	0,33
[39]	20	1,8	2,3	-	1,3	1,8	0,024	0,057
[39]	19	1,8	0,98	-	3,7	1,6	0,063	0,11
[39]	33	1,5	1,3	-	1,8	3,5	0,15	0,38
[40]	15,6	-	1,35	0,28	1,4	3,24	0,042	0,124
[33]	22	-	1,55	0,32	3,6	2,6	0,035	-
[33]	17,85	4,78	4,19	1,63	2,0	5,28	0,035	0,13
[41]	23,47	1,33	0,99	2,35	1,22	1,54	0,057	0,3301
[42]	7	7	0,3	2,3	12	0,3	0,03	0,3
[42]	27	1	3	0,2	2	3	0,1	0,04
[42]	27	1	0	0,2	2	2,5	0,1	0,1
[43]	26,3	2,88	-	-	-	-	-	-
[44]	16	-	-	2	3	-	0,03	0,05
[45]	5,8	7,2	2,35	0,26	2,19	1,63	-	0,072
[46]	23,73	4,7	4,48	3,32	7,47	3,65	0,08	0,08
[36]	26,8	4,7	-	0,47	5,3	1,0	0,008	0,33
[37]	34,49	0,26	1,87	2,63	10,57	3,39	0,00	0,21
[37]	20,19	5,7	5,53	0,43	7,33	8,83	0,13	0,16
[2]	20	5	1,5	1	7	3	0,025	0,1
Durchschnitt	21,60	3,27	2,11	1,17	4,37	2,85	0,05	0,16

Neben diesen Massen- und Edelmetallen sind ebenso geringe Mengen an Sondermetallen in den Leiterplatten enthalten. So beträgt der Galliumgehalt einer PCB nach Xu et. al. [36] in etwa 35 mg/kg, bzw. 11, 10 und 140 mg/kg [37] oder 72 bzw. 394 mg/kg [48]. Ga und vor allem Indium sind dabei in bleifreien-Lotlegierungen bzw. den Halbleitern vorhanden, wie zum Beispiel als 48Sn52In, einem speziellen Weichlot. [45]

Die Bauweise einer Leiterplatte ist sehr komplex mit zumeist mehreren Schichten. Des Weiteren gibt es Einfach- und Doppelschicht-Ausführungen. Eine zusätzliche Besonderheit der Leiterplatten sind die zugesetzten flammhemmenden Substanzen. Die Einteilung sieht dabei eine fünfteilige Skala vor, wobei 1 für die geringste und 5 die größte Schutzwirkung steht. Die üblichsten PCBs sind mit FR-2, FR-3, FR-4, CEM-1, CEM-2 und CEM-3

bezeichnet und bestehen aus Baumwollpapier, Glasfasergewebe oder einer Kombination beider als Verstärkung bzw. Phenol- bzw. Epoxidharz als Binder. Eine Glasfasermischung mit Epoxidharz (FR-4) ist der meistbenutzte Verbund für qualitativ hochwertige Elektro- und elektronische Geräte, mit einfacher oder doppelter Kupferplattierung und einer Stärke von 1–1,6 mm. Den Aufbau einer 1,6 mm Standard-Leiterplatte zeigt Abbildung 2-12. [33, 43]

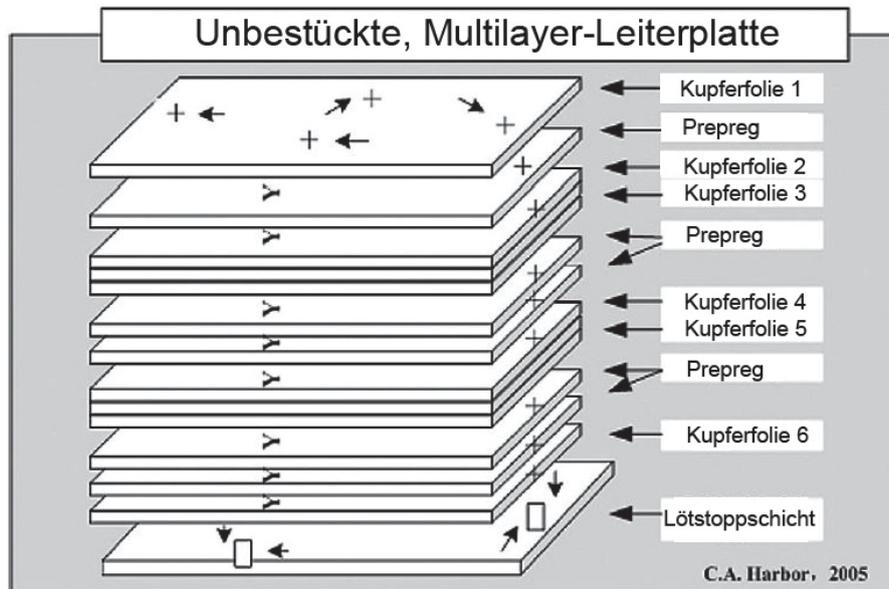


Abbildung 2-12: Schichtweiser Aufbau einer Leiterplatte FR-4 [43]

Seit 1960 werden dem Kunststoff Substanzen beigemischt, um die Entflammbarkeit zu senken. Dabei ist zu bedenken, dass der Vorteil einer Reduktion der Verbrennungsneigung immer im Gegensatz mit der Bildung toxischer bzw. umweltschädlicher Verbindungen steht. Die meist verwendeten halogenhaltigen Verbindungen sind dabei Tetrabromobisphenol-A (TBBPA), Hexabromozyklododecan (HBCD) bzw. polybromierter Diphenylether (PBDE). Alternativ dazu finden auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgOH}$ ,  $\text{MgCO}_3$ , Zinkborat und Ammoniumpolyphosphat Verwendung. Li und Zeng [33] definieren die Kunststoffe einer Leiterplatte als Polyethylen (9,9 %), Polypropylen (4,8 %), Polyester (4,8 %), Epoxid (4,8 %), Polyvinylchlorid (2,4 %), Polytetrafluoroethan (2,4 %) und Nylon (0,9 %). Ein höherer Polyethylen-Anteil ist in selber Veröffentlichung angegeben, jedoch ohne weitere Bestimmung anderer Kunststoffe. [33]

Die Analyse von Tukker [49] weist Kohlenstoff mit 27 %, Sauerstoff zu 30 %, 2,3 % Wasserstoff und 0,55 % Stickstoff. Der Bromgehalt des Leiterplattenkunststoffs lässt sich mit 9 % beziffern. Dies entspricht 2,7 % der Gesamtmasse. [49]

Weiters geben Grause et. al. [50] eine Zusammensetzung von 57 % C, 6,3 % H, 2,4 % N, 1 % P, 3,64 % B sowie rund 0,129 % Cl, bei einem Restfeuchtegehalt von 1,98 % an. Dabei handelt es sich um einen Laminatverbund aus Papier und Phenol mit einer Tetrabrombisphenol-A-Beimischung. [50]

Aufgrund der Europäischen Richtlinie 2002/95/EC (RoHS Directive) [140] sind seit dem 1 Juli 2006 die Verarbeitung von Blei, Cadmium, sechswertigem Chrom, Quecksilber, polybromierte Biphenyle (PBB) oder polybromierte Biphenylether (PBDE) untersagt und durch Alternativen zu ersetzen. Das Verbot bestimmter Stoffe erfolgte aufgrund ihrer spezifischen Wirkung sowie ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Insofern eine Substituierung unmöglich ist, erlaubt die Verordnung weiterhin Ausnahmen. Diese treten im Fall einer nicht wissenschaftlich und technisch durchführbaren Substituierung, einem Sicherheitsrisiko oder einer Verschlechterung der derzeitigen Bestimmungen für Gesundheit und Umwelt ein. Keine dieser Ausnahmen erlaubt jedoch den Einsatz von PBB und PBDE. [51]

Die Abbildung 2-13 zeigt ganz allgemein die Verfahrensschritte zur Produktion einer Leiterplatte des Typs FR-4. [40]

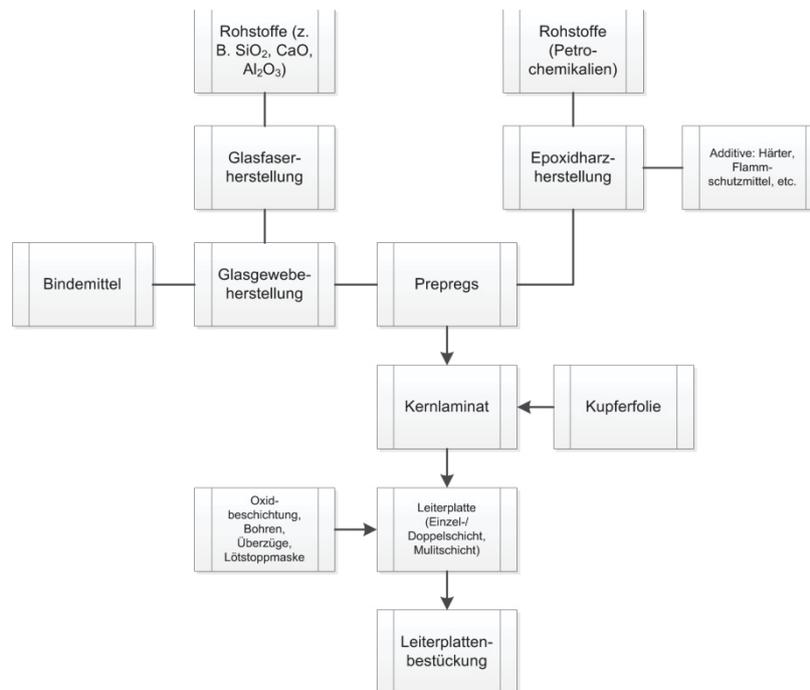


Abbildung 2-13: Verfahrensablauf zur Produktion von FR-4-Leiterplatten [40]

## 2.1.2 Pyrolyse

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit den unterschiedlichen Formen der Pyrolyse. Dabei kommen verschiedene Prinzipien zum Einsatz, wobei jede das Ziel einer vollkommenen Entfernung der organischen Bestandteile und eine Abtrennung umweltgefährlicher bzw. gesundheitsschädlicher Schadstoffe verfolgt.

Prinzipiell lassen sich die Kunststoffe aus Leiterplatten sehr gut (22–24 MJ/kg), jedoch nur unkontrolliert verbrennen. Allerdings hilft eine thermische Zersetzung unter inerten

Atmosphären, sie ermöglicht eine Abtrennung der flüchtigen organischen Verbindungen mit einer gleichzeitigen Konzentrationssteigerung der metallischen Bestandteile. Bei dieser Behandlung bilden sich schlussendlich drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig). Diese Produkte können getrennt in einem weiteren Prozessschritt Verwendung finden, wobei der metallurgische Fokus auf der Wiedergewinnung der Metalle aus dem festen Rückstand liegt. Die Pyrolyse ist unter anderem von sechs Hauptfaktoren (Art des Kunststoffes bzw. Harzes, Temperatur und Zeit, Aufheizrate, Reaktorgefäß, Druck und Anwesenheit von Katalysatoren) beeinflusst. Zum einen bestimmen das verwendete Harz und der Kunststoff die Struktur sowie die Menge der Pyrolyseprodukte. Einer der wichtigsten Faktoren ist die Versuchstemperatur. So bevorzugt die Bildung von einfachen, kurzen Gasmolekülen eine Temperatur über 600 °C und gegebenenfalls ein angelegter Unterdruck, wohingegen unter 400 °C eine vermehrte Produktion von viskosen flüssigen Verbindungen erfolgt. Der erste Effekt tritt auch bei einer sehr hohen gewählten Heizrate auf. Die Wahl des Reaktorgefäßes ist vorwiegend über prozesstechnische Parameter bestimmt, wie den Wärmetransport oder der Zu- und Abführung des Einsatzmaterials bzw. der Produkte sowie der Durchmischung und Verweilzeiten der festen, flüssigen und gasförmigen Phasen. Dabei kommen derzeit vorwiegend Festbett-, Wirbelschicht- und zylindrische Reaktoren zum Einsatz. Durch eine längere Reaktionszeit finden bevorzugt Umwandlungsprozesse der primär gebildeten Produkte in stabilere statt, wobei mehr Rückstand anfällt, aber auch unbeständige sekundäre Verbindungen verbleiben. Der angelegte Druck, bzw. die Anwesenheit von Katalysatoren, nimmt Einfluss auf die gebildeten Produkte. Letztere verändern die Kinetik der Reaktion, die Zersetzung und beeinflussen dadurch die Zusammensetzung der Rückstände. [52]

Das Aufbrechen der Kohlenwasserstoffketten während des Pyrolysevorganges startet typischerweise bei zirka 300 °C und kann in vier unterschiedliche Teilbereiche gegliedert werden. Zuerst erfolgt eine Zersetzung in Monomere, gefolgt von einer willkürlichen Aufspaltung in mittlere Kohlenwasserstoffketten. Der dritte Teilbereich verbindet die ersten beiden und führt die Zersetzung weiter. Zum Schluss folgt die Abtrennung stabiler, heterogener Moleküle wie Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, welches HCl, bzw. Essigsäure erzeugen. [52]

Die meisten Thermoplaste und vernetzten Polymere spalten sich bei der Temperaturbeaufschlagung und verbinden sich neu, sodass ein poröser, verkohlter Rückstand entsteht. Hauptsächlich finden sich neben C und H aber auch noch O, N, Cl, Br und vereinzelt auch F in Kunststoffen. Diese verbleiben nach der Pyrolyse als organische Zwischenverbindung bestehen oder bilden anorganische, flüchtige Verbindungen (z. B. H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>, Cyanwasserstoff, HCl, HBr, Br<sub>2</sub>, oder HF). [52]

### 2.1.2.1 Untersuchung des Pyrolyseverhaltens durch Analysemethoden

Um bessere Einblicke in die Pyrolyse von Leiterplattenschrotten zu erlangen, gilt es diese mittels thermogravimetrischer Analysen (TG/DTG) zu untersuchen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse bei größeren Versuchen anzuwenden. Die TG-Messung gibt Auskunft über den Massenverlust einer kleinen Probenmenge bei steigender Temperatur mit einer konstanten Aufheizrate (z. B. 10 °C/min) unter einer vorab eingestellten Atmosphäre. Eine Pyrolyse beinhaltet ein Spülen mit Inertgas zur Schaffung einer sauerstofffreien Atmosphäre. In den meisten Fällen wird dabei Stickstoff [im Labormaßstab: 48, 53–55; in Kleinstversuchen: 50, 56–60] verwendet. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit der Vakuumbeaufschlagung des Reaktionsraumes [im Labormaßstab: 15; 38, 61, 62; in Kleinstversuchen: 56]. Bei Temperaturen unter 300 °C fallen diesbezüglich wenige Unterschiede zwischen N<sub>2</sub> und Luft auf und unterscheiden sich erst ab 297 °C. Grundsätzlich lassen sich die Kurven der TG-Analysen (Abbildung 2-14, links) in drei Bereiche unterteilen. Unter einer Temperatur von 297 °C erfolgt nur ein geringer Massenverlust, welcher größtenteils durch das Austreiben des Wassers und eventueller CO<sub>2</sub> Abtrennung entsteht. Im zweiten Schritt, in einem Temperaturfenster zwischen 297 °C und 400 °C, zersetzen sich die Flammenschutzmittel sowie ein Großteil der organischen Bestandteile der Leiterplatte und verdampft in die Gasphase. Ab einer Temperatur von 400 °C folgt kaum noch ein Massenverlust, was auf eine vollständige Umsetzung der flüchtigen Bestandteile als Gas oder Flüssigkeit hinweist. Der detektierte Massenverlust lässt sich mit 27 Gew.-% beziffern. Abbildung 2-14 (rechts) zeigt den TG-Kurvenverlauf bei gleich eingestellten Parameter, jedoch unter einem Druck von weniger als 0,01 bar (1000 Pa). Ebenso tritt bis 270 °C ein Trockenvorgang auf, wobei der Massenverlust aus der Probenfeuchte oder durch Wasserdampfeintritt zwischen die Materialschichten stammt. Diese negative Steigung ist in einem Bereich zwischen 180 °C und 270 °C zu beobachten. Danach startet der eigentliche Pyrolysevorgang, welcher bei 300 °C eine Zersetzung des Epoxidharzes und eine Verkokung hervorruft. Der offensichtliche Unterschied besteht in der geringeren Pyrolysestarttemperatur, aber auch bei der Berechnung der Aktivierungsenergie von 127,87 kJ/mol (N<sub>2</sub>), 115,36 kJ/mol (Luft) bzw. 53,59 kJ/mol unter Vakuum. Die geringere aufzuwendende Energie ermöglicht einen Beginn der Pyrolysereaktionen bei niedrigeren Temperaturen unter Unterdruck. Für diese Untersuchungen kamen unbestückte Leiterplatten (Kategorie F-4) zum Einsatz, wobei diese hauptsächlich aus der Kupferfolie, Epoxidharz (Tetrabrombisphenol, TBBPA) und einer Glasfasermatrix besteht. [56]

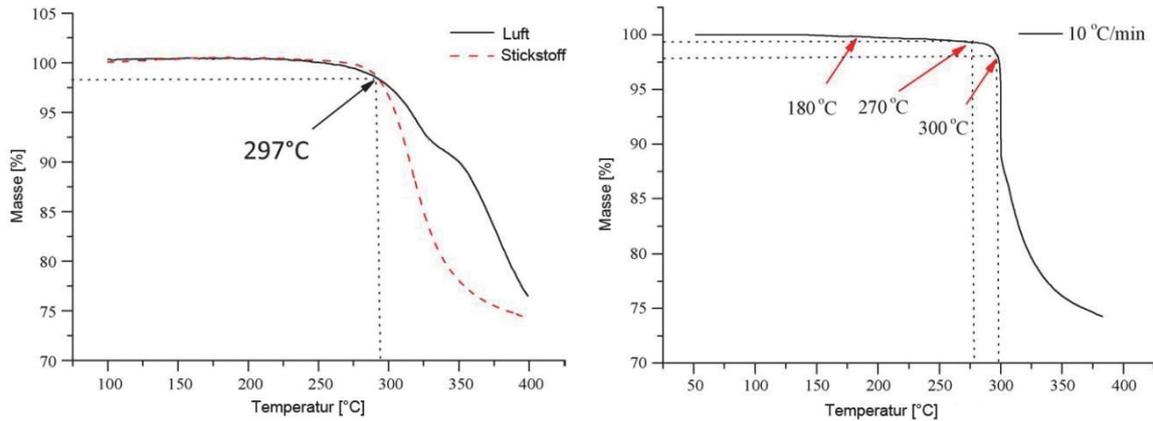


Abbildung 2-14: Thermogravimetrische Untersuchungen bei 10 °C/min Aufheizrate unter N<sub>2</sub> bzw. Luft (links) und unter Vakuumbeaufschlagung (rechts) [56]

Eine Erhöhung der Aufheizrate ergeben unterschiedliche Massenabnahmen. So ist diese bei 40 °C/min nur noch bei 16 % (300 °C). Die maximale Gewichtsabnahme lässt sich bei 600 °C mit 25 % beziffern (N<sub>2</sub>). Diese Veröffentlichung [57] beziffert die Starttemperatur der Pyrolyse mit 296 °C und teilt den Vorgang in drei unterschiedliche Stadien ein. Bei Erreichen von 500 °C nehmen die Massenverluste beinahe konstante Werte an, wobei das Maximum der pyrolytischen Zersetzung zwischen 400 °C und 500 °C liegt. [57]

Den Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit für Analysen mittels TG und differenzierter TG-Kurve ist in Abbildung 2-15 dargestellt. [63]

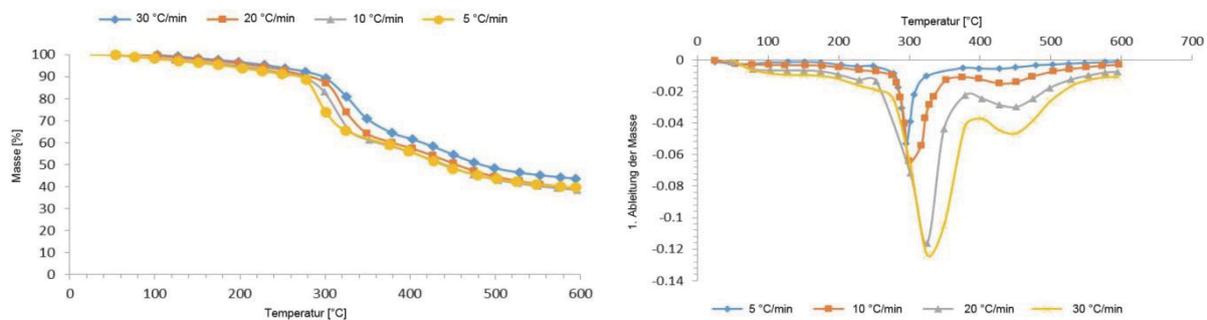


Abbildung 2-15: Thermogravimetrische (links) bzw. differenzierte TG-Kurvenverläufe (rechts) bei unterschiedlichen Aufheizraten [63]

Bei schnellerer Temperatursteigerung verschiebt sich der Start der Abtrennung flüchtiger Bestandteile zu höheren Werten. Die DTG-Kurve zeigt dabei auch einen größeren Peak-Ausschlag bei schneller Temperaturzunahme, da diese Raten nur eine kürzere Reaktionszeit erlaubt und sich dadurch die Starttemperatur der Pyrolyse höhere Werte annimmt. [63]

Die Einleitung der Pyrolyse ist von mehreren Faktoren, wie der Atmosphäre und den eingesetztem Material, abhängig. Aufgrund der Inhomogenität der verwendeten Leiterplatten ergeben sich auch unterschiedliche Angaben bezogen auf den organischen Anteil. So

berichtet [60] von 35,82 %, [64] von 25 %, [65] von 29,3 % und [56] von 27 %, wobei meist keine näheren Angaben bezüglich des eingesetzten Schrottes gemacht werden. Dies zeigt sich auch bei der Bestimmung des Pyrolysestarts wieder. Tabelle 2-5 gibt einen Überblick von den in der Literatur gefunden Temperaturen, welche den Start der Pyrolyse initiieren, wobei hier besonders die Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit (siehe [66]) ins Auge sticht und Unterschiede bis zu 50 °C auftreten.

Tabelle 2-5: Starttemperatur der Pyrolyse bei unterschiedlicher PCB-Arten und Atmosphären

Referenz	Pyrolysestart [°C]	Material	Atmosphäre
[56]	270	Unbestückte PCB (FR-4)	Vakuum
[56]	297	Unbestückte PCB (FR-4)	N <sub>2</sub>
[57]	296	Unbestückte PCB (mix)	N <sub>2</sub>
[50]	270	Papier-laminierte PCB (FR-1)	N <sub>2</sub>
[66]	241–299	Kupfer-Glasfaser-Lamine (ohne Cu) (FR-4)	N <sub>2</sub> + 5 % O <sub>2</sub>
[66]	204–230	Kupfer-Glasfaser-Lamine (ohne Cu) (FR-4)	N <sub>2</sub> + 10 % O <sub>2</sub>
[66]	197–255	Kupfer-Glasfaser-Lamine (ohne Cu) (FR-4)	N <sub>2</sub> + 20 % O <sub>2</sub>
[58]	287–307	Integrierte Platine (FR-4)	N <sub>2</sub>
[59]	280	Unbestückte PCB (FR-4)	N <sub>2</sub>
[60]	247	PCB (mix)	N <sub>2</sub>
[53]	280–330	PCB (mix)	N <sub>2</sub>

Das Verhalten chlor- bzw. bromhaltiger Materialien bei der Pyrolyse von Leiterplatten bedarf einer genaueren Betrachtung. Bei PVC-Kunststoffen erfolgen zwischen 280–400 °C eine Dehydrochlorierung und die Bildung von konjugierten Doppelbindungen, welche sich wiederum in der zweiten Stufe zwischen 400–560 °C spalten. Das Hauptgerüst des PVCs beginnt in dieser Phase zu cracken und bildet neue Kohlenwasserstoffen. Die Maximale Umsetzung findet bei 482 °C statt. [67]

Zum Abbinden des Chlors eignet sich beispielsweise CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub>, welche Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>) formen und so eine HCl-Bildung unterdrückt, Br lässt sich im Gegensatz dazu sehr gut durch Waschen mit Wasser zur Bromsäure umsetzen. [68, 69]

Bromierte Kunststoffe würden sich bei einem Fehlen weiterer Flammschutzmittel, wie z. B. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der gleichen Temperatur wie chlorierte Polymere verhalten. Antimonoxid leitet dabei die Zersetzung als Wasserstoffbromid bei geringeren T-Werten ein. Abbildung 2-16

zeigt die Verschiebung des Pyrolysestarts durch die Anwesenheit Antimonoxid zu tieferen Temperaturen. [67]

Eine Zugabe von Antimon verbessert die flammhemmende Wirkung der eingesetzten EAG-Kunststoffe. Ein typisches Massenverhältnis dieser besteht aus drei bis vier Teilen Br und einem Anteil Sb. [69]

Eine Möglichkeit bietet ein zweistufiger Prozess, mit einer Vorabtrennung der Halogenverbindungen und anschließender Zersetzung der Polymermatrix bei höheren Temperaturen. Hierbei bleibt noch zu erwähnen, dass es in diesem Falle zirka 75 Kategorien an bromhaltigen, flammhemmenden Verbindungen gibt, wobei 30–40 dieser auch zum Einsatz kommen. Die häufigsten sind dabei TBBPA (Tetrabromobisphenol-A), DDO (Decabromodiphenyl Oxid), HBCD (1, 2, 5, 6, 9, 10- Hexabromocyclododecane) und DDE (Decabromodiphenyl Ethan), wobei ersteres zirka 50 % der Marktanteile hält. [67]

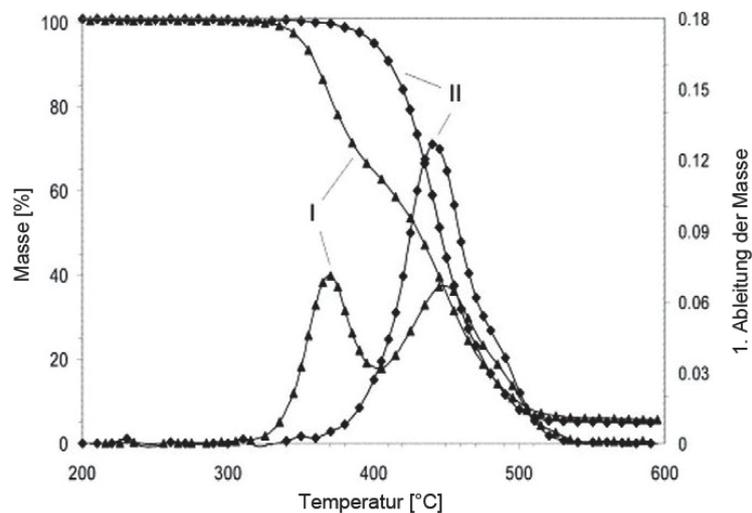


Abbildung 2-16: Vergleich der TG/DTG-Kurven bei  $Sb_2O_3$ -Anwesenheit (I) und ohne Antimontrioxid (II) [67]

### 2.1.2.2 Pyrolyseverfahren im Labor- bzw. Technikumsmaßstab

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Pyrolyseaggregate, wobei nachfolgend eine Vorstellung ausgewählter Verfahren erfolgt. Abbildung 2-17 zeigt eine sehr einfache Form des Prozesses. Diese besteht aus einer zylindrischen Stahlretorte, welche von einem Widerstandsofen beheizt wird. Zur Reinigung der während des Versuches entstehenden flüchtigen Bestandteile ist am Ende der Abgasleitung ein Rückflusskühler angebracht, um die verdampften Öle zu kondensieren. Abschließend trennt ein Filter aus Glaswolle etwaige mitgerissene, flüssige Produkte ab. [70]

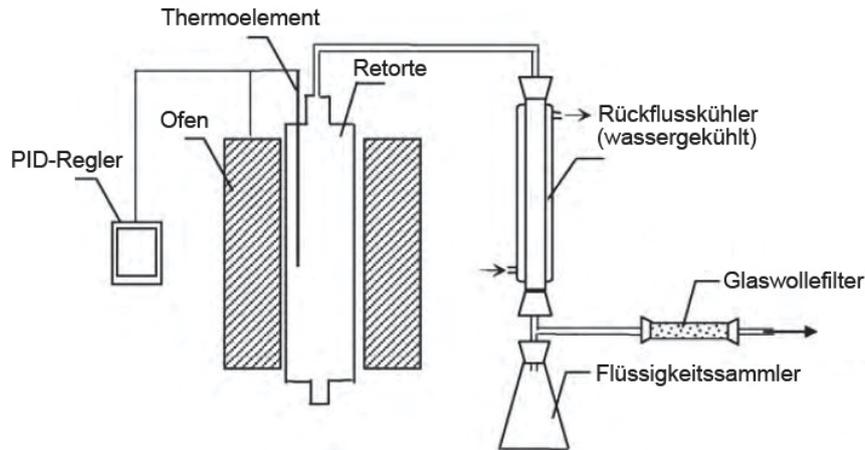


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung einer Pyrolyse mit Abgasreinigungssystem [70]

Die Versuchstemperatur beträgt  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei sich die Haltezeit nach der Abgasmenge richtet, welche bei einem Abbruch des Abgasstroms endet. Der sehr einfache Aufbau dient einer vorab Untersuchung der Pyrolyseprodukte, zeigt aber auch die Probleme hinsichtlich der durch Rückkondensation gebildeter Kohlenwasserstoffketten. [70]

Ein ähnliches Verfahren ist in [48] beschrieben. Die Temperatur beträgt bei diesem Festbettreaktor  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Verweildauer 135 Minuten, unter ständiger Stickstoffspülung. Durch das Abkühlen des Gases mittels wasserdurchflossener Kühlfalle und Trockeneis kondensieren die flüssigen Bestandteile aus. Zur Sicherstellung der vollständigen Abtrennung der Teere bzw. Öle passiert das Gasgemisch einen Glaswollenfilter, ehe es analysiert und durch Waschen in destilliertem Wasser mit alkalischem Zusatz eine finale Reinigung erhält. [48]

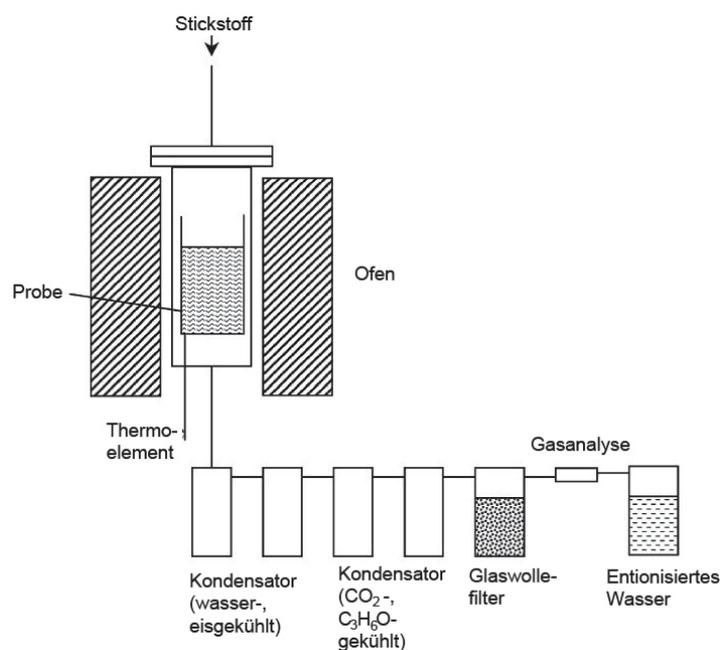


Abbildung 2-18: Festbettreaktor mit anschließender Abgasbehandlung [48]

Der Versuchsaufbau in Abbildung 2-19 ähnelt dem zuvor beschriebenen Festbettreaktor mit Ausnahme des Reaktionsgefäßes. Dabei handelt es sich um einen Röhrenofen, welcher widerstandsbeheizt ausgeführt ist. Die Stickstoffspülung sorgt für eine sauerstofffreie Atmosphäre im Reaktorinnenraum und trägt auch zum Abtransport der verdampfenden Produkte bei. Der getestete Temperaturbereich erstreckt sich zwischen 300–600 °C bei einer jeweiligen Haltezeit von 30 Minuten. Die Ergebnisse spiegeln die erwartenden Annahmen einer unvollständigen Pyrolyse bis 400 °C (80–85 % fester Rückstand) und höhere Ausbeuten (77–78 % Rückstand) bei Temperaturen darüber wider. [55]

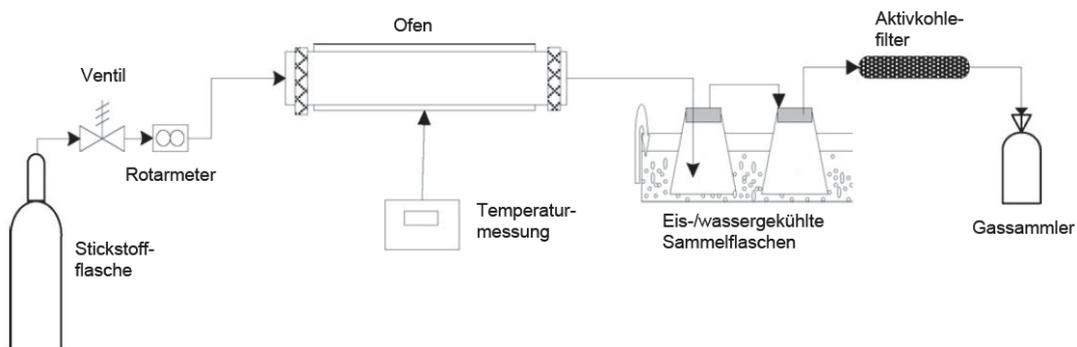


Abbildung 2-19: Versuchsaufbau einer Pyrolyse mittels Rohrreaktor [55]

Ein weiteres Verfahren stellt der in Berlin zwischen 1993 und 1995 entwickelte Prozess „Pyrocom“ dar. Dabei findet neben der Pyrolyse eine thermische Nachverbrennung zur Heizgas-Gewinnung statt (Abbildung 2-20). [32]

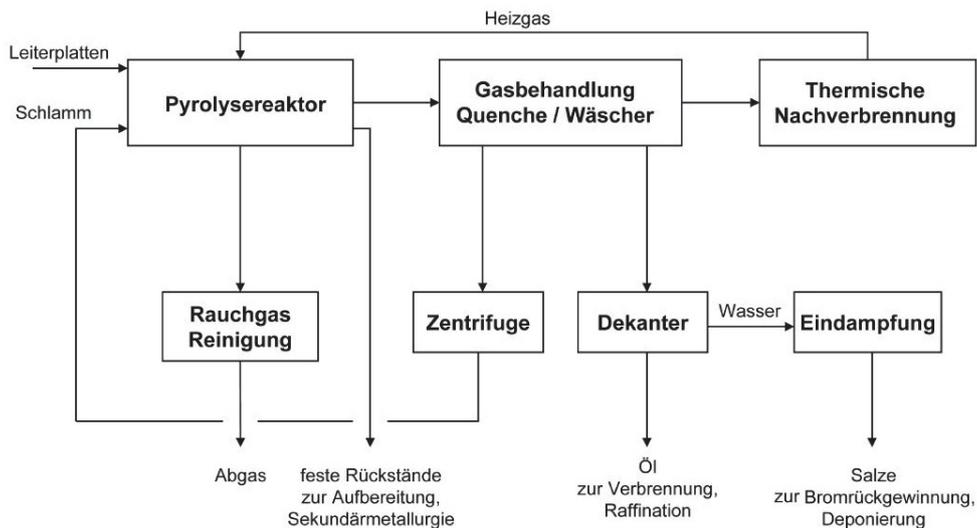


Abbildung 2-20: Verfahrensabläufe des „Pyrocom“-Verfahrens [32]

Der Schritt der Pyrolyse erfolgt in dieser Versuchsanordnung mittels indirekt, elektrisch beheiztem Drehrohr. Der Durchsatz wird mit Hilfe der Drehzahl und des Neigungswinkels

gesteuert. Die vollständige Abtrennung der organischen Bestandteile ermöglicht eine eingestellte Versuchstemperatur zwischen 650 °C und 850 °C. Durch Zugabe des Heizgases bilden sich dabei reduzierende Bedingungen im Rohrreaktor. Die festen Rückstände werden trocken oder feucht ausgetragen und für die weitere Verwendung vorbereitet. Die Reinigung des Abgases erfordert einen fünfstufigen Aufbau, mit einer Quenche zur Kühlung, drei Wäscher und einem Aktivkohlefilter, bevor das Gas wieder in den Reaktionsraum eintritt. Der gesamte Dampfanteil während der Pyrolyse liegt zwischen 35–55 %, bei einem Ölanteil von 23–43 %. Insgesamt ergeben sich dabei Mengen von 5–19 % bezogen auf das Einsatzmaterial. Der Heizwert dieser liegt zwischen 30–40 MJ/kg und findet als Stützbrennstoff Verwendung, wobei die hohen Halogengehalte eine aufwändige Abgasreinigung nötig machen. Die reduzierende Atmosphäre zerstört die halogenierte Dioxine, Furane sowie etwaige enthaltene organischen Schadstoffen wie z.B. polychlorierten Biphenyle. [32]

Mit der Halogenabtrennung, im Speziellen der Rückgewinnung von Brom, beschäftigt sich das in Abbildung 2-21 gezeigte Pyromaat-Verfahren. Dieser dreistufige Prozess verbindet die Pyrolyse des Einsatzmaterials mit einer Vergasung und der nachfolgenden angedachten Schmelztechnologie. Durch eine Spirale im Pyrolysereaktor werden die Leiterplatten bei 550 °C mit einer Stunde Verweilzeit durch den Reaktor befördert, wobei die flüchtigen organischen Bestandteile verdampfen. Diese reagieren im nachfolgenden Reaktor bei 1.230 °C zu einem Synthesegas, welches der Stromerzeugung oder Verbrennung dient. Der Bildung von Ablagerungen an den Rohren durch Ruß wurde durch den Einsatz eines weiteren Volumenstroms vermindert. Das alkalische Waschen des verdampften Produktes ermöglicht eine Bromabtrennung von bis zu 95 %. Dabei ergaben Hochrechnungen für Großanlagen zirka 53 % Synthesegas, 22 % Pyrolysekoks und aufgrund der guten Abtrennung des Broms im Wäscher eine neue sekundäre Rohstoffquelle. Der Vorschlag zur Verwendung des Pyrolysekoks liegt in einem Umschmelzen zu Mineralschlacke als Baustoff. [32, 136]

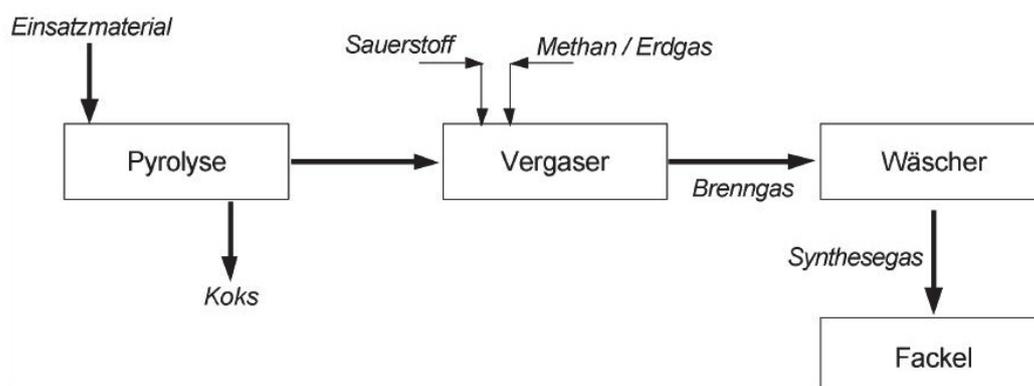


Abbildung 2-21: Verfahrensfliessbild des „Pyromaat“-Prozesses [32, 136]

Eine sehr spezielle Form der Leiterplatten-Vorbehandlung stellt die fraktionierte Pyrolyse dar. Diese bedient sich dreier Schritte, um eine rohstoffliche Verwertung der Kunststoffe zu ermöglichen. Die Hauptprodukte der Zersetzung während des Pyrolysevorganges sind Phenylbutyronitril, Styrol und Bisphenol-A, wobei das Abtrennen der Schadstoffe aus den Thermoplasten, z. B. Chlorwasserstoff und einen Restkunststoff aus PVC-Teilen, die erste Stufe darstellt. Durch weitere Behandlung entsteht aus dem Rückstand Styrol bzw. Ethylbenzol und weiters im dritten Verfahrensteil ein chlorabgereichertes Produkt. Die Temperatur spielt dabei die treibende Kraft hinter diesen Prozessen. Eine 100 %-ige Umsetzung des Bisphenol-A und etwa 40 % Phenylbutyronitril tritt bei einer Temperatur von 320 °C auf. Bei 380 °C erfolgt eine Umsetzung der verbleibenden 60 % und einen Start der Styrolentstehung. Eine vollständige Umwandlung ist erst ab 440 °C möglich. Dieses Verfahren dient der Erzeugung von Ölphasen, welche ein gewinnbares Produkt widerspiegeln, wobei weiters durch die Verwendung geeigneter Zusatzstoffe oder Katalysatoren eine Anreicherung des Broms im ersten Pyrolyseölkondensat denkbar ist. Abbildung 2-22 zeigt die wesentlichen Verfahrensschritte und die dabei entstehenden Produkte. [32]

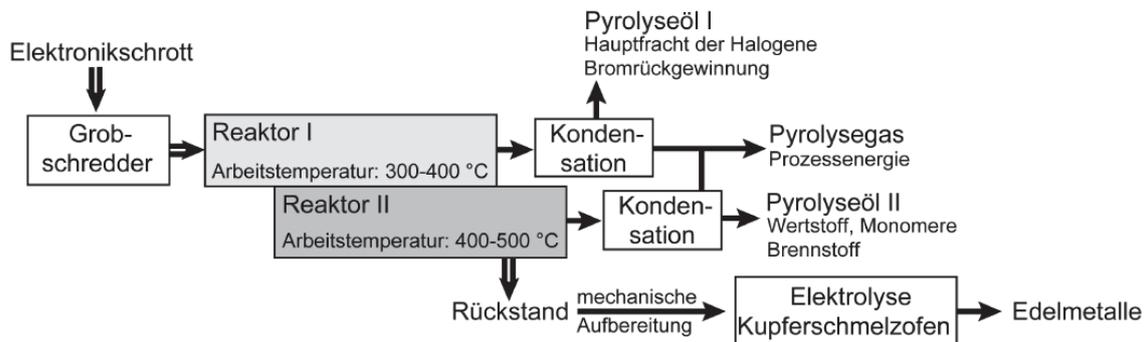


Abbildung 2-22: Schematischer Aufbau des gestuften Pyrolyseverfahrens [32]

Nach dem Zerkleinern der Leiterplatten in grobe Stücke gelangt der Reststoff in den ersten Reaktor. Dieser hält eine Temperatur zwischen 300–400 °C, trennt die erste flüchtige Fraktion ab und lässt das Pyrolyseöl kondensieren. Dieses eignet sich aufgrund der Halogenanreicherung zur Rückgewinnung von Brom. Durch Steigerung der Temperatur im zweiten Bereich auf 400–500 °C entsteht aus dem Rückstand eine weitere Gasphase, welche ebenso nach der Kondensation als Wert- oder Brennstoff genutzt wird. Das von flüssigen Bestandteilen gereinigte Gas, ermöglicht in oxidierender Atmosphäre eine Nutzung als Prozessenergie. Das aus metallurgischer Sicht wichtigste Produkt dieses Verfahrens bleiben die festen kupfer- und edelmetallhaltigen Rückstände. [32]

Die weiteren Entwicklungen der fraktionierten Pyrolyse sind im „Haloclean“-Prozess umgesetzt. Abbildung 2-23 stellt die Unterschiede dar, wobei die Bauweise der zwei Reaktoren bestehen bleibt. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse einer mangelhaften Halogenseparierung im ersten Pyrolyseöl, sammelt dieser Prozess wieder beide Gasströme und führt sie einer Nachbehandlung zu. Diese erreichen ebenso nach der thermisch-chemische Aufbereitung eine Bromfraktion, bzw. ein Br-abgereichertes Öl für die weiterverarbeitende Industrie. Der metallische feste Rückstand erfährt eine weitere Aufarbeitung im Sinne der Kupfer- und Edelmetallgewinnung. [32]

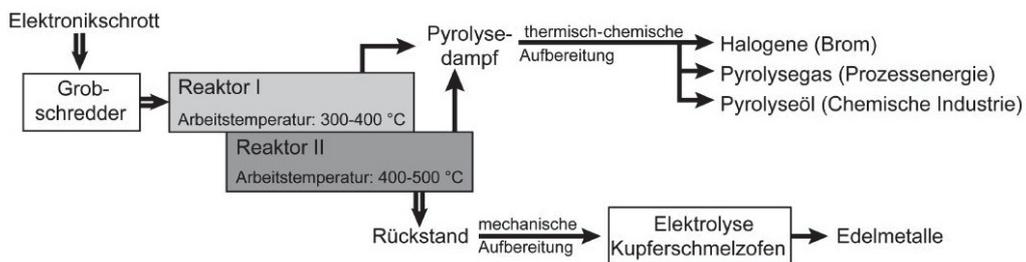


Abbildung 2-23: Weiterentwicklung der gestuften Pyrolyse zum „Haloclean<sup>®</sup>“-Verfahren [32]

Eine andere Möglichkeit der Pyrolyse bietet die Wirbelschicht mit Stickstoff (0,19–0,48 m/s) als Trägergas. Zur Vorbereitung der Leitplatten zählt hierbei ein Zerkleinern auf eine durchschnittliche Korngröße von 354  $\mu\text{m}$  (45 Mesh). Als Unterstützung und Aufrechterhaltung der Wirbelschicht nach der Reaktion wird zusätzlich zum Einsatzgut noch Sand mit einer Korngröße von 200–300  $\mu\text{m}$  beigemischt. Eine Förderschnecke sorgt für die kontinuierliche Zugabe der Probenmenge (Abbildung 2-24). Die Pyrolyse selbst erfolgt bei einer Temperatur zwischen 400–600 °C, je nach Versuchsvorgabe. [53]

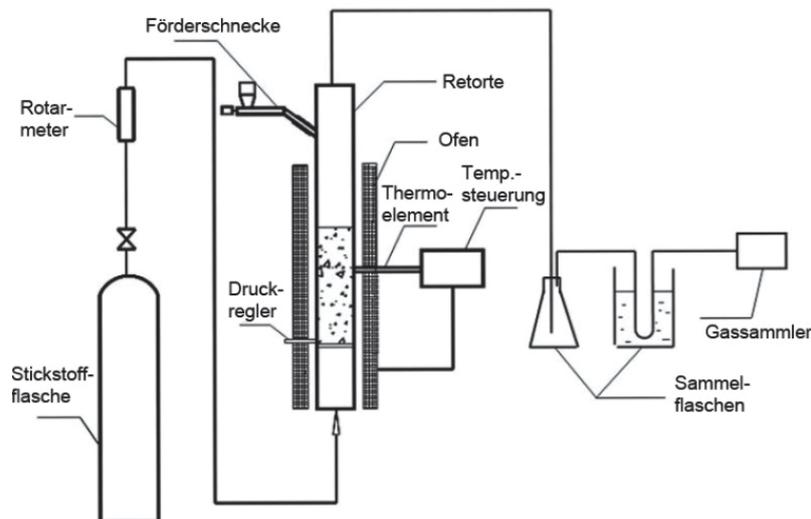


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung einer Wirbelschicht zur Pyrolyse von zerkleinerten Leiterplatten [53]

Die Abgasreinigung besteht aus zwei Kühlfallen, welche die Temperatur einerseits mit Wasser bzw. mit Trockeneis vermindern. Die meisten Teere lassen sich dabei in der ersten Flasche kondensieren, die zweite dient nur der Sicherstellung der restlosen Entfernung. Eine vollkommene Pyrolyse ist in diesem Fall mittels einer Steigerung der Temperatur möglich. Die Ausbeute des Pyrolyseöls verbessert sich durch gute Durchmischung, kurze Verweilzeiten und Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit. [53]

[37] stellt eine Methode vor, in welcher der Pyrolyseprozess zusammen mit dem Schmelzen in einem Aggregat und die weitere Kupfer-, bzw. Edelmetallaufarbeitung in zwei nachfolgenden Ofengefäßen erfolgt. Die Pyrolysetemperatur in diesem Versuch ist mit 1.200 °C verhältnismäßig hoch gewählt, aufgrund des integrierten Schmelzprozesses aber unumgänglich. Eine Zugabe von NaOH ermöglicht eine Trennung der Metall- und Schlackenphase. Das in den Leiterplatten enthaltene Epoxidharz spaltet sich während der Temperaturbeaufschlagung in ein reduzierendes Gas, wobei Kupfer, Eisen, Blei und die Edelmetalle auf den Boden absinken und die Schlacke ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) aufschwimmt. Die folgenden Schritte beinhalten ein oxidierendes Schmelzen der Metallphase unter Luft mit einem Teileintrag der vorher gebildeten Schlacke. Das Einbringen dieser wurde in mehreren Versuchen als unumgänglich beschrieben, da ansonsten Probleme bei der Trennung aus dem Tiegelgefäß auftreten. Der letzte Schritt bildet ein Ausbringen des Sauerstoffs durch die Einleitung des in der ersten Stufe gebildeten Pyrolysegases. Dies bringt zwei Vorteile, zum einen die Nutzung des Gases zur Reduktion des  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu metallischem Kupfer und zum anderen die Aufnahme der flüchtigen, sauren Bestandteile in die alkalische Schlackenphase. Eine deutliche Verringerung der Kohlenmonoxid- und Stickoxidwerte zeigt sich bei längerer Kontaktzeit mit der Schlacke, wobei diese auch Teile des Broms aufnimmt. [37]

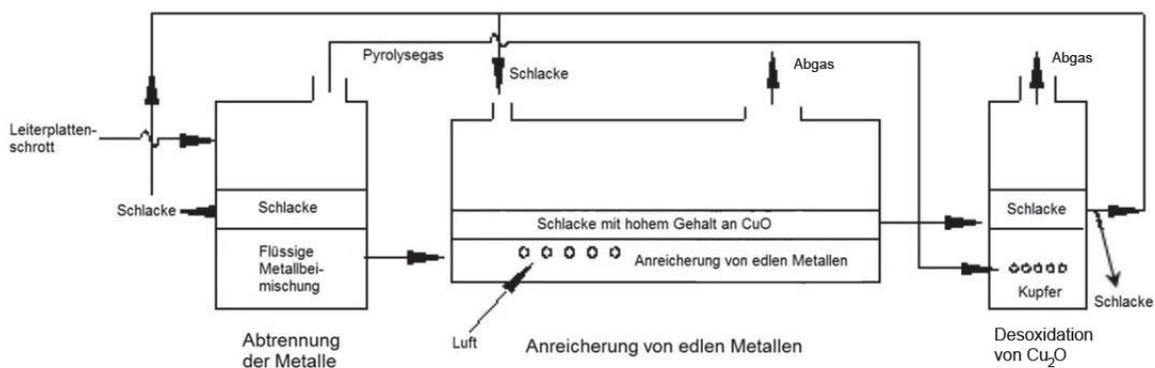


Abbildung 2-25: Aufbau einer Pyrolyseanlage mit nachfolgender pyrometallurgischer Metallgewinnung [37]

Abbildung 2-26 zeigt einen zweigeteilten Versuchsaufbau, wo eine Pyrolyse (600 °C, unter Stickstoffatmosphäre) der organischen Bestandteile der Leiterplattenschrotte stattfindet. Das

gebildete Gas gelangt durch einen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in einen um 200 °C heißeren Reaktionsraum. Zur Herstellung von Wasserstoff ist es notwendig, Wasser in den Reaktionsraum vor dem Katalysator zu pumpen. Die Mischung aus Pyrolyseabgasen, bestehend aus CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen sowie Wasserdampf. Gemeinsam passieren diese die Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht und entwickeln Wasserstoff. Die wichtige Rolle des Nickels zeigen dabei die Ausbeuten, da mit erhöhtem Ni-Gehalt im Katalysator auch das Gesamtwasserstoffausbringen ansteigt. [54]

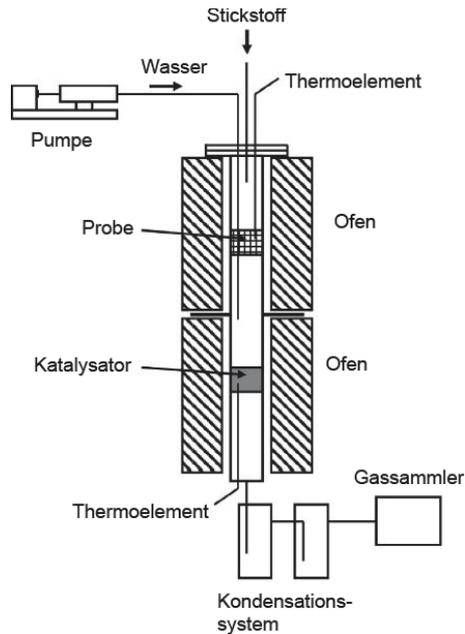


Abbildung 2-26: Darstellung des Pyrolysereaktors mit simultaner Wasserstoffgewinnung [54]

Nachfolgende Abbildung 2-27 zeigt den Versuchsaufbau einer Festbett-Vakuumpyrolyse mit anschließender Abgasreinigung. Zur Vorbereitung der Versuchsmaterialien zählt das Zerkleinern der Leiterplatten in 5 x 5 cm große Stücke. [15]

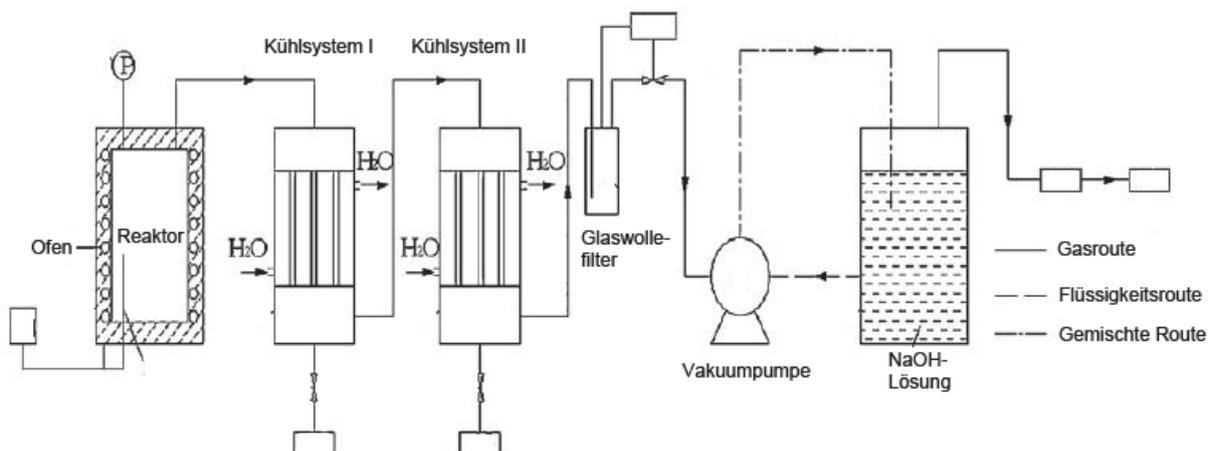


Abbildung 2-27: Verfahrensschaubild der Vakuumpyrolyse mit Abgasreinigungssystem [15]

Nach dem Verschließen des Reaktors erfolgt eine Evakuierung auf zirka 20 kPa und anschließendem Aufheizen auf 550 °C. Ist die Temperatur erreicht, startet die Haltezeit von jeweils 120 Minuten, um eine vollständige Pyrolyse zu erreichen. Das entstandene Abgas erfährt mehrere Trennschritte zur Kondensation gebildeter Öle und anschließendem Waschen des Stromes in einer Natriumhydroxid-Lösung, mit nachgeschalteter Aktivkohle-Filtration. Die Produkte dieses Verfahren liegen zu 74,7 Gew.-% als feste, 15 Gew.-% flüssige und 10,3 Gew.-% gasförmige Rückstände vor. [15]

Abbildung 2-28 zeigt auf der linken Seite das Verfahrensfliessbild des Prozesses. Dieses beinhaltet eine Behandlung bei 240 °C mittels Zentrifuge, um eine Pyrolyse der Leiterplatten zu vermeiden, die Lotlegierung allerdings schmelzflüssig durch die Drehbewegung an die gelochte Reaktorwand zu schleudern. Der Schmelzpunkt dieser Weichlote liegt im Allgemeinen bei 183 °C. Um eine exakte Temperatursteuerung zu gewährleisten, heizt der Widerstandsofen nicht direkt den Ofenraum, sondern zuerst ein Dieselöl, zur Einstellung eines genauen T-Bereiches sowie einer optimalen Viskosität für die Prozesshandhabung. Anschließend folgt die eigentliche Abtrennung der organischen Bestandteile durch eine Vakuum-pyrolyse (Abbildung 2-28, rechts). Bei einem Druck von unter 1,5 kPa und einer Temperatur von 600 °C werden die PCBs 30 Minuten behandelt. Eine Waschflasche mit alkalischer Lösung reinigt das austretende Gas von etwaigen bedenklichen Substanzen. [38]

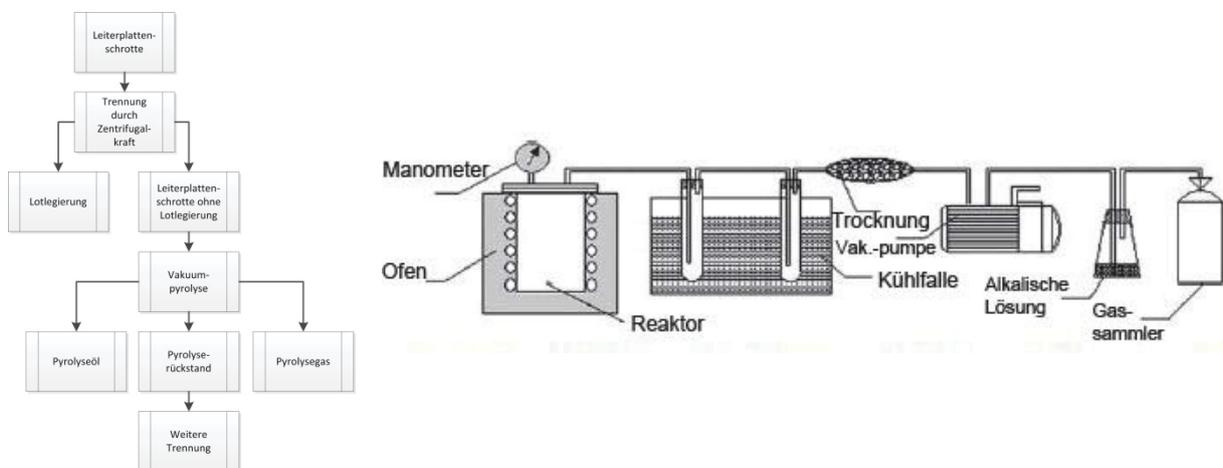


Abbildung 2-28: Ablaufschema (links) und Versuchsaufbau (rechts) der Lotlegierungsrückgewinnung mit anschließender Pyrolyse in evakuierter Atmosphäre [38]

In einer späteren Veröffentlichung [61] stellen die Forscher das Konzept um, pyrolysieren zuerst im luftleeren Raum die Leiterplatten und gewinnen im Anschluss die Lotlegierungen unter Zuhilfenahme der Zentrifugalkraft (Abbildung 2-29). Die Versuchsparameter bleiben bei der Vakuum-pyrolyse nahezu gleich, lediglich der Druck sinkt auf 0,4 kPa. Die größte bauliche Veränderung erfährt die Zentrifuge. Diese ist nun nicht mehr durch ein Ölbad

temperiert und die Ausbeute nicht mehr von der Viskosität beeinflusst, sondern durch eine Vakuumpumpe mit Unterdruck beaufschlagt. [61]

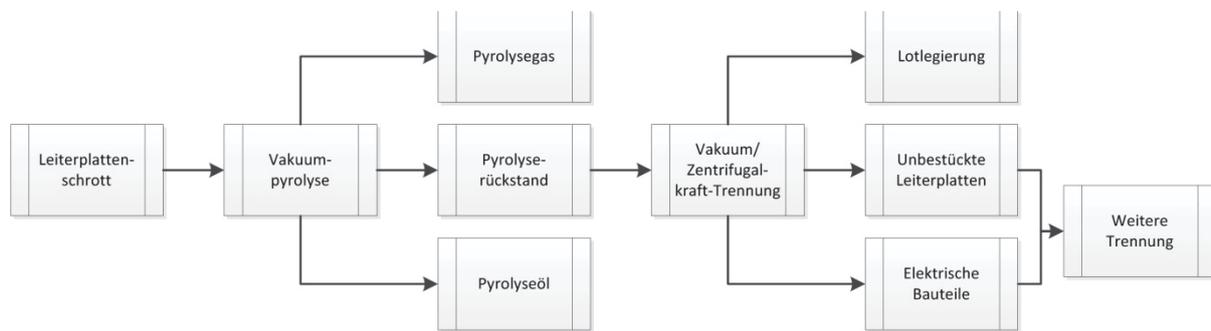


Abbildung 2-29: Verbessertes Aufarbeitungsprinzip zur Entfernung des Kunststoffes und Rückgewinnung der Lotlegierungen [61]

Der feste Rückstand aus der Pyrolyse wird im Anschluss in einer Vakuumzentrifuge bei 400 °C und 1200 U/min für 10 Minuten behandelt. Dieses Aggregat kommt dabei mit weniger Umdrehungen aus, jedoch verlängert sich die Behandlungszeit um vier Minuten. Auch die Temperatur ist 160 °C höher als zuvor. Der Grund der Prozesskettenumstellung liegt einerseits in der ungewissen Abstimmung der Ölbaderwärmung, wobei geringfügig höhere Werte die Abtrennung der organischen Bestandteile und deren toxischen Zusatzstoffe einleiten. Andererseits steigt durch die geringeren zu behandelnden Massen der Durchsatz bei gleichbleibender Schleuderkammergröße. Vorteilhaft wirkt sich die nicht extern benötigte Energie zum Heizen des Reaktionsraumes aus. [61]

Die letzte Entwicklungsstufe dieses Verfahrens kombiniert die Vakuumpyrolyse und die Rückgewinnung der Lotlegierung in einem Aggregat. Die Versuchsparameter der Pyrolyse zeigen keine Veränderung, auch die Abfolge der Aufarbeitungsschritte bleibt gleich. Während der Kunststoffabtrennung rotiert die Zentrifuge und trennt die niedrighschmelzende Legierungen ab. Vorteil dieser Variante ist die doppelte Nutzung des Aggregates und damit verbunden auch die Wärmeausnutzung des Pyrolysevorganges. Ebenfalls muss in diesem Fall kein neues Vakuum aufgebaut werden. [62]

### 2.1.2.3 Feste, flüssige und gasförmigen Rückstände aus dem Pyrolyseprozess

Die Charakterisierung und Aufarbeitung bzw. Konzentrationssteigerung der bei dem Pyrolyseprozess entstehenden Produkte entspricht einem nachhaltigen Recyclinggedanken und bietet den Grundstein für eine weitere Verarbeitung. Darum beschäftigt sich dieses Kapitel mit den Inhaltsstoffen, Mengenverhältnissen und Beschaffenheit der Rückstände. In Tabelle 2-6 ist ein grober Überblick einiger Referenzen, mit den produzierten sekundären Stoffmengen, dargestellt. Dabei bleibt zu erwähnen, dass diese Werte eine starke

Abhängigkeit von der Temperatur, Zeit, Atmosphäre und dem eingesetzten Material besitzen.

Tabelle 2-6: Auflistung einiger Mengenverhältnisse von Pyrolyseprodukten

Referenz	Temperatur [°C]	Atmosphäre	Feste Produkte [Gew.-%]	Flüssige Produkte [Gew.-%]	Gasförmige Produkte [Gew.-%]
[55]	300	N <sub>2</sub>	84,94	5,21	9,85
[55]	600	N <sub>2</sub>	77,69	9,13	13,18
[55]	700	N <sub>2</sub>	77,23	8,87	13,9
[62]	600	Vakuum	67,91–72,22	21,57–27,84	4,25–6,21
[61]	800	N <sub>2</sub>	67–70,7	21–24,4	4,2–5,2
[61]	800	N <sub>2</sub>	81,6–82,8	14,7–15,7	2,1–2,4
[38]	600	Vakuum	69,5–75,7	20,0–27,8	2,7–4,3
[65]	500	N <sub>2</sub>	76,5	16,2	7,3

Die Hauptbestandteile der festen Produkte sind neben den Metallen, die Glasfasermatrix, welche mit schwarzen Kohlenstoffpartikeln überzogen ist. Diese können aufgrund des fehlenden Sauerstoffes nicht verbrennen und erfahren eine Reinigung durch eine kontrollierte Oxidation. Eine Analyse [65] der verbleibenden organischen Bestandteile nach der Behandlung (7,5 Gew.-% Rückstand) weist 8,6 Gew.-% Kohlenstoff, 0,3 Gew.-% Wasserstoff und 0,2 Gew.-% Stickstoff auf. [65, 70]

Aus metallurgischer Sicht sind die hohen Konzentrationen an Massen- und Edelmetalle nach der Pyrolyse interessant. So befinden sich in Abhängigkeit des jeweilig eingesetzten Reststoffes ca. 25–28 mg/g Kupfer, 1,3–1,7 mg/g Eisen und 0,8–1 mg/g Zinn. [1]

Referenz [48] trennt die Produkte durch einen Siebvorgang bei 600 µm. Die nachfolgenden Werte sind zuerst mit einer Korngröße > 600 µm angeführt. Dabei ergeben sich Kupferwerte von 242.986 mg/kg, 10.660 mg/kg Nickel, 69.729 mg/kg Eisen, 6.458 mg/kg Silber und 6 mg/kg Gold. Bei Betrachtung der kleineren Kornfraktion sinken die Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Silbergehalte. Im Gegensatz dazu wurde mehr Gold detektiert (211 mg/kg). [48]

In [32] beinhaltet der feste Rückstand 26.982 mg/kg Kupfer, 1.696 mg/kg Eisen, 110 mg/kg Gold und 72 mg/kg Silber, darüber hinaus noch etwa 1 mg/kg Palladium.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Analysenwerte wird an dieser Stelle auf weitere Beispiele verzichtet und an den Anfang des Kapitels verwiesen, in welchem die Metallgehalte der Leiterplatten vor der Pyrolysebehandlung aufgelistet sind.

Die Abtrennung der flüssigen Pyrolyseprodukte erfolgt zumeist durch Kondensation aus der Gasphase. Dabei lassen sich unterschiedliche Öle abscheiden, wobei Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O) dominiert und die Umsetzung stark von der Temperatur abhängt (Tabelle 2-7).

Tabelle 2-7: Phenolanteil in Pyrolyseölen bei verschiedenen Prozesstemperaturen und -atmosphären

Referenz	Temperatur [°C]	Atmosphäre	Phenol [%]
[71]	600	N <sub>2</sub>	21,4
[1]	300	N <sub>2</sub>	58 ± 7,8
[1]	400	N <sub>2</sub>	26 ± 3,7
[1]	500	N <sub>2</sub>	20 ± 4,6
[15]	550	Vakuum	37,99
[62]	600	Vakuum	20,57
[62]	600	Vakuum	40,47
[48]	800	N <sub>2</sub>	25,23
[65]	500	N <sub>2</sub>	36,1

Das Verhältnis der Wasser- zu Kohlenstoffatomen gibt Tabelle 2-8 bei verschiedenen Behandlungstemperaturen und Stickstoffatmosphäre. Ebenso ersichtlich ist der hohe Brennwert des Öls zwischen 26,5 und 30,79 MJ/kg. Weiters verbleiben Chlor- und Bromverbindungen in den flüssigen Rückständen, welche nachgeschaltete Aufbereitungsschritte vor der Verwendung als Brennstoff oder in der chemischen Industrie benötigen. [65]

Tabelle 2-8: Verteilung von Kohlenstoff und Wasserstoff [Gew.-%] sowie der Brennwert des Produktes

Referenz	T [°C]	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	H/C Atomverh.	Brennwert [MJ/kg]
[65]	500	73,3	7,5	1,1	1,2	26,5
[53]	400	56,76	6,37	1,66	0,75	#
[53]	500	51,21	5,44	1,46	0,78	#
[53]	600	63,13	6,33	1,69	0,83	#
[55]	300	66,23	7,10	#	1,29	27,51
[55]	400	67,61	7,0	#	1,24	28,1
[55]	500	62,11	6,29	#	1,21	30,52
[55]	600	64,22	6,30	#	1,18	30,79
[55]	700	63,80	6,01	#	1,13	30,66

Bei der Verwendung eines Gaswäschers absorbiert dieser Chlor und Brom als Verbindung und zudem ermöglicht die Zugabe von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr hohe Aufnahmen. Die Ergebnisse zeigen bei einer zweistufigen Waschung im Gegenstromprinzip Gehalte von 43,9 g/l Cl und 9,6 g/l Br (1. Wäscher) sowie 1,7 g/l Cl bzw. 20,4 g/l Br (2. Wäscher), gleichbedeutend mit einer Verminderung der Abgasbelastung von 99,94 % Cl und 96,79 % Br. Dabei gelingt es in [72] durch ein dreistufiges (zwei angesäuerte und ein neutraler) Wäschersystem mit Bypass

HCl und HBr auf 50,2 g/l und 18,1 g/l zu konzentrieren. Die Halogengehalte in den im zweiten sauren bzw. im neutralen Wäscher erreichen dabei Werte unter 1 %. [72]

Aus Referenz [32] sind Gehalte für Brom bzw. Chlor von 12.400 mg/l und 292 mg/l in der wässrigen Phase angegeben.

Zur Rückgewinnung des Broms aus der wässrigen Lösung stehen Verfahren zur Verfügung, wobei sich diese grundsätzlich in drei verschiedene Prozesslinien aufteilen (Abbildung 2-30).

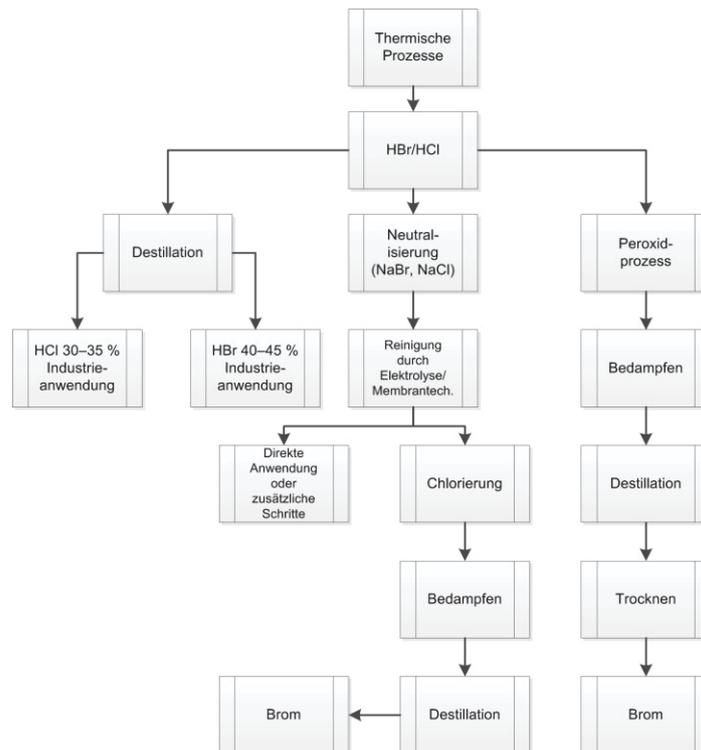


Abbildung 2-30: Mögliche Verfahrensabläufe zur Rückgewinnung von Brom aus WEEE [72]

Das Prinzip der Destillation scheidet bei den großen Volumina und den damit verbundenen Energieeintrag zur Verdampfung des Wassers aus. Theoretisch besteht jedoch die Möglichkeit einer getrennten Rückgewinnung von HCl, HBr und HF aufgrund ihrer unterschiedlichen Dampfdrücke. Die beiden weiteren Routen verlangen nach einer Vorbereitung der Lösung durch Zugabe von NaOH bzw. Peroxiden. Sowohl die Neutralisations- als auch der Peroxidroute bedienen sich bei der Bromgewinnung verfahrenstechnischer Elemente aus der primären Produktion. [72]

Hierbei kommen der „Steaming-out“- und der „Blowing-out“-Prozess zum Einsatz. Beide Verfahren beruhen auf der Tatsache der leichteren Oxidation und größeren Flüchtigkeit des Bromids im Gegensatz zu Chlorid, wobei aus wirtschaftlichen Gründen Chlorgas als Oxidationsmittel dient. [73]

Eine Vorabtrennung des Broms (als HBr) ist unter der Zuhilfenahme von diversen Metalloxiden möglich. Den größten Erfolg zeigen dabei ZnO bzw. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die dabei

durchgeführte Bindung des Br verhindert einen unkontrollierten Austritt bzw. verbesserte Überwachung der Emissionen. [74]

Die letzte Produktgruppe des Pyrolyseprozesses stellt das Abgas dar. Eine grobe Zusammensetzung von H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen und Einsatzstoffen gibt Tabelle 2-9. Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Materialien und variierenden Prozesstemperaturen und Abscheidvorgängen ändert sich die Gaszusammensetzung signifikant.

Tabelle 2-9: Auszugsweise Zusammensetzung des Pyrolyseabgases verschiedener Referenzen

Referenz	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Buten
[71]	1,0 [%]	14,7 [%]	64,7 [%]	6,4 [%]	8,9 [%]
[48]	4,6 [%]	27 [%]	51 [%]	10,3 [%]	0,8 [%]
[48]	5,7 [%]	36,1 [%]	45,8 [%]	6,4 [%]	1 [%]
[55]	38,52 [vol.-%]	7,23 [vol.-%]	7,93 [vol.-%]	9,55 [vol.-%]	#
[16]	0,4–4,0 mg/g	60–115 mg/g	30–95 mg/g	1,1–10 mg/g	#

### 2.1.3 Molten-Salt-Oxidation

Eine Behandlung des Leiterplattenschrottes bei geringeren Temperaturen als bei der Pyrolyse verspricht die sogenannte „Molten-Salt-Oxidation“ (MSO). Diese findet bereits bei der Kohlevergasung, zur Aufbereitung und Zerstörung von gefährlichen Mischölen, chlorhaltigen, organischen Lösungen, chemischen Waffen sowie radioaktivem organischen Material Verwendung. Zumeist sind Karbonate eingesetzt. [14, 75–80]

Zugrundeliegende Reaktion ist eine Oxidation des Einsatzgutes bei 900–1000 °C. Das Salz dient dabei als Katalysator dieser Reaktion, wobei CO<sub>2</sub> und saure Abgase (HCl, HF) in der Schmelze verbleiben. Die anorganischen Bestandteile sind größtenteils an der Reaktion unbeteiligt. Vorteile dieser Behandlung im Gegensatz zur Verbrennung ist der umweltfreundlichere Prozess, durch die fehlende Bildung von Dioxinen und Furanen, die flammenlose Oxidation, keine produzierten Abwässer sowie zusätzlichen Energiekosten aufgrund der vorwiegend exothermen Reaktionen. [14]

Anders als bei den meisten MSO-Prozessen finden hier keine hochschmelzenden Karbonate Einsatz, sondern eine eutektische Mischung aus NaOH und KOH. Der Schmelzpunkt, in einem Verhältnis von 41 Gew.-% NaOH und 59 Gew.-% KOH, liegt bei 170 °C. Der Vorteil dieser Hydroxidmischung, abgesehen von der geringen Schmelztemperatur, sind das große elektrochemische Fenster, die hohe Löslichkeit von Halogenverbindungen, Oxiden, Kunststoffen und Gläsern. Dabei werden die metallischen Bestandteile wie z. B. Kupfer, Nickel, Gold und Silber nicht oxidiert (ohne Sauerstoffzugabe). Die Versuche erfolgten unter

einer Ar-Spülung und einem Leiterplatten zu Salzeinsatz von 0,3 ( $\text{Gewicht}_{\text{PCB}}/\text{Gewicht}_{\text{Salz}}$ ), bezogen auf die Masse. Die Versuchstemperatur von 300 °C garantiert ein Schmelzen der alkalischen Mischung und die Verweilzeit von einer Stunde ermöglicht eine Auftrennung der PCBs in zwei feste Produkte. Zum einen handelt es sich dabei um eine Metallfraktion und andererseits um ein braunes Pulver aus der Auflösung der Glasfaser, Epoxidharzes und des Kunststoffes. Die Gasphase besteht zum größten Teil aus Wasserstoff mit nur geringen Mengen an CO und CO<sub>2</sub> (< 20 ppm). Ebenso bleiben 99,8 % der Fluoride, 99,3 % der Chloride und sogar 99,99 % der Bromide im Bad und können keine toxischen Verbindungen bilden. Der Versuchsaufbau, mit etwaigen Verwertungsmöglichkeiten der anfallenden Produkte zeigt Abbildung 2-31. [14]

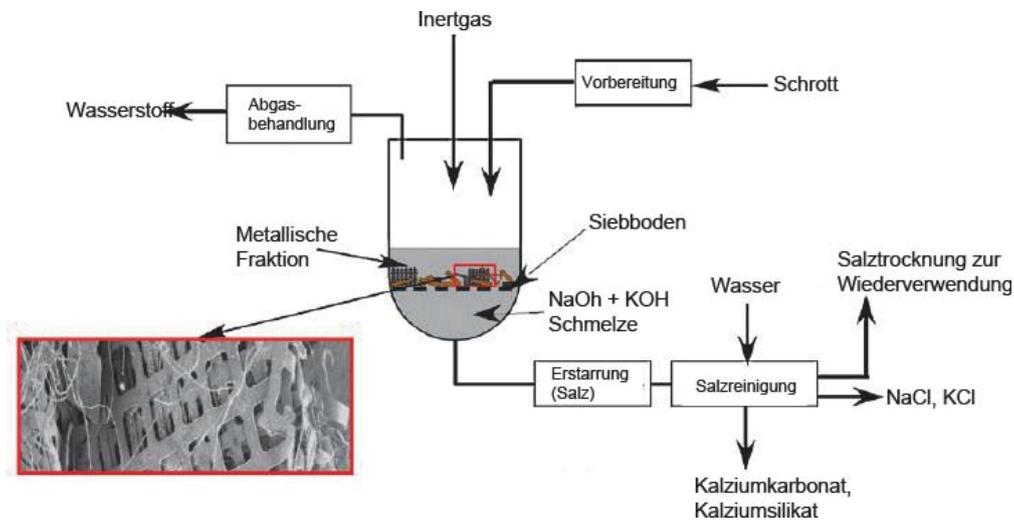


Abbildung 2-31: Versuchsaufbau zur Kunststoffentfernung mittels geschmolzener alkalischer Schmelzen und Kreislaufführung der Salze [14]

Die beschriebenen Produkte sind in Abbildung 2-32 dargestellt. Diese Aufnahmen zeigen deutlich die vollkommene Kunststoffabtrennung, lassen dabei das Kupfer aus den Leiterplatten mit freiem Auge erkennen und stellen ideale Bedingungen für eine Rückgewinnung dar. [14]



Abbildung 2-32: Produkte der Behandlung, Metallfraktion (links) und Pulver aus Kunststoff, Glasfaser und Epoxidharzabtrennung (rechts) [14]

## 2.1.4 Alternative Formen der Kunststoffabtrennung

Abgesehen von den bereits beschriebenen Möglichkeiten zur Erhöhung der Zielmetallkonzentration finden sich auch andere Ansätze zur Kunststoffentfernung, z. B. über ionische Flüssigkeiten. Diese zeichnen sich anhand eines wasser- bzw. protonenfreien und polaren Lösungsmittels aus. Dabei stehen diese mit einem großen organischen Kation und einem eher kleinen, an- oder organischem Anion in Verbindung. Die resultierende Lösung besitzt einzigartige Eigenschaften wie z. B. geringen Dampfdruck, hohe Leitfähigkeit, exzellente thermische Beständigkeit in einem Bereich unter 400 °C, chemische Stabilität, geringe Entflammbarkeit, Durchmischungsfähigkeit und weist vor allem die Fähigkeit auf, organische und anorganische Bestandteile aufzulösen. Die synthetische Herstellung des „1-ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluorobromat“, kurz  $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ , erfolgt über mehrere, teils aufwendige, Verfahrensschritten. Das Schaubild, mit der Kreislaufführung der ionischen Flüssigkeit ist unter Abbildung 2-33 angeführt. [81, 82]

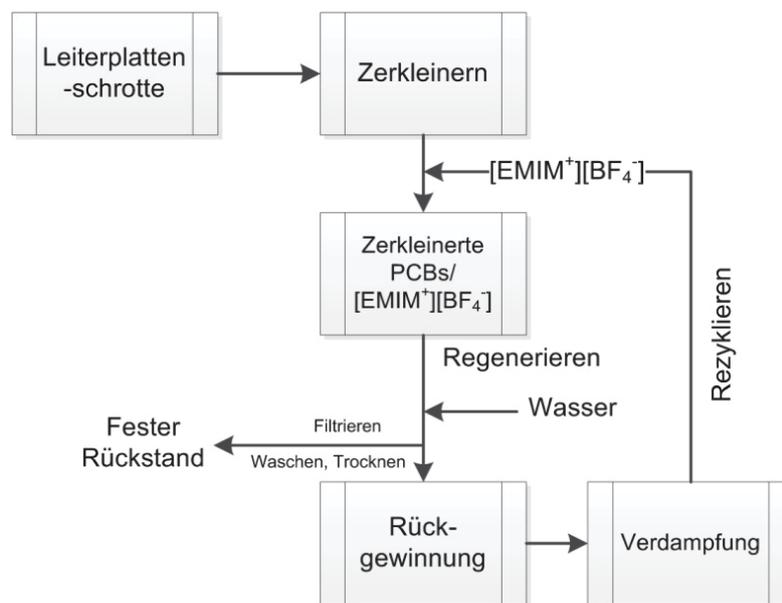


Abbildung 2-33: Verfahrensschaubild zur Behandlung von WPCBs mit ionischen Flüssigkeiten und deren Regenerierung [81]

Erste Versuche mit diesem Lösungsmittel beziehen sich auf die Wiedergewinnung der Lotlegierungen. Weitere Untersuchungen und eine Erhöhung der Temperatur zeigen eine komplette Auftrennung der Leiterplatten. Das Auswaschen mit Wasser, nach Ende der Kontaktzeit, führt dabei einen festen bzw. flüssigen Rückstand. Der Filterkuchen wird weitergehend als bromiertes Epoxidharz analysiert und das  $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ -Filtrat durch Eindampfen rezykliert. Die Versuchsparameter der Kontaktierung beinhalten ein Fest-/Flüssig-Verhältnis von 1:5, eine Temperaturbehandlung von 30 min bei 240 °C und eine abschließende Erhöhung für 10 Minuten auf 260 °C. Die Produkte dieses Prozesses sind in

Abbildung 2-34 dargestellt, wobei die Abtrennung des Kunststoffes sowie die Freilegung der Kupferleiterbahnen deutlich erkennbar sind. [81, 82]

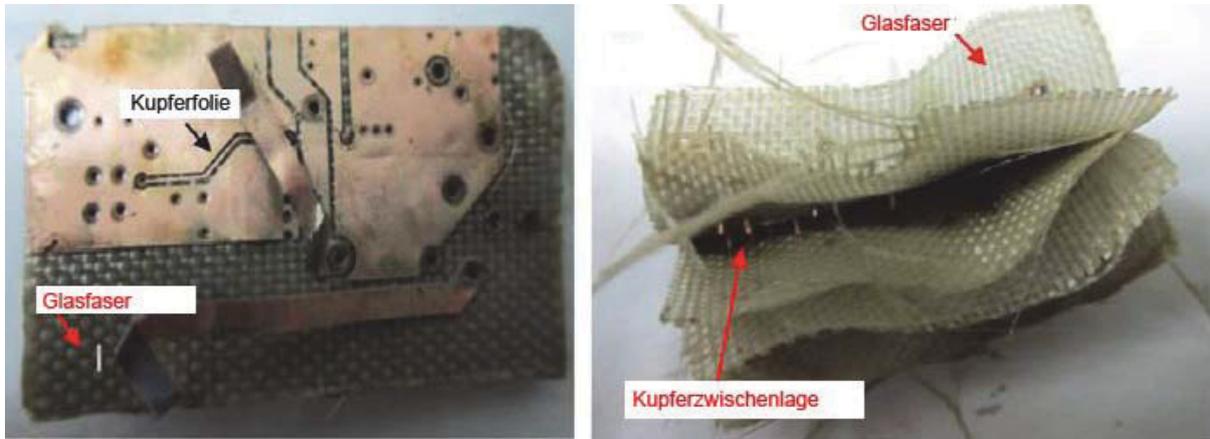


Abbildung 2-34: Aufnahmen der Leiterplatten nach der Behandlung mit 260 °C [82]

Einen anderen Lösungsansatz bietet die Auftrennung der Leiterplattenschrotte durch Verwendung von überkritischem Kohlendioxid. Dies ist durch seine Existenz über eine definierte Temperatur ( $T_{krit}$ ) bzw. Druck ( $p_{krit}$ ) bestimmt, wodurch eine einzige Phase entsteht. Sie besitzt gasähnliche Diffusionsraten und Viskosität, im Gegensatz dazu aber Dichten vergleichbar mit Flüssigkeiten. Die im Prozess vorherrschenden Temperaturen belaufen sich auf 180 °C bei Drücken von 138 bar und 7 % eingespeistem Wasser als zusätzliches Lösungsmittel (Bedingungen unter der eigenen  $T_{krit}$  bzw.  $p_{krit}$ ) und erlauben eine vollkommene Delaminierung des schichtweisen PCB-Aufbaus. Die sehr komplexe Versuchsabfolge zeigt Abbildung 2-35. [83]

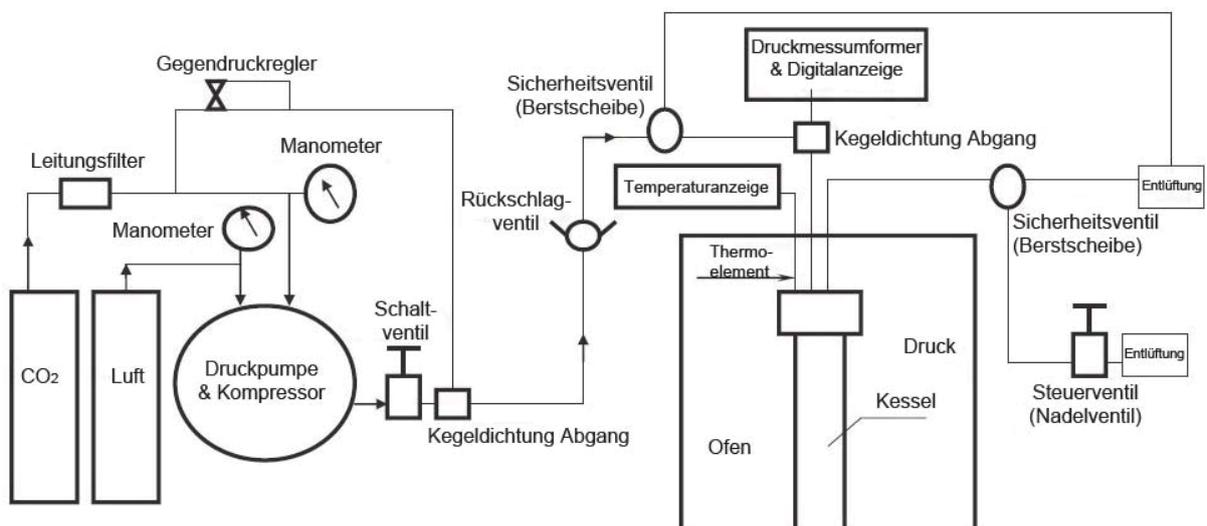


Abbildung 2-35: Verfahrensaufbau zur Delaminierung von PCBs mittels überkritischem  $\text{CO}_2$  [83]

## 2.2 Rückgewinnung von Zielmetallen aus Festplatten

Aufgrund der hohen Konzentration an Selten Erd-Metalle gelten Magnete aus Festplatten als geeignete sekundäre Rohstoffquelle zur Rückgewinnung von Neodym, Praseodym und Dysprosium. Verglichen mit Erzen liegt die Dichte an SE-Elemente hierbei um den Faktor 1.000 höher und bietet sich aufgrund dieser Tatsache als Einsatzstoff an. [84]

Die ersten NdFeB-Magnete wurden 1983 entwickelt und zeigten schon damals aufgrund ihrer hohen Leistungsfähigkeit großes Potenzial. Der Verkauf der bis dato verwendeten Materialien für diese Anwendung (Sm-Co, Ferritbasis, Alnico) stagnierte nach der Markteinführung. [85]

Die allgemeine Entwicklung der Magnete anhand ihrer Energiedichte ist in Abbildung 2-36 dargestellt. Dabei ist die sprunghafte Steigerung der Leistungsfähigkeit durch den Einsatz von Samarium und Neodym ersichtlich. [86, 87]

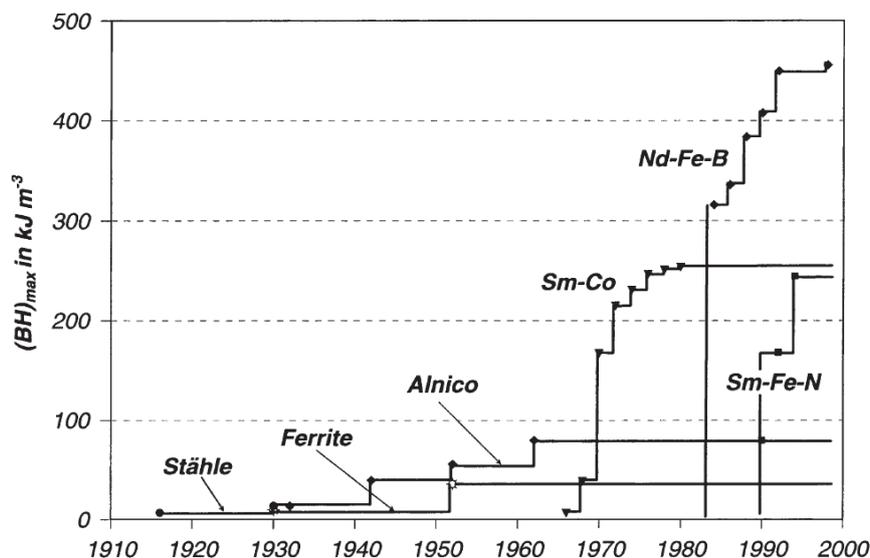


Abbildung 2-36: Graphische Darstellung der Entwicklung von Permanentmagneten [86, 87]

Aufgrund ständig neuer Entwicklungen ist die Angabe einer genauen Zusammensetzung sehr schwierig. In der nachfolgenden Tabelle 2-10 sind einige in der Literatur gefundenen Angaben zusammengefasst.

Dabei erweisen sich die Werte für Dysprosium und Praseodym als stark vom Preis und deren Bedeutung im Werkstoff abhängig. So beeinflusst die Erhöhung von Dysprosium in der Legierung  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{16}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  die Koerzitivfeldstärke, wobei Remanenz und Energiedichte etwas abnehmen. Bei der Betrachtung der Veränderung des Praseodymgehalts fällt auf, dass es bei Steigerung der Zugabe zu einem Spitzenwert der Koerzitivfeldstärke kommt, die Remanenz und die Energiedichten abfallen. Die Stoß- und Biegefestigkeit ist bei der

Substitution des Nd durch Dy besser als bei Pr, wobei die mechanischen Eigenschaften eher von der Korngröße bzw. Korngrenzenstruktur, ähnlich wie bei Keramiken, beeinflusst sind. Die Dichte der Magnete nimmt bei vermehrter Dy-Zugabe größere Werte an und sinkt bei höheren Pr-Gehalten. Bei einem gesteigerten Anteil schwerer Seltener Erden nimmt die Vickershärte höheren Werte an, sinkt aber bei der Beimengung von leichten SE-Elementen. Ebenso verbessert Dysprosium die Resistenz gegenüber Korrosion und steigert die Temperaturstabilität. [88–90, 133–135]

Tabelle 2-10: Durchschnittliche Zusammensetzung von Neodym-Eisen-Bor-Magnete

Referenz	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co
	[mass.-%]	[mass.-%]	[mass.-%]	[mass.-%]	[mass.-%]	[mass.-%]
[86]	15-35	-	0-15	Rest	0,8-1,3	0-15
[91]	25,95	0,34	4,21	58,16	1	4,22
[92]	25,5	6,8	0,01	62,0	-	5,7
[93]	23,4	-	4,1	62,3	0,9	3,2
[94]	18,2	5,3	4,6	Rest	0,9	0,8
[95]	21	6,5	-	63	-	0,7
[96]	30,8	0,1	1,6	66,4	1,06	-
[97]	24,12	-	4,47	61,16	1	-
[98]	25,5	-	-	72,61	1,08	-
[99]	30,9	-	1,5	66,6	1	-
[100]	28	-	-	68	1	-
[101]	25	-	4	69	1	-
[102]	31,27	-	-	59,62	1,26	-
[103]	22,2	5,58	1,02	68,8	0,8	0,67
[103]	21,8	5,46	1,12	61,3	0,8	0,51
[103]	25,8	0,59	2,66	59,3	0,83	3,54
Durchschnitt	25,30	3,83	2,66	64,56	0,97	2,42

Die Änderung der Koerzitivfeldstärke kann auch mittels Temperaturbehandlung eingestellt werden. Eine Variation der Wärmebehandlung nach dem Sinterprozess und eine Zugabe der Dy-Al-Phase verbessert dadurch seine ohnehin schon gute Magnetisierung. [104]

Ebenso ermöglicht die Beimengung von anderen Seltenen Erden wie Terbium und Holmium durch genaue Temperaturbehandlung die Einstellung optimaler Eigenschaften. Es bleibt ersichtlich, dass durch die Zugabe von Legierungselementen, neuer Herstellwege und Behandlung der Magnete die Leistungen stetig erhöht und die Eigenschaften optimal auf den Endnutzer abgestimmt werden. Folglich müssen die angestrebten Recyclingprozesse sehr flexibel auf neue Entwicklungen reagieren. [89, 90, 105–108]

Die Fähigkeit die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern obliegt bei der Magnetherstellung nicht nur im Legierungsbereich. Viel effektiveren Schutz vor der Atmosphäre bieten organische bzw. anorganische Überzüge. Ein solcher besteht aus einem Ni-Cu-Ni-Dreischichtaufbau, welcher sehr großen Widerstand gegenüber der Atmosphäre verspricht. [109, 110]

Die Kenntnis bezüglich der Ummantelung erlaubt eine Anpassung des Recyclingprozesses, da dieser auch bei der Aufarbeitung entfernt bzw. berücksichtigt werden muss.

Die früher vielfach verwendeten seltenerdhaltigen Samarium-Cobalt-Verbindungen finden in diesem Abschnitt keine Betrachtung, da sie von den viel leistungsfähigeren Neodym-Eisen-Bor-Magneten aus den meisten Anwendungen verdrängt wurden. Dabei begannen die ersten Forschungen auf diese Gebiet des Recyclings schon Anfang der 1990er Jahre. Nachfolgend sind der Aufbau der Festplatten bzw. der verbauten Magnete sowie einige bestehende Konzepte der Aufbereitung vorgestellt.

### **2.2.1 Betrachtung und Aufbau der eingesetzten Festplatten bzw. der verwendeten Neodym-Eisen-Bor-Magnete**

Für das Recycling ist eine detaillierte Studie der verwendeten Materialien unerlässlich. Im Falle der Festplatten kommen hierbei gesinterte Neodym-Eisen-Bor-Magnete zum Einsatz. Einen groben Überblick der Metalle bzw. eine Explosionsdarstellung einer HDD (Hard Disc Drive) sind in Abbildung 2-37 wiedergegeben. Die für die Rückgewinnung interessante Bestandteile sind der Rahmen (Al), die Platine (Cu, Edelmetalle), die Abdeckplatten (Fe) und die verbauten Magnete am Spindelmotor sowie an der Schwingspule (Nd, Pr, Dy, Fe, Co, Ni, B). [111, 112]

Der komplexe Aufbau sowie die magnetischen Eigenschaften der Neodym-Eisen-Bor-Verbindung erschweren eine Aufarbeitung bzw. physikalische Separierung dieser. Viele Veröffentlichungen im metallurgischen und chemischen Bereich beschäftigen sich mit der Rückgewinnung der Seltenen Erden, jedoch nicht mit der Trennung dieser von den Speichermedien. Um diese Problematik zu umgehen, erfolgt ein Verweis zur Festplatte als mögliche Rohstoffquelle.

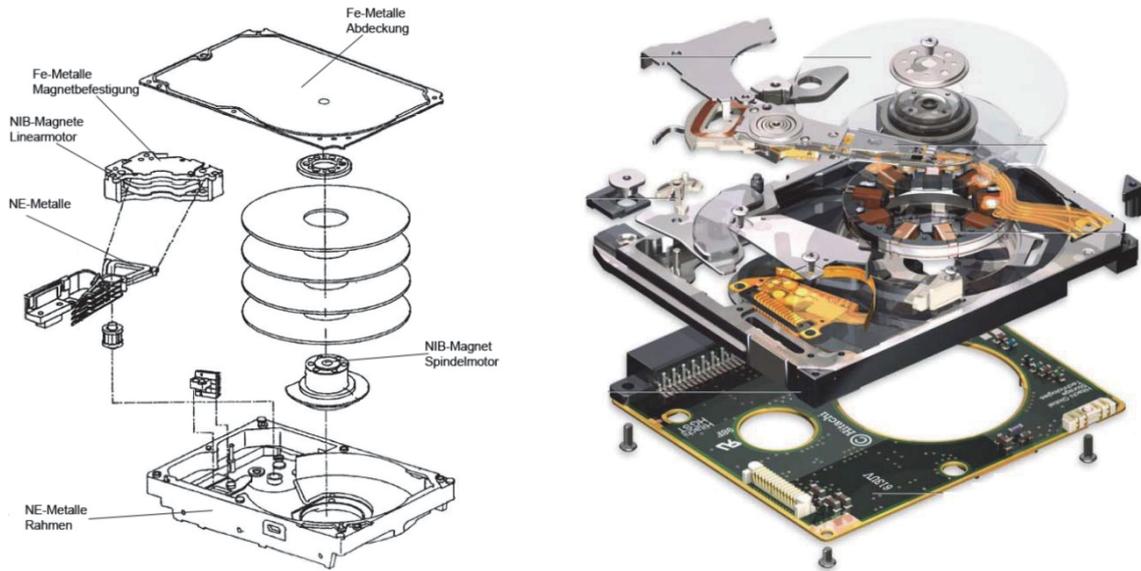


Abbildung 2-37: Aufbau einer Festplatte ohne Platine mit dem Vermerk der wichtigsten eingesetzten Metalle (links) [111]; Explosionsdarstellung einer Microdrive-HDD der Firma Hitachi (rechts) [112]

Als anderes Beispiel dafür gilt [92], wo definitiv auf Linearmagnet (Spindelmotor) eingegangen wird und das Ausbauen der Magnete per Hand erfolgt. Die Hitachi Review des Jahres 2011 [84] beschreibt ein mechanisches Sortierverfahren für HDDs. Schon ein Jahr zuvor strebte die Firma Überlegungen dahingehend an. [113]. Eine Beleuchtung der Problematik der Aufbereitung mittels zerstörenden Techniken aufgrund der feinen Magnetpartikel und des fehlenden Zusammenhaltes der Sinterstruktur fand Beachtung. Die dafür entwickelte Maschine ermöglicht eine Demontage von 200 Stück pro Stunde und trennt diese dabei durch Rüttel- und Prallplatten. Eine Studie der Wirtschaftlichkeit zur manuellen Demontage zeigt, dass erst ab 100 Stück pro Stunde und Arbeiter die Kosten gedeckt sind, wobei der derzeitige Wert bei 12 Stück liegt und somit eine Steigerung der Zerlege-Effizienz ohne bautechnische und konstruktive Maßnahmen unrealistisch erscheint. [84]

Weitergehende Verfahrensschritte nach einer optischen Sortierung sind die Entmagnetisierung und Trennung des Magneten von den Trägerplatten (Joch), wodurch ein Recycling erst möglich ist. [114]

## 2.2.2 Hydrometallurgische Aufarbeitung von seltenerd-haltigen Magnetmaterialien

Die hydrometallurgische Aufarbeitung bietet ein sehr selektives Ausbringen der einzelnen Metalle, welche vorher die festen Bestandteile unter Einwirkung von Säuren oder Basen in Ionen überführt. Dabei zählen vor allem Schwefel-, Salz- und Salpetersäure sowie Natronlauge zu den bekanntesten. Nach dem Lösen der Bestandteile müssen diese durch

Zugabe weiterer Reagenzien in unlösliche Verbindungen übergeführt werden. Die bisher meist jedoch nur im Labormaßstab erprobten Systeme sind im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

### **2.2.2.1 Schwefelsaurer Aufschluss selten-erdhaltiger Magnete und Möglichkeiten der Abtrennung aus der flüssigen Phase**

Bei einer Laugung mit Schwefelsäure stehen in erster Linie wirtschaftliche Überlegungen im Vordergrund. Die geringen Kosten resultieren dabei aus der hohen Verfügbarkeit als metallurgisches Nebenprodukt. Ein Lösen der Magnetschrottfraction erfolgt sofort nach dem Säurekontakt und ohne zusätzliches Heizen bzw. Rühren. Einzige vorbereitende Maßnahme im Falle einer Kunststoffummantelung bleibt ein Brechen der eingesetzten Materialien. Das Lösen großer Metallstücke ist dabei nur von der Zeit abhängig. Ein weiterer Einfluss ist im Verhältnis der Säure zum lösenden Feststoff definiert. Dieser erlaubt eine minimale Konstellation von 2:1 bei ausreichend tiefen pH-Wert, um eine Eisenoxidation zu verhindern. Zur Gewinnung der gelösten Elemente sind diese in unlösliche Verbindungen überzuführen. Dabei bieten sich eine Fällung der Kationen als Fluorid, Oxalat oder Doppelsulfat im schwefelsauren Milieu an. Flusssäure als Fluoridquelle zeigt die besten Resultate bei Zugabe der 1,5 fachen, stöchiometrisch benötigter Menge. Die sehr geringe Eisenverunreinigung im Produkt verdeutlicht die hohe Trennschärfe. Negativer Effekt bei einem Flusssäureanteil über dem vierfachen stöchiometrischen Wert ist der feine Niederschlag des gebildeten  $\text{NdF}_3$ , welches eine Filtration erschwert und dadurch das Ausbringen, aufgrund fehlender Trennung, scheinbar mindert. Das Waschen des Filterkuchens mit Wasser wirkt dem entgegen und minimiert die Eisenverschleppungen. Dabei kristallisiert der Niederschlag neu zu größeren Partikel, welche eine Filtration vereinfachen. Einer Erhöhung der Temperatur zeigt keine signifikante Verbesserung der Filtriergeschwindigkeit. Die Zugabe eines überstöchiometrischen  $\text{F}^-$ -Anteils und somit freien Fluorid-Anionen verursacht starken Materialverschleiß aufgrund der korrosiven Eigenschaften. Als weitere F-Quellen seien hier neben der Flusssäure,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  zu erwähnen, welche jedoch eine schlechtere Ausbeute aufweisen. Die Anwendung von  $\text{NaF}$  erscheint hierbei am effektivsten, da die Rückgewinnungsraten nur geringfügig unter jener von  $\text{HF}$  liegen, der Anteil an freien F-Ionen im Filtrat nach der Kontaktierung jedoch geringer ist und somit weniger Verschleiß am Material hervorruft. [115]

Eine weitere Möglichkeit bietet die Zugabe von Oxalsäure. Diese bildet mit Neodym und Eisen sogenannte Oxalate. Bei schrittweiser Zugabe fallen neben einem Hauptteil von über 90 % an Nd- auch Fe-Oxalate aus. Eine Reinigung erfährt der Filterkuchen durch eine

Kontaktierung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei der Nd-Gehalt auf über 97 % ansteigt und der Verunreinigungsgehalt auf unter einem Prozent sinkt. [115]

Alternativ dazu ermöglicht die Bildung eines Neodym-Natrium-Doppelsulfates eine Trennung des Neodyms vom Eisen, welches in Lösung bleibt. Die Zugabe von NaOH hebt den pH-Wert auf 1,5 an und ermöglicht einen Austrag als  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (mit  $n = 0$  bzw. 1). Dabei betragen die Rückgewinnungsraten 95 %, mit geringer Eisenverunreinigung. Bei pH-Werten über 2, setzt eine merkliche Fällung von Eisen ein, steigt über 5 deutlich an und erhöht somit die Verunreinigung der gebildeten Produkte. Neben der Zugabe von Natriumhydroxid zur Fällung als Na-Doppelsulfat gibt es auch noch die Möglichkeit einer Ammonium-Doppelsulfat-Fällung unter der Bildung beider Phasen  $\text{Nd}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{NH}_4)\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Der Eisenaustrag kann durch die pH-Werte unter 2 minimiert werden, bei geringen Nd-Ausbeuten (80 %). Eine Erhöhung der Temperatur weist nur geringe Effekte bei der Trennung des Zielmetalls auf. Weiter Versuche einer zweiten Fällung zeigt, dass eine hohe Ausbeute immer mit einer dementsprechenden Eisenverschleppung vergesellschaftet ist. Durch das Einbringen einer geringen Menge an Oxalsäure ist es möglich, ein sehr reines Produkt zu schaffen. Ebenso bietet eine Schwefelsäurezugabe den Vorteil eines geringen Eisenaustrags. Einen weiteren Einflussfaktor stellt die Zeit dar. Wohingegen die Al-, B-, Co- und Fe-Rückgewinnung nach 10 Minuten sich nur unwesentlich ändert, steigt der Nd-Austrag bis 60 Minuten nach der Zugabe an. Abschließend ermöglicht der Eintrag von KOH die Bildung eines Neodym-Kalium-Doppelsulfates mit einem Ausbringen von 93 %. [115]

Die Bildung von  $(\text{SO}_4)_2$ -Gruppen stellt nur einen weiteren Schritt zur Metallgewinnung dar. Das Laugen der gebildeten Produkte mittels Flusssäure ermöglicht eine Überführung in ein Fluorid ohne Nd-Verluste. Zur Senkung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{Na}^{2+}$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Produkt bedarf es eine dreimaligen Waschen mit HF. Zur Generierung oxidischer Produkte aus Doppelsulfaten genügt eine Laugung des Fällungsrückstandes mittels Oxalsäure. Die dabei gebildeten Oxalate lassen sich durch Temperatureinwirkung in Oxide überführen. [115]

### **2.2.2.2 Selektive Laugung von Neodym-Eisen-Bor Schrotten**

In [102] stehen sich die Laugungsreagenzien Salz-, Schwefel-, Salpetersäure und Natronlauge als Lösungsmittel gegenüber. Als Vorbereitung für eine Laugung erfolgt dabei eine Entmagnetisierung der Magnetfraktion im Temperaturbereich zwischen 250 und 450 °C nach 15, 30 bzw. 60 Minuten Versuchsdauer. Erste vollkommene Entmagnetisierung zeigt sich bei 300 °C und langer Haltezeit oder 350 °C sowie darüber und kürzerem Verweilen. Anschließend führt ein Brechen und Mahlen der Materialien auf geringere Korngrößen zu

einem Laugen mit den oben genannten Reagenzien. Die Komponenten Neodym, Eisen und Bor lösen sich, gemäß nachgestellten Gleichungen. [102]



Die Versuche erläutern, dass ein Auflösen der Magnete mittels Säure möglich ist, wobei im Falle der Salpetersäure die Nachbehandlung der Prozessabwässer aufgrund der Nitrate ein Problem darstellen könnte. Bei Verwendung von NaOH treten keine befriedigenden Ergebnisse auf. Wie in [102] ausgewiesen, sind geringere Temperaturen bei der Laugung förderlich und führen zu einer besseren Lösungsrate (gilt nur bei sehr geringem Fest/Flüssig-Verhältnis). Dieses Ergebnis betrifft jedoch nur das in Lösungbringen von Bor, da sich das Zielmetall Neodym bei der gewählten Konzentration und der hohen zugegebenen Menge, bei beiden Temperaturen vollständig umsetzt. Der Faktor Zeit beim Laugen von 1 g Probenmaterial mit großen Lösungsmittelvolumen und hoher Konzentration bewirkt eine vollständige Umsetzung nach 10 Minuten, wobei die Schwefelsäure früher mit dem Material reagiert. Die Umsetzung beim Laugen von Nd-Fe-B-Magnetmaterial steigt mit der Säurekonzentration und bei einem geringen Fest-/Flüssigkeitsverhältnis. Nach dem vollständigen Lösen des Zielmetalls in Salz- bzw. Schwefelsäure bedarf es einer Trennung von anderen Ionen in der Lösung. Dieses kann wie vorhin beschrieben durch eine Fällung mit Fluss-, Oxalsäure oder als Doppelsulfat mit NaOH erfolgen. Eine Zugabe von Natronlauge ins salzsaure Milieu bewirkt keine Trennung der drei Metalle, jedoch findet eine Rückgewinnung von 95 % in der schwefelsauren Lösung statt, wobei die Verunreinigungen im unteren pH-Wert-Bereich nur Eisen ist und erst ab einem Wert von 5 das Bor simultan ausgetragen wird. Aufgrund der Sauerstoff-Anwesenheit bei der Fällung oxidiert das Eisen von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und fällt daher schon bei einem pH-Wert von 3,5 anstatt 8 aus. Diese gebildeten Produkte in der Form  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  verunreinigen die Endqualität, wobei dies bei Einhaltung von pH-Werten unter 1 kein Problem darstellt. [102]

Weitere Studien [101] zeigen den Einfluss eines vorhergehenden Röstens der Magnete auf die weiteren Verfahrensschritte. Ein Laugen mit Schwefelsäure und Fällern als Doppelsulfat durch Zugabe von Natriumsulfat erreicht Rückgewinnungsraten von 99 % Neodym. [101]

Der Einsatz von Salzsäure schließt die Gewinnung der Zielmetalle als Doppelsulfate aus, ermöglicht aber eine Fällung mittels organischer Säure. Dieses Verfahren beinhaltet ein Lösen der Magnete bei einer Temperatur von 110 °C in einem Gemisch, bestehend aus Salz- und Oxalsäure während einer sechsständigen Laugungszeit. Die dadurch gebildete Verbindung  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ermöglicht eine Rückgewinnung von 99 % des im Magneten

enthaltenen Neodyms, wobei die Verbindung selbst nur mit 0,2 % Verunreinigungen behaftet ist. [100]

Auch [95] sieht eine Fällung mit Oxalsäure vor, wobei hier zuerst nur mit HCl gelaugt und anschließend wiederum mit  $C_2H_2O_4$  gefällt wird. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid oxidiert in der Lösung enthaltenen  $Fe^{2+}$ - zu  $Fe^{3+}$ -Ionen welches zu einer Vorababtrennung durch Filtration führt. Die Einstellung des pH-Wertes vor der Fällung dient der gezielt gesteuerten Verbindungsbildung der Oxalsäure mit den Selten-Erd-Ionen. Die weitere  $NH_4OH$ -Zugabe ermöglicht die Abscheidung teilweise gebildeter fester SE-, Fe- und Co-Verbindungen. Anschließend erfolgt eine Kalzination der gebildeten Rückstände. Einen detaillierten Überblick der einzelnen Verfahrensschritte zeigt Abbildung 2-38. [95]

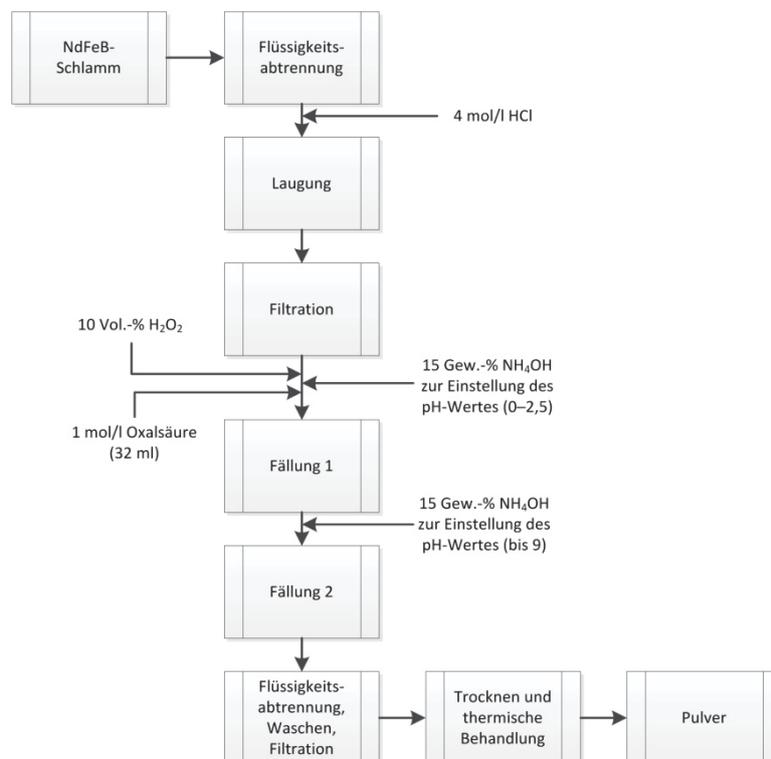


Abbildung 2-38: Aufbereitungsschema einer Doppelfällung mit vorangegangener Salzsäure-Laugung [95]

Das analysierte Pulver besteht aus  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot Nd_2O_3$  und  $Pr_2CoO_4$ , bei einer 99,4 % Rückgewinnung dieser aus der Lösung, wobei keine Trennung der einzelnen Komponenten möglich ist. [95]

In [116] wird ebenfalls eine Laugung mit HCl und Fällung mit Oxalsäure vorgestellt. Wesentlicher Unterschied zu den bereits beschriebenen Verfahren besteht in der vorangestellten Eisenfällung durch den Einsatz von Natronlauge und Wasserstoffperoxid sowie der Cobaltabtrennung durch Zugabe von Natriumsulfid. Anschließend erfolgt Doppelsulfat- sowie eine Oxalsäurefällung, um eine grobe Trennung zwischen leichten (Nd,

Pr) und den schweren Seltenen Erden (Dy, Tb) zu erreichen. Dennoch ist eine Solventextraktion unumgänglich, da sich auch im Produkt noch mehrere Prozent an Verunreinigungen befinden. Das Verfahrensschaubild in Abbildung 2-39 zeigt eine einfache Variante der Selten-Erd-Fällung durch Zugabe von Oxalsäure, ohne der weiterführenden Trennung. [116]

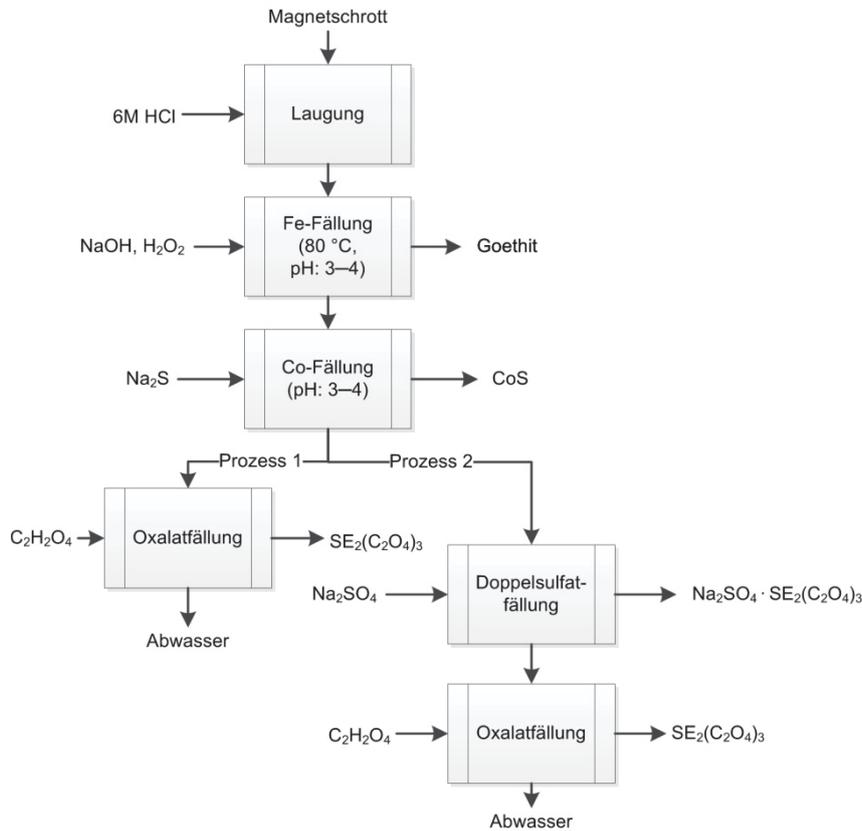


Abbildung 2-39: Verfahrensschema zur Rückgewinnung und groben Trennung der Seltenen Erden aus Magnetmaterialien [116]

Eine weitere Möglichkeit der Selten-Erd-Gewinnung, unter Berücksichtigung der Reinigung von den in der Lösung enthaltenen Kationen, beinhaltet als ersten Schritt ein Zerkleinern der Magnete sowie ein Rösten unter Luft bei 950 °C und 8 Stunden Haltezeit. Durch gezieltes Laugen der SEE ergibt sich ein Rückstand aus unlöslichem Eisen und Cobalt, welcher durch Filtration abgetrennt wird. Neodym, Praseodym und Dysprosium verweilen hingegen gelöst in der Säure. Weitere Versuche zeigten keinen Einfluss bezüglich des Auflösungsverhaltens durch oxidierende oder unter inerter Atmosphäre vollzogene Vorbehandlung. Die Abtrennung von in Lösung befindlichem Eisen, Cobalt und Kupfer erfolgt durch eine Solventextraktion mittels Tributyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, welches keine Ni- bzw. SE-Verbindung eingeht. [91, 117]

Das Aussalzen empfiehlt sich durch Zugabe von Ammoniumchlorid, dem Salz der HCl, da die reiner Säurezugabe nachfolgende Verfahrensschritte beeinträchtigt. Weiters erfolgt eine

Zugabe von  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zur Bildung SE-Oxalaten aus der Lösung, welche wiederum durch Filtration von der flüssigen Phase getrennt werden. Eine nahezu 100 %-ige Rückgewinnung ist ab einem doppelt so großen stöchiometrischen Überschuss möglich, jedoch beeinträchtigt die verbliebene Oxalsäure das Lösungsverhalten beim neuerlichen Einsatz der Säure. [91]

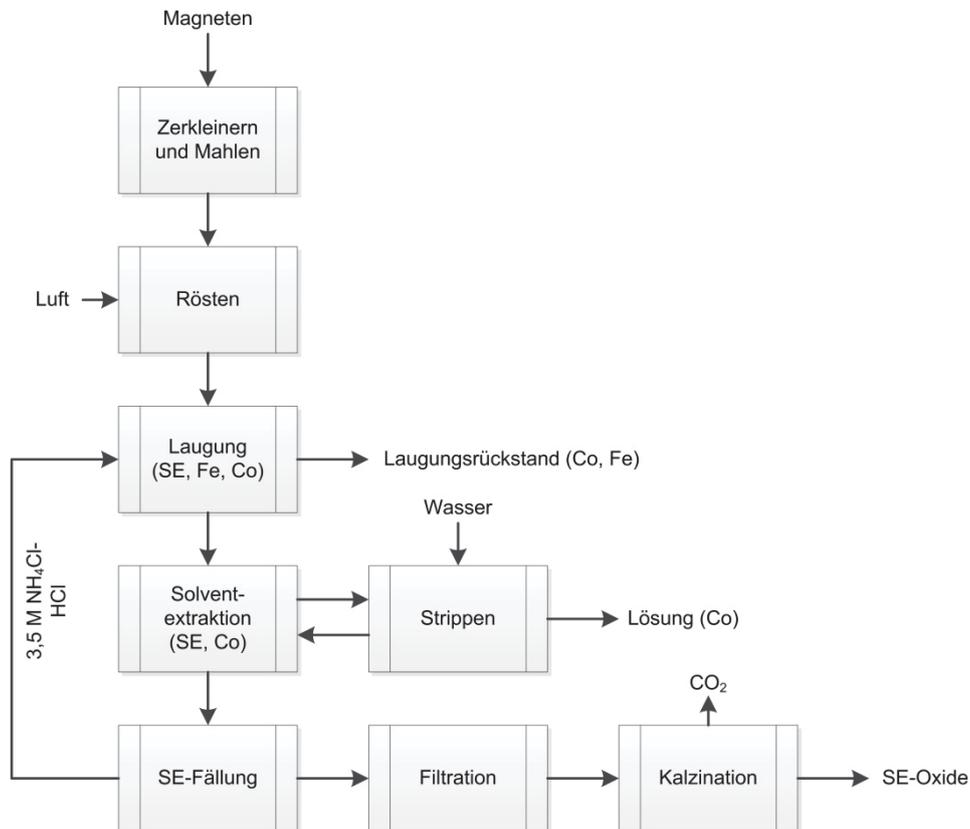


Abbildung 2-40: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Seltenen Erden durch den Einsatz von Oxalsäure [91]

### 2.2.2.3 Rückgewinnung von Nd und Dy durch Bildung von Metallsalzen

Das Verfahren zur Rückgewinnung ist in Abbildung 2-41 dargestellt und beinhaltet eine durchwegs aufwändige Vorbereitung der Fraktion. Nach dem manuellen Ausbau der NIBs (neodymium-iron-boron-magnets) aus den Festplatten folgt eine Behandlung bei der Curie-Temperatur von  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aufgrund der Variation dieser wird die magnetische Flussdichte vor und nach dem Versuch gemessen. Durch die hohe Temperatur lässt sich auch das Trägerjoch entfernen. Eine selektive Ätzung löst die Nickelschicht, wobei der Schutzüberzug einen Dreischichtaufbau aus Ni-Cu-Ni darstellt. Die auf das Lösemittel unempfindliche Kupferschicht wird durch Polieren abgetragen. Anschließend folgt ein oxidierendes Rösten und Laugung mit  $(\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und variierender Versuchsdauer. Die Abtrennung des Eisens nach dem Lösen durch Titrieren beruht auf der Zugabe diverser Hydroxide (LiOH, NaOH, KOH). Zur optimalen bzw. selektiven weiteren Verarbeitung wurden die  $\text{Fe}^{2+}$ -

zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch Zugabe von Salpetersäure oxidiert. Die Trennung bei der Eisenfällung sowie die Ausbeute der Metallsalzherstellung betragen jeweils  $< 90\%$ . Durch Eindampfen der Lösung bildet sich ein Metallsalz, welches in der Schmelzflusselektrolyse zu Metallen verarbeitet wird. [92]

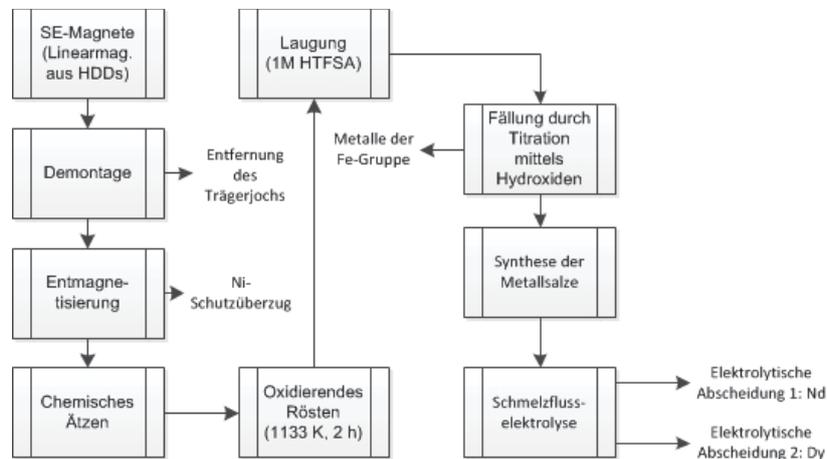


Abbildung 2-41: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Neodym und Dysprosium aus Festplattenmagneten [92]

#### 2.2.2.4 Fraktioniertes Auskristallisieren einzelner Komponenten

Weiters ergibt sich aus der unterschiedlichen Löslichkeit von Neodym und Eisen im schwefelsauren Elektrolyten eine andere Möglichkeit der Zielmetallgewinnung. Bei steigender Temperatur nimmt auch die  $\text{FeSO}_4$ -Aufnahme im Elektrolyten zu, wohingegen  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  unlöslich ist. Ebenso beeinflusst die Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen die Rückgewinnung. Es scheint daher möglich, Neodym und Eisen durch Einstellung der Temperatur und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration voneinander zu trennen. [101, 118, 119,]

Weiterführende Untersuchungen zeigen, dass eine Zugabe von Ethanol in einen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ -Elektrolyten die Löslichkeit von Neodym weiter senkt. Das daraus gewonnene Produkt enthält eine Reinheit von 96,8 % bei 97 % Ausbeute aus Nd-Fe-B-Schrotten. [101, 118]

#### 2.2.3 Pyrometallurgische Aufarbeitung von seltenerd-haltigen Magnetmaterialien

Nachfolgend werden Recyclingmöglichkeiten vorgestellt, welche unter anderem die unterschiedliche Oxidationsneigung der enthaltenen Elemente, die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff und die Bildung metallischer Phasen ausnutzt wobei ein Sammelmetall zum Einsatz kommt oder eine selektive Verbindungsbildung eingeht.

### **2.2.3.1 Selektive Oxidation der Metalle Neodym und Eisen**

Grundgedanke dieses Verfahrens ist eine Oxidation des Neodyms bei gleichzeitiger Stabilisation des Eisens in metallischer Form. Der Rückstand daraus erfährt entweder eine magnetische Trennung oder eine Laugung mittels verdünnter Säure des gebildeten Oxids. Durch Einstellen des Wasserstoff-/Wasserdampfpartialdrucks von 4:1 und bei konstanter Temperatur von 600 °C ist es möglich, dass Neodymoxid während des Prozesses auftritt, Eisen aber aufgrund der reduzierenden Bedingungen metallisch vorliegt. Prinzipielle Einflussfaktoren, wie etwa die Korngröße (400 mesh, 0,037 mm), zeigen keinerlei signifikante Auswirkungen bei den untersuchten Gasströmen bzw. Temperaturen. Jedoch weist eine Erhöhung der Durchflussrate bei gleichbleibendem Gasmischungsverhältnis eine schnellere und vollständige Umsetzung auf. Überlegungen, welche eine Verschlechterung der Reaktionszeit aufgrund des induzierten Kornwachstums durch Glühen zur Folge haben, stellten sich als sehr gering dar und haben keine signifikante Einwirkung. Die daraus erfolgende Aufteilung weisen nun ein neues Problem auf, wobei die Säurekonzentration geringer gewählt werden kann als bei einem vollständigen Aufschluss. [115]

### **2.2.3.2 Rückgewinnung von Neodym aus Magnetmaterialien unter Zuhilfenahme von Magnesium bzw. Magnesiumchlorid als Sammelmetall**

Die Extraktion durch Sammelmetalle ist in der Metallurgie Stand der Technik und findet in diesem Fall aufgrund der Bildung einer niedrig viskosen Mg-Nd-Legierung Anwendung. Die starke chemische Affinität des Magnesium zum metallischen Neodym, der geringen Reaktionsneigung mit Eisen sowie der hohe Dampfdruck bei 800 °C (0,045 atm) und der niedrige Schmelzpunkt bieten gute Voraussetzungen für eine Trennung der Elemente. Der Versuchsaufbau sowie die vereinfachten Stoffströme sind in Abbildung 2-42 dargestellt. [120] Durch das Temperaturgefälle im Reaktor verdampft der flüssige Sumpf an Magnesium und steigt an den Deckel der Retorte. Von dort tropft das flüssige Mg durch den Schrott und bildet eine Neodym-Magnesium-Legierung. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke bleibt die Verbindung im flüssigen Zustand. Begründet mit der hohen Affinität des Magnesiums zum Sauerstoff muss die Versuchsanlage vor dem Beginn versiegelt und zwischen 24 und 72 Stunden beheizt werden, um so eine Verbindungsbildung zwischen dem Sammel- und Zielmetall zu erlangen. Der Versuchsabbruch erfolgt durch ein gezieltes Kühlen des Deckels, um an diesem das verdampfte Magnesium erstarren zu lassen. Dies ermöglicht einen neuerlichen Einsatz im nachfolgenden Experimente und erfordert weniger Energie bei der Extraktion des Neodyms aus der Legierung. [120, 121]

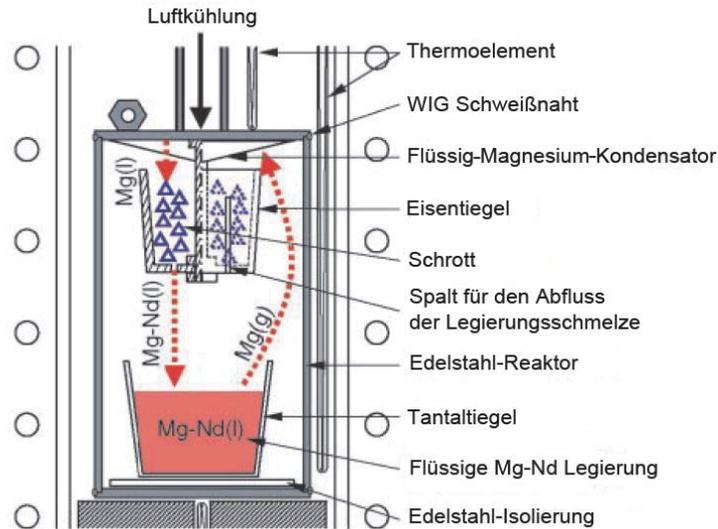


Abbildung 2-42: Schematische Darstellung des Neodym-Rückgewinnungsprozesses und eingezeichnete Magnesiumzirkulation [120, 121]

Die zweistufige Abtrennung findet bei Temperaturen zwischen 850 und 1040 °C in evakuierter Atmosphäre statt. Bei Einstellung der optimalen Parameter lassen sich Extraktionsraten von 95 % des Zielmetalls aus dem Schrott mit einer Reinheit von 97,7 % erlangen. Durch Verdampfen und Kondensieren des benötigten Magnesiums können die Metallverluste gering gehalten werden. [120, 121]

Das gleiche Prinzip findet in [122] Verwendung, wobei die Produkte eine Mischung aus reinem Magnesium im flüssigen bzw. gasförmigen Zustand und Neodym in flüssiger oder fester Form, in Abhängigkeit von der Temperatur, sind. Der Verfahrensablauf ist in Abbildung 2-43 dargestellt. [122]

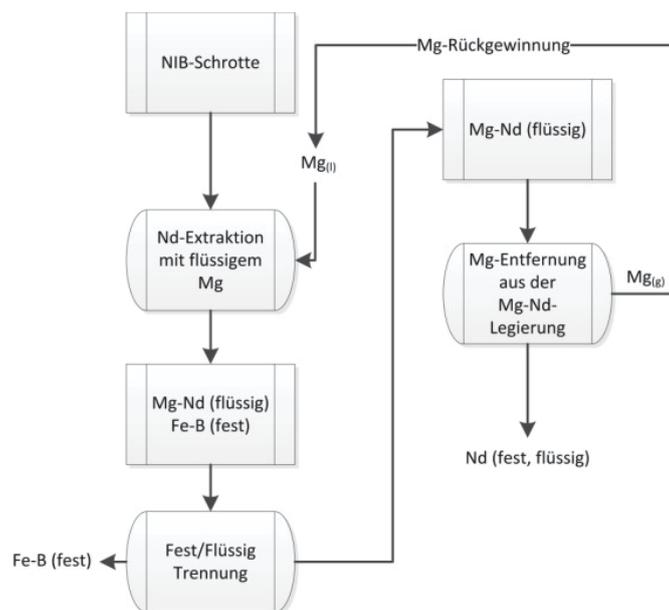


Abbildung 2-43: Aufarbeitung von NIB-Schrotten mittels flüssigem Magnesium [122]

Die Aufarbeitung von Neodym und Dysprosium könnte ebenso durch den Einsatz von geschmolzenem Magnesiumchlorid erfolgen. Dabei kommt es zu keiner Legierungsbildung, sondern zur Entstehung einer selektiven Verbindung. Die dabei notwendige Temperatur von 1000 °C wird durch den Einsatz eines Widerstandsofens erreicht, in welchem sich ein Eisentiegel mit flüssigem Magnesiumchlorid befindet. Die Chargierung der Schrotte erfolgt mittels Stahlkäfig, welcher durch eine Abdeckung den Tiegel verschließt. Der Versuchsaufbau und der Einsatz sind Abbildung 2-44 zu entnehmen. [123]

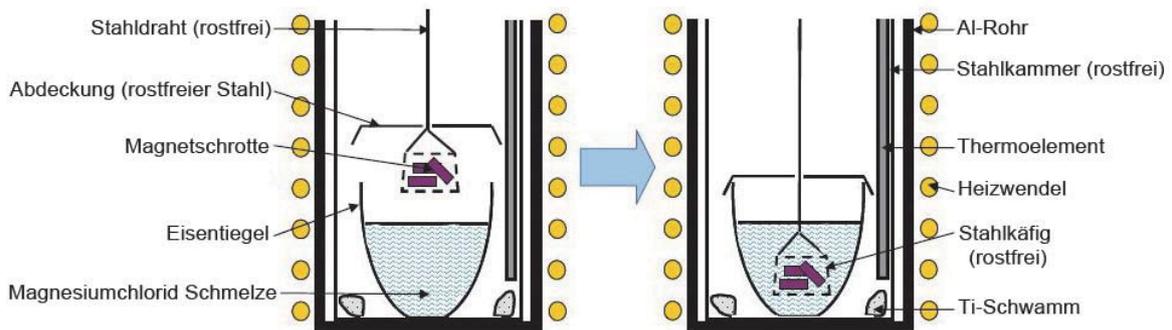


Abbildung 2-44: Verfahrensaufbau und –ablauf zur Aufarbeitung von Permanent-Magneten mittels Magnesiumchloridschmelze [123]

Durch Eintauchen des Käfigs unter die  $MgCl_2$ -Schmelze bilden Neodym und Dysprosium Chloride, welche mittels Vakuumdestillation Trennung erfahren. Die Variation der Reaktionszeit erlaubt Rückgewinnungsraten von bis zu 90 % Nd und 87 % Dy. [123]

### 2.2.3.3 Rückgewinnung von Neodym aus Magnetmaterialien unter Zuhilfenahme von Silber als Sammelmetall

Das vorgestellte Verfahren beruht auf drei Prozessstufen. Zuerst erfolgt eine Verbindungsbildung des Neodyms mit dem geschmolzenen Silber und anschließender Trennung der flüssigen Phase von den festen Komponenten, wie Eisen und Bor. Den letzten Schritt bildete eine Rückgewinnung des Seltenerd-Metall aus der Legierung als Oxid. Der Versuchsaufbau sieht einen versiegelten Edelmetalltiegel vor, in welchem die Neodym-Eisen-Bor-Schrotte und das Silber positioniert sind. Nach dem Schmelzen der Ag-Granalien tropfen diese über die Schrottstücke und Neodym bildet mit dem Silber eine flüssige Legierung (1000–1300 °C). Das verbliebene Eisen ist bei diesen Temperaturen noch im festen Zustand. Die Behandlung dauert zwischen 4 und 72 Stunden, wobei nach Ablauf der Versuchszeit eine rasche Abkühlung der Schmelze folgt. Eine Oxidation trennt das metallische Silber vom  $Nd_2O_3$ . Die Separierung beider Phasen bringen einige

Schwierigkeiten aufgrund der hohen Benetzbarkeit mit sich. Das Verfahrensschaubild sowie der Versuchsaufbau sind in Abbildung 2-45 dargestellt. [124]

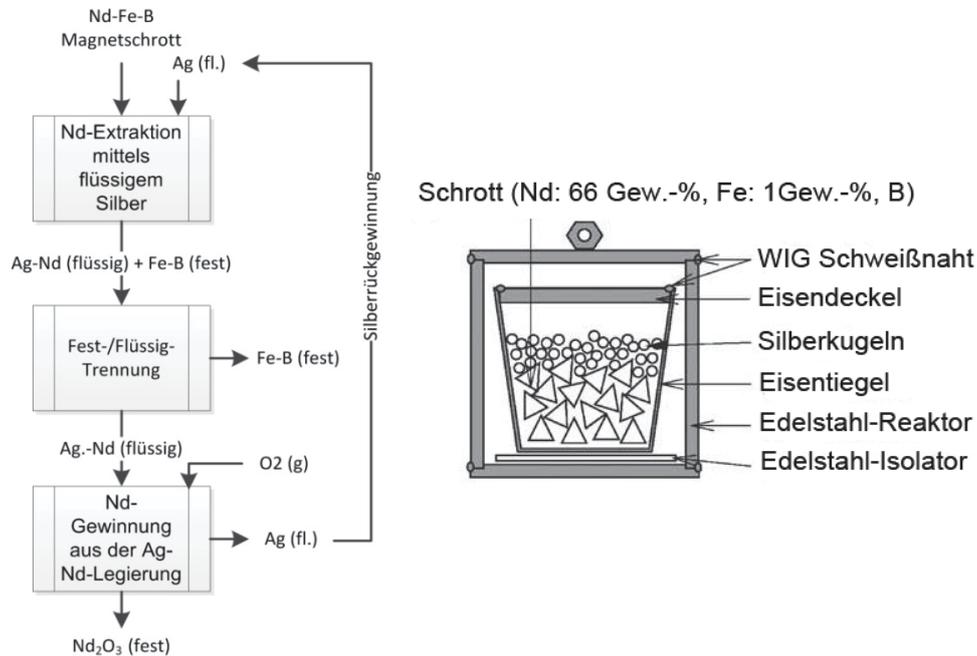


Abbildung 2-45: Ablaufschema des Versuches (links); Versuchsaufbau mit eingesetzten Magnetschrotten (rechts) [124]

Die gleiche Methodik findet in [125] Anwendung, einzig die Verweilzeit verkürzt sich auf knapp über fünf Stunden, wobei die Probleme der aufwändigen Phasentrennung bestehen bleibt. Grundsätzlich beruhen beide Versuche auf der Tatsache, dass Neodym eine Ag-Legierung bildet und das System Eisen-Silber eine vollständige Unlöslichkeit im festen Zustand aufweist (Abbildung 2-46). [125]

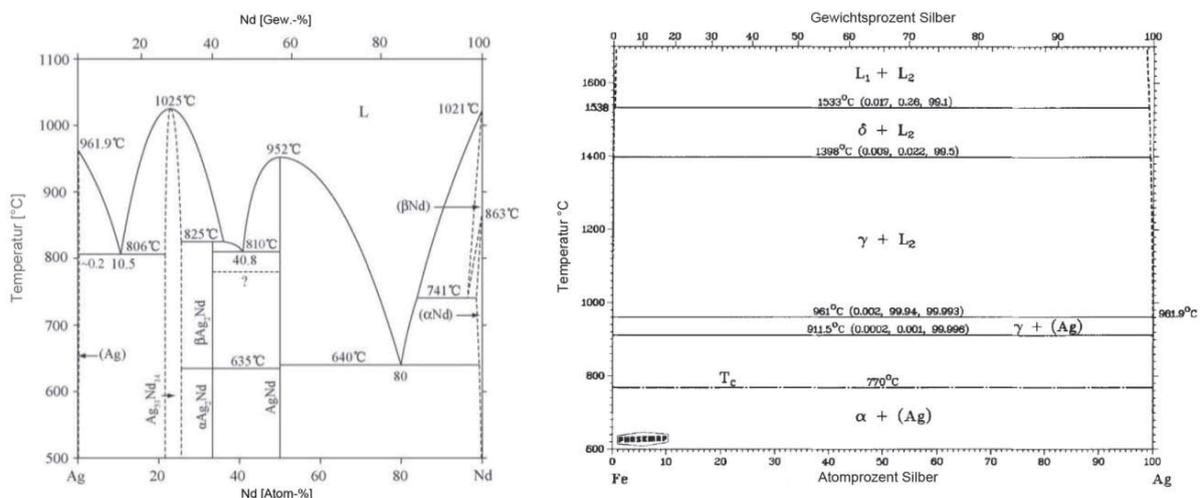


Abbildung 2-46: Phasendiagramm des Systems Silber-Neodym [126] (links) und Eisen Silber [127] (rechts)

Einen ähnlichen Prozess, mit verbundener Trennung des leichten Seltenerd-Elementes Nd, vom schweren Dy zeigt das Ablaufschema in Abbildung 2-47. [128]

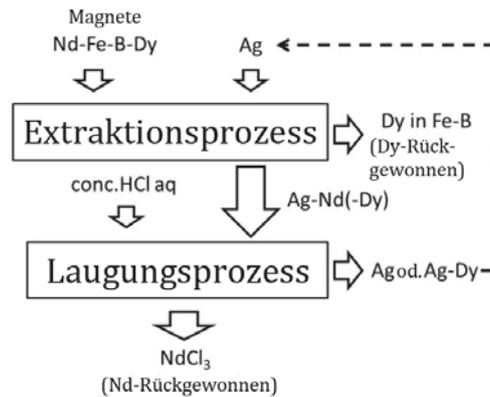


Abbildung 2-47: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Nd und Dy aus Magnetschrotten [128]

Dies beinhaltet eine selektive Verbindungsbildung des Neodyms mit dem Silber und ein Verbleib von Dysprosium im Eisen-Bor-Rückstand. Durch Kontaktierung der gebildeten Legierung mit Salzsäure entsteht eine beinahe 100 %-ige Auflösung des Nd, mit 5 % Dy-Verunreinigung nach zwei Stunden. Die Unlöslichkeit des Silbers erlaubt einen weiteren Einsatz als Extraktionsmittel im ersten Schritt und reichert somit auch Dy in dieser Phase an. [128]

#### 2.2.3.4 Aufarbeitung von Magnetschrotten durch Entfernung des Kohlenstoffs mit anschließender Desoxidation

Einen mehrstufigen Prozess zur Entfernung der Elemente C und O sieht die Arbeit in [94] vor. Nach dem Trocknen des Magnetschlammes aus dem Schleifprozess der Produktion erfolgt eine thermische Behandlung unter Luftatmosphäre bei 800 °C. Dabei werden der freie Kohlenstoff sowie die Seltenerd-Karbide unter Bildung von CO<sub>2</sub> oxidiert. Ein Mahlen des Einsatzstoffes unter Inertgas-Atmosphäre bei nachfolgender Hydrierung bei 980 °C reduziert die unerwünschten Eisenoxide. Die zweite Stufe der Behandlung beinhaltet ein Erwärmen der Mischung des vorbehandelten Ausgangsmaterials und des zugegebenen Calciumchlorids bzw. elementaren Ca auf 950 °C unter Schutzgas. Die weitere Temperaturbeaufschlagung von 650 °C dient der Legierungsbildung. Diese Art von Prozessführung ist als Reaktions-Diffusionsmethode (RD) bekannt. Durch Waschen der Rückstände mit Wasser lösen sich die Reaktionsprodukte sowie im Überschuss zugegebene Reagenzien wie Ca, CaO und CaCl<sub>2</sub>. Einen Überblick der beim Prozess entstandenen Phasen und Verbindungen gibt Abbildung 2-48. Die Produkte finden als Legierungsmaterial weitere Verwendung. [94]

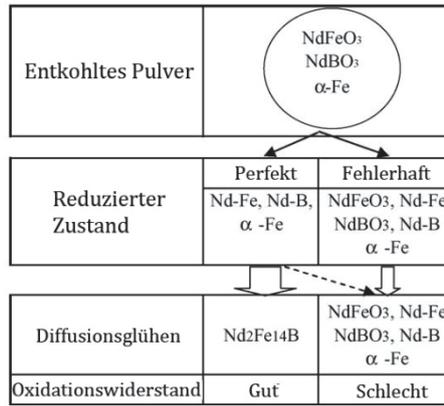


Abbildung 2-48: Übersicht der auftretenden Phasen und Verbindungen während des Prozesses [94]

### 2.2.3.5 Aufarbeitung durch Absorption von Wasserstoff (HD-Prozess)

Die Fähigkeit der Neodym-Eisen-Bor-Magnetlegierung Wasserstoff zu absorbieren und unter Vakuum wieder zu desorbieren bildet den Ansatz dieses Rückgewinnungsverfahrens. Die sogenannte Hydrierung findet schon in der Produktion Anwendung und ist der eigentliche Hauptschritt im Recyclingprozess (Abbildung 2-49). In der ersten Stufe der Aufarbeitung wird der Nickelschutzüberzug des Magneten manuell entfernt. Diese werden im Anschluss in einem rostfreien Stahlgefäß platziert. Durch Einleitung von H<sub>2</sub> in den Reaktor absorbiert die kleine Probenmenge bei 1 bar Druck und 25 °C denselben. Aufgrund der freiwerdenden Energie steigt die Temperatur leicht an. Nach Ablauf der Reaktion erfolgt ein Absaugen des überflüssigen Wasserstoffs aus dem Reaktorgefäß und durch das Anlegen eines Vakuums, lässt sich dieser wieder ausgasen, wobei Temperaturen bis 1000 °C von Nöten sind. [96, 99, 129]

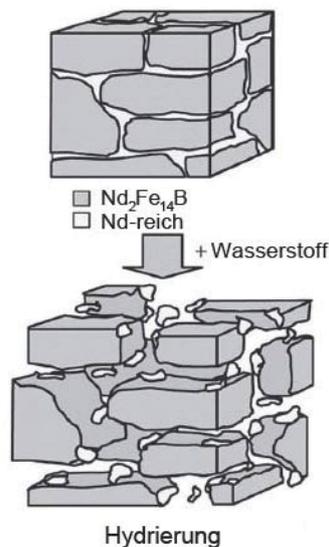


Abbildung 2-49: Vorgänge und Aufbrechen des Materials bei der Hydrierung von gesinterten SE-Permanentmagneten [129]

In Abbildung 2-51 ist deutlich der Beginn der Entgasung ab einer Temperatur von 50 °C wiedergegeben. Die markierte Spitze zeigt die Abtrennung gemäß nachstehender Gleichungen. [99]

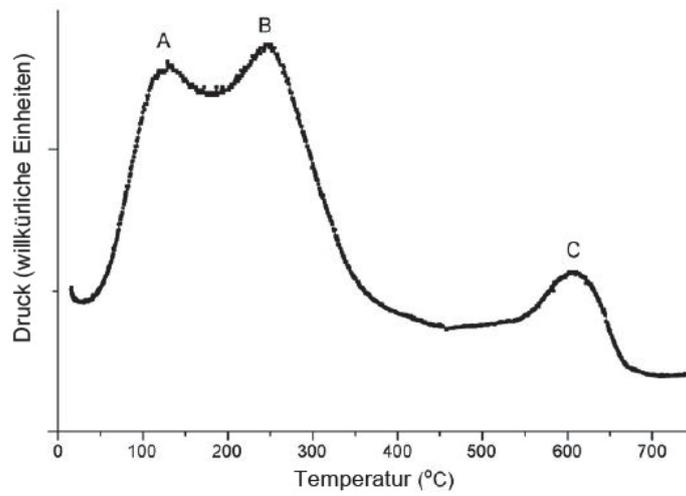


Abbildung 2-50: Verlauf der Wasserstoffabgabe nach dem Hydratisieren [99]

Eine Kombination der Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen und der Löslichkeit in einer schwachen Säure, wie z. B. Wasserstoffperoxid, bedient sich der Versuchsansatz in [130]. Dabei werden die Schrotte in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 250 °C und 630 °C (je nach Versuch) unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre hydriert. Anschließend erfahren die feinen Partikel eine Laugung durch eine  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in mehreren Stufen. Dieses Verfahren erlaubt eine Anreicherung des Neodyms als  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , nach einer Temperaturbeaufschlagung auch als Oxid und weist einen 27-fach geringeren Eisengehalt auf, als der Ausgangsreststoff. [130]

### 2.2.3.6 Selektive Chlorierung von Neodym aus Magnetenmaterialien

Das Verfahren beruht auf der Tatsache der Chlorid-Bildung von Neodym durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei 300 °C, aufgrund der Differenz der Standardbildungsenthalpie zwischen dem Selten-Erd-Chlorid und  $\text{FeCl}_2$ . Sofern dennoch zuerst das Eisen als Chlorid anfällt wird dieses bei Anwesenheit von Seltenen Erden, aufgrund deren Bildungsenthalpiedifferenz als Cl-Träger ausgenutzt und formt wieder Neodymchlorid. Die daraus erzielte Trennung erlaubt eine Rückgewinnungsrate von bis zu 90 %. [131]

Eine Chlorierung mittels  $\text{FeCl}_2$  nutzt auch das Verfahren in [97]. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Graphittiegel in einem Edelstahlgefäß, in welchem sowohl die zu recycelnden Reststoffe, in diesem Fall ein Schlamm, als auch das Eisenchlorid und die Aktivkohle, zur Vermeidung einer Oxidation des Zielmetalls, positioniert sind. Der Prozess umfasst mehrere Stufen, wobei zuerst ein Trocknen des Schlammes und der Aktivkohle über mehrere Tage erfolgt. Die Steigerung der Temperatur auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  für etwa 12 Stunden sieht eine vorhergegangene Zugabe an Eisenchlorid vor. Nach einer schrittweisen Erhöhung um weitere  $200\text{ }^\circ\text{C}$  startet die Evakuierung des Reaktionsraumes und somit auch die Destillation. Weitere drei Stunden später lassen sich die kondensierten Chloride durch den Einsatz von Salpetersäure vom Sammler lösen. Die erste Temperaturerhöhung dient der Extraktion und der Umsetzung zum Nd-Chlorid, wohingegen die Abtrennung der gebildeten Verbindungen im zweiten Schritt erfolgt. Durch das Temperaturgefälle in der Versuchsanordnung bilden sich zwei Sammler, wobei sich bei niedrigeren das Eisen und bei höheren Temperaturen die Seltenen Erden abtrennen (Abbildung 2-51). Die dabei erzielten Ausbeuten lassen sich mit durchschnittlich 76 % beziffern, bei sehr hoher Reinheit ( $< 99\%$ ). [97]

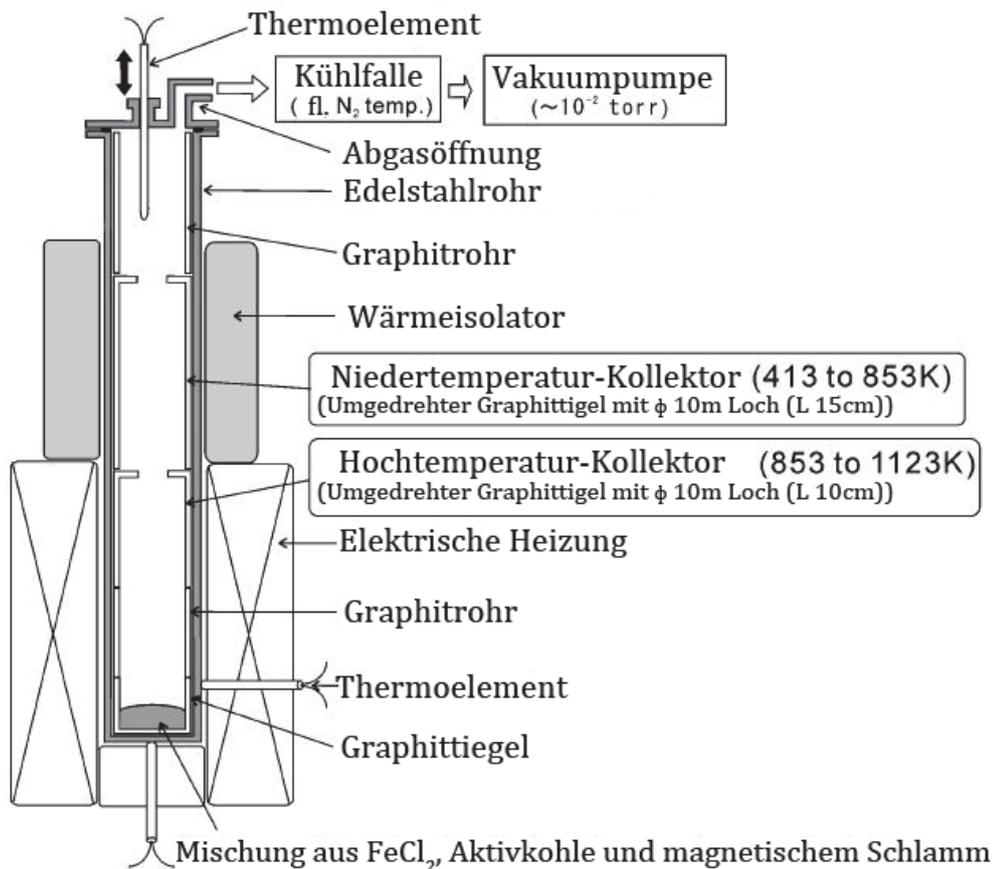


Abbildung 2-51: Versuchsaufbau mit hervorgehobenen Abscheidepositionen der gebildeten Chloride [97]

### **2.2.3.7 Eisenabtrennung bei gleichzeitiger SEE-Anreicherung unter Zuhilfenahme des Carbonyl-Prozesses**

Der Carbonylprozess findet in der Metallurgie bereits bei der Herstellung von Nickel Verwendung. [132]

In diesem Verfahren zur SE-Rückgewinnung lassen sich die Eigenschaften der Verbindungsbildung von Kohlenstoffmonoxid mit dem Eisen ausnutzen. Diese verdampft bei Temperaturen zwischen 180 und 200 °C. [132]

Als vorbereitende Maßnahme und zur Erhöhung der Oberfläche erfolgt ein Hydrieren oder Oxidieren, mit Wasserstoff bzw. durch Luftzufuhr. Um die Reaktion zu beschleunigen wird dem Magnetpulver noch Schwefel hinzugefügt, welcher als Katalysator dieser Reaktion dient. Zuerst erfolgt eine Evakuierung des Reaktionsraumes als Test der absoluten Abdichtung gegenüber der Umgebung sowie die Einleitung von Kohlenmonoxid bei gleichzeitigem Aufheizen des Reaktionsgefäßes auf 200 °C. Die Ausbeute an Eisenpentacarbonyl beträgt dabei über 90 %, was gleichzeitig eine höhere Konzentration der Seltenen Erden im Rückstand bedeutet [93]

### **2.2.3.8 Extraktion durch den Einsatz flüssiger Glasschlacken**

Dieses Prinzip sieht ein Ummanteln der NIB-Magnet-Legierung mit Bortrioxid und einer Beaufschlagung von 1.104 K vor. Die Temperatur wurde 100 °C über dem Schmelzpunkt gewählt, um eine Überhitzung zu erreichen. Das anschließende Abkühlen erfolgt unter Argon-Atmosphäre. Durch den Einsatz von  $B_2O_3$  wird das in den Magneten enthaltene Neodym zum Oxid und das Fe bildet bei vorhandenem Bor eine  $Fe_2B$  Verbindung, bzw. liegt weiterhin metallisch vor. Die resultierende Legierung weist feinkörnige  $\alpha$ -Fe- und  $Fe_2B$ -Phasen zusammen mit  $Fe_2B$ -Dendriten auf. Diese Verfahren erlaubt eine chemische Trennung des Neodyms von Eisen und Bor. [98]

### 3. Charakterisierung der verwendeten Einsatzmaterialien

Aufgrund der in der Literatur gefundenen hohen Zielmetallgehalte fiel die Auswahl der zu behandelten Reststoffe auf Leiterplatten aus dem IT- und Telekommunikations Sektor, sowie auf magnetbasierenden Datenträgertechnologien. Diese Untersuchungen dienen vor allem der Vorbereitung für Experimente im Labor- und Technikumsmaßstab. Die Durchführung verschiedener Versuche zur Charakterisierung führen zur Analyse der Inhaltstoffe. Die nachfolgend beschriebenen PCBs stammen aus gesammelten PCs und Laptops verschiedener Hersteller, Bauarten und Verkaufsjahre, wobei eine manuelle Demontage erfolgte (Abbildung 3-1).



Abbildung 3-1: Diverse Leiterplatten (ausgebaut oder zerkleinert) und Stereomikroskopie einzelner Teilbereiche

Zum Erlangen geringerer Korngrößen zerkleinert ein Schredder die ausgebauten PCBs. Für bestimmte Analysenformen sind dabei kleine Korngrößen  $\sim 500 \mu\text{m}$  erforderlich, wodurch ein einfaches Mahlen in einer Schwingmühle aufgrund des duktilen Metallcharakters keinen Erfolg verspricht. Das Senken der Temperatur des Mahlgutes mittels flüssigen  $\text{N}_2$  ermöglicht durch mehrmaliges Wiederholen eine Zerkleinerung im Kornklassenbereich  $0\text{--}500 \mu\text{m}$  (Bezeichnung F1) und  $> 500 \mu\text{m}$  (Bezeichnung F2). Zu allererst wurden beide Kornklassen auf einen Probehälter aufgebracht und mit Hilfe des Stereomikroskops sowie dem REM (Rasterelektronenmikroskop) untersucht. Um die Vielfalt an chemischen Elementen innerhalb der Probe zu demonstrieren, erfolgte eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Dabei bleibt zu bemerken, dass immer nur ein Teilbereich gescannt wird und durch die vorangegangene Entnahmen der dickeren Kupferzwischenfolie beim kryogenen Mahlvorgang, aufgrund der zu geringen Zerkleinerungswirkung, sind die Cu-Gehalte innerhalb der Probe geringer als die tatsächlichen, wobei die Analyse immer Ungenauigkeiten mit sich bringt, da dies nur einen Teilbereich und geringe Mengen erfasst. Abbildung 3-2 zeigt die genannten Analysenmethoden für die feine Fraktion (F1). Den

Hauptbestandteil stellen dabei Aluminium, Silizium, Eisen und Kupfer dar. Nicht zu vernachlässigen sind auch die Mengen an Brom, Calcium, Zinn und Blei.

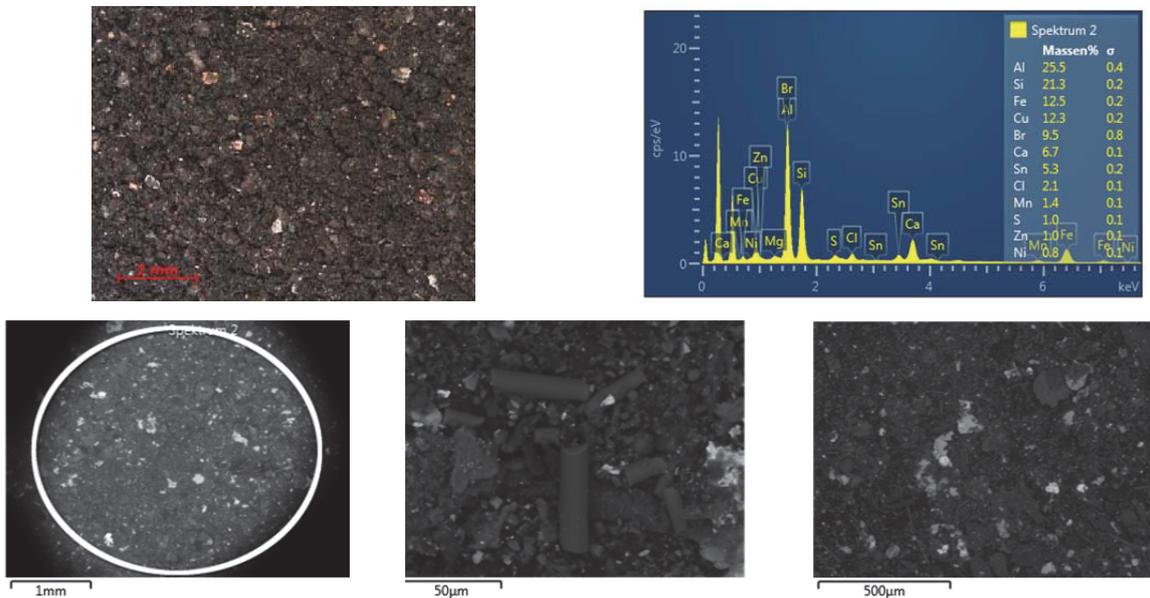


Abbildung 3-2: Stereomikroskopie, REM Aufnahmen und EDX-Analysen der feinen, kryogen gemahlene E-Schrottfraction (Bezeichnung F1)

Auch bei der gröberen Fraktion (F2) mit einem Kornklasse  $> 500 \mu\text{m}$  sieht die Analyse ähnlich aus (Abbildung 3-3). Eine genaue Angabe der Elementkonzentrationen aus einer EDX-Messung für einen stark inhomogenen Reststoff abzuleiten stellt sich hier nicht als sinnvoll dar, es erlaubt aber eine prinzipielle Übersicht der eingesetzten Materialien bzw. ihrer Mengengerhältnisse.

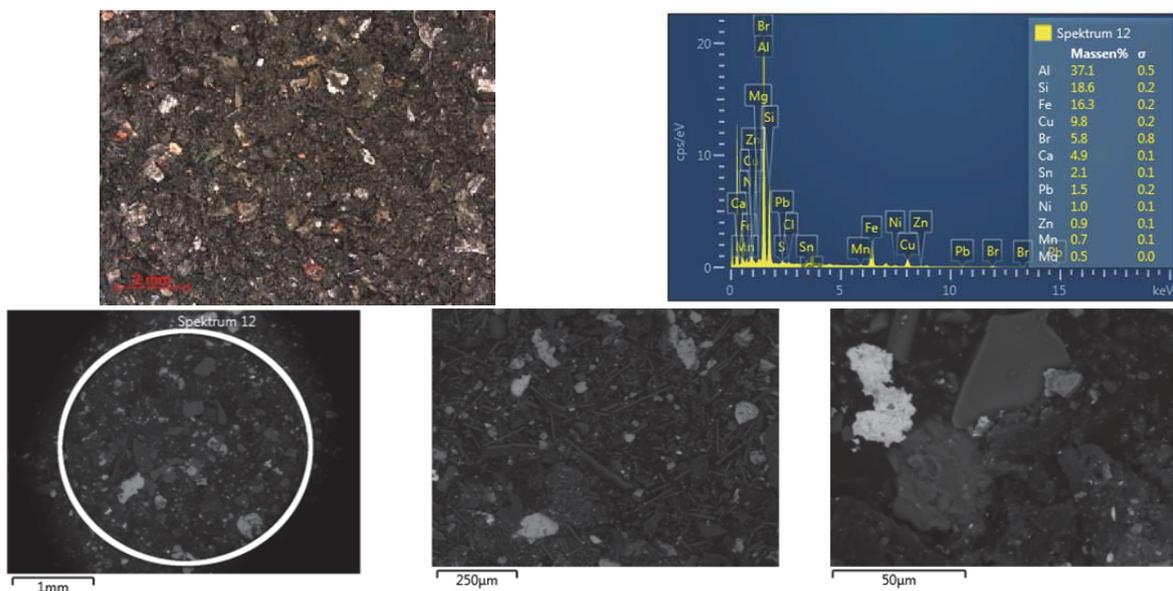


Abbildung 3-3: Stereomikroskopie, REM Aufnahmen und EDX-Analysen der groben, kryogen gemahlene E-Schrottfraction (Bezeichnung F2)

Im Vergleich der beiden Stereomikroskop-Aufnahmen sind bei geringer Vergrößerung schon deutlich die Metallpartikel zu erkennen und eine braunes, feineres Stoffgemenge, welches eine Mischung aus der Glasfasermatrix und dem Kunststoff darstellt. Um eine Anreicherung der metallischen Bestandteile zu erreichen, besteht die Möglichkeit der Pyrolyse.

Zum besseren Verständnis der pyrolytischen Vorgänge der Elektronikschrottfaktionen wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Diese zeigen die Massenabnahme (in Prozent) bei konstant gesteigerter Temperatur. Das zweite Messsignal beschreibt die Temperaturänderung des befüllten zum leeren Tiegel während des Massenverlustes und lässt dabei auf exotherme (negative Steigung) oder endotherme (positive Steigung) Reaktionen schließen. Die vorliegenden Kurven aus Abbildung 3-4 beschreiben den Pyrolysevorgang mit einer Aufheizrate von 10 °C/min in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre (30 ml/min + 10 ml/min Ar zur Spülung der Waage). Um einen inerten Ofenraum zu gewährleisten, erfolgt eine halbstündige Einleitung des Gases vor Versuchsbeginn. Zum Nachweis der Unabhängigkeit von der eingesetzten Masse wurde jeweils ein Kontrollversuch mit doppelter eingesetzter Menge untersucht. Unterscheiden sich die Kurven der DTA nur in einem Versatz in y-Richtung und nicht in der Form, bzw. in ihren Umwandlungspunkten, gilt dies als gegeben. Eine zuvor durchgeführte Kalibrierungsmessung schließt den Einfluss der Gasströmung auf die Massenzu- bzw. -abnahme aus. Dazu werden zwei Tiegel abgewogen und mit denselben Versuchseinstellungen durchlaufen. Durch das Fehlen der Probe erfolgt eine gezielte Aufzeichnung der auf die Tiegel wirkenden Strömungskräfte, welche das Messergebnis verfälschen. So weist die feinere Fraktion eine erste Phase der Trocknung, mit nur leichten Massenverlusten auf, welche im Anschluss in die Pyrolyse mit großen Verlusten übergeht. Diese Abnahme ist im Falle von F1 zwischen 22 und 23 % zu beziffern. Der Start der Pyrolyse (2 % Massenabnahme) liegt bei 284 °C (rot) bzw. 277 °C (grün). Um eine einheitliche Aussage des Pyrolysestartes zu treffen wurde an dieser Stelle der Schwellenwert von 2 % angenommen, um eventuelle hygroskope Neigungen der Einsatzstoffe, sowie eventuelle Flüssigkeiten aus der vorgeschalteten Verarbeitung auszugleichen und einen einheitlichen Bezugspunkt zu setzen. Weitere Änderungen der Steigung sind dabei ab 465 °C und 586 °C zu sehen. Nach 610 °C bleibt die Massenabnahme relativ konstant und stellt somit einen Endzustand dar. Die vorwiegend fallenden Kurvensignale der DTA-Messungen beider lassen den Schluss einer überwiegend exothermen Reaktion zu. Fraktion F2 besteht aus größerer Partikel und zeigt eine Pyrolysestarttemperatur nach 2 % Massenverlust von 302 °C (rot) bzw. 299 °C (grün). Dabei verflüchtigen sich die organischen Bestandteile innerhalb von nur 150 °C und ändern sich ab 618 °C (rot) und 610 °C (grün) nur noch marginal. Die gesamte Gewichtsänderung beträgt 20–21 % und ist trotz des stark inhomogenen Materials sehr einheitlich. Bei Vergleichen beider Fraktionen fällt auf, dass der Start der Pyrolyse bei kleineren Partikelgrößen früher bzw. bei niedrigeren Temperaturen

erfolgt und die prozentuelle Massenabnahme leicht höher ist. Aufgrund der vorliegenden Messungen lässt sich der Bereich der Pyrolysetemperatur eingrenzen, wobei diese auch in die Planungen nachfolgender Versuche einfließt. Experiment unter 200 °C oder über 600 °C erweisen sich nach den Messungen als nicht zielführend.

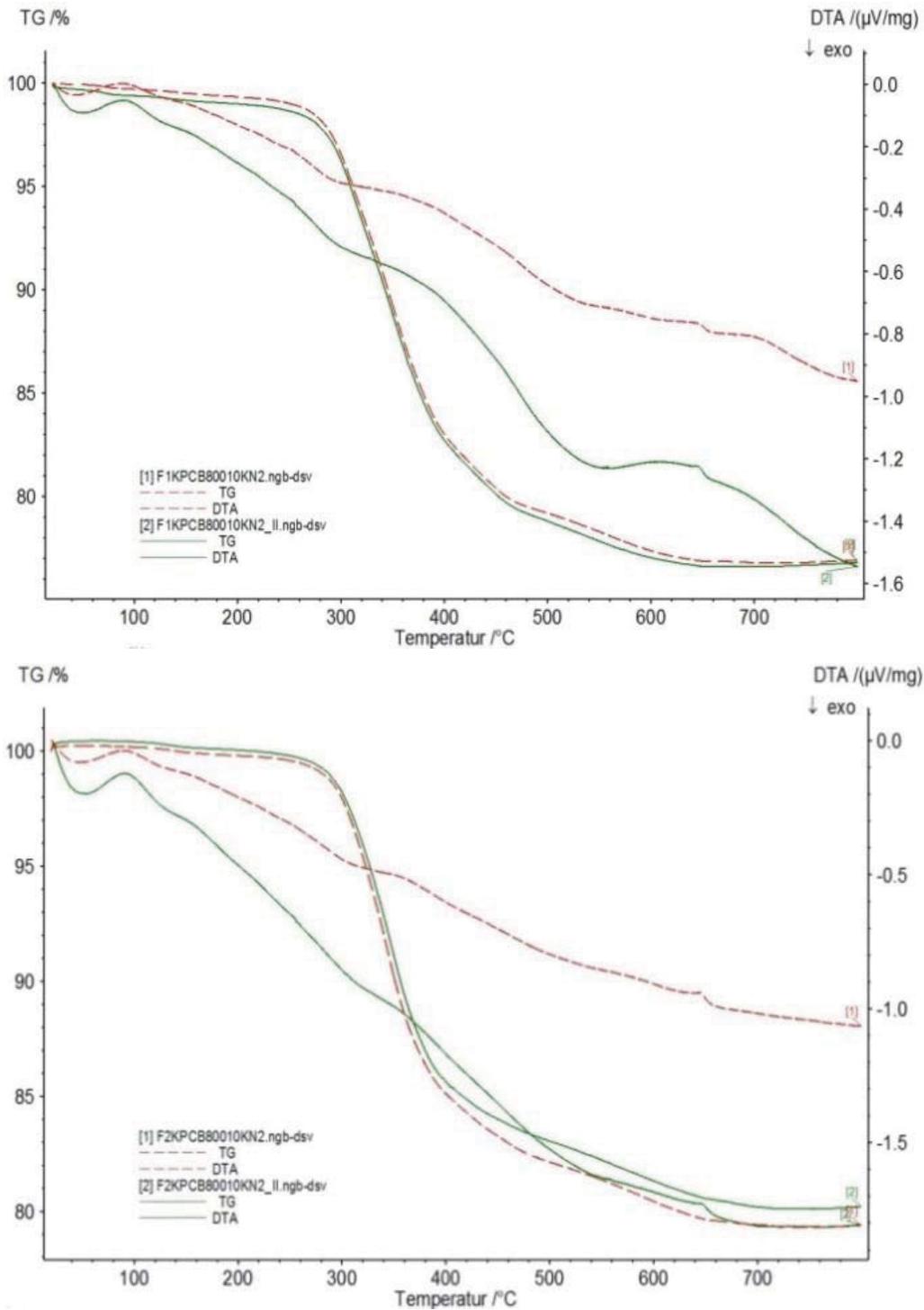


Abbildung 3-4: Thermogravimetrische Messung der E-Schrottfraction F1 (oben) und F2 (unten) unter inerter Atmosphäre

Versuche mittels Erhitzungsmikroskop (EMI) gestalten sich aufgrund des starken Abdampfens der organischen Bestandteile sehr schwierig, da die enormen Änderungen des Volumens, bzw. der Fläche, einen Abbruch der Messung zur Folge haben. Die Analyse mittels EMI basiert auf einer zylindrischen Probe, welche in einem kleinen Ofen positioniert ist und kontinuierlich erwärmt wird. Durch das Licht einer leistungsstarken Lampe hinter der Probe erscheint ein rechteckiges Schattenbild (Seitansicht der Probe), welches eine hochauflösende Kamera aufzeichnet. Die Software erkennt die Umrisse des dargestellten Rechteckes und berechnet daraus die tatsächliche Fläche. Das Schattenbild der Analyse, exemplarisch mit der Fraktion F2 dargestellt (Abbildung 3-5), zeigt dabei aufgrund der zuerst stark ansteigenden Fläche eine größere Form, welche nach 300 °C wieder zusammensinkt. Dies weist auf ein Ausgasen hin, wobei der Vorgang bis 600 °C stagniert und im Anschluss aufgrund des Aufschmelzens erster Metallphasen an Fläche verliert. Die Spülung des Ofens erfolgt mit 150 ml/min Stickstoff, um die Verhältnisse einer Pyrolyse zu simulieren. Das vollständige Schmelzen der Probe tritt ab 1250 °C auf, wobei dies durch das fehlende Erkennen von Höhe, Kantenwinkel, bzw. Schattenbild, aufgrund der Überlagerung mit der Basislinie begründet ist.

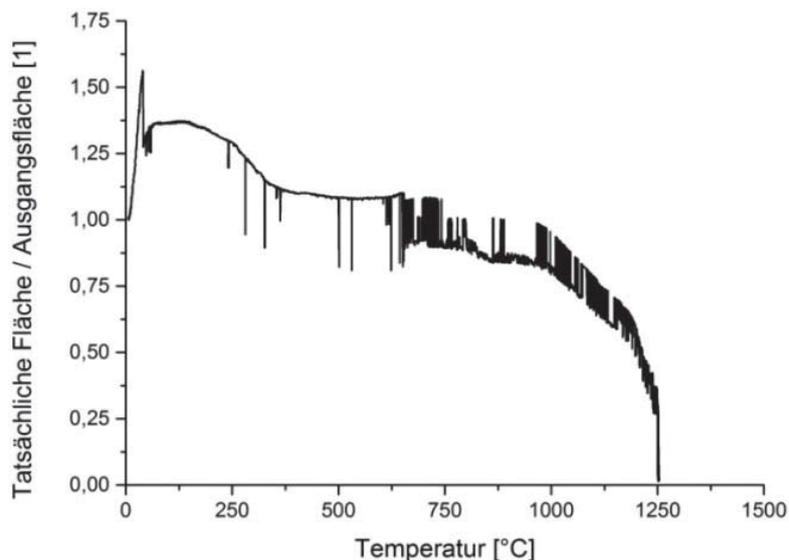


Abbildung 3-5: Auswertung der Schattenbildfläche des Leiterplattenschrottes (F2) bei steigender Temperatur

Abbildung 3-6 zeigt die TG-/DTA-Messungen der Elektronikschrottfractionen unter synthetischer Luft. Unterschiede zu den Inertgasuntersuchungen sind die größeren Massenabnahmen (26 % F1; 25 % F2) durch die Verbrennung des Kohlenstoffes bei ähnlicher Starttemperatur (282 °C F1; 288 °C F2). Das DTA-Signal steigt, aufgrund von Schmelzprozessen der beinhalteten Metalle, nach der exothermen Verbrennungsreaktion

stark an. Die Vergleiche der einzelnen Fraktionen bei unterschiedlichen Atmosphären sind dem Anhang (Abbildung 10-1 und Abbildung 10-2) zu entnehmen.

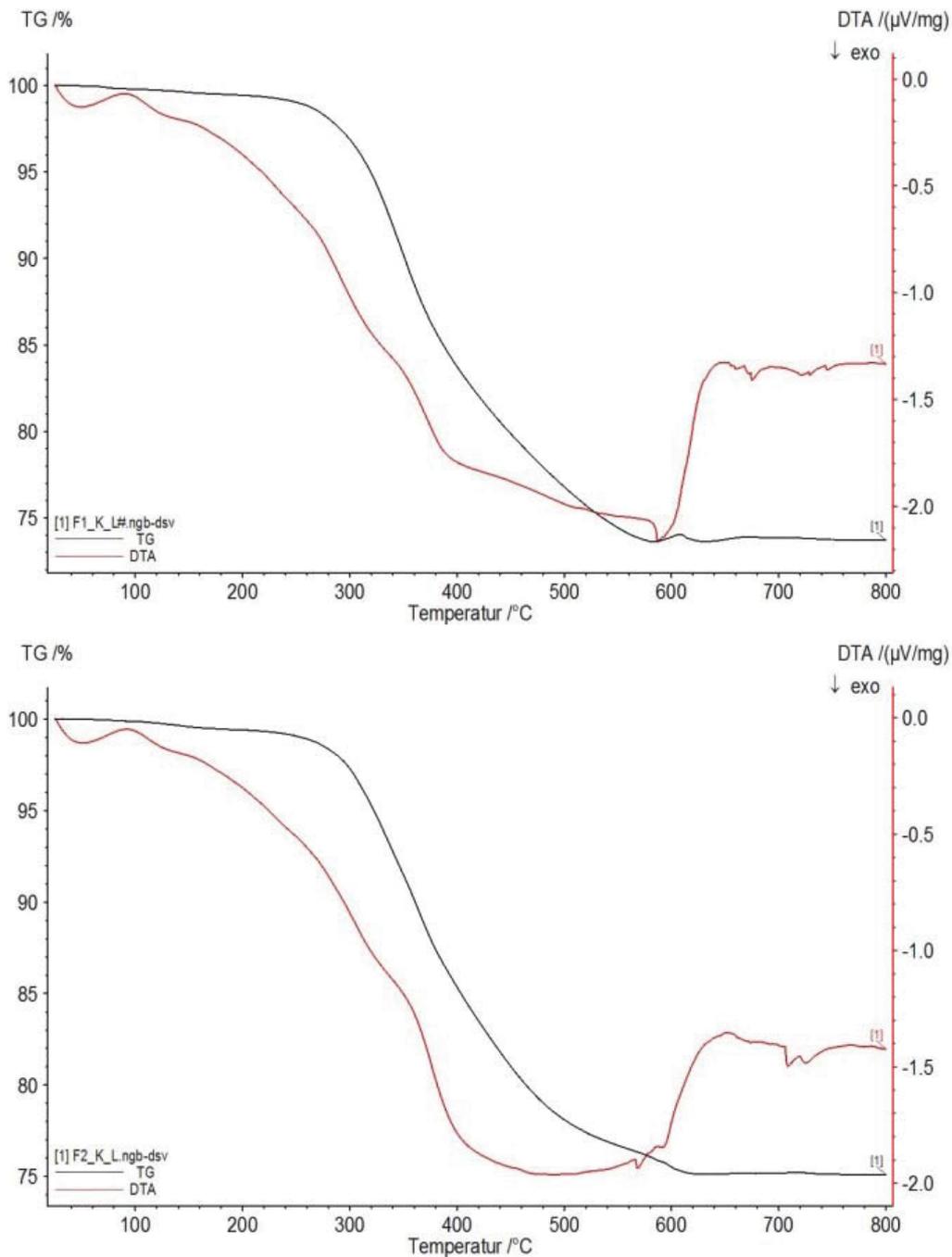


Abbildung 3-6: Thermogravimetrische Messung der E-Schrottfraction F1 (oben) und F2 (unten) mit synthetischer Luft als Spülgas

Bevor eine genauere Betrachtung der seltenerdhaltigen Magneten erfolgt, zeigen die beiden Diagramme in Abbildung 3-7 eine durchschnittliche, prozentuale Verteilung verschiedener Baugruppen bzw. Materialgruppen aus Festplatten. Zur Demontage und auch für spätere Versuche kamen dabei verschiedene NdFeB-basierende Festplatten ohne genauere

Spezifizierungen zum Einsatz. Die linke Grafik beschreibt dabei die mit vertretbarem Aufwand kleinstmöglich zu zerlegenden Einheiten. Dabei erfolgen eine detaillierte Trennung und ein grober Überblick bezüglich der Vielzahl eingesetzter Bauteile. Hauptbestandteile dabei sind der Aluminiumrahmen und die Abdeckplatten, sowie der Magnetträger, wobei diese über 50 % der Gesamtmasse einnehmen. Diese Werte stellen eine durchschnittliche Zusammensetzung von 53 ausgewerteten Versuchen dar. Die mittlere Masse einer seltenerdhaltigen HDD beträgt in etwa 683,03 g. Davon entfallen zirka 4 % auf die Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Linearmagneten. Den geringeren Anteil nimmt der Magnet des Spindelmotors ein. Dieser erfährt nachfolgend weniger Betrachtung, da die daraus gewonnenen Mengen mit nur 0,4 % um eine Zehnerpotenz niedriger sind als jene des Spindelmotors und aufgrund ihres komplexen Einbaus aber nur sehr schwierig aufzuschließen. Verglichen mit der Aufschlüsselung nach Materialgruppen, welche aus recyclingtechnischer Sicht von großer Bedeutung ist, ergeben sich zwei Hauptgruppen. Zum einen die NE-Metalle, welche 46,55 % des Gesamtgewichtes einnehmen und zum anderen die Eisenlegierungen mit 36,51 %. Eine genaue Aufschlüsselung mit graphischer Unterstützung der einzelnen Fraktionsgruppen zeigt Abbildung 10-3 (Anhang). Durch das Zusammenfassen des Rahmens, Motors, Actuator-Armen und der Scheiben bilden diese die Gruppe der Nichteisenmetalle. Die Abdeckplatten, der Magnetträger und die Schrauben beschreiben den Fe-Anteil. Die Gruppe, in welcher die Platine sowie der Rest beinhaltet sind, wird nicht weiter unterteilt. Die zwei Fraktionen des Linear- und Spindelmotormagnetens in eine zusammengefasst. Die genauen Zahlenwerte der einzelnen Versuche sind im Anhang der Tabelle 10-1 bzw. Tabelle 10-2 zu entnehmen.

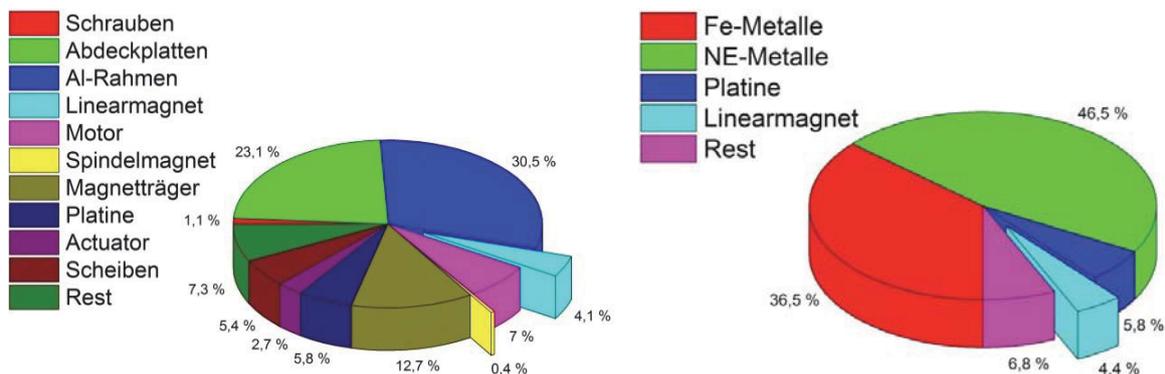


Abbildung 3-7: Prozentuelle Verteilung der Bauteile (links) bzw. Materialgruppen (rechts)

Abbildung 3-8 (links) stellt typische Linearmagnete aus Festplatten dar, nach der Entmagnetisierung. Erkennbar ist dies an der blauen Färbung des Schutzüberzuges und der leicht aufgebrochenen Oberfläche aufgrund der Temperatureinwirkung (700 °C). Das rechte Bild derselben Darstellung zeigt die Bruchfläche eines Magneten, wobei der feine

Schutzüberzug zu sehen ist. Die Risse unterhalb der Hülle entstehen aufgrund der Belastung beim Brechen der Probe. Ansonsten zeichnen sich mit dieser Vergrößerung keine Unregelmäßigkeiten innerhalb der Struktur ab.

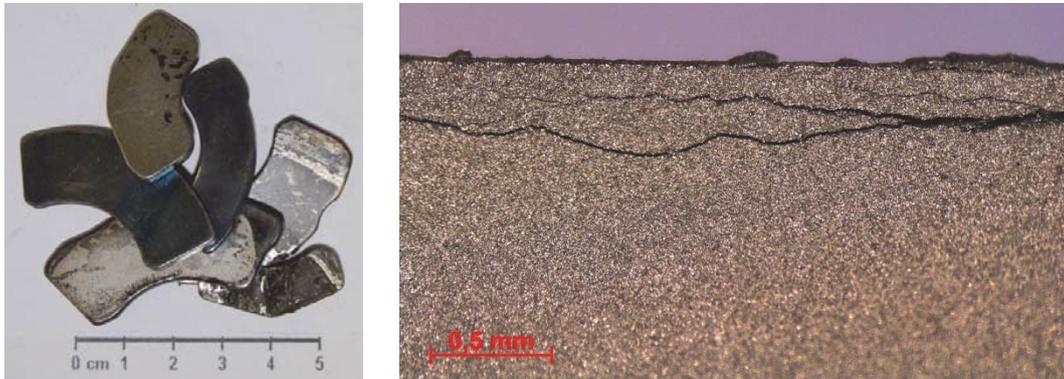


Abbildung 3-8: Typische Linearmagnete aus Festplatten (links) und Bruchfläche durch die Sinterstruktur (rechts)

Bei 50- bzw. 500-facher Vergrößerungen unter dem Lichtmikroskop ist der zweigeteilte Aufbau des Magneten besser zu erkennen. Abbildung 3-9 zeigt links die sehr homogene Struktur des Sinterkörpers, wobei dieser außen mit einer Schutzhülle besitzt. Die Dicke dieser beträgt zwischen 86  $\mu\text{m}$  bzw. 89  $\mu\text{m}$  und ist nur an defekten Stellen breiter (122  $\mu\text{m}$ ). Weiters weist die Grenzschicht (rot) Abweichungen vom restlichen Magnetmaterial auf, wobei dies auf den Fertigungsprozess, zur optimalen Verbindung beider, zurückzuführen ist.

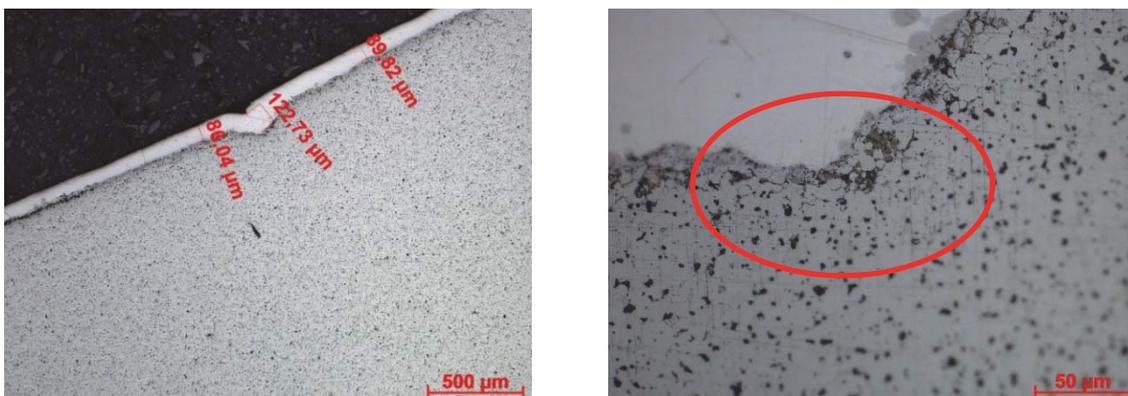


Abbildung 3-9: Aufnahmen der Randschicht eines Magneten mittels Lichtmikroskop

Einen tieferen Einblick in die Struktur eines Magneten ist durch den Einsatz des Rasterelektronenmikroskops möglich. Abbildung 3-10 zeigt ein Überlagerungsbild der detektierten Elemente, wobei deutlich die großen Neodym- und Dysprosium-Körner in der Eisenmatrix zu erkennen sind. Die EDX-Analyse detektiert die Hauptbestandteile Eisen, Neodym und Bor, wobei die Zahlenwerte für eine qualitative Abschätzung des Elementes B, aufgrund der wenigen Elektronen in der Hülle, als kritisch zu betrachten ist. Weiters weist die

Analyse noch 1,9 % Cobalt zur Optimierung der Eigenschaften auf. Geringere Anteile an Aluminium finden sich ebenso in der Probe, jedoch kein Praseodym. So weist Bor eine große Standardabweichung aufgrund des beschriebenen Effektes auf. In den einzelnen Elementverteilungsbildern sind die Neodymkörner des Sintermaterials gut ersichtlich, wobei das Dysprosium besser in der Summenaufnahme des Elektronenbildes zu erkennen ist. Zur besseren Lokalisierung der drei Metalle sind diese Verteilungen mit dem Elektronenbild des Probenbereiches übereinandergelegt, je höher deren Konzentration an einer Position ist, desto heller erscheint die Farbe. Die schwarzen Punkte aus den Schlibfbildern des Lichtmikroskops, verglichen mit der Überlagerungsanalyse aus dem REM, gelten daher als Position für die Selten-Erd-Elemente, welche sich bevorzugt an den Körnern anlagern.

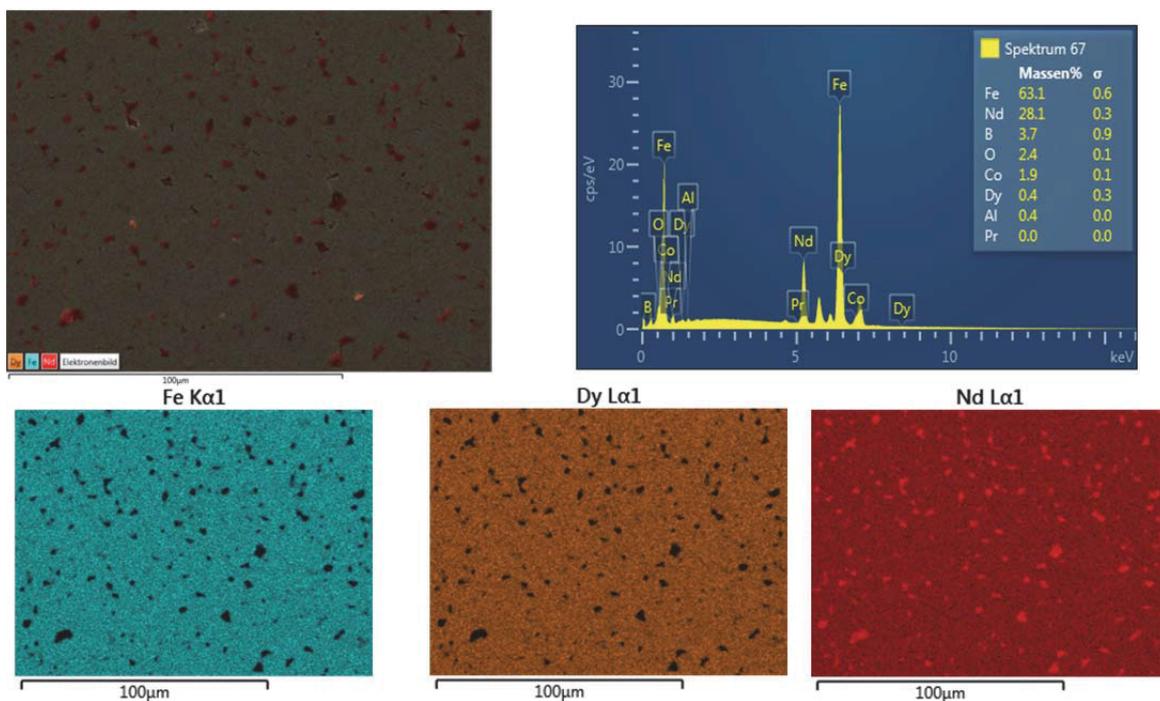


Abbildung 3-10: Überlagerungsbild und EDX-Analyse sowie Verteilungsbilder ausgewählter Elemente der Sinterstruktur eines NIB-Magnetes

Die Betrachtung des Bereiches zwischen Sinterkörper und Schutzüberzug des Magneten aus Abbildung 3-11 zeigt erneut den schichtweisen Aufbau. Das Überlagerungsbild der Elemente weist die Hülle vorwiegend als Nickel aus, welches durch die satte rote Farbe gekennzeichnet ist. Auffällig erscheint hierbei die Nd-Phase, welche vom magnetischen Material und in dem Korrosionsschutz eindringt. Diese geht dabei bis weit in den Schutzüberzug und kann somit auch die unregelmäßige Kante aus der Lichtmikroskopie zwischen beiden Bereichen erklären (rote Markierung in Abbildung 3-9). Die Analyse des Abschnitts bestätigt die hohe Nickelkonzentration und lässt aufgrund der Anwesenheit von Kupfer auf einen Dreischichtaufbau (Cu-Ni-Cu) der Hülle schließen. Wie bereits aus den

Verteilungsaufnahmen des Sinterkörpersersichtlich, zeigt sich auch an der Randschicht die Einlagerung der Seltenen Erden innerhalb des Fe-Grundgerüsts.

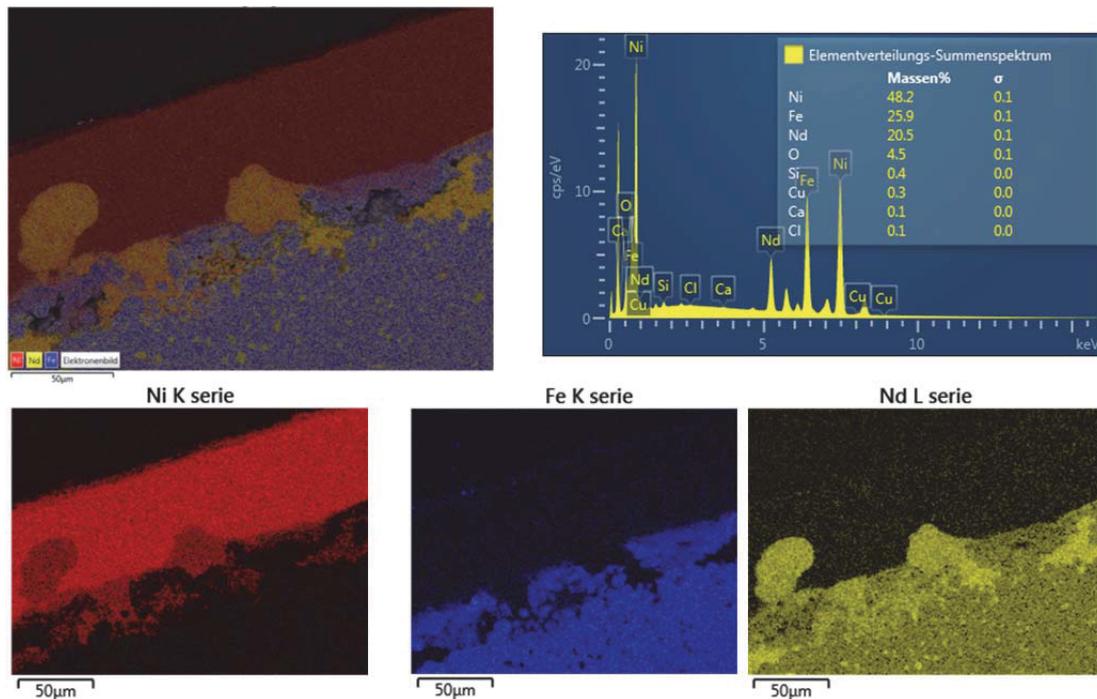


Abbildung 3-11: Überlagerungsbild und EDX-Analyse sowie Verteilungsbilder ausgewählter Elemente am Rande eines NIB-Magnetes mit Schutzüberzug

Für thermogravimetrische Untersuchungen sowie Charakterisierungen mit dem Erhitzungsmikroskop ist eine Korngröße von zirka 500  $\mu\text{m}$  notwendig. Dafür erfolgte ein Aufmahlen der Proben mittels Schwingmühle bis zum erforderlichen Kornbereich. Die eingesetzten Magnete (große, kleinere Bauform und Mischung beider) wurden dabei samt dem Schutzüberzug zerkleinert. Zur Sicherstellung der Kornklassen erfolgte eine anschließende Siebung. Die Auswahl der zu charakterisierenden NIBs bezieht sich auf deren unterschiedlichen Ausführung. Abbildung 10-4 zeigt eine größere und kleinere Bauform, wobei zu bemerken ist, dass beide Varianten in 3,5 Zoll-Festplatten verbaut sind.

Mit freiem Auge lassen sich nach dem Zerkleinerungsprozess keine Unterschiede ausmachen. Die Aufnahmen des Stereomikroskops in Abbildung 3-12 zeigen zwischen den einzelnen Fraktionen ebenfalls keine gravierenden Differenzen. Es handelt sich in allen drei Fällen um ein sehr feinkörniges Pulver.

Die Auswertung der tatsächlich gemessenen Fläche in Bezug auf die Ausgangsfläche in der Erhitzungsmikroskopie zeigt bei allen drei Proben keine Änderungen bis 400  $^{\circ}\text{C}$ , danach eine Vergrößerung bis zirka 1200  $^{\circ}\text{C}$ , aufgrund diverser Entgasungs- und Umwandlungsprozesse. Alle drei zeigen ebenso eine Phase ohne weitere Änderung (ab 1250  $^{\circ}\text{C}$ ) der Form bis 1500  $^{\circ}\text{C}$  und schmilzt anschließend vollständig auf. Zur Sicherstellung einer inerten Atmosphäre erfolgte eine konstante Spülung des Ofenraums mit Stickstoff (150 ml/min).

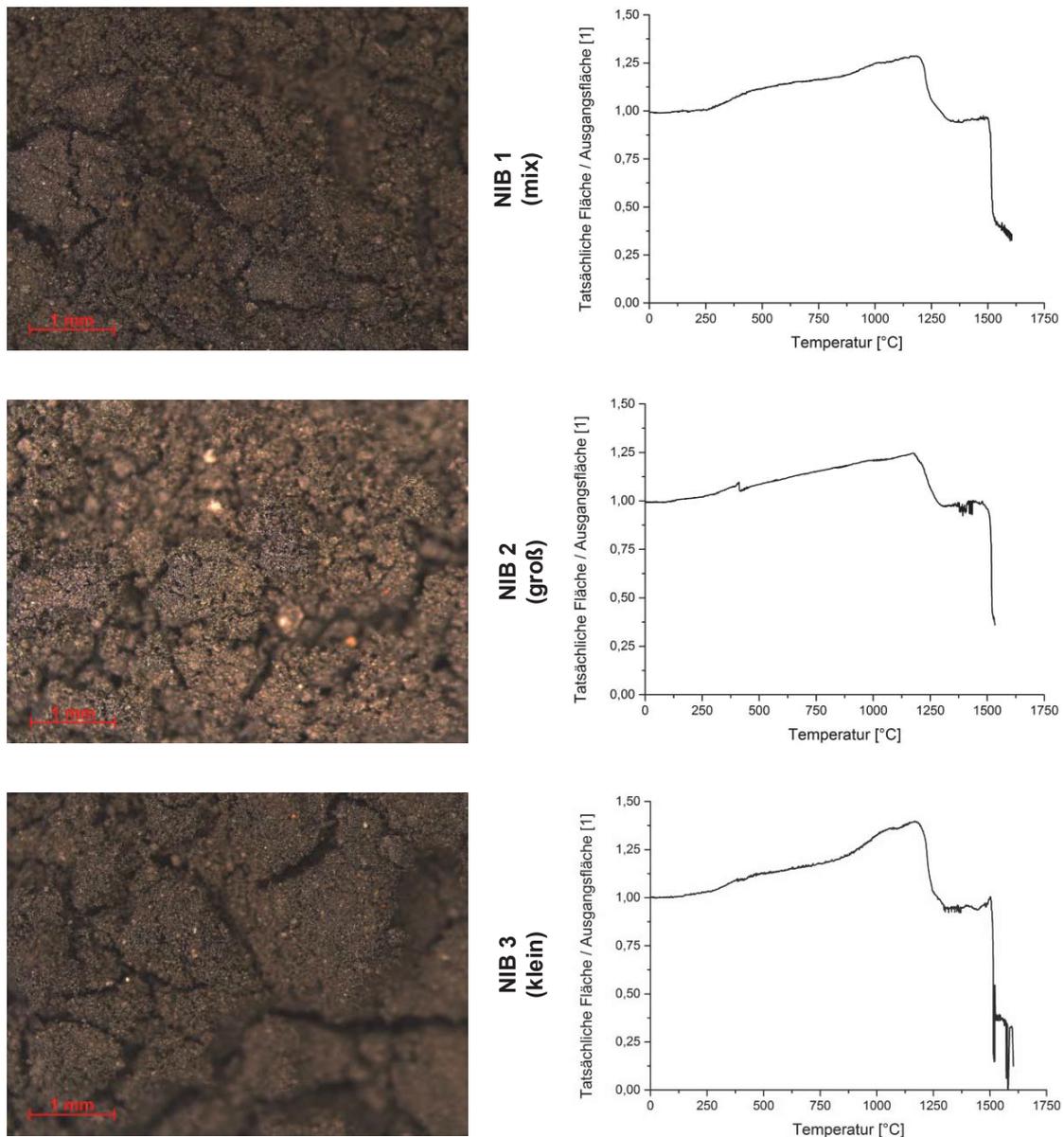


Abbildung 3-12: Stereomikroskopie dreier Magnete und dazugehörige Darstellung der Flächenänderung im Erhitzungsmikroskop unter Stickstoffatmosphäre

Die Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie zeigen, dass trotz des Einsatzes verschiedener Magnetbauarten diese in ihren optischen Eigenschaften und der Art der thermischen Flächenänderung sehr ähnlich sind.

Die TG- und DTA-Kurven aus Abbildung 3-13 weisen auf eine Massenzunahme von bis zu 13 % hin, trotz der Abwesenheit von Sauerstoff. Die Steigerung der Temperatur erfolgt um 10 K/min, bei 40 ml/min  $N_2$  und 10 ml/min Argon als Schutzgas für die Waageneinrichtung. Das DTA-Signal zeigt eine vorwiegend freiwerdende Energie bis 600 °C, stagniert bis 800 °C und geht im Anschluss in eine endotherme Reaktion über. Ab 200 °C steigt die Massezunahme stark an, bis zirka 1200 °C, danach folgt eine kleine Abnahme der Masse,

bevor sie wieder bis auf einen Spitzenwert zunimmt. Diese Veränderung ist auch im Erhitzungsmikroskop anhand der stagnierenden Flächenabnahme zu erkennen. Dieser Effekt könnte auf ein Umklappen der Gitterstruktur hinweisen.

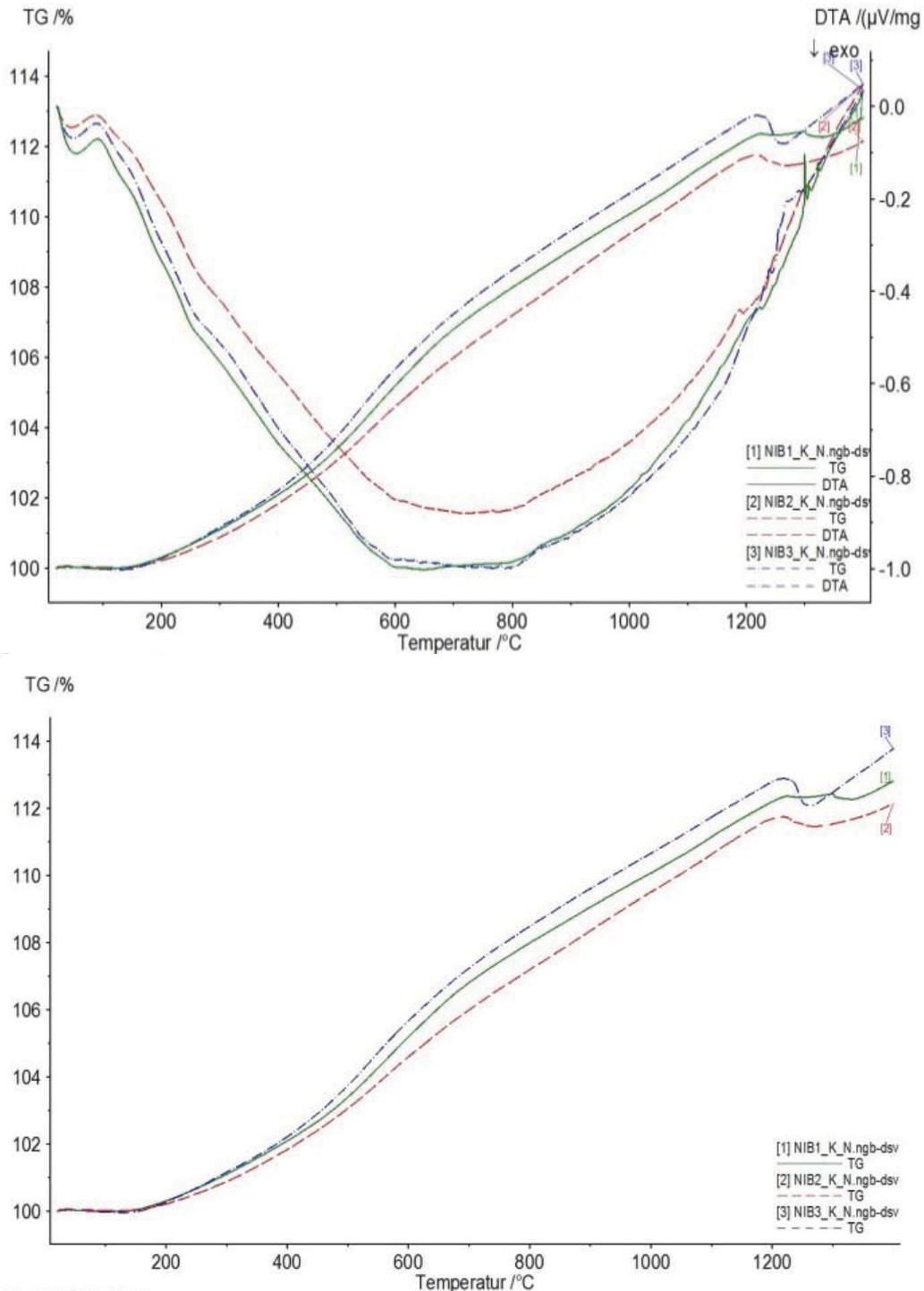


Abbildung 3-13: Signale der TG-/DTA-Messungen und Einzelbetrachtung des Massenänderung unter inerter Atmosphäre ( $N_2$ )

Die Notwendigkeit einer Korrekturmessung des TG-/DTA-Signals am Anfang der Untersuchungen verdeutlicht Abbildung 3-14. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten,

Volumenströme und Temperaturbereiche empfiehlt es sich vor der Messung einer Versuchsserie, mit gleichen Parametern, eine Vorabmessung durchzuführen. Der strömungsbedingte Auftrieb verfälscht das Signal der Analyse bis 200 °C um zirka 0,5 mg und sinkt im Anschluss bis zur Endtemperatur um 1,14–1,18 mg (Abnahme vom höchsten zu tiefsten Peak).

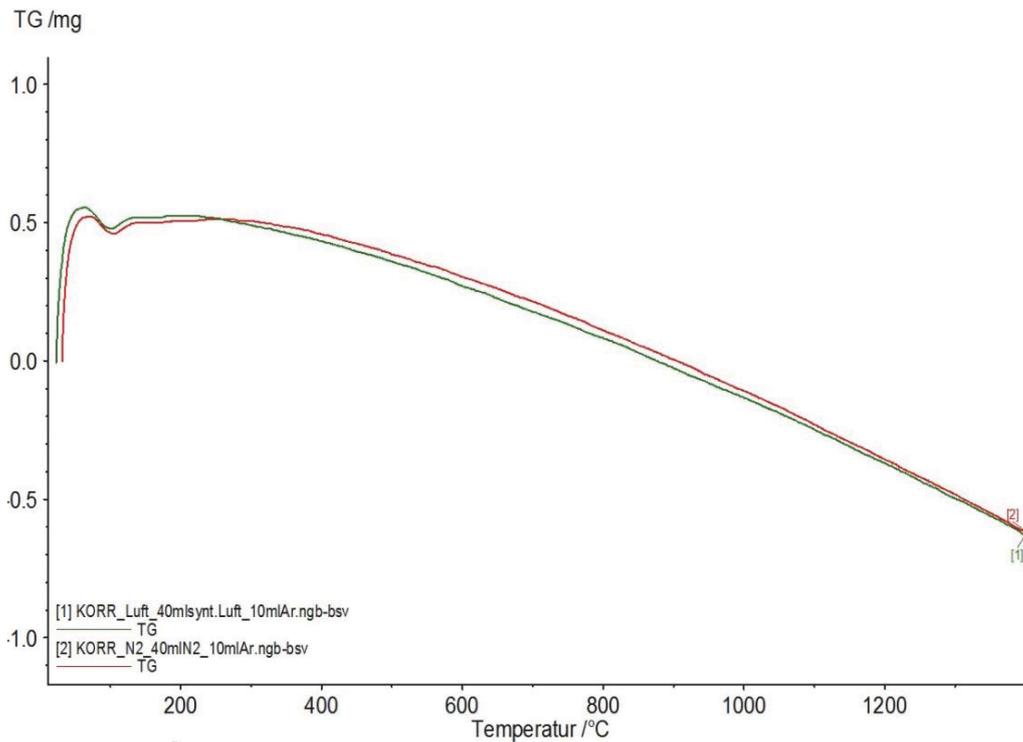
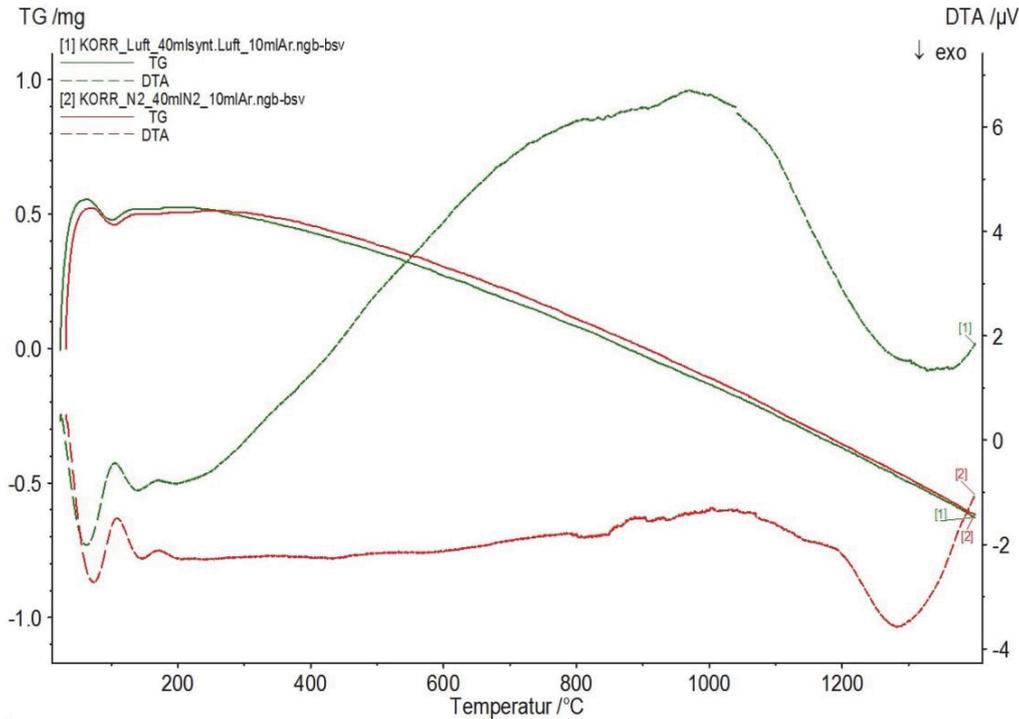


Abbildung 3-14: Einfluss unterschiedlicher Spülgase in Abhängigkeit von der Temperatur auf die thermogravimetrische Analyse

Dabei ist festzuhalten, dass sich Stickstoff und synthetische Luft in Bezug auf die TG-Analysen nahezu ident verhalten, jedoch deutliche Abweichungen im Falle der DTA-Messungen aufweisen.

Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops sowie die EDX-Analysen in Abbildung 3-15 zeigen nur geringen Unterschiede im Einsatzmaterial. Lediglich der Dy-Wert in „NIB 2“ ist höher und der Nickelgehalt niedriger als in den anderen Probenbereichen. Die SE-Gehalte sind bei NIB 1 und NIB 3 beinahe gleich mit 33,7 % bzw. 34,1 %, bei NIB 2 befinden sich im Gegensatz dazu mit 36,5 % deutlich mehr SE-Elemente in der Probe. Die Aufnahmen des EMI mit synthetischer Luft weisen deutlich größere Unterschiede im Vergleich zur inerten Atmosphäre auf. Alle drei Proben zeigen eine deutliche Vergrößerung der Fläche auf bis zu 75 % der Ausgangsgeometrie. Diese wird bei zirka 1200 °C erreicht und sinkt im Anschluss ab, bevor es zu einem erneuten Steigerung kommt und schlussendlich bei 1500 °C vollkommen aufschmilzt.

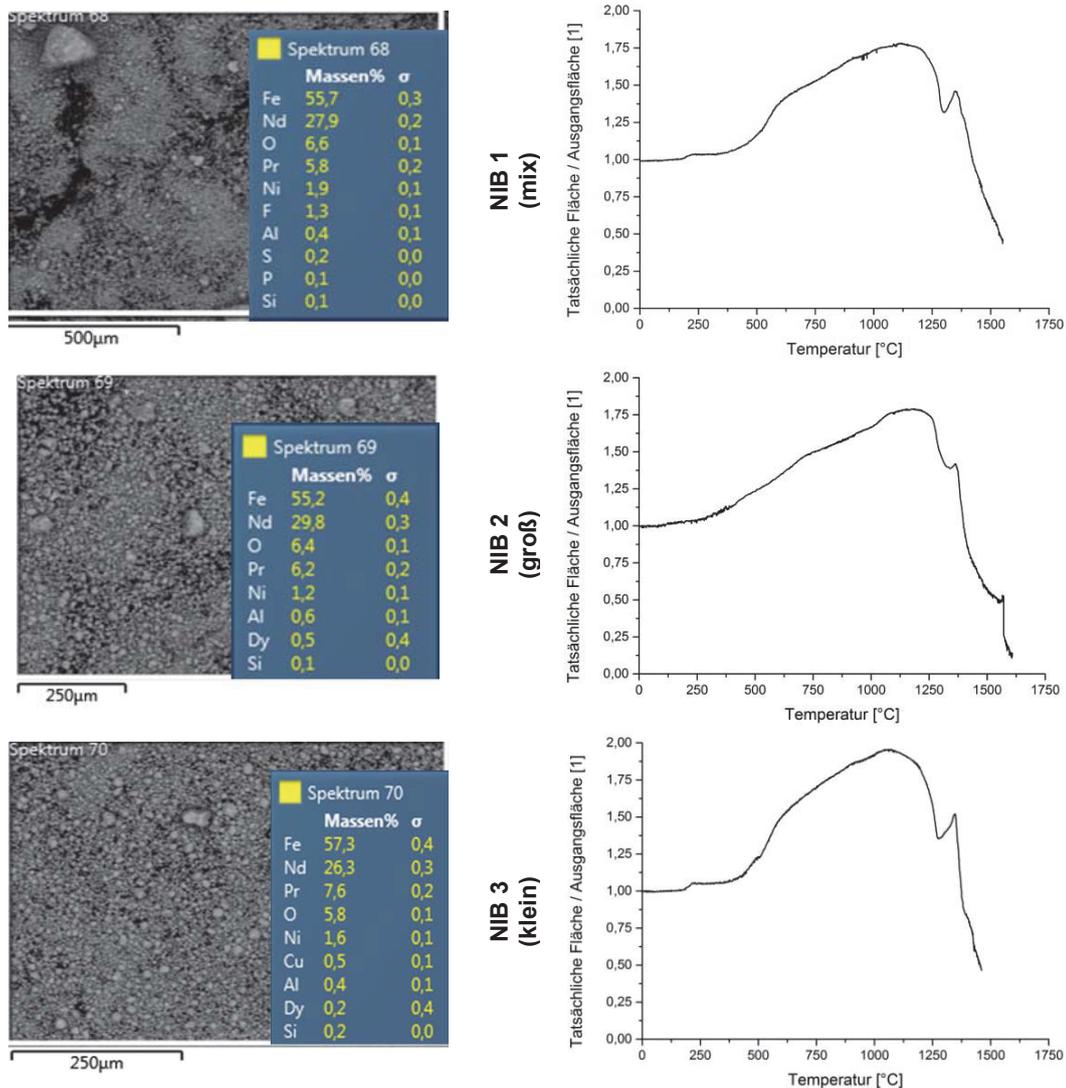


Abbildung 3-15: Aufnahmen mittels REM, EDX-Analysen und Darstellung der Flächenänderung im Erhitzungsmikroskop mit synthetischer Luft Atmosphäre

Im Unterschied zu den thermogravimetrischen Messungen unter Inertgas zeigen die Versuche mit synthetischer Luft (Abbildung 3-16) eine deutlich größere Gewichtszunahme. Dies ist durch die Oxidation des im Magneten metallisch vorliegenden Eisens zu begründen. Der Einbau des Sauerstoffs in das Gitter führt zu einer Massenzunahme von zirka 35 %. Der DTA-Kurvenverlauf ähnelt den Versuchen unter Stickstoff, wobei diese durch mehrere Wechsel an kleineren endo- bzw. exothermen Reaktionen gekennzeichnet ist. Auch hier bilden sich neue Phasen, aufgrund des erneuten Anstiegs des Flächenverhältnisses (EMI) und einem Wendepunkt im DTA-Signal. Diese Reaktion ist im Vergleich mit den Messungen unter inerter Atmosphäre um 50 °C verschoben. Die im Anhang in Abbildung 10-5, Abbildung 10-6 und Abbildung 10-7 dargestellten Kurven zeigen die Überlagerung der Einzelversuche in unterschiedlichen Atmosphären.

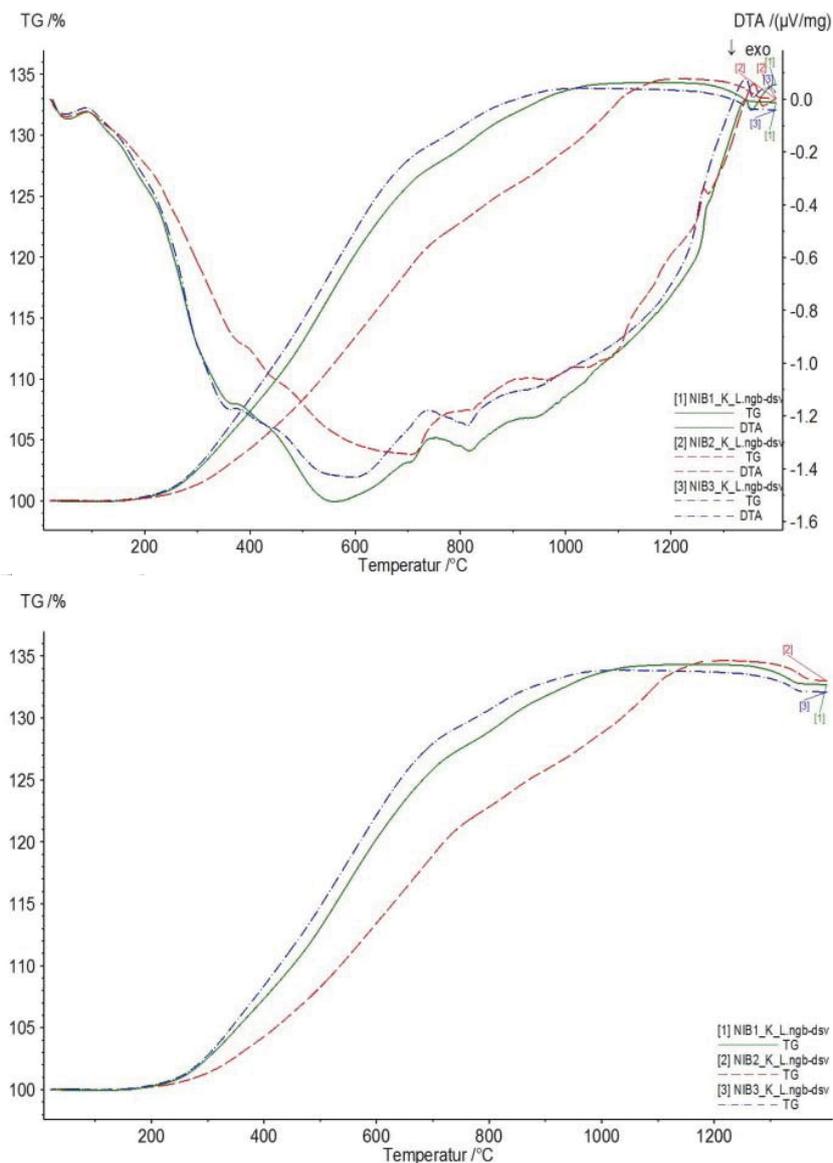


Abbildung 3-16: Signale der TG-/DTA- Messungen und Einzelbetrachtung des Massenänderung unter synthetischer Luft

Diese Untersuchungen der Charakterisierung von Magneten fanden aufgrund von Laugungsvorversuchen statt, wobei diese eine deutlich schnellere Auflösung des Sintermaterials (Nd-Fe-B) als jene des Schutzüberzuges zeigt. Insofern ermöglicht das Entmagnetisieren bei Temperaturen von 700 °C (basierend auf späteren Versuchsparameter gewählt) eine Vergrößerung der Fläche um 15 % (N<sub>2</sub>) bzw. 50 % (synthetische Luft) und Massenzunahmen von 6 % bzw. 25 %, mit der Möglichkeit eines Aufbrechens der Hülle durch diese physikalischen und chemischen Änderungen besteht. In diesem Fall dringt die Säure direkt in das zu laugende Material und erspart somit Zeit bei dem Löseprozess. Die Temperaturbeaufschlagung unter Luftatmosphäre besitzt den Nachteil, dass die entstehenden Oxide schwieriger hydrometallurgisch zu behandeln sind, wohingegen unter Stickstoff vorwiegend metallische Bestandteile bestehen bleiben und so leichter gelaugt werden.

Weiter Auswertungen der thermogravimetrischen Messungen sowie eine Auswahl der Schattenbilder aller Versuche am Erhitzungsmikroskop sind im Anhang der Abbildung 10-5 bis Abbildung 10-7 sowie Abbildung 10-15 bis Abbildung 10-21 zu entnehmen.

## 4. Vorstellung entwickelter Recyclingkonzepte und deren Durchführung

Nachfolgend werden der Versuchsaufbau der einzelnen Konzepte zur Aufbereitung und Aufarbeitung von Leiterplattenschrotte (K 1.1 bis K 1.4), sowie für „End-of-Life“-Festplatten (K 2.1 bis K 2.3) erläutert. Dieses Kapitel beschreibt neben den verwendeten Aggregaten auch die eingestellten Arbeitsparameter und Prozessbedingungen.

### 4.1 Pyrolyse

Die Abbildung 4-1 zeigt schematisch die Verfahrensabläufe aller vier Methoden sowie die eingesetzten Materialien und weiterführenden Versuche mit den erzeugten Produkten. Die grünen Markierungen (K 1.1 bis K 1.4) verdeutlichen die einzelnen Prozessrouten der entwickelten Konzepte.

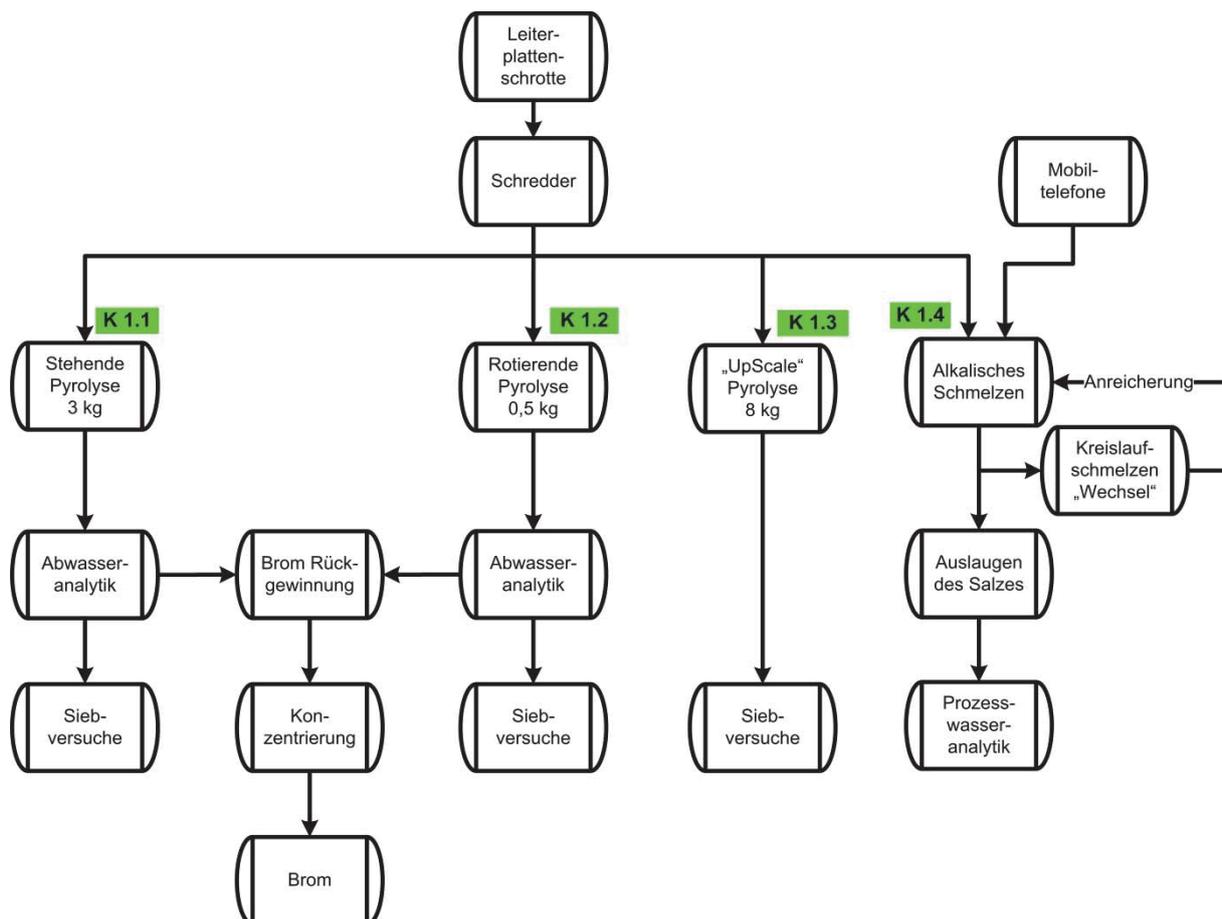


Abbildung 4-1: Verfahrensüberblick zur Erhöhung der Zielmetallkonzentration durch Kunststoffabtrennung

### 4.1.1 Stehende und rotierende Pyrolyse mit Bromrückgewinnung aus Prozesswässern (K 1.1 und K 1.2)

Die Auswahl der Versuchsparameter für die in weiterer Folge vorgestellten Verfahren erfolgt aufgrund zuvor gewonnener Erkenntnisse aus der Materialcharakterisierung. Diese grenzen z. B. den Bereich der Pyrolysetemperatur ein. Die gewählten Einstellungen beinhalten die gesamte Entgasung des Kunststoffes und reichen von 250 °C bis 600 °C. Die statistische Auswertung mittels der Software Modde 7 erfordert die minimal bzw. maximal vorgegebenen Werte. Die Zeit wurde dabei mit 30 Minuten bis vier Stunden festgelegt. Somit ist einerseits die Betrachtung der Pyrolysewirkung bei kurzer Kontaktzeit und andererseits eine ausreichend lange Dauer zur Umsetzung aller Reaktionen gewährleistet. Das Programm verlangt nach der mehrmaligen Wiederholung des Zentrumsversuches (verkörpert die Versuchseinstellungen nach dem arithmetischen Mittel), um dadurch eine Verbesserung des erstellten Modells zu erreichen. Der Einfluss der durchlaufenden Stickstoffmenge fand hierbei keine Beachtung und stellt nur eine sauerstofffreie Umgebung sicher. Zum Einbringen einer neuen Komponente in das Pyrolysesystem erfolgten die verschiedenen Versuche in zwei unterschiedlichen Bauformen. Ein Teil der Untersuchungen ermöglichen die Auswirkungen der Rotation des Aufgabegutes (K 1.2) auf das Entgasungsverhalten zu validieren, wohingegen bei der stehenden Pyrolyseform (K 1.1) keine Bewegung stattfindet. Die verschiedenen Experimente wurden am selbst konstruierten und gebauten Ofen- sowie Wäschersystem durchgeführt. Abbildung 4-2 zeigt die gesamte Anlage (K 1.1), wobei der Einsatz aufgrund der Retortengröße mit 3 kg limitiert ist. Die 3-D-Zeichnung erlaubt einen Blick ins Innere des Reaktionsgefäßes und stellt die Position des Aufgabegutes und den Eintrag der 22,5 l/min N<sub>2</sub> dar.

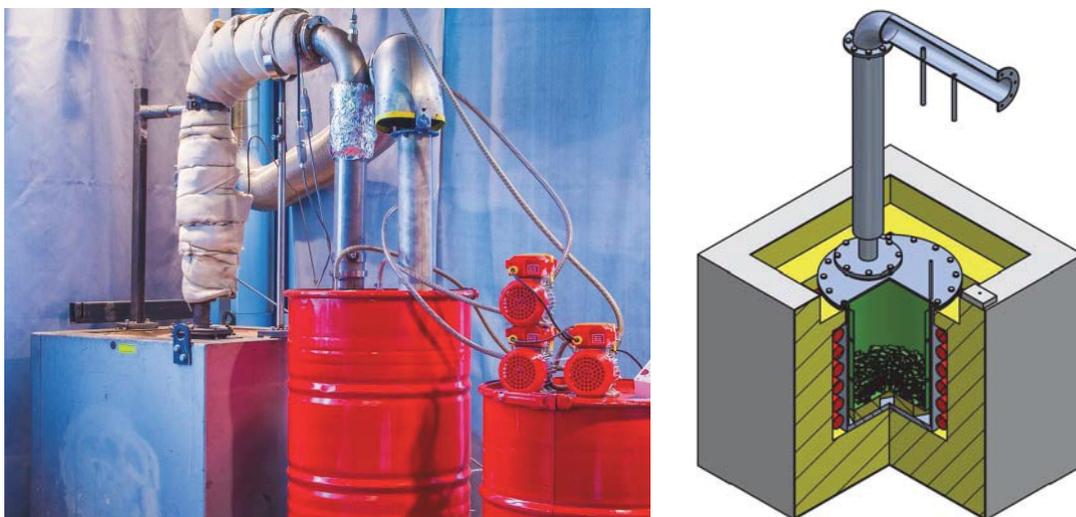


Abbildung 4-2: Pyrolyseofen, -retorteneinsatz und 120 Liter fassendes Abgaswäschersystem (links), 3-D-Konstruktionszeichnung der stehenden Pyrolyse (rechts)

Abbildung 4-3 zeigt den Versuchsaufbau der rotierenden Pyrolyse (K 1.2), mit einem maximalen Chargiergewicht von 0,5 kg. Die Retorte ist durch den Einschub in einen zweiten Stahlzylinder von der Umgebung abgeschottet und mit 11 l/min  $N_2$  gespült. Durch den Einsatz eines Phasenwandlers sowie Getriebe ist es möglich, die Umdrehungszahl auf vier pro Minute zu reduzieren und die angeschweißten Krählarne durchmischen die Aufgabe. In allen Versuchen startet die Verweildauer erst bei Erreichen der Prozesstemperatur.



Abbildung 4-3: Pyrolyseofen, Antrieb und Getriebe des Retorteneinsatzes und 120 Liter fassendes Abgaswäschersystem (links), 3-D-Konstruktionszeichnung (rechts)

Der eingebrachte Abgaswäscher verfügt über drei separate Wasserkreisläufe, wobei das Vorratsgefäß über 120 Liter Wasser, ohne alkalische Zusätze, verfügt (Abbildung 4-4). Von dort drücken drei Pumpen die Flüssigkeit durch ebenso viele Kegeldüsen, welche ein- und ausgangsseitig des Wäschers positioniert sind.

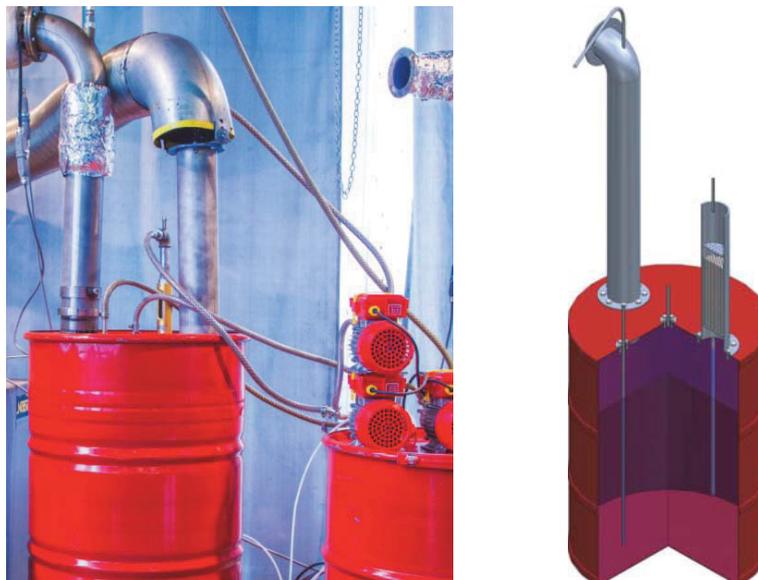


Abbildung 4-4: Aufnahme des Abgaswäschers (links) und 3-D-Zeichnung (rechts)

Die dritte Düse besprüht die Badoberfläche mit Wasser, bevor sie durch das Endrohr noch von mitgerissenen Tropfen befreit und in einem Abluftsystem behandelt wird. Das Anbringen von Begleitheizungen mit 400 °C an der Verbindung zwischen Ofen und Wäscher verhindert ein Auskondensieren der Pyrolyseprodukte und ermöglicht eine Umwandlung im Flüssigkeitsbehälter. Der Einsatz von Kegeldüsen mit einem Sprühwinkel von 60 ° (Eingang) bzw. 120 ° (Badoberfläche und Ausgang) verhilft aufgrund der guten Kontaktierung zu einem Auswaschen der Halogenverbindungen. Weitere Konstruktionszeichnungen sowie die zusammengesetzten Aggregate (Reaktionsgefäß und Abgaswäscher) sind der Abbildung 10-8 bis Abbildung 10-13 zu entnehmen.

Im Anschluss an die jeweiligen Versuche folgen ein Gegenwiegen der Aufgabe und eine Unterteilung mittels Siebung in fünf Kornklassen. Die dabei eingesetzte Maschenweite der Siebe betragen 4 mm (5 Mesh), 2 mm (10 Mesh), 1 mm (18 Mesh), 500 µm (35 Mesh) und darunter. Die Gewichtsdiﬀerenz zeigt, wie viel vom organischen Material in die Gasphase übergeht. Bei der Betrachtung der Partikelgröße nach dem Versuch erlaubt einen weiteren Vergleichspunkt zwischen den einzelnen Bauformen. Abbildung 10-14 und Tabelle 10-3 bis Tabelle 10-5 zeigt die Parameter aller Experimente der Aggregate, wobei mit Symbolen versehene Markierungen (Stern [137], Dreieck [138]) aus einer betreuten Master- bzw. Bachelorarbeit stammen.

Nach jedem Experiment erfolgt die Entnahme von Flüssigkeit aus dem 120 Liter fassenden Wäscher. Die Analyse der Elemente Sb, Cl, F und Br, deren Anreicherung durch Eindampfen und somit einer weiteren Erhöhung der Probenkonzentration ermöglicht das Wiedergewinnen von Brom aus der toxischen Lösung. Ebenso beschreibt dies die gute Aufnahme von Chloriden, Fluoriden und Bromiden in Wasser. Vor dem Oxidieren durch Zugabe von Cl<sub>(g)</sub> erfährt die Probe ein Abtrennen des Wassers und eine Filtration zur Abtrennung der festen und zähflüssigen Bestandteile (Entnahme der Wäscherflüssigkeit (vier 2 l Proben) für Br-Versuche nach der Pyrolyse von 18,5 kg Schrott, bei einem Organikverlust von 2,7 kg unter verschiedenen Parametern). Den Versuchsaufbau zum Eindicken der Lösung bei 105 °C Dampftemperatur (gemessen vor dem Rückflusskühler) und jenen zur Bromgewinnung mit doppelter Kühlfalle und Kondensationsbehältnis zeigt Abbildung 4-5. Zur weiteren Steigerung der Br-Konzentration werden jeweils zwei behandelte Proben zusammengemischt. Das Vermengen von Salzsäure und Kaliumpermanganat setzt Chlorgas frei, welches durch einen keramischen Spülstein in die auf 85 °C erwärmte, flüssige Lösung eingebracht wird. Die Kontaktierung ermöglicht eine Überführung des Ions in ein Molekül und durch Erhöhen des Partialdruckes in der Lösung, welches nach dem Einbringen von Stickstoff verdampft.



Abbildung 4-5: Versuchsaufbau zur Konzentrationssteigerung (links) und Br-Herstellung durch  $\text{Cl}_{(g)}$  (rechts)

#### 4.1.2 Pyrolyse mit gesteigerter Einsatzmenge „UpScale“ (K 1.3)

Zur Kontrolle der gewonnenen Ergebnisse auf deren Reproduzierbarkeit bei der Steigerung des Einsatzes, wurden Versuche in einem größer dimensionierten Aggregat durchgeführt. Dieser umfasst einen Abgaswäscher mit einem Volumen von zirka 300 Liter Flüssigkeit. Der Ofeneinsatz erlaubt die Chargierung von 8 kg Material. Das Spülen des Innenraums mit 31 l/min Stickstoff verdrängt den Luftsauerstoff aus dem Reaktionsgefäß. Dabei erfolgte nach dem Ende des Versuches dieselbe Siebuntersuchung wie bei den vorher beschriebenen Konzepten, um eine einheitliche Aussage bezüglich der Korngrößenverteilung zu treffen.

#### 4.1.3 Kunststoffentfernung unter Zuhilfenahme von alkalischen Schmelzen (K 1.4)

Die Versuche zur Kunststoffentfernung unter Zuhilfenahme von alkalischen Salzschnmelzen erfordern ein chemisch beständiges Tiegelmateriale, welches auch den Bedingungen bei erhöhten Temperaturen (200–300 °C) standhält. Nickel erwies sich als beste Lösung, da erste Tastversuche mit Glas und Graphit scheiterten. Um die gute Wärmeleitfähigkeit des Metalls zu nutzen, wurde ein Heizband mit Thermoelement unter einer Isolierschicht verlegt. Dieses erlaubt ein schnelles Aufheizen auf die Versuchstemperatur und wirkt einem starken Überhitzen, wie z. B. in einem Widerstandsofen, entgegen. Ein Deckel sorgt für das kontrollierte Einleiten des Prozessgases und einem Auslass der Abluft. Ebenso befindet sich neben der eutektischen Salzmischung (59 % KOH und 41 % NaOH vgl. [14]) noch ein eingelegtes Metallgitter, welches die Entnahme nach Ende der Versuchszeit erleichtert. Als

Parameter für die durchgeführten Experimente wurde die Temperatur zwischen 200–250 °C und die Behandlungsdauer zwischen 15–90 Minuten gewählt. Zur Erhöhung des Durchsatzes verliefen einige Versuche im sogenannten „Wechsel“. Dies bedeutet, dass die Salzschmelze mit frischem Aufgabegut in Kontakt kommt, im Gegensatz dazu, dasselbe Salz weiter im Versuch Verwendung fand und dies zu einem Kreislauf führt. Die Variation von E-Schrott zu Salzverhältnis verändert sich anteilig zwischen 25 % und 100 % EAG-Zugabe. Des Weiteren erfolgte der Einsatz von zwei unterschiedlichen Schrottsorten. Zum einen besteht das Aufgabegut aus demontierten und geschredderte Leiterplatten aus PCs und Laptops und zum anderen aus unterschiedlichen Mobiltelefonen. Diese erfordern aus Sicherheitsgründen ein Entfernen des Lithium-Ionen-Akkus, ansonsten aber keinerlei weitere Vorbereitung. Das Einblasen von Luft ermöglicht ein Verbrennen der Kohlenwasserstoffe aufgrund der kurzfristig freiwerdenden Energie, und ermöglicht mit dem großen Stickstoffanteil auch einen stabileren Reaktionsablauf. Vorversuche unter reinem Sauerstoff führten zum starken und unkontrollierten Anstieg der Temperatur und in weiterer Folge zum Versuchsabbruch. Die genauen Parameter beim Einsatz von PCB-Schrotten sind im Anhang der Tabelle 10-6 und für defekte Mobiltelefone der Tabelle 10-7 zu entnehmen.

Nach Ende des Versuches und Abkühlen der Salzschmelze wird das Produkt mit Wasser mehrmals gewaschen und gefiltert sowie die gereinigten, festen Bestandteile rückgewogen, um den Massenverlust festzuhalten und unter dem Stereomikroskop auf Kunststoffrückstände untersucht. Durch Messungen mittels Spurenanalytik (ICP-MS) ergeben sich Rückschlüsse auf möglicherweise gelöste Metalle in der Waschlösung. Die Abgas- und Staubuntersuchung einer unabhängigen Prüfgesellschaft erlaubt Aussagen bezüglich der Umwelt- sowie Arbeitsplatzgefährdungen dieses Prozesses und werden im folgenden Kapitel behandelt.

## **4.2 Zielmetallgewinnung aus seltenerd-basierenden Festplatten**

Die Probleme der Aufbereitung von seltenerdhaltigen Festplatten führen zur Entwicklung eines Konzeptes, welches den Einsatz der Festplatten im unbehandelten Zustand vorsieht und diese einem thermischen Prozess unter inerter Atmosphäre zuführt. Um die Stabilität der Magneten zu testen und ein Aufschmelzen oder starkes Erweichen während des thermischen Prozesses zu verhindern, wurden Vorversuche mit ausgebautem Material durchgeführt. Diese zeigten keine Änderungen an der Form, unabhängig vom Spülgas (N<sub>2</sub> oder Luft), aber leichte Risse und Defekte an der Oberfläche. Zusätzlich erfolgte eine mechanische Aufarbeitung, um das Öffnen des Speichermediums zu erreichen, womit auch

ein anderer Ansatz betrachtet wird. Abbildung 4-6 zeigt das entwickelte Konzept und unterteilt dieses in weitere Prozessrouten welche mit K 2.1 bis K 2.3 gekennzeichnet sind.

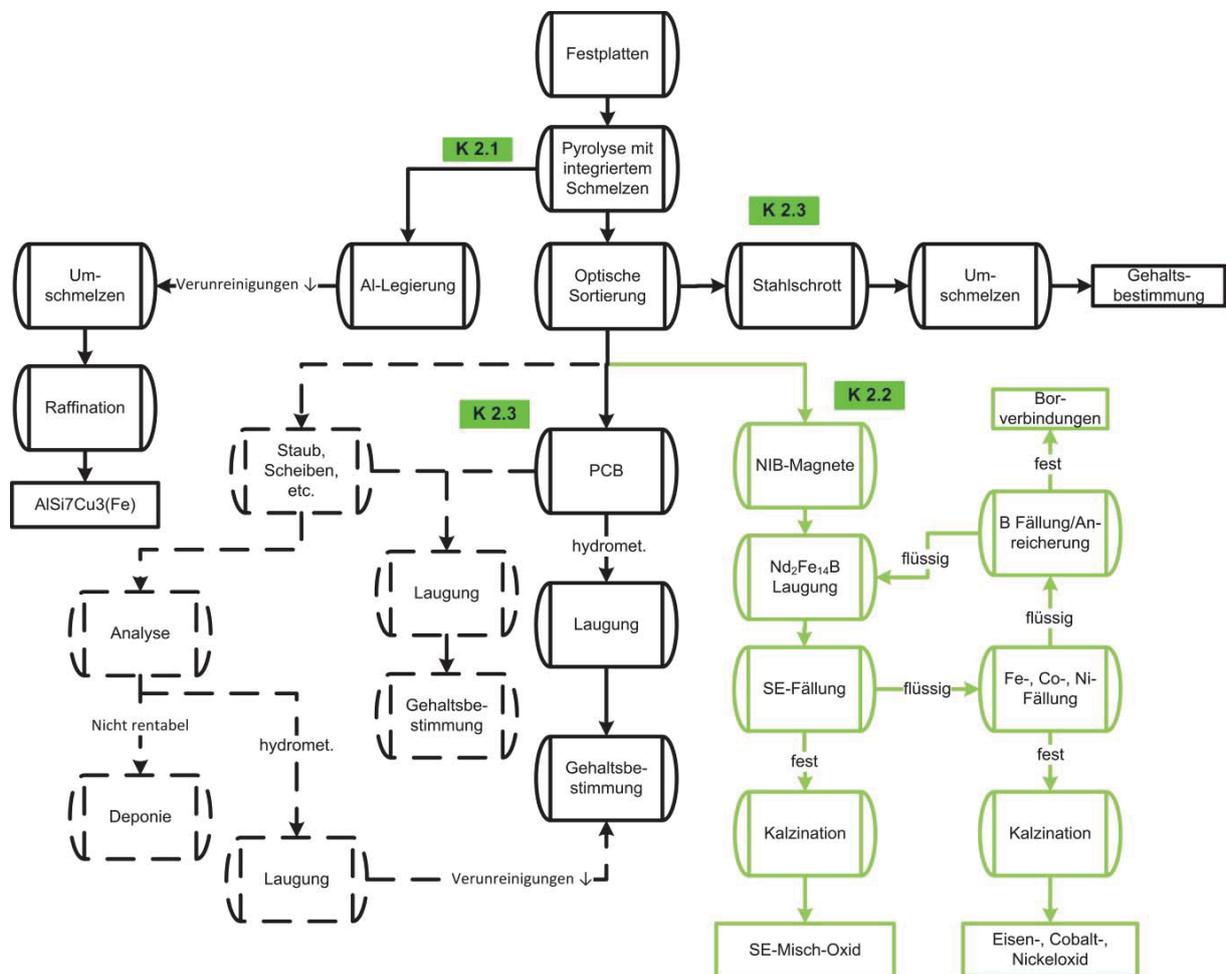


Abbildung 4-6: Verfahrensüberblick zur Aufbereitung und Aufarbeitung von seltenerdhaltigen Festplatten

#### 4.2.1 Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (K 2.1)

Grundidee des Versuchsaufbaus in Abbildung 4-7 liegt im Aufschmelzen des Al-Rahmens, um so durch einen optischen Sortierprozess die Magnete aus der Festplatte zu extrahieren. Ein Experiment unter inerter Atmosphäre beinhaltet eine gleichzeitige Pyrolyse des aufgegebenen Speichermediums und ermöglicht eine weitere Metallrückgewinnung. Der Einsatz einer Stahlretorte mit eingelegtem Abtropfgitter diente einerseits dem Trennen der Aluminiumlegierung und andererseits der Abschirmung von teilweise abdampfenden Kohlenwasserstoffen. Das Abgas passiert drei Waschflaschen, welche die geringe Menge der Pyrolyseprodukte aus den einzelnen eingesetzten HDDs reinigen kann. Die Behandlungsdauer beträgt 180 Minuten, wobei diese erst nach dem Erreichen der jeweiligen

Einsatztemperatur (350–650 °C) startet. Zur Überwachung misst ein Thermoelement die Temperatur innerhalb der Retorte.



Abbildung 4-7: Aufbau der Tastversuche zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen

Zur Steigerung des Durchsatzes erfolgte ein Vergrößern des Aggregates mit Etagenaufbau. Die moderne, computergesteuerte Ofenregulierung erlaubt ein präzises Einstellen der Aufheizraten, welche ebenfalls die Abtrennung beeinflussen. Somit ergeben sich für die weiteren Versuche „Gesamtzeiten“, welche das Aufheizen und die Haltezeit berücksichtigen. Tabelle 4-1 zeigt die verschiedenen Einstellungen der Untersuchungen mit dem Einsatz von mehreren Festplatten, wobei die Aufheizrate erst ab 100 °C gerechnet wird, um jeweils einen gemeinsamen Startpunkt zu definieren. Unterhalb dieser Temperatur finden keine signifikanten Reaktionen statt.

Tabelle 4-1: Parameter bei den Versuchen zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von Festplatten

Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Aufheizrate [°C/min]	Aufheizzeit [min]	Gesamtzeit [min]
700	300	200	180	480
700	240	200	180	420
700	180	266	135	315
700	120	266	135	255
700	120	400	90	210
700	60	266	135	195
700	60	400	90	150
650	180	314	105	285
650	120	314	105	225
650	120	367	90	210
650	60	314	105	165
650	60	367	90	150

Zum optimalen Abtropfen des Aluminiums und Steigerung des Durchsatzes sind die Festplatten senkrecht auf eine Gitterkonstruktion gestellt. Durch die höhere potenzielle

Energie dringt das flüssige Al durch die Löcher und sammelt sich in einer Tropfasse. Dabei erfolgen eine Trennung und ein Öffnen der HDDs. Aufgrund dessen verlieren die Schrauben ihren Halt im Gewinde und das ermöglicht die Separierung der Wertstoffe. Den Aufbau, mit Auffangbehälter und Rückhalterost, zeigt Abbildung 4-8. Die weiteren Etagen werden unter Zuhilfenahme von Distanzhaltern darüber gesetzt. Durch die Geometrie des Ofenraums ist der Einsatz begrenzt.

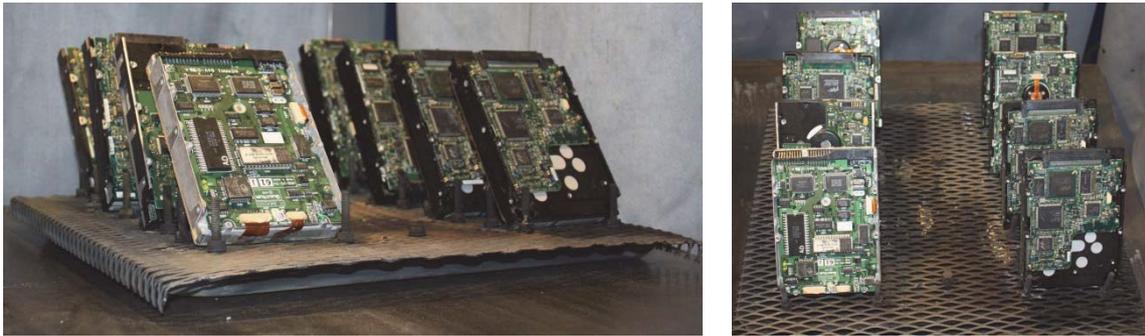


Abbildung 4-8: Stehender Aufbau der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen

Das Aufschmelzen der abtropfenden Al-Legierung bedarf eines Schutzgases, welches eine  $Al_2O_3$ -Bildung verhindert. Die Beprobung vor und nach der Spülgasbehandlung zur Veränderung des makroskopischen Gefüges zeigt sich anhand von Schliffen im Lichtmikroskop. Ebenso dient eine Funkenspektroskopie der Bestimmung der beinhalteten Elemente und ermöglicht die Zuteilung einer Legierungsklasse.

#### 4.2.2 Laugungs-, Fällungs- und Kreislaufversuche von $Nd_2Fe_{14}B$ -Magneten (K 2.2)

Eine nachfolgende optische Sortierung trennt die einzelnen Fraktionen auf. Abbildung 4-6 zeigt die drei zu behandelten Reststoffströme. Große Bedeutung besitzen dabei die  $Nd_2Fe_{14}B$ -Magneten (grün markierter Aufarbeitungsweg). Hierbei sieht das Konzept eine salzsaure Laugung der Magnete bei unterschiedlichen Temperaturen (20–80 °C), Konzentrationen (10–32 % HCl) und Behandlungszeiten (2–10 Stunden) vor. Vor der Chargierung erfolgen keine weiteren Behandlungen und auch der Schutzüberzug wird vorab nicht entfernt. Die Parameter für die Laugung sind unter Tabelle 10-9 und Tabelle 10-10 angeführt. Das Ziel und die Grundlage zur Validierung dieses Behandlungsschrittes liegt in der vollständigen Auflösung des Magneten bei einer möglichst niedrigen Temperatur, kürzester Kontaktzeit und geringsten Säurekonzentration. Um das Ansammeln von Wasserstoff und die damit verbundene Reaktion aufgrund einer Energiezufuhr zu unterdrücken, erfolgt eine Spülung des Glasaufbaus mit  $N_2$ . Der  $H_2O$ -/HCl-Verlust während

der Laugung aufgrund zu hoher Temperatur wird die Kondensation mittels wasserdurchflossenem Rückflusskühlers erzwungen.

Das in Lösung bringen der Metalle erfordert eine anschließende Fällung mittels geeigneter Verbindungsbildung, um einen festen Rückstand zu bilden. Das Einbringen von Oxalsäure in die Laugungsflüssigkeit bietet eine sehr selektive Variante zur Rückgewinnung der Seltenen Erden als sogenannte Oxalate. Diese sind im vorherrschenden Milieu nicht löslich und reagieren vorzugsweise mit den Zielmetallen. Die Variation der Parameter betrifft wiederum die Temperatur in einem Bereich von 20 °C bis 50 °C, einer stöchiometrischen und erhöhten Zugabe von zusätzlichen 20 %, 60 %, 80 % und 100 % sowie einer Kontaktzeit zwischen 30 und 120 Minuten. Der detaillierte Versuchsplan und die benötigten Mengen an Oxalsäure sind dem Anhang den Tabelle 10-12 und Tabelle 10-13 zu entnehmen. Vorversuche bei der Laugung und in weitere Folge der Fällung zeigten, die Selektivität der Oxalsäure in Bezug auf die Seltenen Erden. Die erneute Zugabe von  $C_2H_2O_4$  ermöglicht bei ausreichender Dauer und kontinuierlichem Rühren ein erneutes Ausfällen von Metalloxalaten. Diese bestehen aus Eisen, Nickel und Cobalt und bilden ebenso einen unlöslichen Rückstand. Aus diesem Grund reichert sich das Bor, welches keine Oxalate formt, in der Flüssigkeit an. Die Säure wird, unter Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Zerstörung der verbliebenen Hydroxidverbindungen und Zusatz von einer geringen Menge frischem Lösungsmittel, mit neuen Magneten kontaktiert. Die Parameter der schrittweisen Elemententfernung sind für alle sechs Kreislaufauflaugungen im Anhang dargestellt (Tabelle 10-16–Tabelle 10-21). Die finale Zugabe von Oxalsäure befreit die Lösung von weiteren Elementen mit Neigung zur Oxalatbildung und ermöglicht eine anschließende Fällung des Bors als unlösliche Verbindung.

Zur Abtrennung der Oxalat-Gruppe erfolgt eine thermische Behandlung in einem widerstandsbeheizten Ofen. Die Variation von Zeit und Temperatur ermöglicht dabei die Überführung in ein Oxid, welches zur weiteren Metallgewinnung eingesetzt werden kann. Das Versuchsraster und die Bezeichnung der jeweiligen Experimente zur SE-Kalzination sind im Anhang in Tabelle 10-14 und Tabelle 10-15 gelistet.

### **Behandlung weiterer Materialströme (K 2.3)**

Zwei weitere Wertstoffe bilden die Leiterplatten, welche großen Mengen an Kupfer und Edelmetallen beinhaltet sowie die Scheiben und Stäube aus dem Prozess, wobei letztere, aufgrund der geringen Zielelementenkonzentration, eine untergeordnete Rolle in der nachfolgenden Betrachtung spielen.

Die Leiterplatten der HDD sind eine große Quelle für Kupfer, Nickel und Edelmetalle aus E-Schrotten. Dabei gilt es diese auf ihren Wertstoffinhalt zu prüfen und dabei

Gehaltsbestimmungen durchzuführen. Diese erfolgten sowohl mit den aussortierten PCBs, als auch mit der gesamten Reststoffmischung (exklusive Bauteile aus Al-, und NIB-Fraktion bzw. den Abdeckplatten) und getrennt voneinander. Diese Betrachtung ermöglicht die Abschätzung, inwiefern ein zusätzlicher Sortiervorgang von Bedeutung ist. Ebenso wurde der Elementgehalt der Magneten im Spindelmotor durch einen salzsauren Aufschluss mittels ICP-MS analysiert.

Bei den vorherrschenden Temperaturen sind die Stahlbleche der HDD noch im festen Aggregatzustand aber von organischem Material befreit und können so einer Aufarbeitung zugeführt werden. Die aussortierte Stahlfraktion erfuhr eine Schmelzbehandlung unter reduzierenden Bedingungen, um eine Oxidation und daraus folgende Schlackenbildung zu vermeiden. Anschließend werden die Proben mittels Funkenspektroskopie auf ihre Zusammensetzung geprüft.

## 5. Ergebnisse der vorgestellten Recyclingkonzepte

Nachfolgend sind die Ergebnisse der entwickelten Recyclingverfahren dargestellt. Der Fokus richtet sich dabei auf die Rückgewinnung der Zielmetalle und Verwertung einer Vielzahl der anfallenden Nebenprodukte im Sinne einer nachhaltigen Prozessführung.

### 5.1 Ergebnisse der pyrolytischen Vorbehandlung und Bromgewinnung aus Prozessabwässern (K 1.1–K 1.3)

Abbildung 5-1 veranschaulicht die Ergebnisse aus den Untersuchungen aller drei Bauformen zur Pyrolyse. Das stehende Aggregat weist einen steigenden Gewichtsverlust bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten auf. Dabei ist ersichtlich, dass die thermische Streuung einen viel größeren Einfluss auf das Abdampfen der Organik hat als die Dauer des Prozesses.

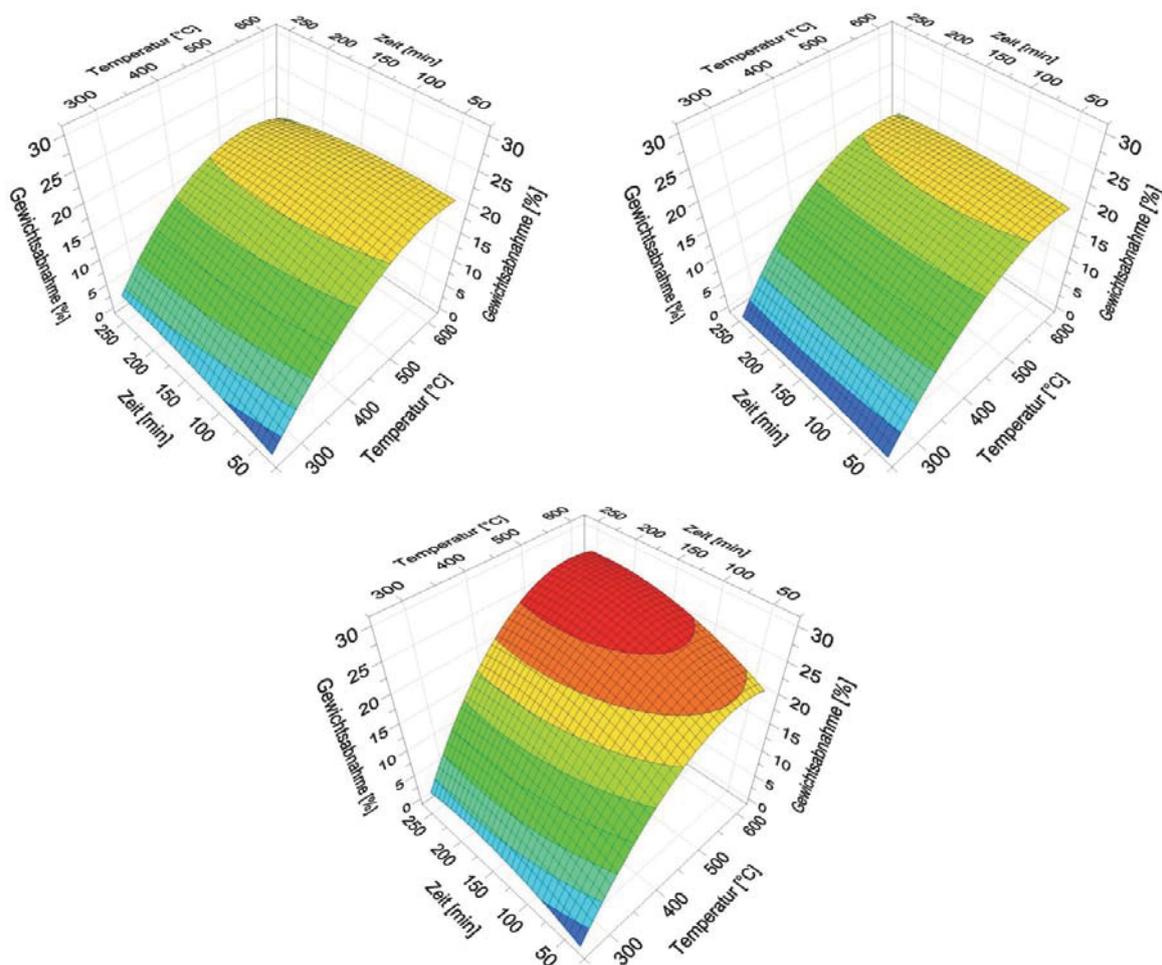


Abbildung 5-1: Gewichtsabnahme der Versuche mit der stehenden K 1.1 (links), UpScale- K 1.3 (rechts) und rotierenden K 1.2 (unten) Pyrolyseaufbau

Die Einstellung der niedrigsten Arbeitsparameter (250 °C/30 min) weisen nur geringe Massenabnahmen (< 1 %) auf. Eine Steigerung der Temperatur ermöglicht höhere Werte, wobei die Behandlungsdauer an Einfluss verliert. Bei 600 °C und unabhängig von der Zeit sind Spitzenwerte der abdampfenden Organik von bis zu 21 % zu erreichen. Ähnlich gestaltet sich die Situation beim UpScale-Aggregat. Auch hier beträgt die maximale Gewichts Differenz zirka 21 %. Der Einfluss bei 600 °C ist wiederum stärker als jener von 250 °C, wobei der Haltevorgang (bei K 1.3) noch geringere Auswirkungen mit sich bringt, als in dem zuvor beschriebenen Prozess (K 1.1). Der Verlust (K 1.3) ist im unteren T-Bereich geringer als bei der stehenden Bauform. Generell sind die Bereiche gleicher Organikverluste bei größerem Einsatz kleiner. Dieser Zustand ist durch die Farbstreifen in beiden Diagrammen gekennzeichnet. Weiters fällt auf, dass sich die Zone mit maximaler Gewichts Differenz unterschiedlich weit erstreckt (bei Vergleich K 1.1 und K 1.3).

Ganz anders sieht die Situation bei der Betrachtung der Ergebnisse der rotierenden Pyrolyse (K 1.2) aus. Die Massenabnahme ist hier um bis zu 10 % größer als bei K 1.1 und K 1.3, aufgrund der guten Durchmischung sowie den somit geschaffenen Verhältnissen zum besseren Ausgasen. Dieser ist mit maximal 30 % zu beziffern. Auch verläuft der Bereich um 20 % Gewichtsreduktion (gelbe Fläche) schon bei niedrigeren Temperaturen (400–450 °C). Bei 250 °C verhält sich das Einsatzgut trotz Drehbewegung gleich wie ohne Rotation und erfährt nach geringer Haltezeit nur wenig Abnahme. Die genauen Auswertungstabellen sind im Anhang in Tabelle 10-22 bis Tabelle 10-28 angeführt.

Die Ergebnisse der Siebuntersuchungen des Rückstandes zeigt Abbildung 5-2. Einerseits sind dabei die genauen Massen der Kornklassen aller Untersuchungen dargestellt und andererseits eine Auswahl an Experimenten aller drei Bauformen (N, R, U) untereinander verglichen. Die Versuche 1 (250 °C/30 min), 2 (600 °C/30 min), 3 (250 °C/240 min), 4 (600 °C/240 min) stellen jeweils die Kombination aus minimal bzw. maximal festgelegten Parameter dar, 9, 10 und 11 (425 °C/135 min) die Zentrumsversuche mit den mittleren Einstellungen. Die fehlende Länge bis auf den jeweiligen Endwert der Ordinate, welcher die Aufgabe widerspiegelt, veranschaulicht den prozentuellen Abtrag an organischem Material. Weiters zeigen die Balkendiagramme auch, dass ein Hauptteil der ausgetragenen Fraktion größer als 4 mm ist. Dies führt zu einer leichteren Handhabung beim Einsatz in weiteren Schmelzaggregaten und bedarf keiner zusätzlichen Agglomeration. Nach Aufschlüsselung ausgewählter Versuche, in Prozentangabe des Rückstandsgewichtes, lassen sich die drei Pyrolyseaggregate sehr gut vergleichen. So weisen die stehende und die UpScale-Bauweise wenig Unterschiede in Bezug auf die Kornklassen auf, lediglich zeigt letztere einen etwas geringeren Bereich < 4 mm. Die Betrachtung der Versuche mit niedriger Temperatur und kurzer Verweildauer (N1, U1, R1) besitzen jeweils nur einen kleinen Feinanteil. Ganz anders ist die Situation bei den Versuchen mit den maximalen Einstellungen (600 °C/240 min). Das

stückige Material nimmt dabei nur noch 60 % des gesamten Austrages an (K 1.2). Dies deutet auf eine zerkleinernde Wirkung der pyrolysierten Leiterplattenstücke bei längeren Behandlungszeiten, da sich der Bereich in der Untersuchung R3 (K 1.2; 250 °C/240 min) nicht so ausgeprägt darstellt. Der Feinanteil unter < 500 µm ist aufgrund der Pyrolysewirkung sowie dem nach der Behandlung verbleibenden Kohlenstoffs bei der Einwirkung von höheren thermischen Belastungen größer und steigert sich durch die rotierende Bewegung.

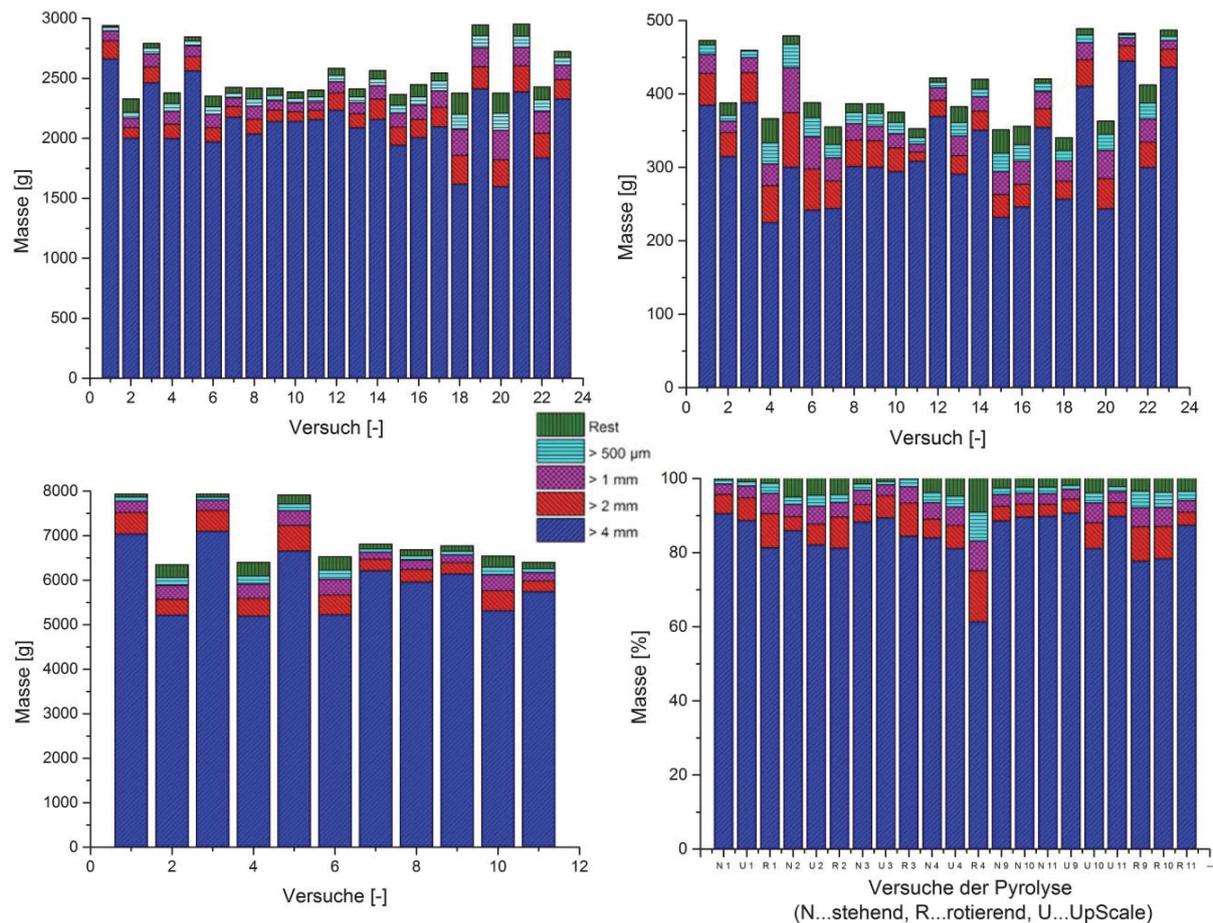


Abbildung 5-2: Ergebnisse der Siebuntersuchungen der einzelnen Versuche (stehende: oben links, rotierende: oben rechts, UpScale: unten links) und Vergleich aller drei Konzepte (unten rechts)

Die bei der Pyrolyse entstehenden Prozesswässer erhalten nachfolgend eingehende Betrachtung. Das Steigern des Bromgehaltes durch Abtrennen von H<sub>2</sub>O kann auch über den pH-Wert ausgedrückt werden. Den Verlauf der vier genommenen Proben zeigt Abbildung 5-3, wobei jede Stunde eine Messung erfolgt. Der Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen des Kondensats ist während des gesamten Zeitraumes im neutralen Bereich. Der Versuch endet infolge eines konstanten pH-Wertes und keiner weiteren Änderung innerhalb von zwei Stunden. Als Versuchslösung zur Bromgewinnung dienten dabei jeweils das Zusammenmischen von Probe 1 und 3 sowie 2 und 4 um eine höhere Br-Konzentration und dadurch eindeutige Ergebnisse zu erlangen.

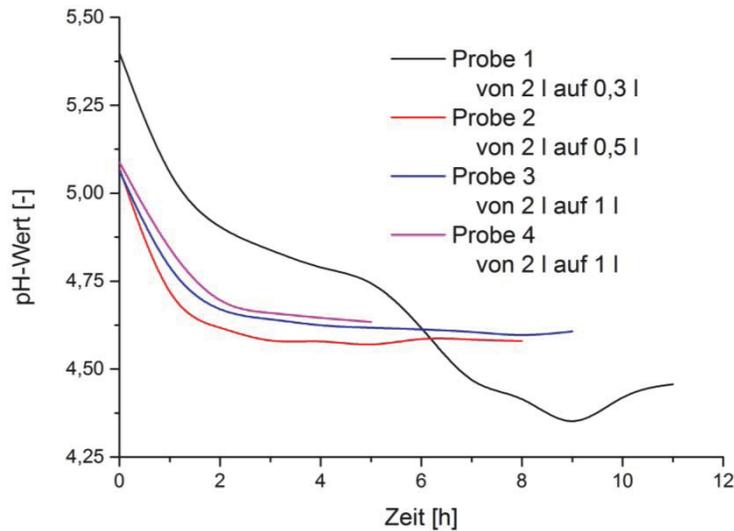


Abbildung 5-3: Verlauf des pH-Wertes bei der Konzentrationssteigerung durch Wasserabtrennung

Der pH-Wert beträgt bei drei Proben zirka 4,6 und ist nur bei größerer Wasserabtrennung leicht verringert (4,4). Diese minimalen Unterschiede haben in weiterer Folge durch das Vermengen der Lösungen keinen Einfluss. Dies erfolgt zur Steigerung der Br-Menge in der Versuchsflüssigkeit. Nach dem Einleiten des Chlorgases und anschließendem Spülvorgang mittel  $N_2$  sind an der Versuchsapparatur vereinzelt rotbraune Ablagerungen zu erkennen, welche auf einen Bromaustrag hinweisen. Ebenso ändert sich die Farbe während des  $Cl_2$ -Einleiten und schlägt einen orange bis rötlichen Farbton um. Trotz Einbringen von Stickstoff in die Lösung und damit verbundener Erhöhung des Partialdrucks in der Flüssigkeit gelang es nicht, das Brom vollständig zu verflüchtigen. Einerseits hängt dies mit der Flüssigkeitstemperatur von  $85\text{ }^\circ\text{C}$  zusammen und ist zum anderen durch die Zufuhr des kalten Spülgases begründet. Dies dürfte die Verdampfung hemmen und so bleibt das Brom oxidiert in der Flüssigkeit zurück. Die Abbildung 5-4 zeigt das hoch viskose Br, welches die charakteristische Farbe aufweist.



Abbildung 5-4: Aufnahmen des gewonnenen, flüssigen Broms

## 5.2 Ergebnisse der Kunststoffentfernung durch Behandlung mittels alkalisches Schmelzen (K 1.4)

Die Kontaktierung des E-Schrottes mit der eutektischen Salzmischung über 200 °C zeigt eine sofortige Reaktion und führt kurzzeitig zu einer exothermen Reaktion. Nach Versuchsende und Abkühlen der Schmelze erfolgen ein Lösen mit destilliertem Wasser und eine Filtration der zurückbleibenden Bestandteile. Die Elemente Indium, Gallium und Germanium sammeln sich in der Waschlösung und werden mittels Spurenanalytik (ICP-MS) analysiert. Die Gewichts Differenz nach der Behandlung sowie die Elementgehalte sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Ein weiterer Waschvorgang reinigt die Schrotte zusätzlich und sammelt erneut Sondermetalle (Tabelle 5-2). Die Hochrechnungen auf 1000 g Chargierung zeigen die Gehalte, welche aus dem Einsatzmaterial extrahiert wurden.

Tabelle 5-1: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert in der Waschlösung (PCB)

Serie	Diff.	Lösung	In	Ga	Ge	In	Ga	Ge
#	[%]	[l]	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg	mg/kg	mg/kg
X 1	Versuch aufgrund exothermer Reaktion fehlgeschlagen							
X 2	9,9	0,44	3,28	0,55	0,02	14,37	2,41	0,08
X 3	14,2	0,92	1,32	0,42	0,04	12,06	3,84	0,39
X 4	28,8	0,95	3,21	0,37	0,04	30,18	3,52	0,35
X 5	25,5	0,59	2,92	0,50	0,03	16,90	2,89	0,15
X 6	19,4	0,84	4,36	0,43	0,03	36,34	3,58	0,21
X 7	20,5	2,00	3,02	0,36	0,02	60,04	7,16	0,32
X 8	21,2	1,00	6,89	0,83	0,03	68,22	8,22	0,34
X 9	16,3	0,70	11,40	0,74	0,03	79,32	5,15	0,22
X 10	31,8	0,90	8,00	1,05	0,03	71,57	9,39	0,24
X 11	14,0	0,80	5,01	1,28	0,02	39,84	10,18	0,17
X 12	21,5	1,07	4,32	0,49	0,02	46,04	5,22	0,19
X 13	12,9	0,81	2,68	1,40	0,02	21,71	11,34	0,17
X 14	19,7	0,71	7,88	0,54	0,01	55,78	3,82	0,09
X 15	23,3	1,00	10,90	1,70	0,20	54,42	8,49	1,00
X 16	20,7	0,99	9,55	1,39	0,14	31,50	4,58	0,46
X 17	39,7	1,70	9,14	1,56	0,25	103,59	17,68	2,83
X 18	16,2	0,85	11,30	1,84	0,57	32,00	5,21	1,61
X 19	20,0	1,58	10,40	0,94	0,17	36,39	3,29	0,59
X 20	42,55	1,1	5,92	1,17	0,29	32,46	6,42	1,59
X 21	38,5	1,75	0,59	0,51	0,03	5,16	4,46	0,26

Tabelle 5-2: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert nach dem 2. Waschen

Serie	Lösung	In	Ga	Ge	In	Ga	Ge
#	[l]	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg	mg/kg	mg/kg
X 15	0,70	0,01	0,06	0,14	0,05	0,22	0,49
X 16	0,72	0,02	0,13	0,14	0,06	0,31	0,34
X 17	0,88	0,01	0,08	0,17	0,08	0,47	1,00
X 18	0,75	0,17	0,67	0,08	0,42	1,67	0,19
X 19	1,22	0,12	0,33	0,15	0,33	0,89	0,41

Hochgerechnet ergeben sich dabei Sondermetallgehalte zwischen 50–100 mg/kg Indium, bis zu 20 mg/kg Gallium und geringe Mengen an Germanium. Diese Konzentrationssteigerung erlaubt die Metalle aus dem Prozess zu schleusen und im Anschluss aufzuarbeiten. Die Sammelwirkung von alkalischen Schmelzen führt zu einer Selektivität hinsichtlich Kupfer und Gold welche weiterhin im festen Rückstand verbleiben. Aufgrund der niedrigen Temperaturen von maximal 250 °C ist eine Bildung von Dioxinen und Furanen unwahrscheinlich. Messungen der Staubkonzentration sowie Stickoxide, ungebrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid blieben während des gesamten Versuches deutlich unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte (Abbildung 5-5). Lediglich ein kleiner Ausschlag an unverbrannten Kohlenwasserstoffen ist zu Beginn des Versuches detektiert worden, welcher weder den Menschen noch die Umwelt gefährdet.

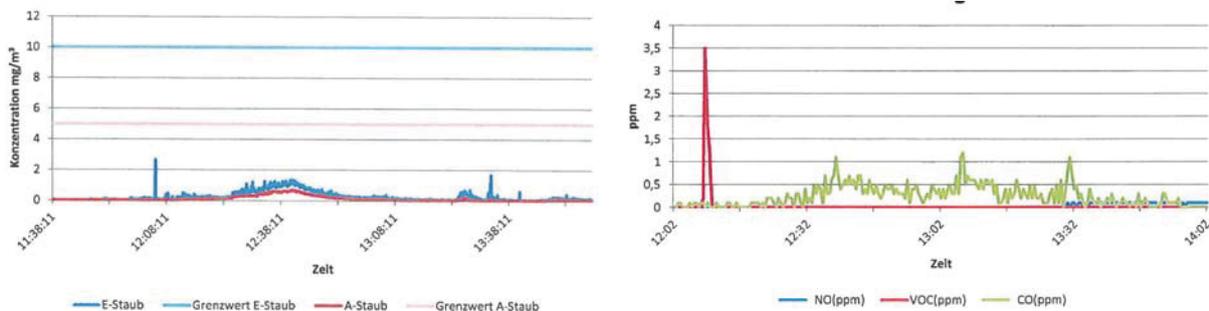


Abbildung 5-5: Auszug aus dem Prüfprotokoll der Messungen des Staubgehaltes und verschiedener Gase

Die optische Auswertung der Leiterplattenstücke nach der alkalischen Behandlung durch Aufnahmen mittels Stereomikroskop (STM) veranschaulicht eine vollständige Entfernung des Kunststoffes. Die Abbildung 5-6 zeigt die metallischen Bestandteile sowie den Glasfaserkern. Versuch X 11 ist ein gutes Beispiel für eine nicht vollkommenen Abtrennung der Organik. Im oberen Teil des Bildes sind noch immer die grünen Kunststoffpartikel zu erkennen. Dies führt zu dem Schluss, dass es hier keinen oder nur unzureichenden Kontakt zwischen der Schmelze und dem PCB gab. Letzteres zeigt die Aufnahme aus X 6, bezüglich eines schlechten Auswaschens des Salzes. Dieses ist mittels STM deutlich zwischen den

Leiterbahnen zu erkennen. Eine saubere Abtrennung der Alkalien ist aufgrund weiterführender Prozesse notwendig, um das feuerfeste Material der Ofenausmauerung zu schonen sowie Verdampfungs- und Kondensationsprozesse innerhalb des Aggregates zu verhindern.

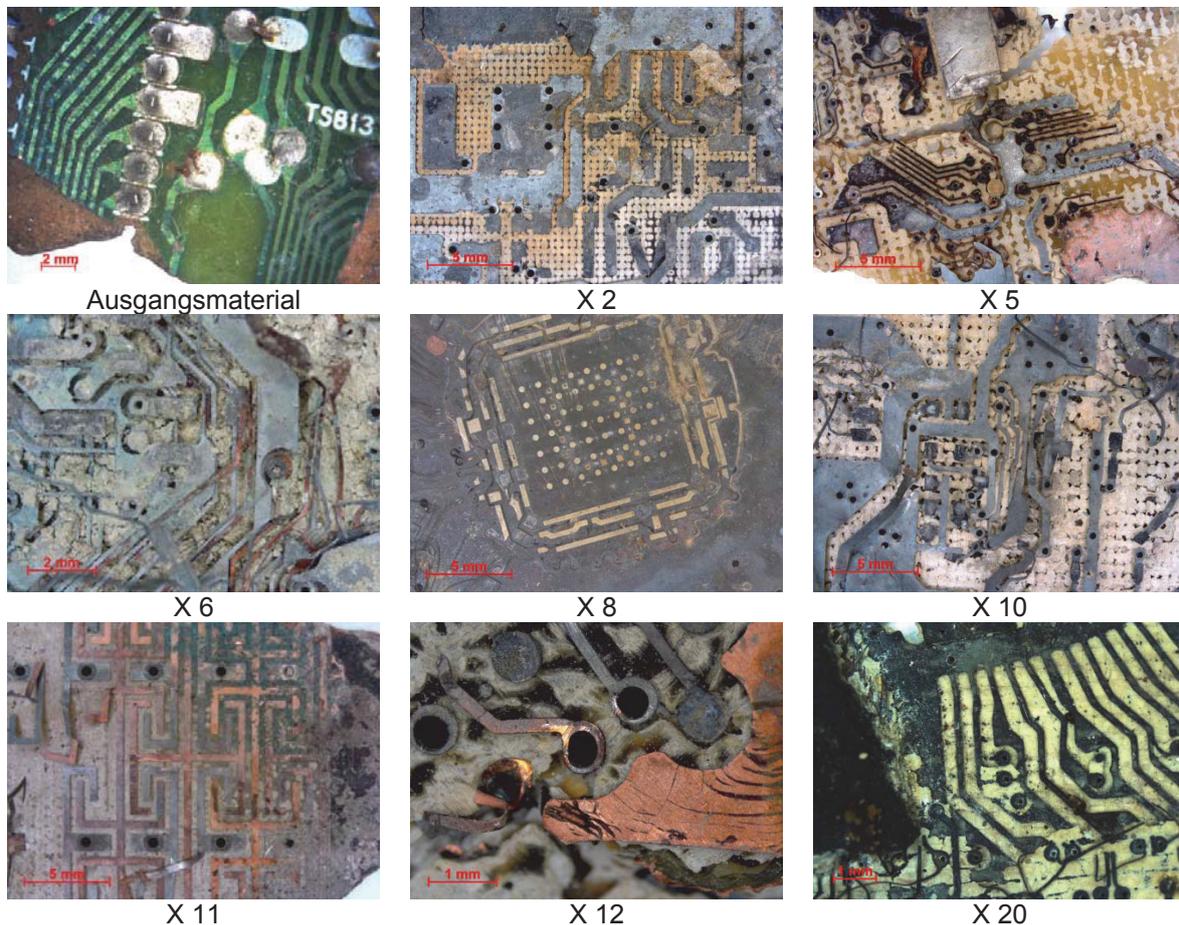


Abbildung 5-6: Optische Auswertung der Kunststoffabtrennung durch alkalische Schmelzen (PCB)

Durch die Verwendung von Mobiltelefonen als Einsatzmaterial ergeben sich auch geänderte Voraussetzungen bei den Versuchen. Aufgrund des hohen Kunststoffgehaltes sind die Massendifferenzen vor und nach der Behandlung größer als bei der Chargierung von PCBs (Tabelle 5-3). Begründet mit der kleineren Leiterplatte und dem geringeren Metall- bei größerem Kunststoffanteils befinden sich auch weniger Sondermetalle nach dem Auswaschen in der alkalischen Lösung. Dies ist vorwiegend dem hohen Anteil an inerten und nichtmetallischen Fraktion geschuldet, wobei das Display, durch die spezielle Indium-Zinn-Oxid-Schicht, einen Wertmetallträger darstellt. Auffällig bleibt aber der erhöhte Ga-Gehalt, welcher trotz vorher genannter Einflüsse ähnlich dem PCB-Ergebnis ausfällt. Die Sondermetallgehalte in Mobiltelefonen sind vorwiegend durch die Größe des Displays und dem Einsatzgewicht bestimmt. Aus Sicherheitsgründen wurde vorab der Akku aus den

Geräten entfernt, da es ansonsten die gefahrenfreie Durchführung der Versuche nicht gewährleistet ist.

Tabelle 5-3: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert in der Waschlösung (HSV)

Bez. #	Diff. %	Vol. [l]	In mg/l	Ga mg/l	Ge mg/l	In mg/kg	Ga mg/kg	Ge mg/kg
HSV 1	32,57	1,6	1,29	0,43	0,013	13,72	4,57	0,14
HSV 2	50,93	1,1	1,46	0,36	0,02	11,27	2,78	0,15
HSV 3	23,88	1,5	1,79	0,81	0,074	9,56	4,33	0,40
HSV 4	32,60	2,25	1,85	0,49	0,039	15,57	4,12	0,33
HSV 5	53,79	2,25	1,83	0,34	0,013	64,44	11,97	0,46
HSV 6	54,16	0,775	1,03	0,6	0,089	11,29	6,58	0,98

Ebenso erfolgte nach dem Auswaschen des Salzes eine optische Kontrolle durch Aufnahmen mit dem Stereomikroskop. Diese zeigen, inwieweit sich der Kunststoff von den Bauteilen lösen konnte. Abbildung 5-7 stellt die Ergebnisse ausgewählter Bauteile aus den verschiedenen Versuchen dar.

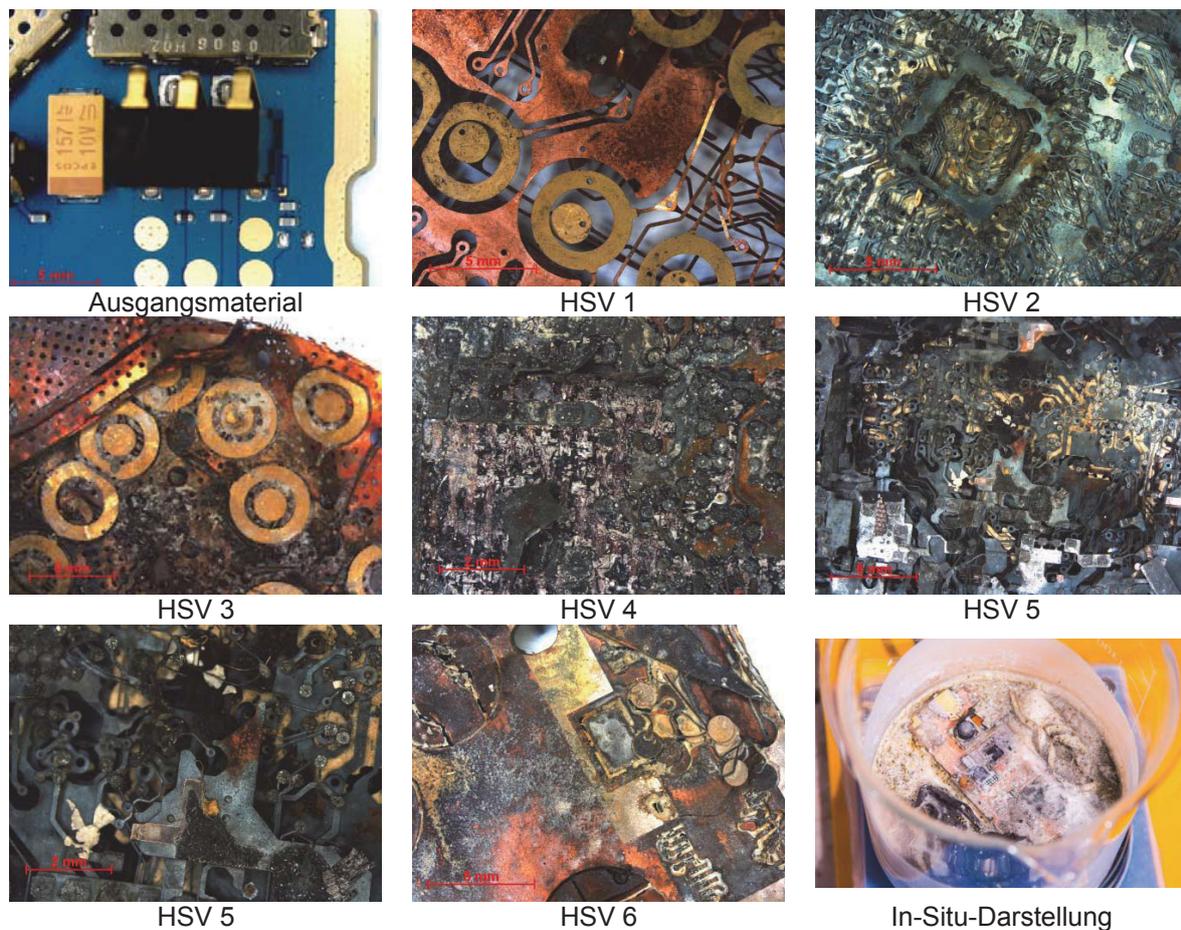


Abbildung 5-7: Optische Auswertung der Kunststoffabtrennung (Mobiltelefone)

Dabei fällt auf, dass in vielen Fällen nur noch das orange schimmernde Kupfer zu sehen ist. Weiters zeigt ein Bild (Abbildung 5-7) die Wirkung des Salzes auf den Kunststoff während des Versuches (In-Situ-Darstellung).

Aufgrund der stark variierenden Einsatzstoffe fällt eine genaue Angabe bezüglich der optimalen Temperatur und Verweildauer bezüglich der Sondermetallanreicherung schwer.

## 5.3 Ergebnisse der Metallrückgewinnung aus seltenerdhaltigen Festplatten

Die Ergebnisse des Verfahren zur Aufarbeitung und Aufbereitung von seltenerdhaltigen Magneten ist nachfolgend dargestellt. Dabei umfasst das Kapitel die Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (K 2.1), die Laugung der Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magneten (K 2.2) und eine Abschätzung des Potenzials der weiteren Wertstoffe (K 2.3).

### 5.3.1 Ergebnisse der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (K 2.1)

Die Pyrolyse mit integriertem Schmelzen bietet die Möglichkeit der Aufarbeitung und Abtrennung von NdFeB-Magneten aus Festplatten. Untersuchungen zeigten, dass der Rahmen der HDD über 600 °C schmilzt und die NIBs daraus sortiert werden. Tabelle 5-4 enthält die optische Auswertung des eingesetzten Verfahrens. Ab 650 °C ergibt sich bei drei stündiger Haltezeit ein Aufschmelzen der Legierung. Der Einsatz eines Abtropfgitters trennt das flüssige Al von den anderen Bauteilen. Die genaue Betrachtung und Einbeziehung der Aufheizrate und daraus resultierenden Gesamtzeit ist in Tabelle 5-5 dargestellt. Die angestrebte vollständige Separierung und Freilegung der Linearmagnete gelingt bei entsprechender Temperaturführung problemlos (siehe Tabelle 5-5). Die Grenzen des Verfahrens liegen bei einer Temperatur von 650 °C und einer Gesamtbehandlungsdauer von 150 Minuten.

Tabelle 5-4: Optische Beurteilung des Erfolges der Vorversuche zur HDD-Aufbereitung

Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Ergebnis Beurteilung
350	180	×
400	180	×
450	180	×
500	180	×
550	180	×
600	180	×
650	180	✓

Tabelle 5-5: Optische Beurteilung des Erfolges der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen

Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Aufheizrate [°C/h]	Aufheizzeit [min]	Gesamtzeit [min]	Ergebnis Beurteilung
700	300	200	180	480	✓
700	240	200	180	420	✓
700	180	266	135	315	✓
700	120	266	135	255	✓
700	60	266	135	195	✓
700	120	400	90	210	✓
700	60	400	90	150	✓
650	180	314	105	285	✓
650	120	314	105	225	✓
650	60	314	105	165	✓
650	120	367	90	210	✓
650	60	367	90	150	✗

Bei der Evaluierung der optimalen Bedingungen erwiesen sich zwei Versuche als beste Lösung. Zum einen ist dies das schnelle Erwärmen auf 700 °C mit einer Aufheizrate von 400 °C/h bei anschließendem Halten für 90 Minuten und andererseits der Versuch bei niedrigerer Temperatur und langsamerer Energiezufuhr (650 °C; 314 °C/h) bei geringfügig längerer Versuchsdauer (105 min). Das Ergebnis der Versuche ist in Abbildung 5-8 links dargestellt. Deutlich erkennbar ist die beibehaltene Form der Magneten (halbmondförmig, grüne Markierung) und die Trennung vom Trägerjoch.



Abbildung 5-8: Vergleich der Versuchsergebnisse der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (links) und nach dem Stempelpressen (rechts), dabei hervorgehoben die Magnetfraktion

Das Aufbrechen der HDDs durch Einwirkung einer Stempelkraft öffnen zwar die Festplatten, zerstören aber die NIBs und haften an allen magnetischen Bauteilen der Festplatte und des Werkzeuges. Eine Behandlung durch den Schredder wurde aus diesem Grund nicht weiter untersucht.

Die Abtrennung der organischen Fraktion beschränkt sich im Falle der seltenerd-basierenden Speichermedien nicht nur auf die Leiterplatten, auch Produktaufkleber und Lackierung sowie andere Funktionsbauteile (Membran) erfahren durch die thermische Behandlung eine Zersetzung. Die Massendifferenz vor und nach dem Versuch ist dabei stark vom Ausgangsmaterial abhängig und nicht zwingend von anderen Faktoren (T und t). Aufgrund der hohen Temperatur ist von einem vollständigen Abdampfen der Organik auszugehen. Dabei auffällig und begründet durch den hohen metallischen Anteil die geringen Gewichtsänderungen. Die Differenz der Ein- und Ausgangsmassen bei der pyrolytischen Vorbehandlung mit integriertem Schmelzen betragen im Allgemeinen zwischen 2 und 5 %.

Weiters lassen sich Einflüsse bei der Abtrennung der Al-Legierung (Abbildung 5-9) feststellen. Die Auswertung erfolgt anhand des Gewichtes in der Tropfschale. Diese zeigen eine große Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und der Haltezeit. Der Einfluss der Temperatur ist gering, begründet mit den vorherrschenden Bedingungen, in welchem die Legierung schmelzflüssig vorliegt. Der abtropfende Aluminiumanteil wird größer, je langsamer das Aufheizen erfolgt. Diese Beschreibung bestätigt auch die Betrachtung der gesamten Behandlungsdauer im Vergleich zur Temperatur. So weisen kurze Kontaktzeiten mit geringerer Temperatur (650 °C/150 min) weniger Al in der Auffangschale auf, als im anderen Extremfall (700 °C/450 min). Die Einstellung der optimalen Versuchsparameter ermöglicht im Falle der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen, dass es zu einer vollständigen Trennung der Al-Legierung von den restlichen Fraktionen kommt und sich so eine optische Sortierung der einzelnen Komponenten einstellt. Aus allen durchgeführten Versuchen konnten die Magnete abgetrennt werden, welches großtechnisch durch die Beibehaltung ihrer typischen Bauform auch mittels eines automatischen Sortierprozesses umzusetzen ist. Das abgetropfte Aluminium erfuhr ein Umschmelzen, wobei vor und nach den weiteren Prozessschritten eine Probe entnommen und nach der Präparation im Lichtmikroskop untersucht wurde. Als einfache weitere Behandlung erfolgte eine Spülgasbehandlung mittels Stickstoff.

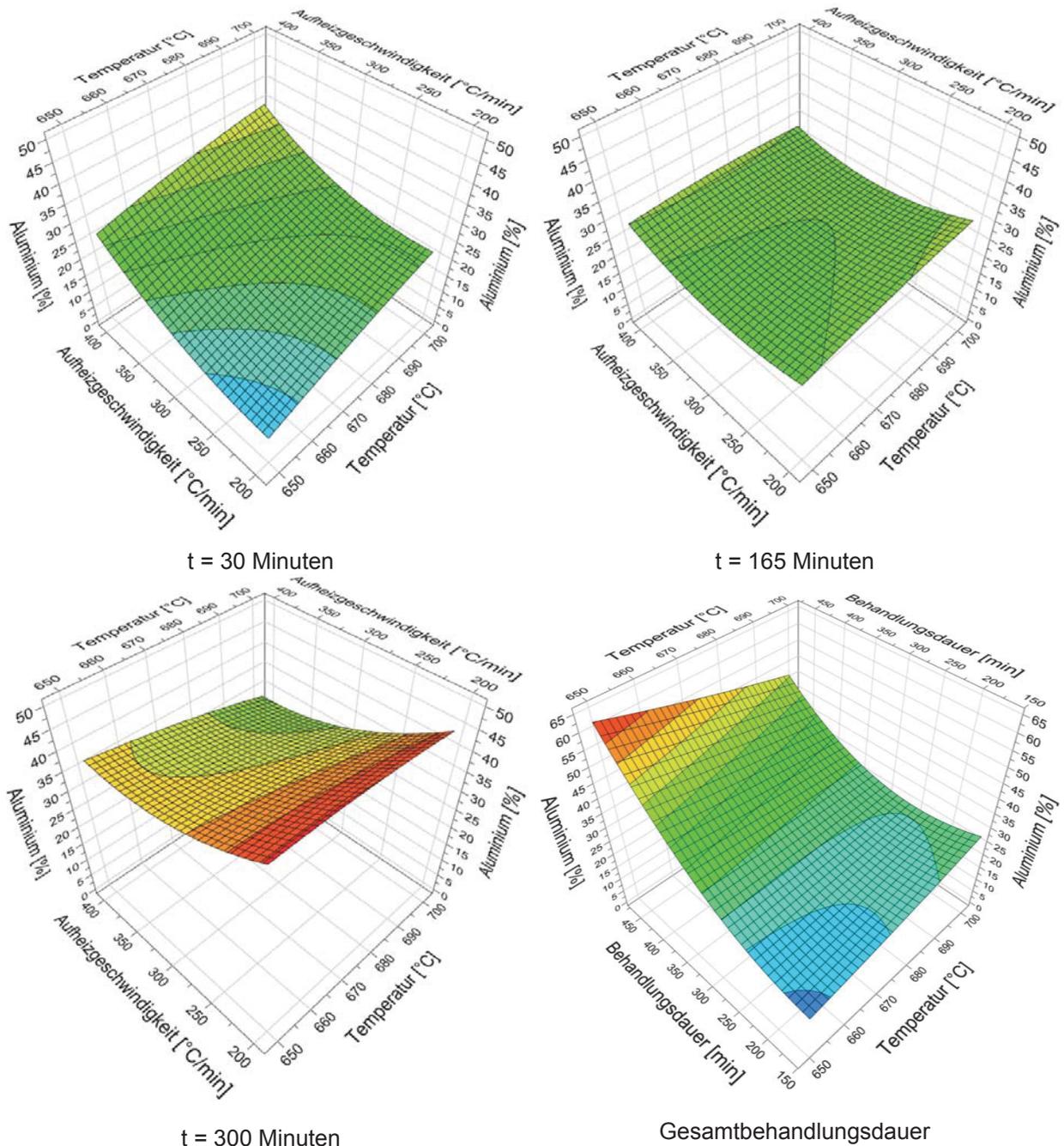


Abbildung 5-9: Ergebnisse der Al-Abtrennung zum jeweiligen Zeitpunkt bei der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von HDD-Speichermedien

Abbildung 5-10 zeigt die Proben vor und nach der Entgasung. Die unbehandelte Legierung weisen bei 50-facher Vergrößerung noch sehr große Porendurchmesser auf, welche sich negativ auf die weiteren Verarbeitungsschritte auswirken. Nach einer Stickstoffspülung von 15 Minuten weist die Probe kaum noch Poren auf und das Gefüge erscheint homogener.

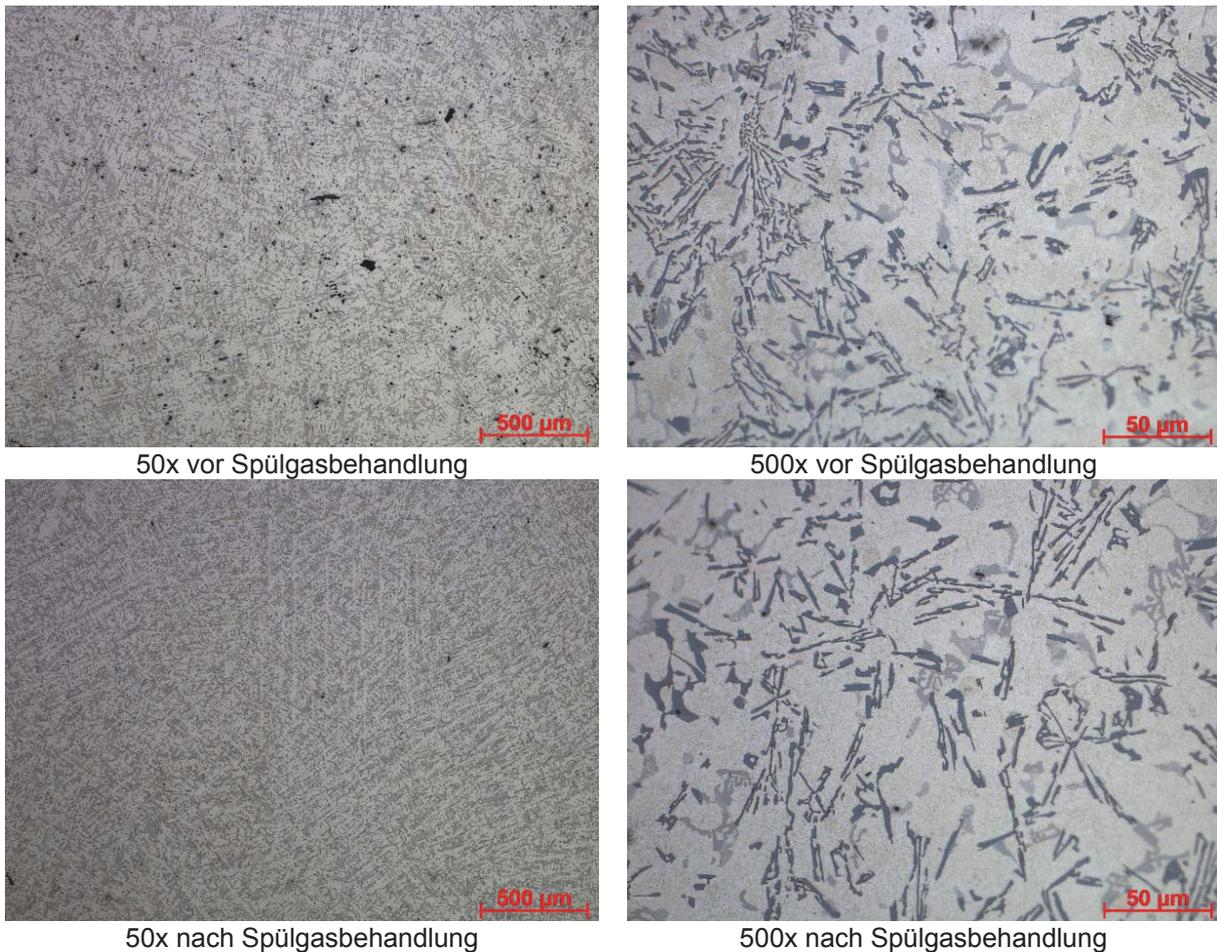


Abbildung 5-10: Aufnahmen mittels Lichtmikroskop bei unterschiedlicher Vergrößerung vor und nach der Spülgasbehandlung (Probe 1)

Die Probe wurde in weiterer Folge mittels Funkenspektrometer auf deren Elementgehalt geprüft. Die Ergebnisse sind dem Anhang (Abbildung 10-32–Abbildung 10-36) zu entnehmen. Dabei handelt es sich um die typische Al-Druckgusslegierung  $AlSi9Cu3(Fe)$ , wobei die erste Probe aus den Vorversuchen, aufgrund der geringeren Maschenweite des Einsatzgitters, viel weniger Eisen aufweist. Diese wurde bei den Großversuchen erhöht und bewirkt die Aufnahme aus durchfallenden kleineren Fe- und Zn-Bauteilen in die Schmelze, wobei die Reinheit ausreicht, um innerhalb einer bestehenden Legierungsklasse zu liegen. Vor allem Zink ist durch den geringen Schmelzpunkt bei der Behandlung flüssig und kann somit auch nicht vom Gitter aufgehalten werden. Durch die Vermengung mit anderen Guss-Schrotten derselben Legierungsklasse lassen sich diese Einflüsse minimieren und normgerechte Produkte generieren. Abbildung 5-11 zeigt dieselben Charakteristiken wie die Probe 1. Das Gefüge ist vor der Spülgasbehandlung mit vielen Poren versetzt, welche durch das Einbringen von Stickstoff weniger werden. Die kürzere Zeit des  $N_2$ -Einleitens (10 Minuten) beeinflusst auch die Anzahl der Poren. Diese sind im Vergleich zur ersten Probe noch deutlich zu erkennen. Das Ausgasen erfordert daher eine längere Einwirkung der Spülbehandlung.

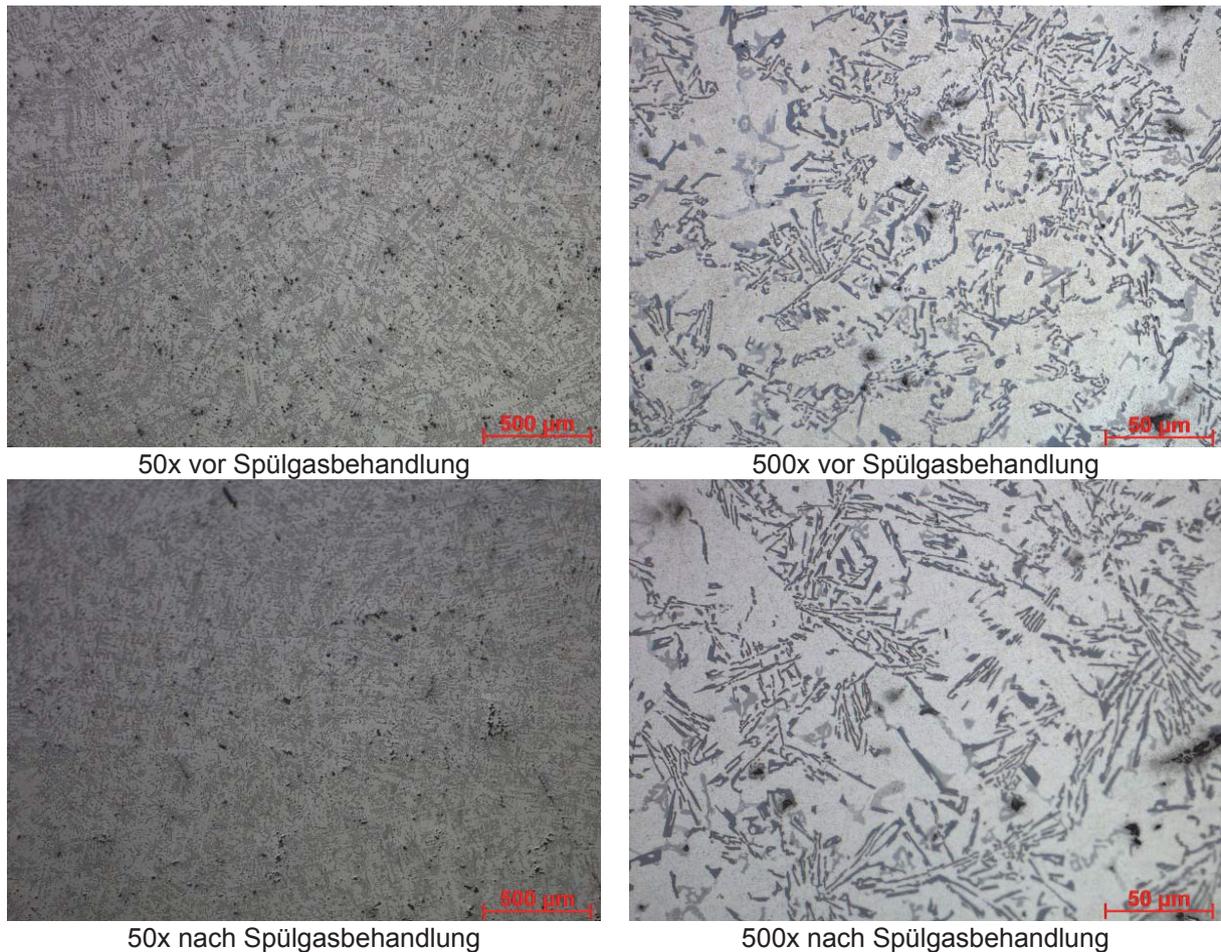


Abbildung 5-11: Aufnahmen mittels Lichtmikroskop bei unterschiedlicher Vergrößerung vor und nach der Spülgasbehandlung (Probe 2)

### 5.3.2 Aufarbeitung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten (K 2.2)

Eine weitere Fraktion, welche bei der ersten optischen Sortierung getrennt anfällt, sind die Magneten des Linearmotors. Diese erfahren einen salzsauren Aufschluss bei unterschiedlichen Parametern. Abbildung 5-12 zeigt die Ergebnisse der Versuche und unterteilt diese nach der vorherrschenden Temperatur. Bei 20 °C, unabhängig von der Laugungsdauer und Säurekonzentration, fällt das Ergebnis der Auflösung unbefriedigend aus. Nur etwa die Hälfte des Ausgangsgewichtes geht dabei in Lösung. Das Verhältnis aus Feststoff zu Säure ist dabei zwischen 1:10 bzw. 1:5 gewählt, um praxisnahe Aussagen zu treffen. Bei Steigerung der Temperatur auf 50 °C fällt auf, dass die Auflösung bei hohen Konzentrationen und mittlerer Zeit schon Werte nahe 100 % annehmen.

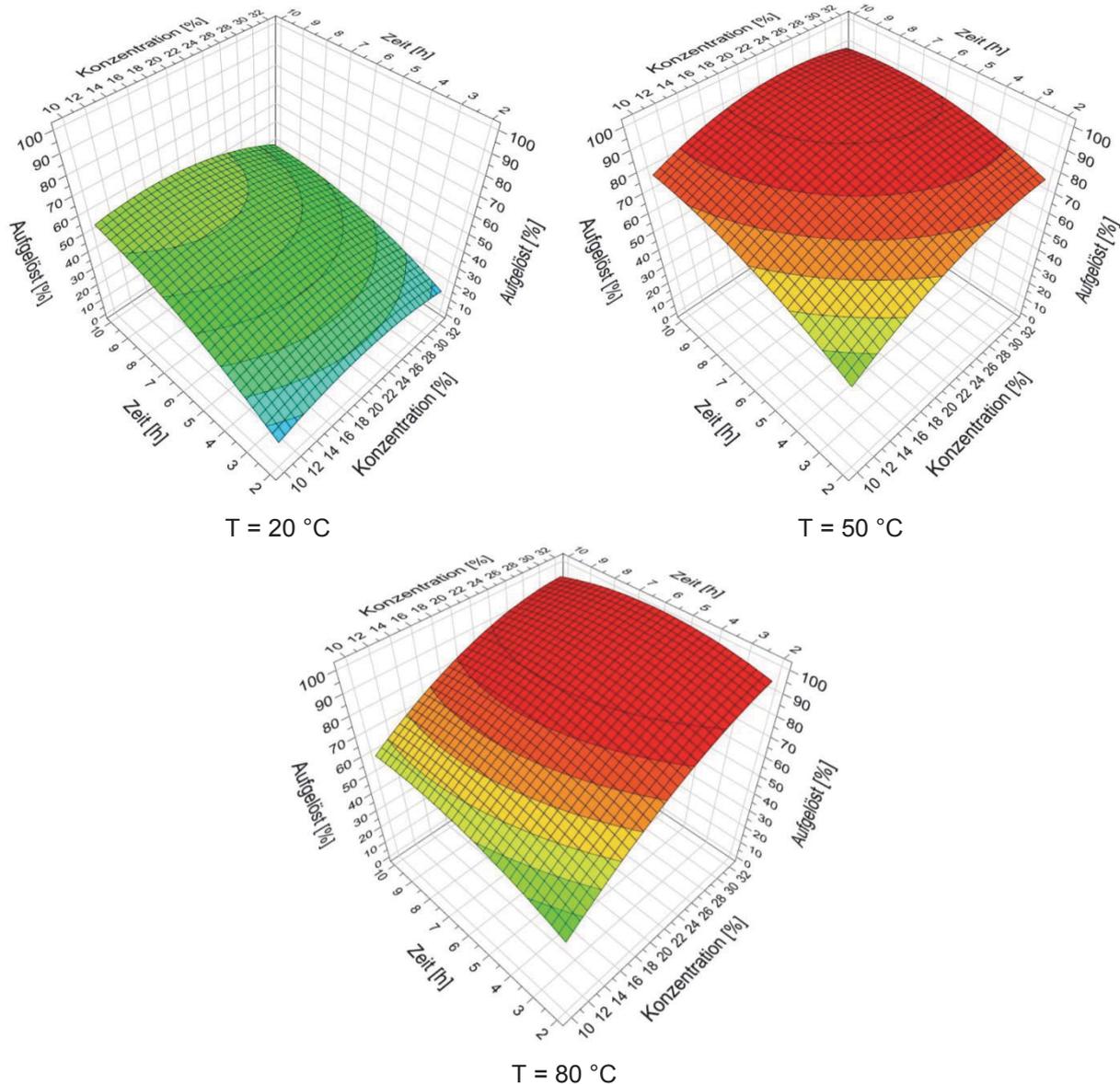


Abbildung 5-12: Darstellung der Laugungsergebnisse bei variierender Temperatur, Zeit und Säurekonzentration

Durch die weitere Steigerung auf  $80\text{ °C}$  ist die Reaktion nicht mehr so stark von der Zeit und Konzentration abhängig und es ist mit mittlerer HCl-Konzentration und kurzer Kontaktzeit eine vollständige Auflösung zu erlangen. Auffällig bleibt, dass die Dauer der Einwirkung mit Erhöhung der Temperatur immer weniger an Einfluss ausübt. Die Betrachtung der Rückstände bei geringfügig gelösten Proben zeigt, dass zuerst der Sinterkörper in Lösung geht und erst bei maximalen Bedingungen ( $80\text{ °C}/32\text{ % HCl}/10\text{ h}$ ) der Ni-Cu-Ni-Schutzüberzug. Diese Information ist deswegen wichtig, da eine dementsprechende Vorbehandlung der Magnete gewählt werden muss (wie z. B. das Vergrößern des Volumens bei gleichzeitiger Defektinjizierung). Die Analysenergebnisse und die Hochrechnungen auf 100 g Einsatzmaterial in tabellarischer Form sind dem Anhang (Tabelle 10-40–Tabelle 10-42) zu entnehmen.

Die vollständige Auflösung wurde mit 96 % angenommen und ermöglicht eine Aussage bezüglich des durchschnittlichen Wertmetallgehalts der Magneten nach der Laugung mittels ICP-MS und Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (FAAS). Abbildung 5-13 zeigt die prozentuale Verteilung der Hauptelemente der Magneten. Dabei schlüsselt das Diagramm die Seltenen Erden in Neodym, Praseodym und Dysprosium auf. Hauptelement des Magneten ist mit zirka 65 % das Eisen, 30 % tragen die Selten-Erd-Elemente bei sowie 1 % Bor und 2 % Cobalt. Aufgrund der ganzheitlichen Lösung des NIBs ist in der Lösung auch 1 % Nickel enthalten, welches aus dem Schutzüberzug stammt.

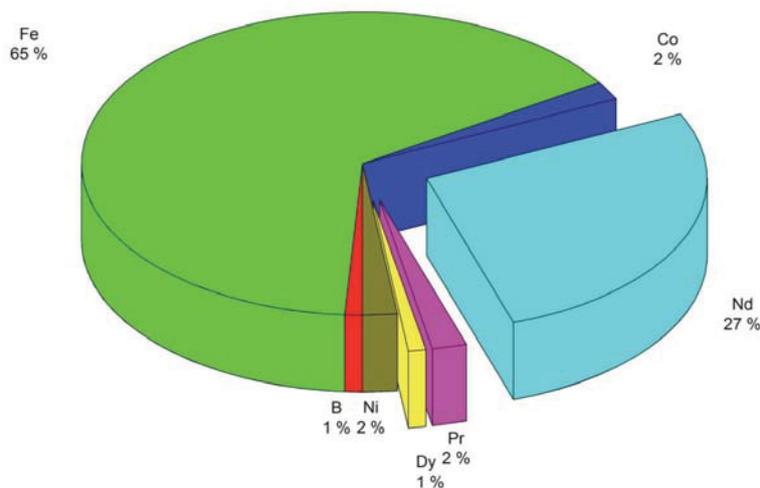


Abbildung 5-13: Prozentuelle Auswertung der vollkommen aufgelösten Magnete

Zur Wiedergewinnung der in Lösung gebrachten Metalle gilt es diese durch die Zugabe eines Verbindungsbildners aus der flüssigen Phase zu extrahieren. Die Fällung erfolgt durch den Einsatz von Oxalsäure, welche sehr selektiv auf die Bildung von SE-Oxalaten wirkt. Die Ergebnisse der Ausfällung bei unterschiedlichen Temperaturen, Überschussmengen bei der Zugabe und Behandlungszeiten geben die Graphen in Abbildung 5-14. Es ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Temperatur zu deutlich geringeren Ausbeuten führt. So zeigt auch die Zugabe der doppelten stöchiometrisch benötigten Menge keine Verbesserung der Rückgewinnung bei erhöhter Temperatur. Die Überführung der gelösten SE-Elemente in Oxalate ist aber in allen drei Fällen gegeben. Die besten Ergebnisse und eine beinahe 100 % Extraktion aus der Säure lassen sich bei Raumtemperatur und einer Zugabe der doppelten stöchiometrisch benötigten Menge erzielen. Aus den Diagrammen ist die untergeordnete Rolle der Kontaktzeit bis zur Filtration der festen Oxalate ersichtlich. Dies zeigt sich auch bei der Versuchsdurchführung, da schon bei der Zugabe ein Großteil der gebildeten SE-Oxalate ausfallen. Die genaue Auswertung und die Zahlenwerte der graphisch dargestellten Ergebnisse sind im Anhang in der Tabelle 10-45 zu finden. Das produzierte Pulver wird im Anschluss durch eine Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit destilliertem

H<sub>2</sub>O gespült, um anhaftenden Säure auszuwaschen und bei 120 °C für mindestens 12 Stunden getrocknet. Dabei erscheint das Pulver weiß und erhält unter UV-Einwirkung einen rosa Färbung.

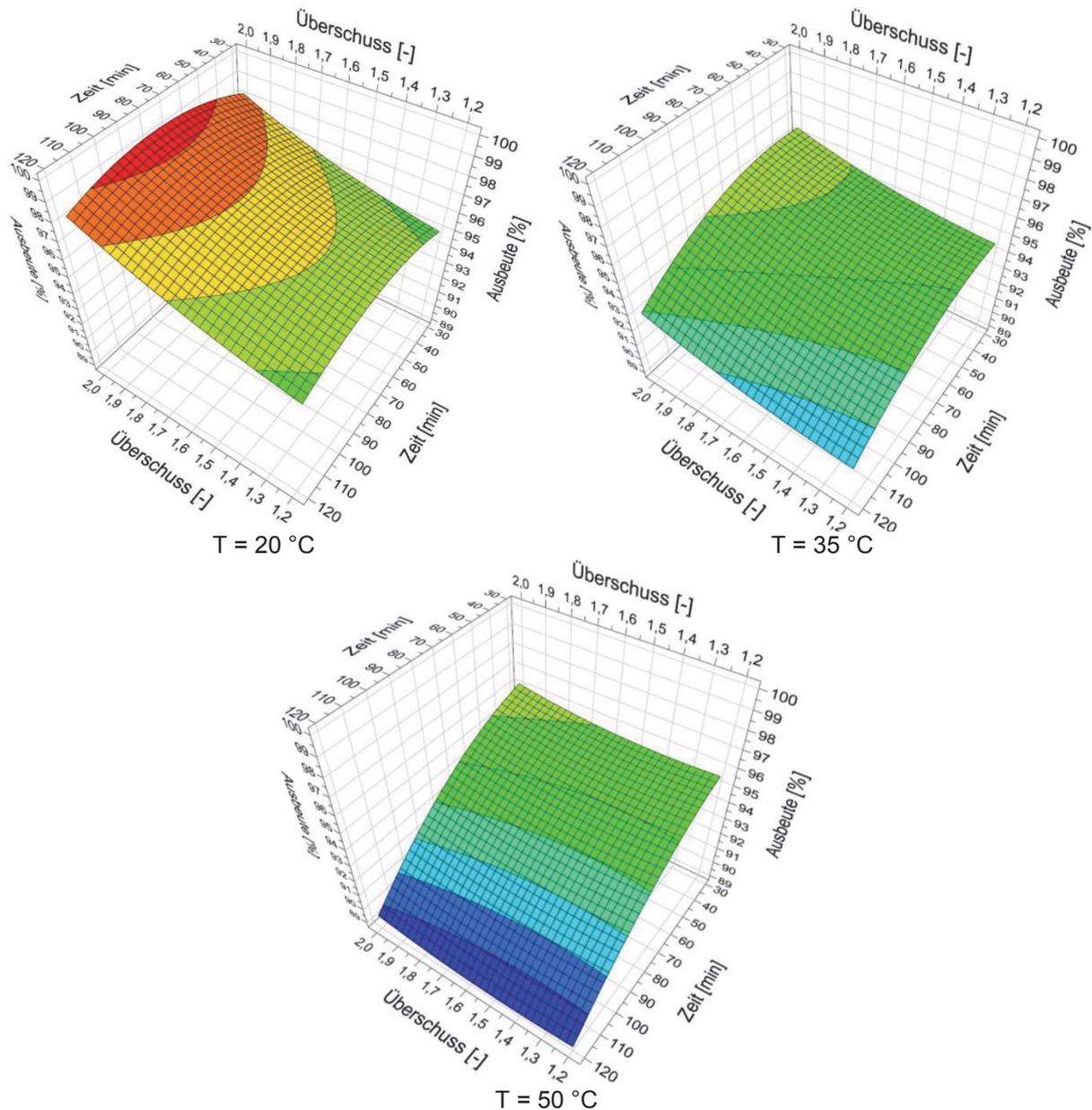


Abbildung 5-14: Betrachtung der Ergebnisse des SE-Fällung bei unterschiedlicher Temperatur, Kontaktzeit und Oxalsäure-Überschuss

Die aus der Fällung stammenden Oxalate werden nach dem Trocknen einer weiteren thermischen Behandlung ausgesetzt. Durch das Kalzinieren verlieren die Oxalate die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome in Form von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>. Der Prozess unter leicht oxidierenden Bedingungen (Luft) verhindert eine Bildung von Kohlenstoffmonoxid. Die dabei entstehende Massenabnahme beträgt zwischen 40 und 55 %. Eine Abhängigkeit von der Zeit ist nicht auszumachen, jedoch zeigt die Steigerung der

Temperatur eine höhere Gewichts­differenz. In Abbildung 5-15 ist der Unterschied zwischen dem weißen Oxalat und dem braunen Oxid zu erkennen. Aufgrund der Filtration und der Trocknung erscheinen die Oxalate in einem Agglomerat, obwohl diese ein feines Pulver darstellen. Die genaue Auswertung ist dem Anhang in Tabelle 10-47 zu entnehmen.



Abbildung 5-15: Vergleich des Oxalates vor der thermischen Behandlung  
(Kalzinierung vom Oxalat zum Oxid)

Die feine, körnige Struktur wird in den Aufnahmen des Stereomikroskops sichtbar. Die vier dargestellten Versuche zeigen jeweils die Eckpunkte des Versuchsrasters und stehen für die Variation der minimalen und maximalen Parameterwerte. So weisen die Proben aus den Versuchen mit 600 °C eine braune Färbung auf, wohingegen die höher kalzinierten Oxide schwarz erscheinen. Der Einfluss der Behandlungsdauer zeigt sich in den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops. Die Körner agglomerieren durch die längere Einwirkung, unabhängig von der Temperatur. Die Darstellung der weiteren Proben (VF 45–VF 58) sind dem Anhang (Abbildung 10-43–Abbildung 10-44) zu entnehmen

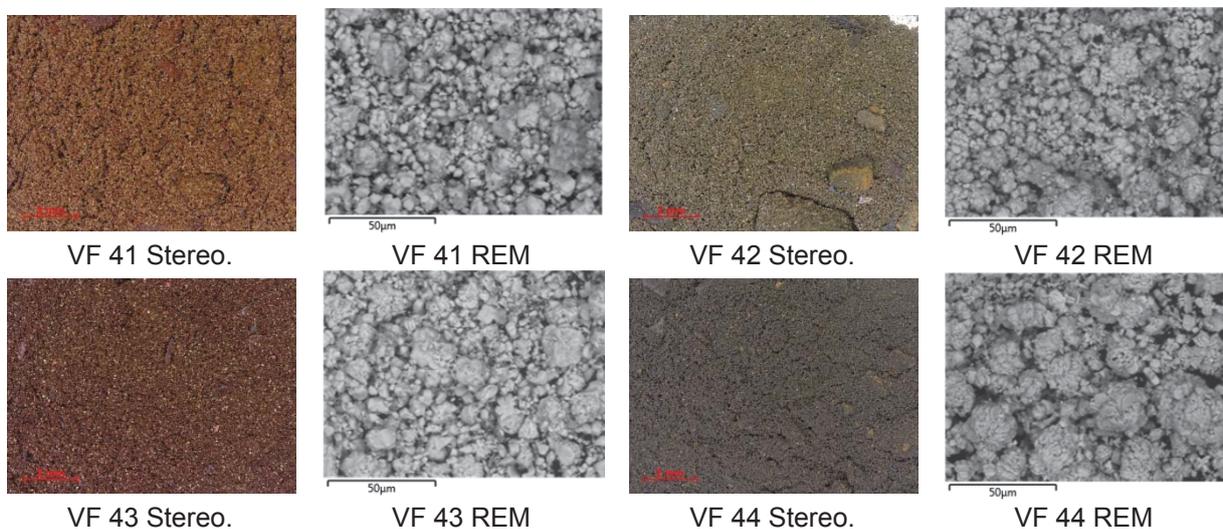


Abbildung 5-16: Aufnahmen verschiedener Versuche mittel Stereo- und Rasterelektronenmikroskop

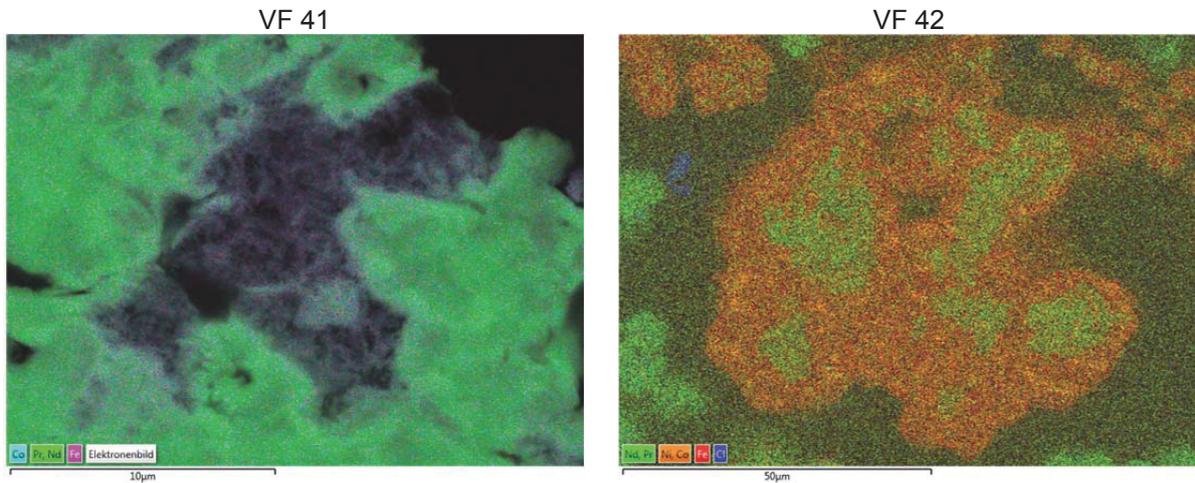
Die Tabelle 5-6 listet die EDX-Analysen der Proben VF 41 bis VF 58 nach der Kalzinierung bei unterschiedlichen Versuchseinstellung auf. Die Gehalte an Chlor sind auf ein ungenügendes Waschen der Proben mit destilliertem Wasser zurückzuführen. Die hohen Ausmaße an Neodym, Praseodym und Dysprosium zeigen eine gute Rückgewinnung bei der Fällung mit zum Teil geringen Eisengehalten auf. Auffällig ist dabei, dass die zurückgewonnenen Mengen aus den Versuchen sehr ähnlich sind und nach der ersten Fällung zwischen 52 und 60 g betragen. Diese Analyse zeigen Richtwerte, wobei auffällt, dass nur im Falle des Versuches VF 58 Co aus der Flüssigkeit extrahiert wurde. Auch verdeutlicht der Vergleich zweier unterschiedlicher Bereichen derselben Probe (VF 41) die Homogenität dieser und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Tabelle 5-6: EDX-Analysen der kalzinierten Produkte

Probe	O	Fe	Co	Ni	Cu	Nd	Pr	Dy	Cl	Masse
	[Gew.-%]	[g]								
VF 41	23,7	9,1	-	0,4	-	57,4	3,5	-	5,8	54,00
VF 41	24,4	8,8	-	-	-	57,6	3,2	-	6,1	54,00
VF 42	16,2	3,8	-	0,5	-	68,6	4,5	0,7	5,8	53,62
VF 43	23,4	2,7	-	0,4	0,4	59,1	8,3	1,8	4,0	56,42
VF 44	21,9	14,3	-	0,5	-	53,2	7,6	1,5	1,0	52,11
VF 45	22,2	1,8	-	0,4	-	67,7	5,7	0,8	1,4	60,52
VF 46	22,3	17,6	-	0,6	-	54,9	4,6	-	-	-
VF 47	22,3	1,4	-	0,3	-	72,4	1,5	0,7	1,4	50,63
VF 48	23,4	5,3	-	0,6	0,2	67,7	1,5	-	1	56,73
VF 49	19,7	3,1	-	0,3	-	67,2	3,2	0,6	5,6	54,46
VF 50	21,3	7,1	-	0,8	-	66,1	3,4	0,5	0,8	56,35
VF 51	21,1	4,7	-	0,3	0,2	67,4	4,4	0,3	1,5	58,10
VF 52	21,5	3,5	-	0,3	0,3	67,9	4,2	-	2,3	59,00
VF 53	21,4	1,2	-	0,4	0,3	63,9	10,0	1,2	1,5	57,63
VF 54	22,0	1,7	-	0,3	0,3	62,8	9,8	1,1	2,0	58,21
VF 55	16,4	2,0	-	0,4	0,2	73,9	2,2	2,3	2,6	57,14
VF 56	20,1	1,6	-	-	-	72,9	1,8	1,9	1,7	55,26
VF 57	19,8	5,8	-	0,4	0,2	69,9	3,6	-	0,2	55,62
VF 58	27,0	27,2	1,8	2,3	-	38,9	1,9	-	1,0-	54,15

Die Vergrößerung und Betrachtung einzelner Partikel unter dem REM zeigt den Aufbau des Pulvers. Die EDX-Analyse gibt Auskunft über die chemische Zusammensetzung. In diesem Fall stehen die Farben der Bilder für einzelne Metalle. Zur Auswertung werden wieder die vier Eckpunkte der Versuchsparameter aufgezeigt. Es fällt auf, dass die einzelnen SE-Körner von einem geringen Saum anderer Metalle umschlossen sind, wohingegen z. B. Chlor in

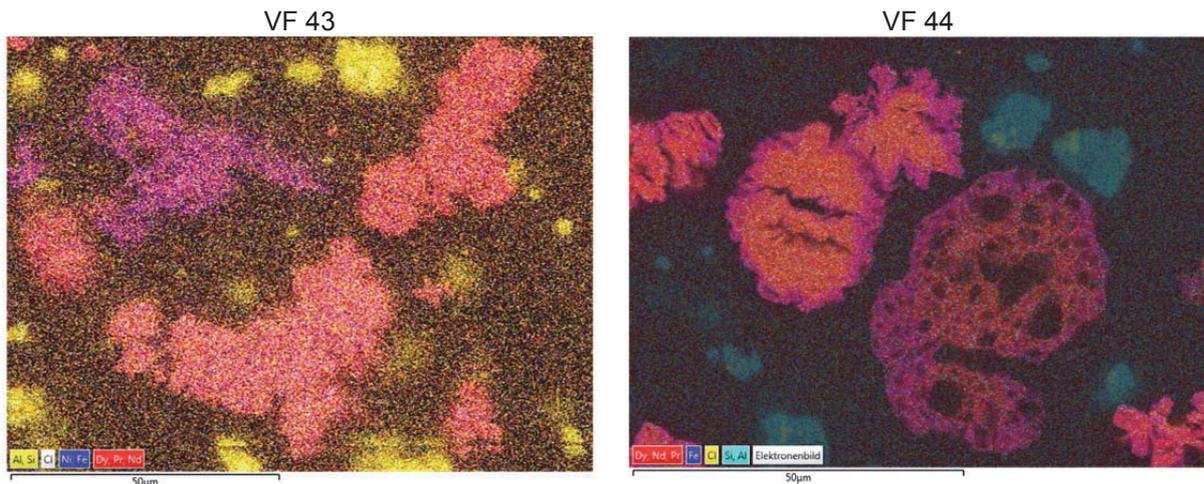
keinem direkten Kontakt zu einem Partikel steht. Die Überlagerung mit dem aufgenommenen Elektronenbild vermindert das Rauschen der Einzelaufnahmen und lokalisiert die elementreichen Stellen.



Cyan: Co; grün Pr, Nd; rosa: Fe

Grün: Nd, Pr; orange Ni, Co; rot: Fe; blau Cl

Abbildung 5-17: Überlagerungsbilder einzelner Bereiche nach der Kalzination (VF 41 und VF 42)



Gelb: Al, Si; weiß: Cl; blau: Ni, Fe

Rot: Dy, Nd, Pr; blau: Fe, gelb: Cl; cyan: Si, Al

Abbildung 5-18: : Überlagerungsbilder einzelner Bereiche nach der Kalzination (VF 43 und VF 44)

Die Möglichkeit der SE-Abtrennung durch die Zugabe von Oxalsäure ermöglicht eine Rückgewinnung dieser und produziert gleichzeitig eine größere Menge an Abwässern. Eine Trennung der Lösung von anderen Begleitelementen weist eine Möglichkeit auf, die Säure für weitere Laugungen zu nutzen. Die Vorversuche bei der Fällung von SE-Oxalaten zeigten, dass durch längere Kontaktierung mit einem Überschuss an  $C_2H_2O_4$  auch andere Elemente wie Eisen, Cobalt und Nickel einen festen Rückstand bilden. Lediglich Bor bleibt in Lösung und reichert sich dabei an. Ein erstes Experiment mit der schrittweisen Zugabe von Oxalsäure ist in Abbildung 5-19 dargestellt. In diesem Beispiel erfolgte eine langsame Steigerung der Menge an  $C_2H_2O_4$ , um den Verlauf der ausfallenden Elemente darstellen zu können. Der Graph verdeutlicht, dass die SE-Elemente Neodym, Praseodym und

Dysprosium als erstes aus der Lösung extrahiert werden und erst nach mehrmaliger Erhöhung der  $C_2H_2O_4$ -Konzentration die anderen Elemente. Bor bleibt über den betrachteten Zeitraum konstant in Lösung.

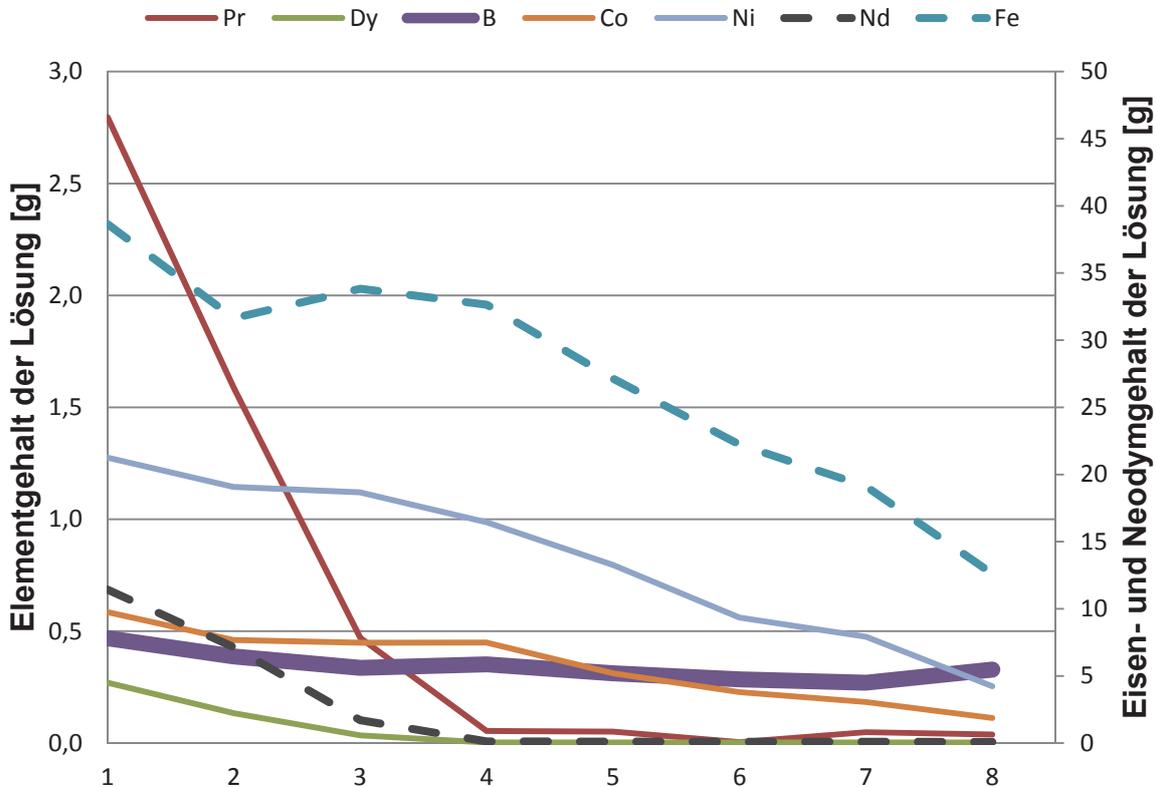


Abbildung 5-19: Elementverlauf des Versuch VF 60 bei schrittweise Oxalsäure-Zugabe

Die Fähigkeit der zeit- und konzentrationsgesteuerten Fällung verschiedener Metallgruppen (Seltene Erden bzw. Fe, Ni, Co) verringert nicht nur die Abwassermengen, sondern fördert die Rückgewinnung der in Lösung befindlichen Ionen und erlaubt, durch die Zugabe von  $H_2O_2$  sowie maximal 40 % frischer HCl, die Laugung einer neuen Magnetfraktion. Abbildung 5-20 zeigt den Gehalt unterschiedlicher Elemente bei der Kreislaufführung der Säure. Dabei wird deutlich, dass die SE-Ionen durch die Oxalsäure zuerst feste Rückstände bilden und die anderen Elemente, außer Bor, später in der Prozesskette ausfallen. Zur Abtrennung der Hydroxidgruppen und Reduktion der Volumina nach der Extraktion erfolgt eine Zugabe von Wasserstoffperoxid mit anschließendem Eindampfen der Flüssigkeit. Der Borgehalt in der Lösung bleibt unverändert und steigt nach der Laugung deutlich an. Der letzte Schritt der Behandlung ist eine Zugabe einer großen Menge von  $C_2H_2O_4$ , um alle Oxalatbildner aus der Lösung zu fällen. Dieser Schritt erlaubt es nachfolgend das angereicherte Bor abzutrennen. Erste Vorversuche zeigten eine Entfernung durch das Hinzufügen von  $MgO$ ,  $ZnO$  und  $Ca(OH)_2$ .

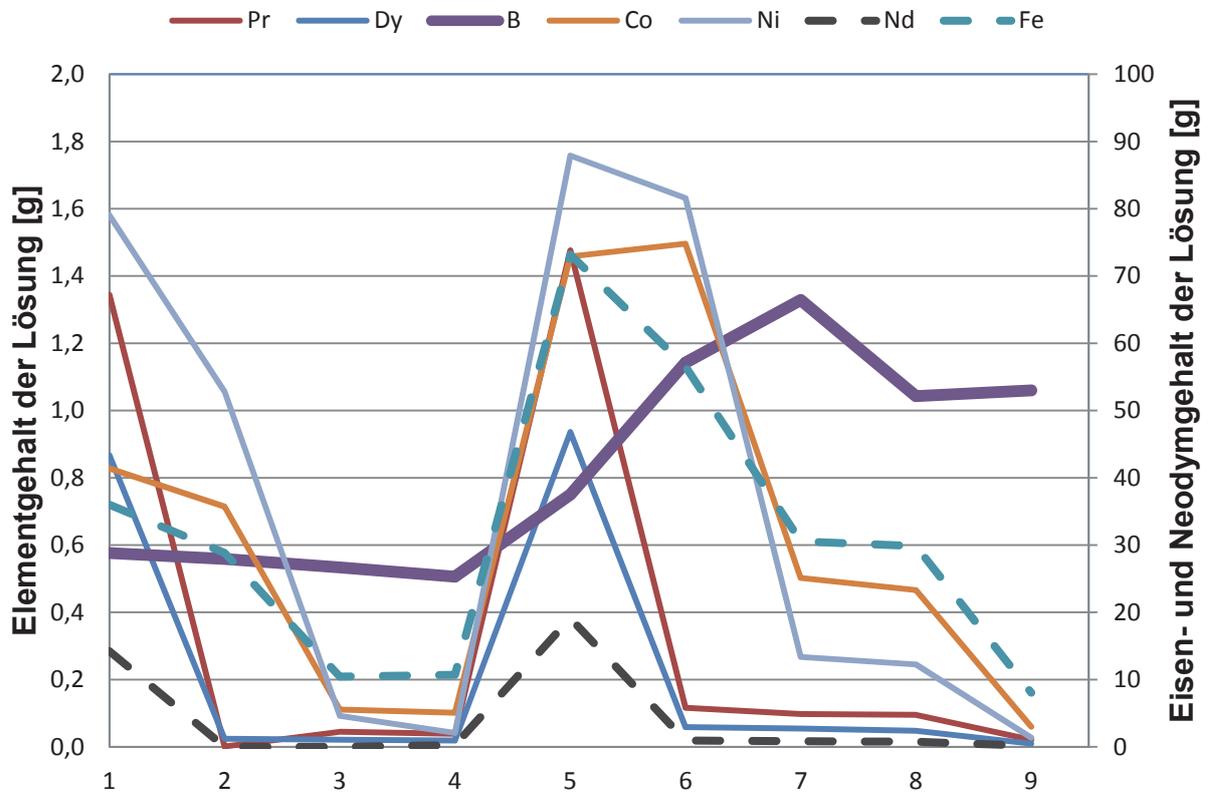
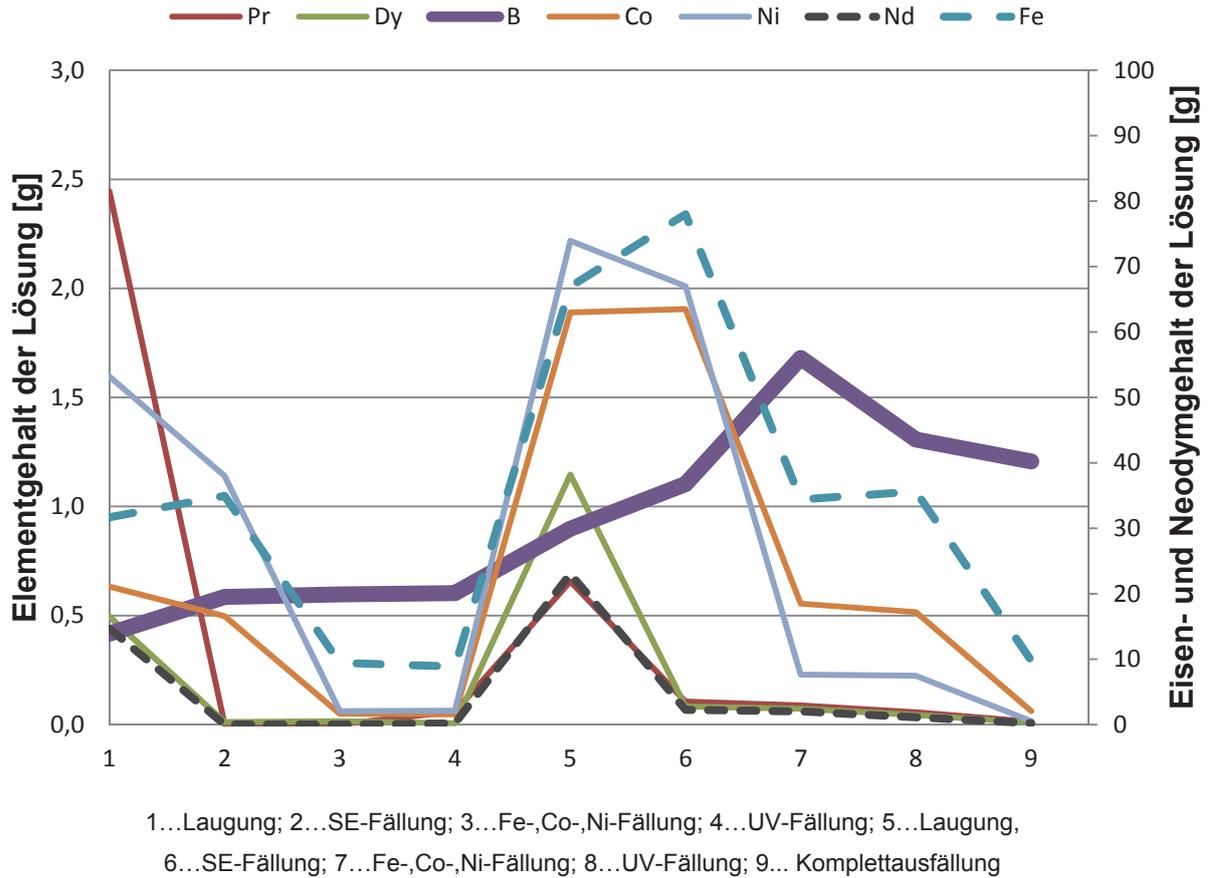


Abbildung 5-20: Elementverlauf des Versuchs VF 63 (oben) und VF 64 (unten) mit zwei Kreisläufen

Die erste Zugabe der Oxalsäure (300 g/l) bildet einen festen SE-Rückstand, wohingegen bei der zweiten (500 g/l) das Eisen, Nickel und Cobalt ausfällt. Diese großen  $C_2H_2O_4$ -Mengen lassen sich nur durch Temperierung des destillierten  $H_2O$  zwangslösen. In weiterer Folge erspart dieser Schritt aber das Arbeiten mit enormen Volumina sowie den erhöhten Energiebedarf beim Abtrennen des Wassers. Noch höhere Produktreinheit lässt sich durch gezielte Zugabe des Fällungsmittels, bei Berücksichtigung des SE-Inhaltes nach der Laugung, erreichen.

Durch das Extrahieren von Ionen aus der Flüssigkeit verändert diese zunehmend die Farbe. Nach der ersten Kontaktierung klart die schwarze Lösung auf, bis sie zum Schluss bei der letzten Oxalsäurefällung gelb erscheint.

Ein weiterer Effekt konnte nach der Eisen-, Cobalt- und Nickelfällung festgestellt werden. Bei Positionierung der Kolben an Sonnenlicht fällt im Laufe von einer Woche noch ein weiterer Rückstand aus. Dieser Vorgang wurde versucht auf die Einwirkung von Zeit und Temperatur zurückzuführen, wobei die Tests in abgedunkelten Bereichen mit und ohne Erwärmen keinen Reaktionsablauf zeigten. Die dreigeteilte Probe wies nach einer Woche nur im Falle der Einwirkung von UV-Strahlung einen weiteren Austrag auf und besteht, ähnlich der vorher durchgeführten Fällungen, aus Fe-, Co- und Ni-Oxalaten. Abbildung 5-21 zeigt die Änderung durch die Einwirkung des ultravioletten Lichtes und das damit verbundenen feste Fällungsprodukt.

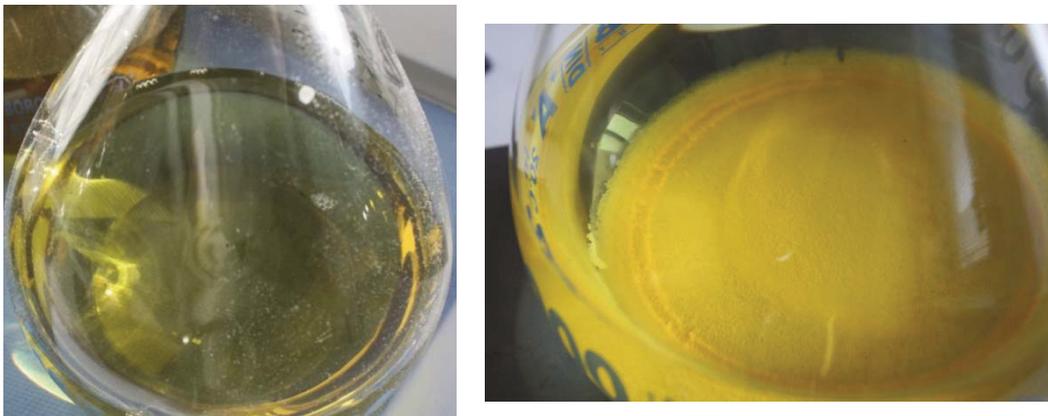


Abbildung 5-21: Einwirkung von UV-Strahlen auf die Proben zu Beginn; klare Flüssigkeit (links) und nach einer Woche; mit gelben, festem Fällungsprodukt (rechts)

Zur optischen Untersuchung der Ergebnisse lassen sich die Rückstände der beiden Fällungen gut unterscheiden. Eisen bildet gelbe Fe-Oxalate, welche bei grober Verunreinigung im ersten Schritt deutlich erkennbar sind. Abbildung 5-22 veranschaulicht zwei Fälle, zum einen (VF 62.1.1) den Austrag von mehr Fe bei der SE-Fällung und zum anderen (VF 64.1.1) eine sehr reine Probe, ersichtlich an dem Verfärbung des Pulvers.

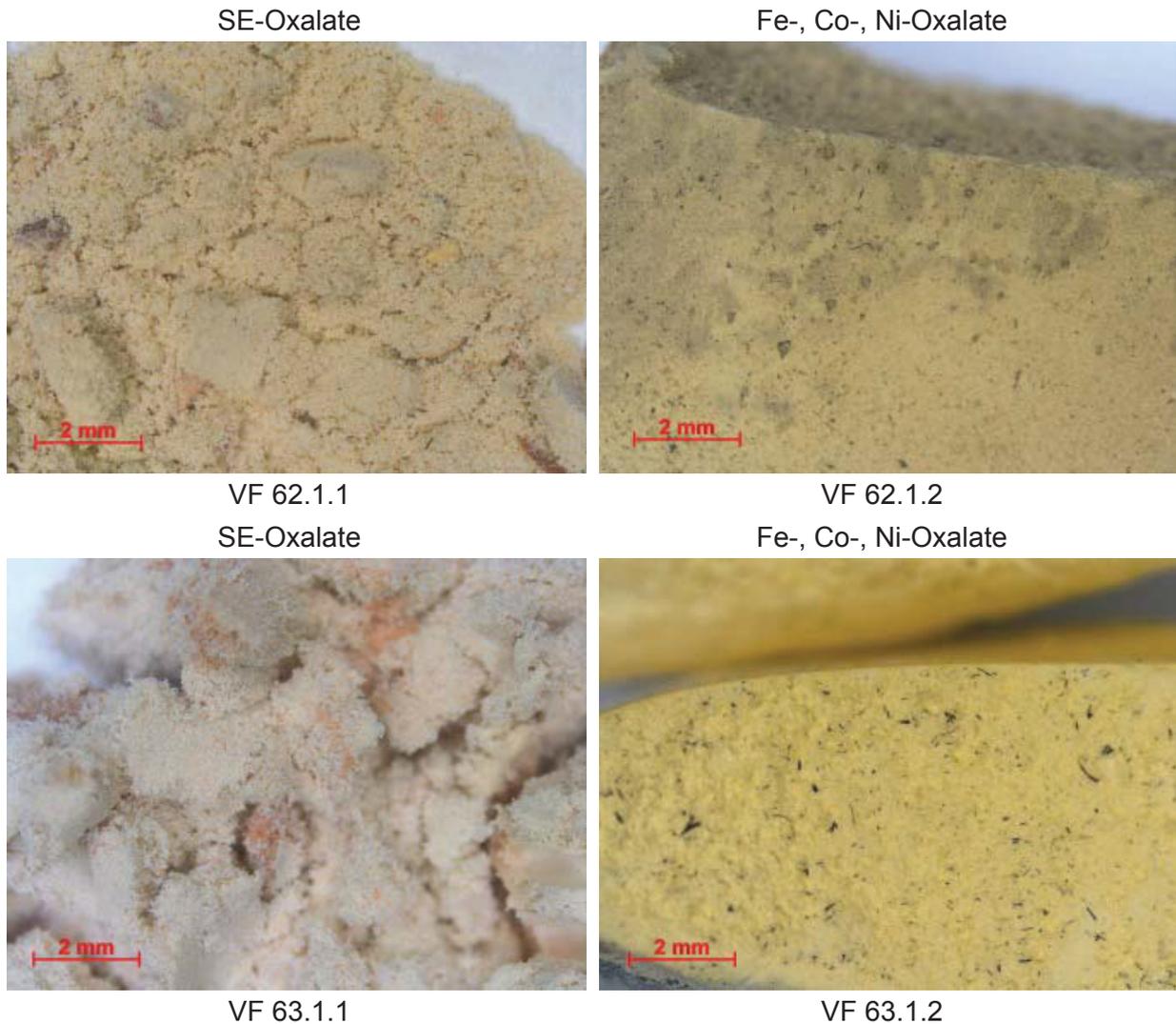


Abbildung 5-22: Aufnahmen von SE- bzw. Fe-, Co-, Ni-Oxalaten nach der Fällung

Die nachfolgende Umwandlung des Oxalats zum Oxid erfolgt wieder bei höheren Temperaturen. Eine Abschätzung und Analyse der Umsetzung und des Gewichtsverlustes geben die TG-/DTA-Kurven aus Abbildung 5-24. Die durchschnittlichen Massenabnahmen liegen bei der ersten Kalzination zwischen 40–45 % und 52–58 % bei der Behandlung der zweiten Fällungsprodukte.

Die Ergebnisse (TG) aus den Versuchen der SE-Kalzination zeigen eine vollständige Umsetzung der Reaktion ab 600 °C. Danach sind nur noch kleine Änderungen der Massen zu verzeichnen. Ganz im Gegensatz dazu ist die Umwandlung in das Fe-, Co- bzw. Ni-Mischoxid schon bei geringeren Temperaturen abgeschlossen (300–375 °C). Die Messungen erfolgten unter synthetischer Luft, sodass es dem realen Prozess widerspiegelt.

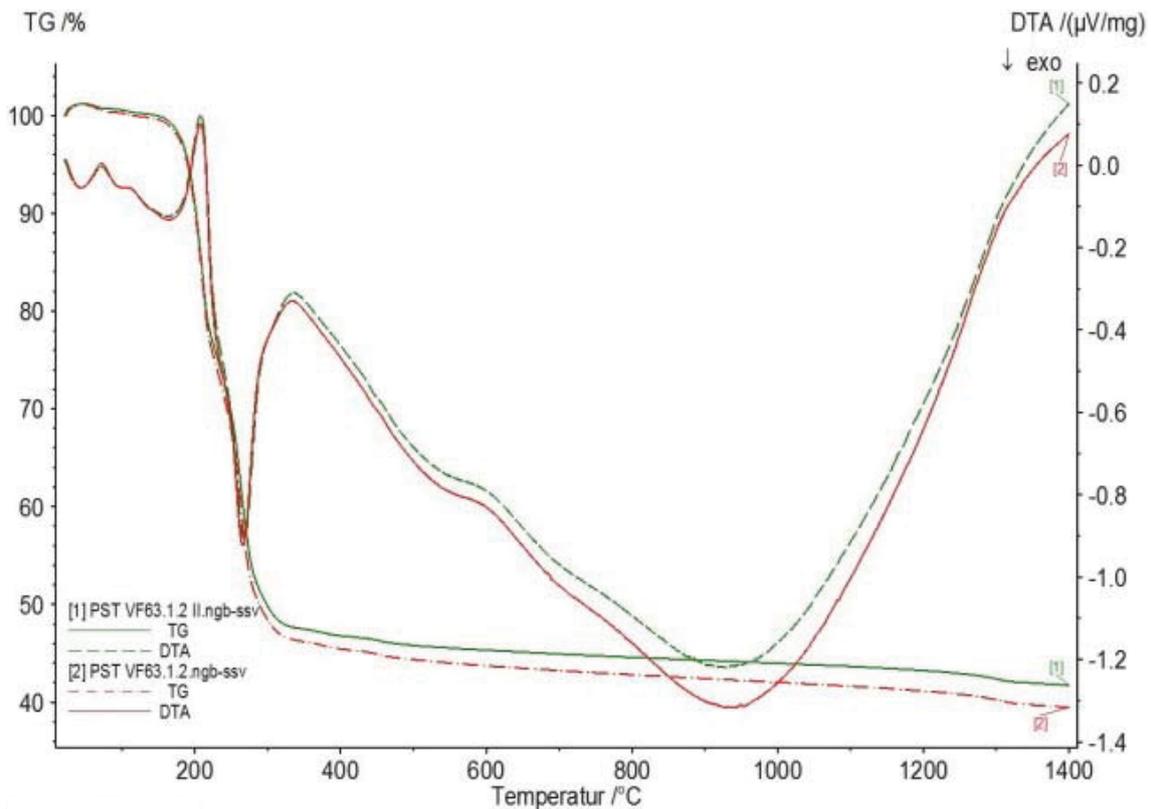
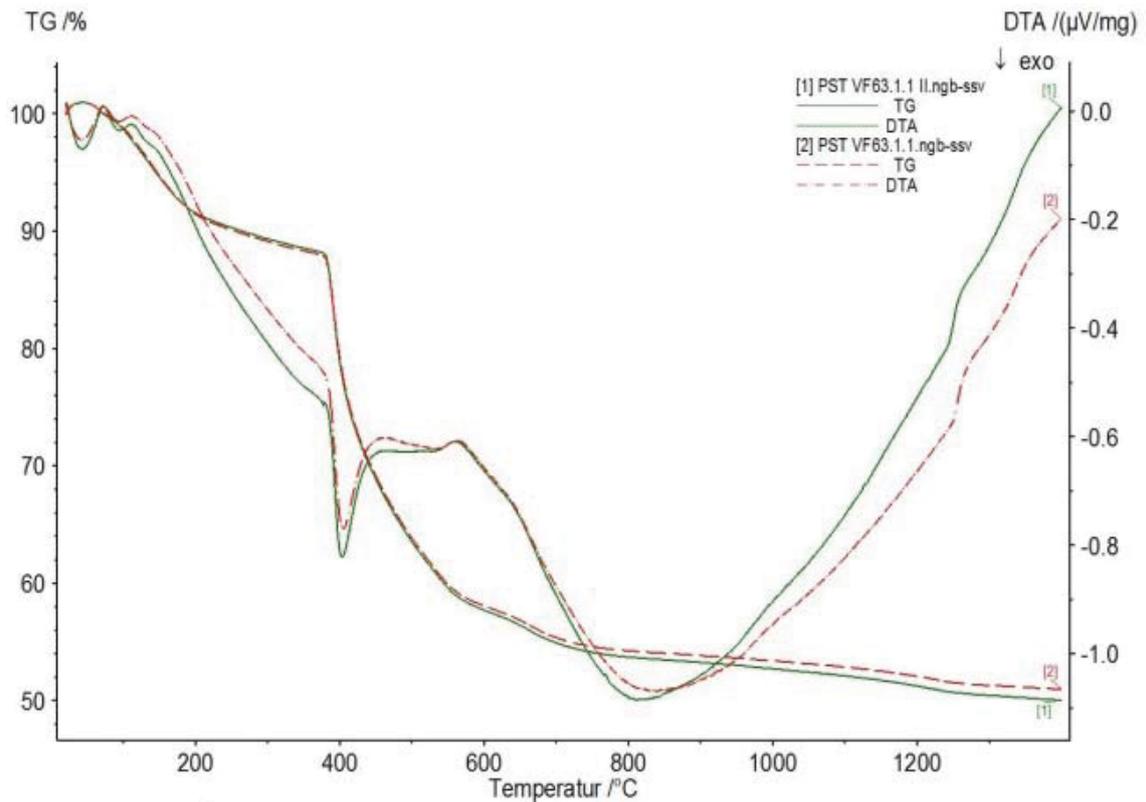


Abbildung 5-23: TG-/DTA-Analysen der Probe VF 63 bei der Umwandlung von SE- (oben) und Metallmisch-Oxalaten (unten) zu Oxiden

Eine vorab durchgeführte Korrekturmessung verhindert den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der Fluidichte. Beide Versuchskonstellationen verzeichnen zuerst eine

exotherme Reaktion bis 400 °C, respektive 300 °C, welche auf die Abtrennung der leichter gebundenen C-, H- und O-Atome aus dem Oxalat hinweist. Anschließend folgt eine sprunghafte Energieabsorption (endotherm), bevor das Material diese wieder freigibt.

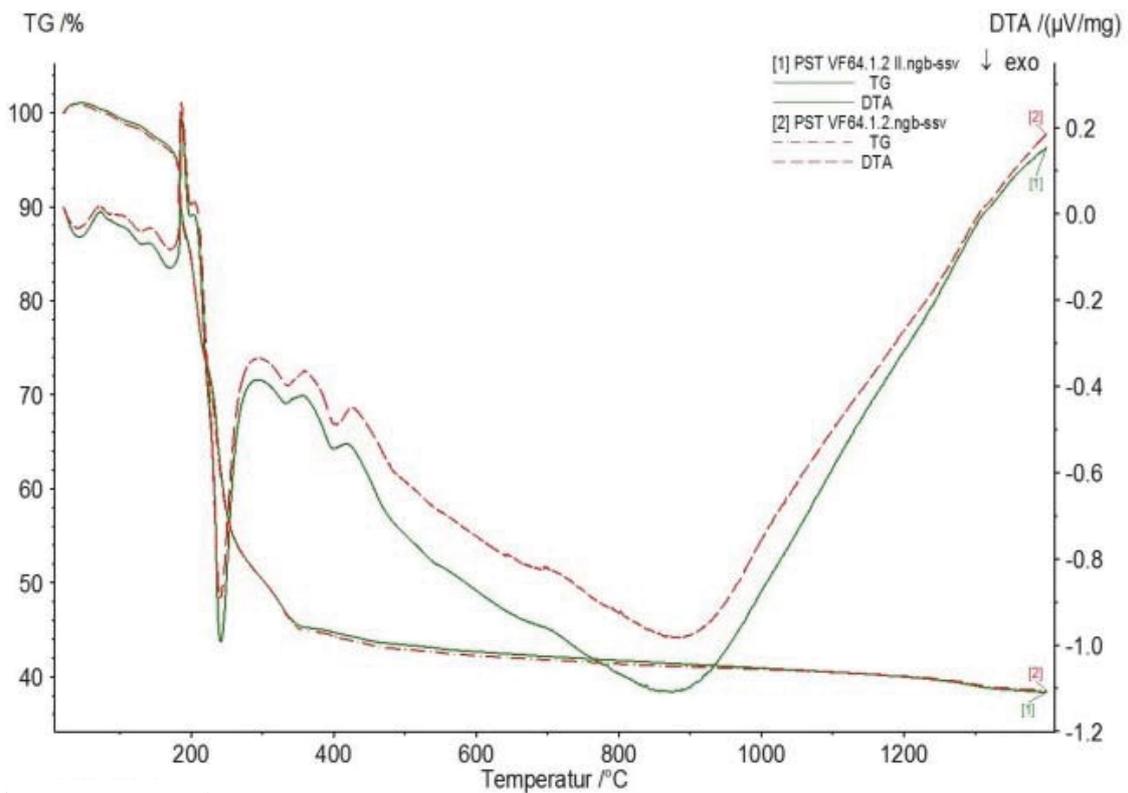
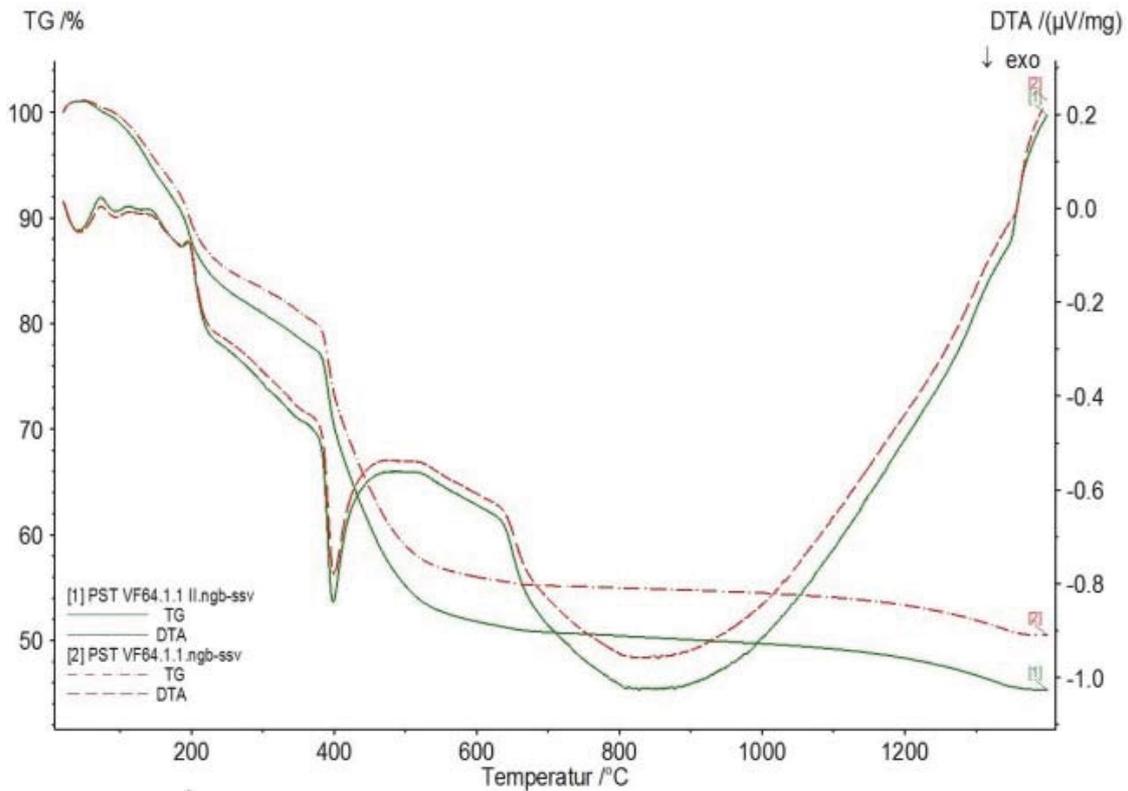


Abbildung 5-24: TG-/DTA-Analysen der Probe VF 64 bei der Umwandlung von SE- (oben) und Metallmisch-Oxalaten (unten) zu Oxiden

Ab 800 °C ändert sich die Charakteristik der aufgenommenen Messkurve. Diese verzeichnet einen Anstieg und somit einen Energiebedarf bei konstanter Masse. Nach der thermischen Behandlung erscheint das SE-Oxid in der braunen Farbe und durch die Dominanz des Eisens im Mischoxid weist das Pulver eine rötliche Färbung auf.

### 5.3.3 Potenzialabschätzung weiterer Wertstoffe (K 2.3)

Um den Gehalt und die Art der Eisenlegierungen aus den Abdeckplatten feststellen zu können, wurden Probeschmelzungen durchgeführt und das Material einer Analyse mittels Funkenspektroskopie zugeführt. Diese zeigten Chrom- von zirka 15 % und Nickelgehalte zwischen 5–6 %. Der hohe Cr-Wert weist auf einen korrosionsbeständigen Stahl hin. Die genauen Analysen der Orientierungsmessung (für die grobe Zusammensetzung) und jene des detaillierten, spezifischen Fe-Cr-Cr/Ni-Messprogramm sind aus Abbildung 10-37 und Abbildung 10-38 zu entnehmen.

Eine weitere Stoffgruppe bildeten die Leiterplatte, Festplattenscheiben, Actuator-Arme und der Spindelmotor mit dem beinhalteten Magneten sowie der durch die Pyrolyse anfallenden Staub und die Feinfraktion. Zur Bestimmung des Wertstoffinhaltes erfolgte ein Aufschluss mittels Königswasser ohne vorhergehende Separierung der einzelnen Bauteile. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5-7 dargestellt. Sie zeigen nur geringe Gehalte an Gold und Kupfer sowie Seltenen Erden. Durch die Einführung einer weiteren optischen Sortierung ist es möglich, die Leiterplatten nach der Pyrolyse zu entfernen und dadurch größere Zielmetallgehalte zu erreichen. Überdies hilft der Schritt bei der Einsparung an Prozessstoffen und Vermeidung größerer Reststoffmengen, da die Fraktion sortenreiner anfällt. Die Metallgehalte pro Kilogramme Einsatzmaterial steigen auf zirka 161 mg/kg Gold und 316 g/kg Kupfer.

Tabelle 5-7: Laugung ohne Trennung der Fraktionen (Königswasser)

Analyse	Au [µg/l]	Cu [g/l]	Nd [mg/l]	Pr [mg/l]	Dy [mg/l]
P 1	110	8,1	390	3,2	1,5
P 2	130	8	410	3,2	1,5
P 3	110	7,7	400	3,3	1,6
P 4	120	7,4	400	3,3	1,6
P 5	160	7,1	410	3,2	1,5
P 6	110	8,1	420	3,4	1,6
Durchschnitt	128,33 µg/l	7,67 g/l	405 mg/l	3,27 mg/l	1,55 mg/l
Inhalt pro 1 kg	0,987 mg	58,97 g	3,12 g/l	25,13 mg/l	11,92 mg/l

Zur Ermittlung des Wertstoffpotenzials erfolgte eine weitere Analyse der getrennten Materialien. So wiesen die Actuator-Arme, welche zum Beschreiben und Abrufen von Daten auf den Festplatten dienen, einen Aluminiumgehalt von durchschnittlich 95 % auf. Weitere Legierungselemente sind in diesem Fall Si (1,9 %) und Mg (0,9 %). Diese Werte ergaben sich aus einer Probeschmelzung von zirka 15 Actuator-Bauteilen.

Die Analyse der Magneten aus dem Spindelmotor zeigt, nach einem salzsauren Aufschluss und Messung mittels ICP-MS, deutlich höherer Gehalte an Seltenen Erden. Dies entspricht auf den Einsatz von 1 kg Ausgangsmaterial durchschnittlich 232 g/kg Nd, 4 g/kg Pr, 0,11 g/kg Dy und etwa 7 % B. Den größten Teil stellt das Eisen mit beinahe 600 g/kg dar.

Tabelle 5-8: Getrennte Laugung der Magneten aus dem Spindelmotor

	Einwaage	Nd	Pr	Dy	Fe	B
	[g]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
S 1	50,13	35,90	1,29	0,02	86,00	0,93
S 2	50,20	30,80	0,83	0,02	71,00	1,00
S 3	37,10	28,30	0,17	0,01	64,10	0,70
S 4	36,90	32,80	0,31	0,01	107,00	1,21
		Nd	Pr	Dy	Fe	B
		[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
S 1	218,42	7,85	0,13	523,23	5,66	755,29
S 2	220,87	5,95	0,13	509,15	7,17	743,28
S 3	289,87	1,74	0,08	656,55	7,17	955,41
S 4	200,00	1,89	0,09	652,44	7,38	861,79
Durchschnitt	232,29	4,36	0,11	585,34	6,84	

### 5.3.4 Ergebnisdarstellung mittels Modde 7

Die dargestellten Ergebnisse in diesem Kapitel erfolgten mittels Modde 7. Die durch das statistische Auswerteprogramm erstellten Diagramme beinhalten einen sogenannten „Summary Plot“, welcher Aufschluss über Fehler und Gültigkeit des Modells (Model Validity) sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei gleichen Versuchsbedingungen (Reproducibility) aber auch der Passgenauigkeit der berechneten mit den gemessenen Werten (R2) und der Möglichkeit neue Ergebnisse vorherzusagen (Q2) gibt. Die einzelnen Balken der Diagramme erstrecken sich zwischen 0 und 1, wobei alle vier den größten möglichen Wert anstreben, um eine optimale Vorhersage weiterer Ergebnisse innerhalb der Parametergrenzen zu erreichen. Dabei bleibt zu beachten, dass sich einzelne Werte, wie

z.B. die Modellqualität und die Reproduzierbarkeit untereinander beeinflussen. So senkt eine hohe Reproduzierbarkeit die Qualität der Vorhersage des erstellten Modells. Die Balkendiagramme aller Auswertungen mittels der beschriebenen Software sind dem Anhang in Abbildung 10-77 bis Abbildung 10-83 zu entnehmen. Dabei fanden keine Auswertungen mit zu geringer Genauigkeit in allen vier Teilbereichen Einsatz.

Zur Überprüfung der Streuung einzelner Versuchsergebnisse und Eliminierung sogenannter „Ausreißer“ (Ergebnis außerhalb der Vorhersagegrenzen) sind alle gemessenen Werte in einem eigenen Ausgabediagramm dargestellt.

Die einzelnen Parameter werden dabei untereinander und mit sich selbst verglichen sowie die größte Abhängigkeit ermittelt. Die daraus resultierenden Ergebnisse zeigen die Bedeutung der durchgeführten und eingestellten Arbeitsbedingungen auf den Erfolg der Untersuchungen.

Die detaillierten Auswertungen und weiterführende Berechnungen sind dem Anhang in Abbildung 10-32 bis Abbildung 10-83 und Tabelle 10-22 bis Tabelle 10-61 dargestellt.

## 6. Diskussion der Ergebnisse

Die nachfolgenden Kapitel erläutern die Ergebnisse der Versuche, beschreiben die optimalen Arbeitsbereiche und vergleichen einzelne Prozessschritte untereinander.

### 6.1 Diskussion der pyrolytischen Vorbehandlung und Aufbereitung der Prozessrückstände

Die Pyrolyse von Leiterplattenschotte zeigt, unabhängig von der Bauform, eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Der Einfluss der Zeit spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Ebenso weist die gute Durchmischung des Einsatzgutes in der rotierenden Pyrolyse eine bessere Abtrennung der flüchtigen Bestandteile auf. Die Rotation erlaubt ein optimiertes Ausgasen der Aufgabe. Somit benötigt eine erfolgsversprechende Pyrolyse mit bestmöglichem Ergebnis Temperaturen um 600 °C. Ein Großteil des Kunststoffes erfährt auch zwischen 425 °C–500 °C eine zufriedenstellende Entfernung der Kohlenwasserstoffketten und Halogene aus den PCB-Polymeren. Diese Angaben sind unabhängig von der Bauweise des Aggregates, in welchem die Leiterplatten behandelt wurden. Ein weiterer Einflussfaktor besteht in der Korngröße, welcher für die weitere Verwendung entscheidend ist. So bedarf es bei einer Feinfraktion immer noch einen Agglomerierungsschritt, wenn der Einsatz in einem Ofen mit Gasströmungen erfolgt. Die rotierende Bauweise weist den größten Feinanteil auf. Dabei bleibt noch abzuklären, ob es sich in dieser Fraktion um inertes Material aus den Glasfasern der Leiterplatte handelt, um so durch eine eventuell nachfolgende Dichtentrennung das leichtere Material vorher separieren. Diese Maßnahme ermöglicht die gezielte Reduktion der einzusetzenden „Input“-Ströme im nachfolgenden Verwertungsschritt und die Verringerung der Schlackenmenge nach den metallurgischen Prozessen. Abbildung 6-1 zeigt eine schlechte Abtrennung des Kunststoffes aufgrund zu geringer Einwirkung von Temperatur und Zeit, wohingegen Abbildung 6-2 den optimale Erfolg der Pyrolyse widerspiegelt, da eine vollständige Überführen des organischen Anteils in die Gasphase stattfand.

Die Ergebnisse der Betrachtungen im Kleinstmaßstab der Thermogravimetrie (30–60 mg) lassen sich sehr gut auf die stehende Pyrolyse (3 kg) und das UpScale-Aggregat umlegen, wobei sich die Einsatzmengen auf bis zu 8 kg steigert.

Die thermische Vorbehandlung der Leiterplattenschrotte unter inerter Atmosphäre bringt weiters den Vorteil, dass Kohlenstoff zur Reduktion während der Metallrückgewinnung vorhanden ist. Dabei scheiden sich durch die Behandlung die Halogene ab und sammelt diese im Wäschersystem, welcher in weiterer Folge eine neue Rohstoffquelle darstellt. Die

Steigerung der Br-Konzentration durch Abtrennen von H<sub>2</sub>O, zusammenmischen von zwei Proben und Abfiltrieren der festen Bestandteile beschreiben die Vorbehandlung der Prozesswässer zur Rückgewinnung von Brom aus der Lösung.

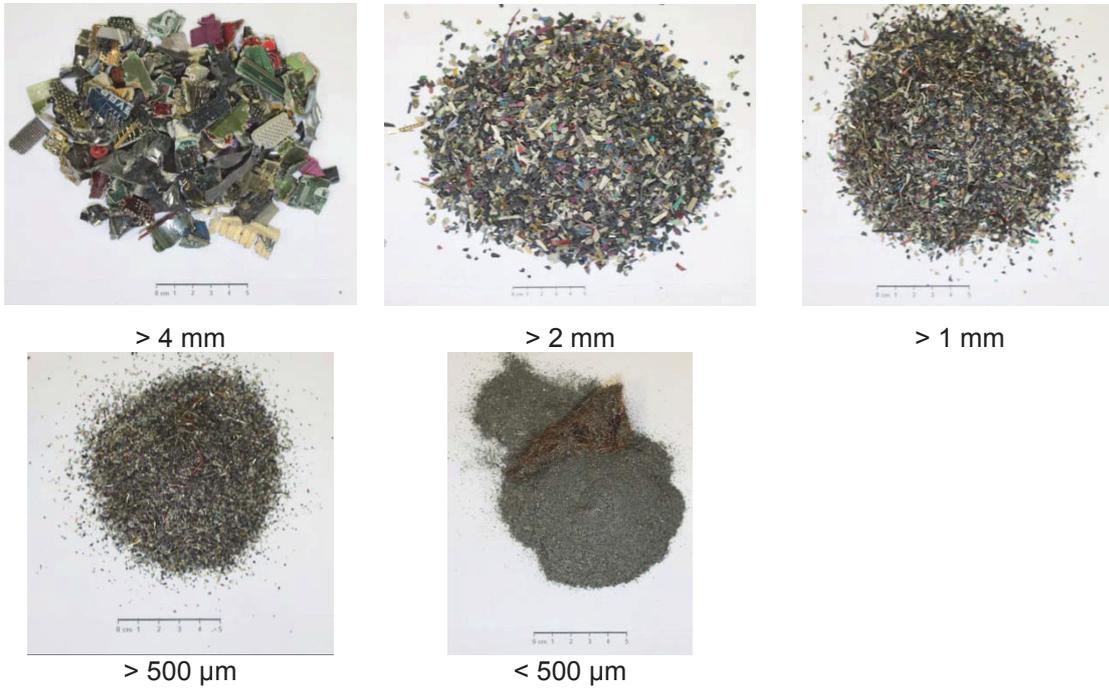


Abbildung 6-1: Darstellung der Siebfraktionen des Versuches U 1 (250 °C / 30 Minuten)

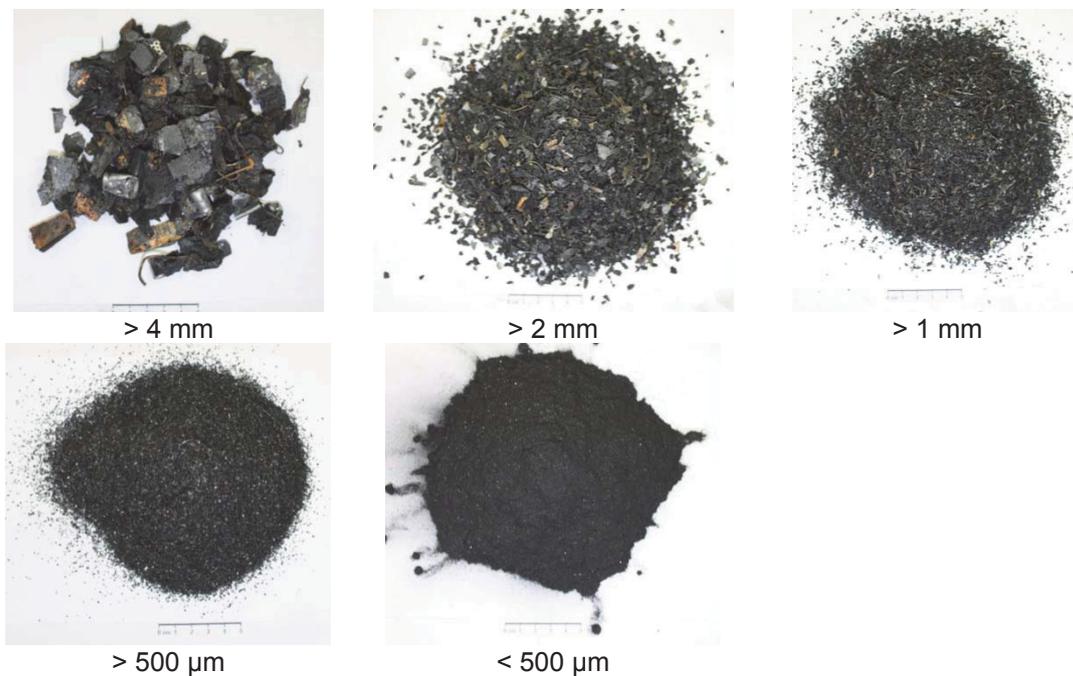


Abbildung 6-2: Darstellung der Siebfraktionen des Versuches U 4 (600 °C / 240 Minuten)

Dabei entsteht aus der toxischen Reststofffraktion eine neue Br-Quelle. Das Oxidieren beim Einleiten von gasförmigem Chlor ermöglicht eine Wiedergewinnung des hochpreisigen

Broms und neuerlichen Einsatz in der verarbeitenden Industrie. Dieses Verfahrens ist stark durch die primäre Produktion geprägt, was wiederum den Vorteil des mehrfach erprobten Systems mit sich bringt. Ein Abtrennen des überschüssigen Wassers ist aufgrund der Steigerung der Br-Gehalte und Verringerung der zu behandelten Volumina notwendig. Dieses reduziert im gleichen Schritt das Aufkommen an Br-abgereichertem Material.

## **6.2 Diskussion der Kunststoffentfernung durch alkalische Salzschnmelzen**

Die Untersuchungen durch die Behandlung der PCBs mittels alkalischen Schmelzen ermöglichen, aufgrund der geringen Prozesstemperatur, ein Arbeiten unter normaler Atmosphäre. Die Aufrechterhaltung eines sauerstofffreien Ofenraums entfällt dabei, da keine Dioxine und Furanen unterhalb von 300 °C auftreten können. Die bildliche Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt eindrucksvoll die Effektivität des eingesetzten Mediums, welches selektiv die Struktur der Kunststoffe zerstört und diese in weiterer Folge zersetzt. Durch den wasserlöslichen Charakter der Salze fällt es leicht, die festen, metallischen Bestandteile von der ionenbeladenen Lauge zu trennen. Die Wahl der Arbeitstemperatur zwischen 220–250 °C erlaubt einen sicheren und stabilen Prozess, während der ersten exothermen Reaktionen und dem damit verbundenen Temperaturanstieg. Die Untersuchungen zur Bestimmung der betrieblichen und Arbeitsplatzsicherheit zeigten neben einem ersten Anstieg ungebrannten Kohlenwasserstoffe, welcher noch weit unterhalb des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes liegt, keine weiteren Ausschläge in Bereichen der Staubbelastungen, Stickoxide oder des Kohlenmonoxids. Diese Messungen verdeutlichen die geringe Belastung am Menschen bzw. des Ökosystems und stellen daher eine umweltfreundliche Alternative dar. In der Salzlösung sammeln sich die Sondermetalle In, Ga und Ge, welche durch weitere Prozesse gewonnen werden können. Bei der konventionellen Aufarbeitung erfahren diese kaum Beachtung. Das Eindampfen der Lösung und Auskristallisieren des Salzes erlaubt eine weitere Anreicherung, wobei auch das Salz selbst im „Wechsel“ mit neuen sekundären Rohstoffen kontaktiert wird. Dies ermöglicht einen schonenden Umgang mit den benötigten Ressourcen und bietet die Möglichkeit einer Konzentrationssteigerung des Indiums, Galliums und Germaniums. Durch das selektive Lösen dieser, verbleiben Kupfer und die Edelmetalle im festen Rückstand und finden Einsatz in der sekundären Metallurgie. Die Analyse des Wassers zeigt geringste Au- und Cu-Werte, siehe Tabelle 10-49. Die Hochrechnungen auf einen Kilogramm Einsatzmaterial verdeutlichen die hervorragende Extraktionswirkung bezüglich Sondermetalle, bei minimalen Verlusten anderer Zielmetalle (z. B. Cu oder Au). Dieselben Ergebnisse lassen sich beim Einsatz von Mobiltelefonen, trotz des großen Kunststoffanteils erzielen. Die Abtrennung

ermöglicht eine leichtere Aufarbeitung aufgrund des fehlenden organischen Anteils. Die Ergebnisse der Aufnahmen durch das Stereomikroskop lassen die rückstandslose Abtrennung der Salze durch das Auswaschen erkennen, welche so ein direktes Einsatzmaterial für die hydro- oder pyrometallurgische Rückgewinnung darstellt.

### **6.3 Vergleich der Methoden zur Vorbereitung auf die weitere metallurgische Verarbeitung**

Die beiden vorgestellten Behandlungen (Pyrolyse oder Salzschnmelzen) zeigen ihrerseits, je nach Verfahren, Vorteile bezüglich der weiteren Verwendung. Zum einen ist dies bei der thermischen Behandlung die Überführung der Polymere in die Gasphase und der Gewinnung neuer Einsatzstoffe für weitere Rückgewinnungsprozesse. Die pyrolytische Behandlung erlaubt das Einbringen sehr großer Mengen unter Stickstoffatmosphäre ohne den Einsatz weiterer Prozessstoffe. Zum anderen ermöglicht das Kontaktieren der PCBs mit alkalischen Schmelzen neben der Entfernung der organischen Substanzen eine Anreicherung der Sondermetalle und bietet somit deren Rückgewinnung an. Beide Varianten stellen für den individuellen Einsatz und die jeweiligen verfolgte Zielmetallrückgewinnung ideale Voraussetzungen für die nachfolgenden metallurgischen Prozesse dar.

### **6.4 Diskussion zur Zielmetallgewinnung aus seltenerd-basierenden Festplatten**

Die Problematik der Selten-Erd-Rückgewinnung aus Magneten von Festplatten besteht zum größten Teil in dem Austrag in falschen Fraktionen. Die Zerkleinerung durch entsprechende Aggregate und die Trennung bei einem Magnetscheider fördert ein Anhaften an magnetischen Stoffe sowie eine Fehlsortierung in die Fe-Fraktion. Die Magneten gelangen somit nicht zum Schritt des Materialrecyclings und erfahren durch den Fehlwurf keine Behandlung (Abbildung 6-4). Die Gesamtausbeute der Recyclingkette beträgt daher 0 %. Das Sammeln wurde dabei, ähnlich der Recyclingkette nach [25], mit 50 % angenommen, ebenso die Ausbeuten bei den Sortier- und Zerlegeprozessen, wobei diese das Ausbauen aus den jeweiligen Geräten beinhaltet, welches aufgrund der sensiblen Daten auf den Speichermedien sehr gut funktioniert. Die Fehlwürfe in der Zerkleinerung und der anschließenden Sortierung sorgen für eine falsche Zuführung der Elemente innerhalb des Materialrecyclings.

Eine zusätzliche Steigerung der Prozesstemperatur über 700 °C bietet keine weiteren Vorteile, da die Viskosität der Legierung nicht abnimmt. Diese bleibt nach Überschreiten des

Schmelzpunkts konstant, siehe Abbildung 6-3. Dabei weist die Legierungen (obere und untere Legierungsgrenze) ab 600 °C gleichbleibend viskose Eigenschaften auf. [139]

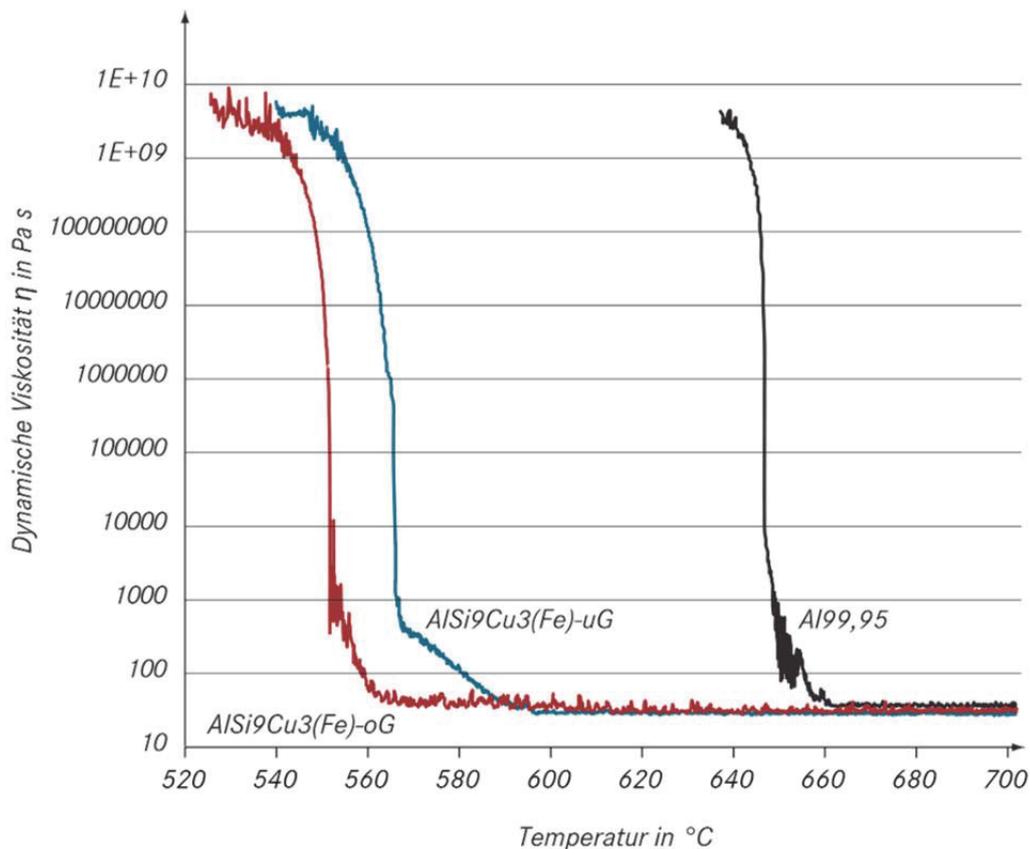


Abbildung 6-3: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur bei der Legierung AlSi9Cu3(Fe) [139]

Die Pyrolyse mit integriertem Schmelzen senkt die Fehlwurfquote und bietet dabei auch noch die Abtrennung der Kunststoffe von den Fraktionen, ein separates Auffangen der Aluminiumlegierung des Rahmens sowie den Abdeckplatten aus Stahl. Des Weiteren erlaubt die hohe Temperatur eine Entmagnetisierung der NIBs und eine vollständige Zerstörung der auf den Datenträger gespeicherten Informationen, welches zunehmend Bedeutung erlangt.

Die Abtrennung der Magnete durch einen optischen Sortierprozess erwies sich in jedem Versuch als erfolgreich. Eine Rate von 99 % zeigt eine durchwegs realistische und konservative Einschätzung der Sortierquote und beinhaltet eine Sicherheit von 1 % für eventuell zerstörte Magneten. Die gesamte Rückgewinnungsrate beträgt in diesem Fall über 43 %.

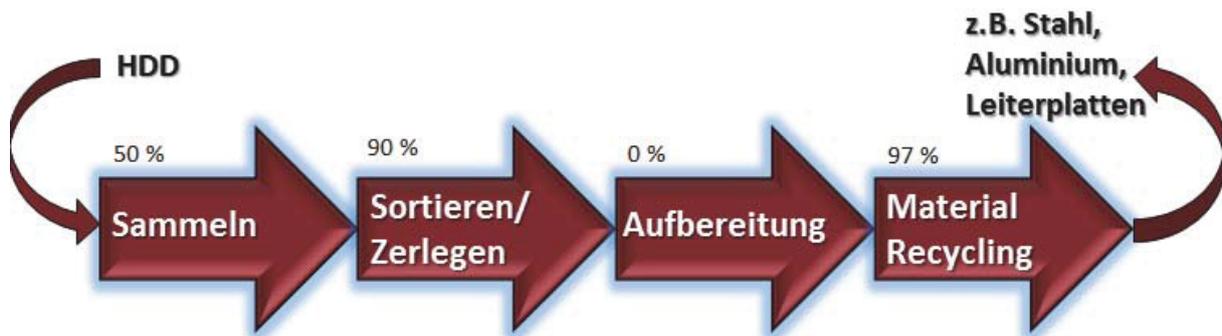


Abbildung 6-4: Recyclingkette der SE aus Festplatten mit Aufrag in die Fe-Fraktion

Da der niedrigste Faktor die Berechnung am stärksten beeinflusst, lassen sich deutlich bessere Werte nur noch durch die Erhöhung der Sammelquote erzielen, was aber kein metallurgisches oder verfahrenstechnisches Problem darstellt und das Umdenken des Konsumenten erfordert. Abbildung 6-5 zeigt die verbesserte Recyclingkette durch das Einfügen der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen im Aufbereitungsschritt.

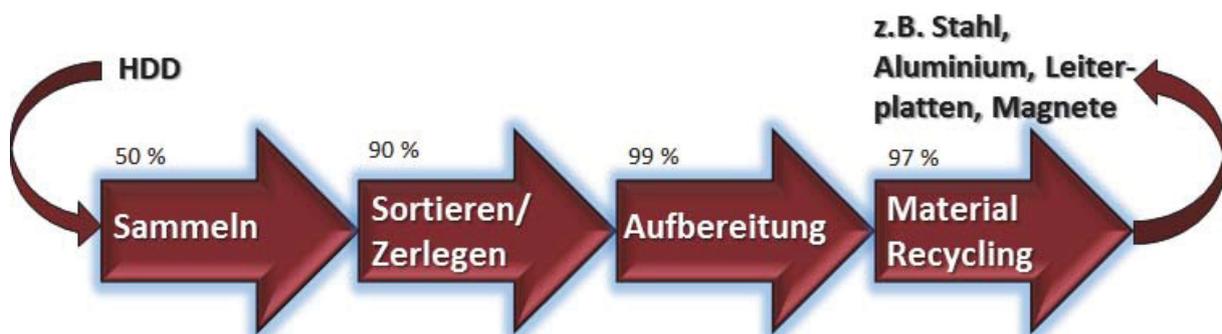


Abbildung 6-5: Recyclingkette nach dem Einfügen der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen in die Aufbereitung

Bei einer besseren Sammlung und einem daraus gesteigerten Wert von 80 %, erfährt die Aufarbeitung von Magneten eine deutlich höhere Gesamtausbeute. Diese beträgt in weiterer Folge über 80 %. Der Einfluss der Sammlung und materialgerechten Aufbereitung auf die weiteren Verfahrensschritte ist sehr groß. Dies verdeutlicht die Steigerung der Recyclingquoten von 0 % auf 43 % (durch Pyrolyse mit integriertem Schmelzen) bzw. 80 % durch funktionierende Systeme und vorgestellter Aufbereitung. Das Materialrecycling, bestehende aus der Laugung und Fällung, erreicht dabei eine Rückgewinnung von 98 % (Laugung < 99 % und Fällung < 99 %). Durch die weitere Solvent-Extraktion und nachfolgende Schritte der metallurgischen Behandlung fallen Verluste an, welche mit 1 % hochgerechnet werden. Aufgrund der hohen Selektivität der Hydrometallurgie ist dieser Wert sehr gering gewählt. Schlussendlich beträgt die Wiedergewinnungsquote beim Materialrecycling 97 %.

Die speziell entwickelte Art der Vorbereitung von HDDs ermöglicht ein optisches Sortieren der wichtigsten Bestandteile. Die Eisenfraktion, bestehende aus den Abdeckplatten kann nach dem Austrag sofort, aufgrund seiner Reinheit, einem Umschmelzen zugeführt oder zu höherpreisigen Legierungen veredelt werden. Ebenso gilt dies bei der getrennten Betrachtung der Leiterplatten, Scheiben, Actuator-Armen und des Staubes. Die PCBs beinhalten große Cu- und Edelmetallgehalte, welche in einer sekundären Hütte Aufarbeitung finden. Die Actuator-Arme weisen über 95 % Al, 1,9 % Si, 0,8 % Mg und 0,6 % Fe sowie Cu auf. Diese Al-Si-Legierungen fallen in die Klasse der Gusswerkstoffe, wobei der hohe Eisengehalt auf eine Druckgusslegierung hinweist.

Ähnlich stellt sich die Situation beim geschmolzenen Rahmen dar. Die Analyse der Funkenspektroskopie weist das Metall als  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  aus, eine sehr gebräuchliche Legierung für die Druckgussverarbeitung. Aufgrund der Reinheit nach der Spülgasbehandlung zeigt dieser Werkstoff ideale Voraussetzungen für eine direkte Verarbeitung zum fertigen Produkt.

Die Zielmetallgehalte der Scheiben sowie des Staubes sind im Vergleich zu den anderen Fraktionen so gering, dass diese keine weitere Behandlung erfahren, wobei aufgrund des Pyrolysekoks ein Einbringen in ein pyrometallurgisches Aggregate die Zugabe von Kohlenstoffträgern verringert.

Die Magnete der Festplatte lassen sich nach dem thermische Prozessschritt aussortieren und weisen makroskopische Defekte auf, welche auf die Volumenänderung bei der vorhergehenden Prozesstemperatur zurückzuführen ist. Diese erlauben der Säure schneller in den Sinterkörper einzudringen und beschleunigen die Laugung. Als optimale Parameter stellten sich Konzentrationen von 26–32 % HCl, Temperaturen zwischen 50–80 °C und ausgedehnte Kontaktzeiten heraus. Dabei bleibt zu beachten, dass diese nur in Kombination wirken und sich somit der positive Effekt gegenseitig steigern lässt. Die Wahl des salzsauren Aufschlusses erfolgte aufgrund des guten Laugungserfolgs und der Möglichkeit zur anschließenden Fällung mittels Oxalsäure. Eine salpetersaure Laugung kam aufgrund ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte nicht in Frage. Die Schwefelsäure erlaubt ein Fällen der gelösten SE-Elemente als Doppelsulfate, welche ein zusätzliches Kation in den Prozess einbringt und eine weitere Behandlung des gebildeten Produktes fordert. Des Weiteren zeigt die Literatur Probleme bei der Filtration nach der Kontaktierung mit Flusssäure. Die Produkte der organischen Oxalsäure lassen sich im Gegensatz dazu einfach von der flüssigen Phase trennen und bringen keine anorganischen Fremdatome in den gebildeten Komplex. Durch eine thermische Behandlung ist es möglich, diese in Oxide überführen, welche ideale Ausgangsstoffe für eine Solvent-Extraktion darstellen. Die Fällung ist dabei von der Temperatur abhängig und verschlechtert sich bei Steigerung dieser. Eine Zugabe im Überschuss fördert die Rückgewinnung der Oxalate, wobei die Zeit eine

untergeordnete Rolle spielt. Die nachfolgende Kalzination zeigt eine Umwandlung in das Oxid schon bei Temperaturen ab 600 °C (SE) bzw. 300–400 °C (Fe, Ni, Co). Nach Erreichen dieser stellt sich eine Konstanz der Massen ein, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutet.

Die Tatsache, dass die Ausfällung von SE- und Fe-, Ni-, Co-Oxalaten durch die Zeit und Zugabemenge beeinflusst ist, erlaubt eine selektive Entfernung der Ionen. Dieses ermöglicht eine Trennung der SE-Oxalate nach zwei Stunden und durch weitere Zufuhr von  $C_2H_2O_4$  einen Austrag der Eisen-, Nickel- und Cobaltverbindungen. Des Weiteren unterstützt diese Reinigung der Säure eine fortwährende Verwendung als Lösungsmittel zur Laugung von SE-haltigen Magneten. Durch die hohe Resistenz des Bors gegen die Oxalsäure bleibt dieses in Lösung und reichert sich in jedem Schritt der neuerlichen Magnetkontaktierung an. Die Zugabe von z. B. Zinkoxid ermöglicht ebenso eine Gewinnung dieser aus der Lösung.

Die hohen Ausbeuten der Laugung sowie Fällung mit geringem Verunreinigungsgrad zeigen die Effektivität der vorgestellten Verfahren.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Recycling von Elektro(nik)-Schrott fördert nicht nur die Schonung von primären Ressourcen, spart Energie bei der Herstellung ein und senkt die Menge der zu deponierenden Güter, es bringt auch eine strategische Unabhängigkeit, insbesondere bei schlecht verfügbaren Metallen. Die Ausfuhr von wertvollen Rohstoffen außerhalb der Europäischen Union wird durch die Möglichkeit der Wiedergewinnung stark reduziert, da diese innerhalb der Landesgrenzen verbleiben, wobei gerade der E-Schrott aufgrund des hohen Edelmetall-Gehaltes ein großes ökonomisches Potenzial besitzt. Die derzeitigen Recyclingbestreben gehen immer mit ökologischen Gesichtspunkten einher, welche eine Abtrennung umweltgefährdender Substanzen sowie deren weitere Verarbeitung ebenso in den Fokus stellt wie die eigentliche Metallrückgewinnung. Bei den vorgestellten Aufbereitungs-, Anreicherungs- und Recyclingverfahren wurde die Wahl der Zusatzstoffe und Arbeitsbedingungen sorgfältig getroffen, sodass es zur Vermeidung der Produktion toxischer Zwischen- und Endprodukte kommt und erlaubt weiters ein Recycling von größtenteils kritischen Rohstoffen. So bildet der Elektro(nik)-Schrott im Allgemeinen aufgrund seiner hohen Metallgehalte die optimale Ressource zur Rückgewinnung von Wertstoffen. Der komplexe Aufbau und die Materialvielfalt erfordert spezielle vorbereitende Verfahren, um diese sekundären Rohstoffe einem Recycling zuführen zu können.

Die Pyrolyse erlaubt hierbei eine Abtrennung der organischen Bestandteile und verhindert durch die inerte Ofenatmosphäre eine Bildung der gesundheits- und umweltgefährdenden Dioxinen und Furanen. Dies ermöglicht den gezielten Einsatz in der pyrometallurgischen Gewinnung des Kupfers und der Edelmetalle aus den PCBs. Des Weiteren lassen sich durch den Einsatz eines Abgaswäschers die Halogene aus der Gasphase abtrennen und binden. Dieser vermeintliche Reststoff bildet das Ausgangsprodukt für die Br-Rückgewinnung. Das Überführen des Ions in ein Molekül ermöglicht eine Trennung und Wiederverwendung für neue Anwendungsgebiete. So schließt dieser Prozess den Kreislauf, von dem primären Einsatz als flammhemmende Substanz in den Leiterplattenkunststoffen, abgetrennt durch ein thermisches Verfahren, konzentriert gesammelt und gebunden im Prozesswasser, bis hin zur Wiedergewinnung des flüssigen sowie gasförmigen Broms.

Die thermische Behandlung ermöglicht einen unbedenklichen Einsatz des behandelten Materials in der Pyrometallurgie, da einerseits die Abgasreinigung, aufgrund der vorab durchgeführten Entfernung der toxischen Stoffe, einen geringeren Aufwand erfordert und andererseits der metallurgische Prozess durch eine besser Umsetzung des Kohlenstoffes nach der Pyrolyse vorab eine höhere Stabilität erreicht. Ebenso ermöglichen die abgetrennten organischen Bestandteile eine höhere Br-Konzentration im Abgaswäscher,

wodurch eine Aufbereitung dieses Reststoffes erleichtert wird. Das dabei verwendete Verfahren stammt aus der primären Produktion.

Im Vergleich zur Pyrolyse weist ein chemischer Prozess auf Basis von alkalischen Salzen einen geringeren Energiebedarf auf. Hierbei wird eine vollständige Zersetzung des Kunststoffes und Freilegung der Leiterbahnen auf den PCBs erreicht. Das Salz bietet den Vorteil, dass ein Lösen mit Wasser erfolgt und somit eine gleichzeitige Säuberung stattfindet. Die Sondermetalle sammeln sich in der Flüssigkeit und erlauben einer Konzentrationssteigerung durch mehrmalige Verwendung des Salzes. Die hochgerechneten Analyseergebnisse auf einen Kilogramm Aufgabegut bestätigen die exzellente Extraktionswirkung und verdeutlichen dabei auch die Selektivität, da sich weder Kupfer noch die Edelmetalle anreichern und im festen Rückstand verbleiben. Ebenso weist die durchgeführte Staub- und Abgasmessung während des Versuchs keine Überschreitungen der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte auf und bleibt während des gesamten Prozesses darunter. Diese Technologie benötigt dabei keine aufwändige Abgasbehandlung. Aufgrund des Eutektikums liegt ein niedriger Schmelzpunkt vor.

Des Weiteren zeigt das Verfahren ideale Voraussetzungen für den Einsatz von Elektronikaltgeräten mit großem Kunststoffanteil. Die verwendeten Mobiltelefone konnten einerseits von den Polymeren befreit und andererseits von den Sondermetallen separiert werden. Eine klassische Aufarbeitung von Cu und Au beeinflusst, aufgrund des vorangestellten Waschvorgangs, die alkalische Schmelze nicht.

Die Behandlung mit alkalischen Salzen ermöglicht eine Vorbehandlung bei geringen Temperaturen. Die sich sammelnden Sondermetalle fallen dabei durch mehrfache Kontaktierung konzentriert an und erlauben eine Wiedergewinnung. In den derzeitigen Recyclingprozessen werden diese kritischen Rohstoffe in den Reststoffen abgebunden. Ein Auswaschen der Salze nach der Behandlung verhindert den Eintrag von Alkalien in den Ofen und schont somit die verwendeten Aggregate.

Die Festplatte mit SE-basierenden Magneten stellt ideale Voraussetzungen für ein Recycling von verschiedensten Metallgruppen dar. Neben den Seltenen Erden befinden sich noch Aluminium, Kupfer und die Edelmetalle als Zielmaterialien in einer HDD. Diese gilt es zuvor durch einen Aufbereitungsschritt voneinander zu trennen, um eine gezielte Aufarbeitung zu forcieren. Der Einsatz eines neuen Prozesses, der „Pyrolyse mit integriertem Schmelzen“, schafft die Voraussetzungen diese Kriterien zu erfüllen und erzielt sehr hohe Reinheiten bei der Rückgewinnung der Al-Legierung sowie eine beinahe 100 %-ige Abtrennung der Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magneten. Dieser Umstand ermöglicht erst eine Rückgewinnung, welche durch den Einsatz eines salzsauren Aufschlusses sowie einer Fällung mittels Oxalsäure Ausbeuten von jeweils über 99 % zeigt. Die ermittelten optimalen Parameter zur Laugung und Fällung der SE-Elemente erlaubt eine Prozessführung mit minimalen Verlusten und maximaler

Qualität des Produktes. Die Anwendung einer organischen Säure bindet dabei die Seltenen Erden nicht an ein zusätzliches anorganisches Fremdatom, welches im Laufe der weiteren Verarbeitung wieder abgetrennt werden muss. Der Anteil an Verunreinigungen ist durch die Anwendung dieses Verfahrens sehr gering und bietet ein ideales Einsatzmaterial für die nachfolgende Solvent-Extraktion. Somit ergeben sich bei der Betrachtung der gesamten Recyclingkette eine Steigerung der derzeit 0 %-igen Aufarbeitung zu über 43 %. Werden die großen Verluste bei der Sammlung nicht berücksichtigt, treten sogar weit höhere Rückgewinnungsquoten auf.

Die Führung der flüssigen Phase im Kreislauf minimiert den Bedarf an Säure zur Laugung der Magnete und verringert durch diese Maßnahme das Aufkommen großer Abwasservolumina, welche eine fachgerechte und teure Entsorgung notwendig machen. Es ist anhand der Verlaufsdiagramme deutlich zu erkennen, dass sich die SE-Elemente im ersten Schritt und Fe, Ni sowie Co in den darauffolgenden Stufen separieren lassen. Die Vereinheitlichung der Oxalsäuremenge auf 300 g/l und 500 g/l erfordert zuerst Energie, um diese in Lösung zu bringen, erspart aber in weiterer Folge große Volumina. Die Verwendung der bereits kontaktierten Lösung bewirkt eine Senkung des Bedarfs an frischer HCl und dadurch in weiterer Folge auch eine Reduktion der Prozesskosten.

Um eine Deponierung der Fraktionen weitestgehend zu vermeiden, ermöglicht die speziell entwickelte Vorbehandlung eine Wiederverwendung der Al-Legierung. Die Abtrennung erfolgt in einem reinen Zustand, dass es nur einer Spülgasbehandlung bedarf, um das Material wieder neu zu vergießen.

Die Leiterplatte fällt nach der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen ohne störende organische Komponenten an und verhilft dabei zu einem direkten Einsatz in der Kupferhütte, wobei das Cu, Ni und die Edelmetalle rückgewonnen werden. Der eingebrachte Kohlenstoff aus der thermischen Behandlung unter Inertgas-Atmosphäre dient einerseits als Energielieferant und andererseits als Reduktionsmittel zur Sauerstoffentfernung aus der Schmelze.

Eine weitere Fraktion stellt die Stahlliegierung der Abdeckplatten dar, wobei diese in die Stahlindustrie zurückgeführt wird. Die anderen Reststoffe können ebenso in die vorgesehene Recyclingindustrie eingebracht werden, weisen aber nur geringe Zielmetallgehalte auf.

Die derzeit durch Fehlwürfe ausgetragenen oder aufgrund von unökonomischen sowie ineffizienten Methoden ausgebauten Magnete können durch die entwickelte Vorbehandlung einer Wiedergewinnung zugeführt werden. Die weiteren Aufarbeitungsschritte und Methoden erweisen sich als optimale Basis für die Rückgewinnung der einzelnen Materialgruppen. Die ökonomischen Gesichtspunkte dieses zusätzlichen Recyclingschrittes werden durch die nahezu hundertprozentige Verwertung der Einsatzstoffe abgedeckt.

Die Implementierung der vorgestellten Prozesse in die derzeit bestehenden Recyclingabläufe der aufbereitenden Industrie sowie den sekundären Hütten ermöglicht eine

gezielte und effektive Rückgewinnung einzelner Elementgruppen. Das weitere Recycling der einzelnen Materialien bleibt durch ökologische, ökonomische und soziale Aspekte getrieben, welche die Wiedergewinnung einzelner Metalle forciert.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Chiang, H.-L. und Lin, K.-H.: Liquid oil and residual characteristics of printed circuit board recycle by pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 271, (2014), 258–265.
- [2] Reuter, M. A. Hudson, C. van Schaik, A. Heiskanen, K. Meskers, C. und Hagelücken, C.: UNEP Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, (2013).
- [3] UNEP: E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use: Internet: [http://www.grid.unep.ch/products/3\\_Reports/ew\\_ewaste.en.pdf](http://www.grid.unep.ch/products/3_Reports/ew_ewaste.en.pdf), (Zugriff: 08.01.2015).
- [4] Basler Übereinkommen, Internet: <http://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19890050/201111090000/0.814.05.pdf>. (Zugriff: 08.01.2015).
- [5] Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlamentes und Rates über Elektro- und Elektronik-Altgeräte. *Amtsblatt der Europäischen Union*. (2003)
- [6] Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlamentes und Rates über Elektro- und Elektronik-Altgeräte. *Amtsblatt der Europäischen Union*. (2012).
- [7] Li, J., Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J. und Lin, S.: Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling, *Procedia Environmental Sciences*, 16, (2012), 590–597.
- [8] Report on critical raw materials for the EU, Internet: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf), (Zugriff: 09.01.2015).
- [9] Graedel, T.E., Allwood, J., Birat, J.-P., Reck, B.K., Sibley, S.F., Sonnemann, G. Buchert, M. und Hagelücken, C.: UNEP, Recycling Rates of Metals, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, (2011).
- [10] Communication on the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the raw materials initiative, Internet: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-communication\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-communication_en.pdf), (Zugriff: 10.01.2015)

- 
- [11] StEp: Internet: <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-world.html>, (Zugriff: 6.1.2014)
- [12] StEp: Internet: <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-eu.html>, (Zugriff: 6.1.2014)
- [13] EEa-Europa: Internet: [http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/electric-and-electronic-equipment-put/#tab-chart\\_1](http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/electric-and-electronic-equipment-put/#tab-chart_1), (Zugriff: 6.1.2014)
- [14] Fouletier, J., Flandinet, L., Tedjar, F. und Ghetta, V.: Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213– 214, (2012), 485–490.
- [15] Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J. und Song, W.: Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177, (2010), 626–632.
- [16] Chiang, H.-L. und Lin, K.-H.: Exhaust constituent emission factors of printed circuit board pyrolysis processes and its exhaust control, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 264, (2014), 545–551.
- [17] Williams, I.D., Ongondo, F.O. und Cherrett, T.J: How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, *Waste Management*, 31, (2011), 714–730.
- [18] IHS Technology.com: <https://technology.ihs.com/411638/hard-drive-shipments-rebound-to-record-level-in-2012> (Zugriff: 5.1.2014).
- [19] Forbes.com: <http://www.forbes.com/sites/tomcoughlin/2014/02/10/hdd-decline-expected-to-slow-and-reverse/> (Zugriff: 5.1.2015).
- [20] Buchert, M., et al.: Ressourceneffizienz und ressourcenpolitische Aspekte des Systems Elektromobilität, Abschlussbericht Arbeitspaket 7 des Forschungsvorhabens OPTUM: Optimierung Umweltentlastungspotenziale und Elektrofahrzeugen, (2011), Deutschland.
- [21] Moss, R., Tzimas, E., Willis, P. und Kooroshy, J.: Critical Metals in Strategic Energy Technologies. JRC Scientific and Technical Reports, ISBN 978-92-79-20698-6, (2011), Luxemburg.
- [22] Schüler, D., et. al.: Study on Rare Earths and Their Recycling, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament, (2011), Deutschland.
-

- [23] Hagelücken, C.: Towards bridging the materials loop – how producers and recyclers can work together, Präsentation EU-US Workshop on Material Raw Materials Flow and Data, (2012), Belgien.
- [24] Böni, H. Seltene Metalle in Elektro- und Elektronikgeräten, Präsentation, Internet: EMPA Akademie, Internet: [www.empa.ch/plugin/template/empa/\\*/116094](http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/116094), (Zugriff: 05.01.2015)
- [25] Hagelücken, C.: Edelmetallrecycling – Status und Entwicklungen. Heft 121 der Schriftenreihe der GDMB, 163-178, ISBN 978-3-940276-23-0, (2010), Deutschland.
- [26] Rhamdhani, M., Khaliq, A., Brooks, G. und Masood, S.: Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, Resources, 3, (2014), 152–179.
- [27] Cui, J. und Zhang, L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, Journal of Hazardous Materials, 158, (2008), 228–256.
- [28] Akcil, A., Tuncuk, A., Stazi, V., Yazici, E.Y. und Deveci, H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25, (2012), 28–37.
- [29] Bigum, M., Brogaard, L. und Christensen, T. H.: Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment, Journal of Hazardous Materials, 207–208, (2012), 8–14.
- [30] LME, Internet: <https://www.lme.com>, (Zugriff: 07.01.2015).
- [31] Metal prices, Internet: <http://www.metalprices.com>, (Zugriff: 07.01.2015).
- [32] Koch, W.: Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro und Elektronikgeräten – die „Haloclean“-Pyrolyse, Institut für technische Chemie von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart, (2007).
- [33] Li, J. und Zeng, X.: Recycling printed circuit boards, Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook, (2012), Woodhead Publishing Limited, 287–311.
- [34] Umweltbundesamt (Hrsg.): Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>, (2014).

- [35] Environment Australia : Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra, (1999).
- [36] Xu, Z., Guo, J. und Guo, J.: Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 168, (2009), 567–590.
- [37] Zhou, G. Luo Z. und Zhai X.: Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB, *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, (2007), 155-162.
- [38] Qiu, K. und Zhou, Y.: A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, (2010), 823–828.
- [39] Development of a Process Model for a Peirce-Smith Converter, Internet: [https://pure.ltu.se/portal/files/52769535/Andreas\\_Lennartsson\\_Konfidentiell.pdf](https://pure.ltu.se/portal/files/52769535/Andreas_Lennartsson_Konfidentiell.pdf), (Zugriff: 30.12.2014).
- [40] Kim, B-S., Lee, J-C., Seo, S-P., Park, Y-K., und Sohn, H.Y.: A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, *JOM*, (2004), 56/12, 55-58.
- [41] Ogunniyi, I.O., Vermaak, M.K.G. und Groot, D.R.: Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, *Waste Management*, 29, (2009), 2140–2146.
- [42] Hadi, P., Xu, M., Lin, C. S.K., Hui, C-W. und McKay, G.: Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, *Journal of Hazardous Materials*, 283, (2015), 234–243.
- [43] Li, J., Duan, H., Yu, K. und Wang, S.: Interfacial and Mechanical Property Analysis of Waste Printed Circuit Boards Subject to Thermal Shock, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, (2010), 229–236.
- [44] Goosey, M. und Kellner, R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, 29, (2003), 33–37.
- [45] Duan, H., Hou, K., Li, J. und Zhu, X.: Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *Journal of Environmental Management*, 92, (2011), 392–399.

- [46] Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X. und Li, J.: Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environmental Sciences*, 16, (2012), 560–568.
- [47] Yamane, L.H., Moraes, V. T. de, Espinosa, D.C.R. und Tenório, J.A.S.: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, 31, (2011), 2553–2558.
- [48] Hall, W. J. und Williams, P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 51, (2007), 691–709.
- [49] Tukker, A.: Chemical or feedstock recycling of WEEE products, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, (2012), Woodhead Publishing Limited, 265–283.
- [50] Grause, G., Furusawa, M., Okuwaki, A. und Yoshioka, T.: Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere*, Vol. 71(5), (2008), 872–878.
- [51] Deubzer, O.: Reducing hazardous substances in electroics, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, (2012), Woodhead Publishing Limited, 442–465.
- [52] Luda, M.P.: Pyrolysis of WEEE plastics, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, (2012), Woodhead Publishing Limited, 239–263.
- [53] Guo, Q., Yue, X., Wang, M. und Liu, Y.: Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed, *Powder Technology*, Vol. 198, (2010), 422–428.
- [54] Acomb, J.C., Nahil, M.A. und Williams, P.T.: Thermal processing of plastics from waste electrical and electronic equipment for hydrogen production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 103, (2013), 320–327.
- [55] Jie, G., Ying-Shun, L. und Mai-Xi, L.: Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, (2008), 185–189.
- [56] Li, J., Duan, H., Yu, K., Liu, L. und Wang, S.: Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 54, (2010), 810–815.

- [57] R. Mankhand, T., K. Singh, K., Kumar Gupta, S. und Das, S.: Pyrolysis of Printed Circuit Boards, *IJMEE (International Journal of Metallurgical Engineering)*, Vol. 1 (6), (2012), 102–107.
- [58] Chiang, H., Lin, K., Lai, M., Chen, T. und Ma, S.: Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 149(1), (2007), 151–159.
- [59] Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L. und Cozzani, V.: Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(12), (2005), 4186–4199.
- [60] Quan, C., Li, A. und Gao, N.: Combustion and Pyrolysis of Electronic Waste: Thermogravimetric Analysis and Kinetic Model, *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 18, (2013), 776–782.
- [61] Qiu, K., Zhou, Y. und Wu, W.: Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation, *Waste Management*, Vol. 30, (2010), 2299–2304.
- [62] Qiu, K., Zhou, Y. und Wu, W.: Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology, *Waste Management*, Vol. 31, (2011), 2569–2576.
- [63] Ng, C.H., Salmiaton, A. und Hizam, H.: Catalytic Pyrolysis and a Pyrolysis Kinetic Study of Shredded Printed Circuit Board for Fuel Recovery, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, Vol. 9, (2014), 224–240.
- [64] Sun, J., Wang, W., Liu, Z., Ma, Q., Zhao, C. und Ma, C.: Kinetic Study of the Pyrolysis of Waste Printed Circuit Boards Subject to Conventional and Microwave Heating, *Energies*, Vol. 5, (2012), 3295–3306.
- [65] Marco, I. de., Caballero, B.M., Chomón, M.J., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Fernández, G. und Arnaiz, S.: Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, (2008), 179–183.
- [66] Chen, K.S., Chen, H.C. und Chou, Y.M.: Kinetic of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125(3), (1999), 277–283.

- 
- [67] Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S. und Su, S.: Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review, *Waste Management*, Vol. 33, (2013), 462–473.
- [68] Zhu, H.M., Jiang, X.G., Yan, J.H., Chi, Y. und Cen, K.F.: TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, (2008), 1–9.
- [69] Boerrigter, H.: Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase I, Unit ECN Biomass of the Nederlands Energy Research Foundation (ECN) Project Number 8.20183, (2000).
- [70] Quan, C., Li, A., Gao, N. und Dan, Z.: Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 89, (2010), 102–106.
- [71] Hall, W.,J. und Williams, P.T.: Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 79 (2007), 375–386.
- [72] Association of Plastics Manufacturers in Europe: Internet: <http://china.bsef.com/uploads/library/Tamara.pdf> (Zugriff: 23.12.2014)
- [73] Gerhartz, W. (Hrsg): Ullmann`s Enceyclopedia of industrial chemistry, Volume A4, 5. Auflage, VCH-Verl.-Ges, (1986), 391–403.
- [74] Terakado, O., Ohhashi, R. und Hirasawa, M.: Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 103, (2013), 216–211.
- [75] Hsu, P.C., Foster, G.K., Ford, T.D., Wallman, P.H., Watkins, B.E., Pruneda, C.O. und Adamson, M, G.: Treatment of solid wastes with molten salt oxidation, *Waste Management*, Vol. 20, (2000), 363–368.
- [76] Li, J., Yao, Z. und Zhao, X.: Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes, *Chemosphere*, Vol. 84, (2011), 1167–1174.
- [77] Waste treatment for removed protective coatings, Internet: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/10178525-Y6eqR6/>, (Zugriff 27.12.2014).
-

- [78] Hsu, P.C., Hipple, D.L., Foster, K.G., Ford, T.D. und Adamson, M.G.: Molten Salt Oxidation for treating low-level mixed wastes, WM'99 Conference, (1999).
- [79] Yang, H-C., Cho, Y-J., Eun, H-C und Kim E-H.: Destruction of chlorobenzene and carbon tetrachloride in a two-stage molten salt oxidation reactor system, *Chemosphere*, Vol. 73, (2008), 311–315.
- [80] Yang, H-C., Cho, Y-J., Eun, H-C und Kim E-H.: Destruction of chlorinated organic solvents in a two-stage molten salt, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, (2007), 5137–5143.
- [81] Zhu, P., Chen, Y., Wang, L.Y., Qian, G.Y., Zhou, M. und Zhou, J.: A new technology for separation and recovery of materials from waste printed circuit boards by dissolving bromine epoxy resins using ionic liquid, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 239-240, (2012), 270–278.
- [82] Zhu, P., Chen, Y., Wang, L.Y. und Zhou, M.: Treatment of waste printed circuit board by green solvent using ionic liquid, *Waste Management*, Vol. 32, (2012), 1914–1918.
- [83] Dai, L. L., Sanyal, S., Ke, Q., Zhang, Y., Ngo, T., Carrell, J. und Zhang, H.: Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 41, (2013), 174–178.
- [84] Nemoto, T., Tanaka, Y., Tsujioka, S., Eryu, Y. und Takada, T.: Resource Recycling for Sustainable Industrial Development, *Hitachi Review*, Vol. 60, No. 6, (2011), 335-341.
- [85] Strnat, K. J.: Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology, *Proc. of the IEEE*, Vol. 78, (1990), 923–958.
- [86] Kieback, B. (Hrsg.): *Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe*, Springer Verlag Berlin New York Heidelberg, (2007), ISBN-10 3-540-23652-X.
- [87] Gutfleisch, O.: Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 33, (2000), 157–172.
- [88] Wang, H., Li, A. und Lei, W.: Effect of Pr and Dy substitution on the impact resistance of sintered Nd–Fe–B magnets, *Intermetallics*, Vol. 15, (2006), 985–988.

- [89] Brown, D., Ma, B.M und Chen, Z.: Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 248, (2002), 432–440.
- [90] Yu, L.Q., Wen, Y.H. und Yan, M.: Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 283, (2004), 353–356.
- [91] Vander Hoogerstraete, T., Blanpain, B., van Gerven, T. und Binnemans, K.: From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid, *RSC Adv*, Vol. 4, (2014), 64099–64111.
- [92] Matsumiya, M., Ishioka, K., Yamada, T., Ishii, M. und Kawakami, S.: Recovery of rare earth metals from voice coil motors using bis(trifluoromethylsulfonyl)amide melts by wet separation and electrodeposition, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 126, (2014), 62–69.
- [93] Miura, K., Itoh, M., und Machida, K-I.: Extraction and recovery characteristics of Fe element from Nd–Fe–B sintered magnet powder scrap by carbonylation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, (2008), 228–232.
- [94] Saguchi, A.; Asabe, K.; Fukuda, T.; Takahashi, W.; Suzuki, R.O.: Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 408–412, (2006), 1377–1381.
- [95] Lai, W., Liu, M., Li, C., Suo, H. und Yue, M.: Recovery of a composite powder from NdFeB slurry by co-precipitation, *Hydrometallurgy*, Vol. 150, (2014), 27–33.
- [96] Zakotnik, M., Devlin, E., Harris, I.R., Williams, A.J.: Hydrogen Decrepitation and Recycling of NdFeB-type sintered Magnets, *Proc. of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Application*, (2006), 289–295.
- [97] Uda, T.: Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl<sub>2</sub>, *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 1, (2002), 55–62.
- [98] Saito, T., Sato, H. Ozawa, S., Yu, J. und Motegi, T.: The extraction of Nd from waste Nd–Fe–B alloys by the glass slag method, In: *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 353, (2003) 189–193.

- [99] Zakotnik, M., Harris, I.R. und Williams, A.J.: Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process, In: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 450, (2008) 525–531.
- [100] Itoh, H., Itakura, T. und Sasai, R.: Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment. In: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408–412, (2006), 1382–1385.
- [101] Tanaka, M., Oki, T., Koyama, K., Nartia, H., und Oishi, T.: Recycling of rare earths from scrap, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol. 43, Chapter 255, (2013), 159–211.
- [102] Lee, C., Chen, Y., Liao, C.; Popuri, S., Tsai, S., und Hung, C.: Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet, Metallurgical and Materials Transactions A, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, Vol. 44A, No. 13, (2013), 5825-5833.
- [103] Ueberschaar, M. und Rotter, V.S.: Rückgewinnung von Nebenmetallen aus EAG am Beispiel Festplatten aus PCs. Tagungsband zur 11. DepoTech Konferenz, (2012), 391–398.
- [104] Menushenkov, V.P. und Savchenko, A.G.: Phase transformation-induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)–Fe–B-sintered magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 300, (2006), 522–525.
- [105] Lukin, A. A., Il'yashenko, E. I., Skjeltorp, A. T. und Helgesen, G.: Improvement of Thermal Stability of Nd-Tb-Fe-Co-B Sintered Magnets by Additions of Pr, Ho, Al, and Cu, Physics Research International, Vol.5, (2012), 1–4.
- [106] Brown, D.N, Smith, B., Ma, B.M. und Campbell, P.: The Dependence of Magnetic Properties and Hot Workability of Rare Earth-Iron-Boride Magnets Upon Composition, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 40, No. 4, (2004), 2895–2897.
- [107] Bai, G., Gao, R.W, Sun, Y., Han, G.B. und Wang, B.: Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 308, (2007), 20–23.
- [108] Ma, B.M., Herchenroeder, J.W., Smith, B., Suda, M., Brown, D.N. und Chen, Z.: Recent development in bonded NdFeB magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 239, (2002), 418–423.

- 
- [109] Magcraft, Internet: <http://www.rare-earth-magnets.com/Permanent-Magnet-Selection-and-Design-Handbook.pdf>, (Zugriff: 12.12.2014)
- [110] Alliance LLC Industrial Permanent Magnets, Internet: [http://www.allianceorg.com/pdfs/Magnet\\_Tutorial\\_v85\\_1.pdf](http://www.allianceorg.com/pdfs/Magnet_Tutorial_v85_1.pdf), (Zugriff: 12.12.2014)
- [111] Goeke, D.; et al. (2003): Hard Disk Drive. –in: US Patent No.: US6,636,380 B2
- [112] Hitachi, Internet: [www.hgst.com/.../Multifaceted\\_Microdrive\\_v3.pdf](http://www.hgst.com/.../Multifaceted_Microdrive_v3.pdf) (Zugriff: 21.10.2013)
- [113] Baba, K., Nemoto, T., Maruyama, H., Taketani, N., Itayagoshi, K. und Hirose, Y.: Hitachi's Involment in Material Resource Recycling, Hitachi Review, Vol. 59, No.4, (2010), 180–187.
- [114] Baba, K., Hiroshige, Y. und Nemoto, T.: Rare-Earth Magnet Recycling, Hitachi , Vol. 62, No.8, (2013), 452–455.
- [115] Lyman J. W. und Palmer G.R.: Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap, Report of Investigations 9481, United States Department of the Interior and Bureau of Mines, (1993).
- [116] Elwert, T. und Goldmann, D.: Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für NdFeB-Magnete, Proc. Berliner Recycling und Rohstoffkonferenz, Vol.7, (2013), 147–159.
- [117] Vander Hoogerstraete, T., Wellens, S., Verachtert, K. und Binnemans, K.: Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet, Green Chemistry, Vol. 15, (2013), 919–927.
- [118] Sato, N. Wei Y. Nanjo M. und Tokuda M.: Recovery of Samarium and Neodymium from Rare Earth Magnet Scraps by Fractional Crystallisation Methode, The Journal of the mining and materials processing Institute of Japan, Vol. 113, (1997), 1082-1086.
- [119] Wei, Y., Sato N., und Nanjo M.: The Solubility of  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  in Sulfate Solutions, The Journal of the mining and materials processing Institute of Japan, Vol. 105, (1989), 965-970.
- [120] Okabe T., Takeda O., Fukuda K. und Umetsu Y.: Direct Extraction and Recovery of Neodymium Metal from Magnet Scrap, Materials Transactions, Vol. 44, No. 4, (2003), 798–801.

- 
- [121] Takeda, O., Okabe, T., und Umetsu, Y.: Recovery of Neodymium from a mixture of magnetic scrap and other scraps, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 408–412, (2006), 387–390.
- [122] Takeda, O., Okabe, T.H. und Umetsu, Y.: Phase equilibria of the system Fe–Mg–Nd at 1076K, In: *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 392, (2005) 206–213.
- [123] Präsentation des Aufbereitungsverfahrens, Internet: [http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW4/RMW4\\_23\\_Shirayama\\_Q.pdf](http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW4/RMW4_23_Shirayama_Q.pdf) (Zugriff: 22.06.2012).
- [124] Takeda, O., Okabe, T.H. und Umetsu, Y.: Phase equilibrium of the system Ag–Fe–Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 379, (2013), 305–313,
- [125] Bristøl, L. M. L.: Characterization and recovery of rare earth elements from electronic scrap, Masters Theses at Norwegian University of Science and Technology, (2012)
- [126] Wang, S.L, Wang, C.P, Liu, X.J, und Ishida, K.: Thermodynamic assessments of the Ag–Gd and Ag–Nd systems, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, (2009), 245–252.
- [127] Swartzendruber, L.: The Ag-Fe (Silver-Iron) System, *Bulletin of phase diagrams* 5, 560–564, (1984)
- [128] Nagai, T., Recovery and separation of rare earth elements from wasted magnets, *Proc of Shechtman International Symposium*, 6, (2014), 165–174.
- [129] Zakotnik, M., Harris, I.R. und Williams, A.J.: Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. In: *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 469, (2009), 314–321.
- [130] Fredericci, C., Campos, M. F de, Braga, A.P.V, Nazarre, D.J, Martin, R.V, Landgraf, F.J.G und Périgo, E.A.: Nd-enriched particles prepared from NdFeB magnets: A potential separation route, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, (2014) 410–414.
- [131] Machinda, K-I., Itoh, M. und Miura, K.: Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH<sub>4</sub>Cl, In: *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477, (2009) 484–487.
- [132] Pawlek, F.: *Metallhüttenkunde*, de Gruyter, ISBN 3-11-007458-3, (1983), Berlin, New York.

- [133] Galego, E., Takiishi, H. und Nunes de Faria jr., R.: Magnetic Properties of Pr-Fe-Co-B Bonded HDDR Magnets with Alloying Additions, *Materials Research*, Vol. 10, No. 3, (2007), 273–277.
- [134] Nunes Faria, R. Pereira Soares E. Périgoa E. A. Takiishia H. und Costa Motta C.: A Study of Pr-Fe-B Magnets Produced by a Low-Cost Powder Method and the Hydrogen Decrepitation Process, *Materials Research*, Vol. 8, No. 2, (2005), 143–145.
- [135] Menushenkov, V. P.: Phase transformations and coercivity in rare-earth permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 290-291, (2005), 1274–1277.
- [136] Boerrigter, H.: Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase II, Unit ECN Biomass of the Nederlands Energy Research Foundation (ECN), (2001).
- [137] Sorger, C. Masterarbeit, Titel: Auswirkungen der Pyrolyse auf die metallurgische Weiterverarbeitung von Elektronikschrotten, Montanuniversität Leoben, 2014.
- [138] Sagadin, C. laufende Bachelorarbeit: Arbeitstitel: Optimierung der Pyrolyse von Leiterplattenschrotten, Montanuniversität Leoben, voraussichtlicher Abschluss 2015.
- [139] Konstruieren und Gießen: Eigenschaftscharakterisierung der Legierung EN ACAISI9Cu3(Fe). Internet: [http://www.kug.bdguss.de/eigenschaftscharakterisierung\\_legierung\\_en\\_ac\\_alsi9cu3fe/](http://www.kug.bdguss.de/eigenschaftscharakterisierung_legierung_en_ac_alsi9cu3fe/) (Zugriff: 23.10.2013).
- [140] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27. January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of the European Union*, (2003).

## 9. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

### Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Derzeitige und zukünftige Elektronikschrottkategorien gemäß Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlamentes und Rat [6].....	4
Tabelle 2-1: Vergleich der Metallkonzentration im Bergbau und in End-Of-Life Produkten [24].....	8
Tabelle 2-2: Derzeit eingesetzte pyrometallurgische Recyclingverfahren [26].....	9
Tabelle 2-3: Preise ausgewählter Zielmetalle/-oxide/-elemente.....	12
Tabelle 2-4: Auszugsweise Metallgehalte von Leiterplatten in Gew.-%.....	15
Tabelle 2-5: Starttemperatur der Pyrolyse bei unterschiedlicher PCB-Arten und Atmosphären.....	21
Tabelle 2-6: Auflistung einiger Mengenverhältnisse von Pyrolyseprodukten .....	32
Tabelle 2-7: Phenolanteil in Pyrolyseölen bei verschiedenen Prozesstemperaturen und -atmosphären .....	33
Tabelle 2-8: Verteilung von Kohlenstoff und Wasserstoff [Gew.-%] sowie der Brennwert des Produktes .....	33
Tabelle 2-9: Auszugsweise Zusammensetzung des Pyrolyseabgases verschiedener Referenzen.....	35
Tabelle 2-10: Durchschnittliche Zusammensetzung von Neodym-Eisen-Bor-Magnete .....	40
Tabelle 4-1: Parameter bei den Versuchen zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von Festplatten.....	82
Tabelle 5-1: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert in der Waschlösung (PCB).....	90
Tabelle 5-2: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert nach dem 2. Waschen .....	91
Tabelle 5-3: Indium-, Gallium- und Germaniumgehalte angereichert in der Waschlösung (HSV).....	93
Tabelle 5-4: Optische Beurteilung des Erfolges der Vorversuche zur HDD-Aufbereitung.....	94
Tabelle 5-5: Optische Beurteilung des Erfolges der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen .....	95
Tabelle 5-6: EDX-Analysen der kalzinierten Produkte .....	104
Tabelle 5-7: Laugung ohne Trennung der Fraktionen (Königswasser).....	112
Tabelle 5-8: Getrennte Laugung der Magneten aus dem Spindelmotor .....	113

---

Tabelle 10-1: Detaillierte Zusammenfassung der Zerlegeversuche aller Fraktionen .....	III
Tabelle 10-2: Zusammenfassung der Zerlegversuche nach Materialgruppen .....	IV
Tabelle 10-3: Versuchsparameter der stehenden Pyrolyse .....	XIII
Tabelle 10-4: Versuchsparameter der rotierenden Pyrolyse.....	XIV
Tabelle 10-5: Versuchsparameter der UpScale-Pyrolyse .....	XV
Tabelle 10-6: Parameter für die Behandlung von PCB-Schrotten mittels alkalischer Schmelzen .....	XXIII
Tabelle 10-7: Parameter für die Behandlung von Handy-Schrotten mittels alkalischer Schmelzen .....	XXIII
Tabelle 10-8: Versuchsparameter zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von seltenerdbasierenden Festplatten.....	XXIV
Tabelle 10-9: Versuchsparameter zur Laugung von seltenerdhaltigen Magneten (V1–V37) .....	XXV
Tabelle 10-10: Versuchsparameter zur Laugung von seltenerdhaltigen Magneten (V38–V51) .....	XXVI
Tabelle 10-11: Versuchsparameter zur SE-Fällung als Oxalate (VF1–VF30).....	XXVI
Tabelle 10-12: Versuchsparameter zur SE-Fällung als Oxalate (VF31–VF58).....	XXVII
Tabelle 10-13: Oxalsäurebedarf mit Berücksichtigung des entnommenen Volumens und stöchiometrischen Überschüssen zur SE-Fällung.....	XXVIII
Tabelle 10-14: Versuchsparameter zur SE-Kalzinierung als Oxide (VFK 1–VFK 10).....	XXIX
Tabelle 10-15: Versuchsparameter zur SE-Kalzinierung als Oxide (VFK 11–VFK 29).....	XXX
Tabelle 10-16: Versuchsparameter der 1. Kreislaufaugung .....	XXXI
Tabelle 10-17: Versuchsparameter der 2. Kreislaufaugung .....	XXXI
Tabelle 10-18: Versuchsparameter der 3. Kreislaufaugung .....	XXXI
Tabelle 10-19: Versuchsparameter der 4. Kreislaufaugung .....	XXXII
Tabelle 10-20: Versuchsparameter der 5. Kreislaufaugung .....	XXXII
Tabelle 10-21: Versuchsparameter der 6. Kreislaufaugung .....	XXXIII
Tabelle 10-22: Gewichtsverlust und Siebanalytik der stehenden Pyrolyse.....	XXXIII
Tabelle 10-23: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der stehenden Pyrolyse.....	XXXIV
Tabelle 10-24: Gewichtsverlust und Siebanalytik der UpScale-Pyrolyse.....	XXXIV
Tabelle 10-25: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der UpScale Pyrolyse .....	XXXV
Tabelle 10-26: Gewichtsverlust und Siebanalytik der rotierenden Pyrolyse .....	XXXV
Tabelle 10-27: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der rotierende Pyrolyse .....	XXXVI
Tabelle 10-28: Vergleich der unterschiedlichen Pyrolysebauarten .....	XXXVII
Tabelle 10-29: Analysen des gesamten Wäscherinhaltes bzw. der Bypassprobe des Wäscher- Systems der stehenden Pyrolyse.....	XXXVIII
Tabelle 10-30: Verlauf der Anreicherung der Elemente in der Wäschertonne.....	XXXVIII

---

---

Tabelle 10-31: Analysen der Bypassprobe des Wäschersystems der rotierenden Pyrolyse .....	XXXIX
Tabelle 10-32: Analyse der Prozesswasserproben zur Br-Rückgewinnung (Lösungsinhalt).....	XXXIX
Tabelle 10-33: Analyse der Prozesswasserproben zur Br-Rückgewinnung (Absolutgehalt).....	XXXIX
Tabelle 10-34: Optische Auswertung der Salzschmelzversuche X 2–X 11 .....	XLI
Tabelle 10-35: Optische Auswertung der Salzschmelzversuche X 13–X 20 .....	XLII
Tabelle 10-36: Optische Auswertung der Salzschmelzversuche HSV 1–HSV 6 .....	XLIII
Tabelle 10-37: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Vorversuche) .....	L
Tabelle 10-38: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Großversuche H1–H21) .....	L
Tabelle 10-39: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Großversuche H22–H40) .....	LI
Tabelle 10-40: Analyseergebnisse der Linearmagneten-Laugung (V1–V37) .....	LX
Tabelle 10-41: Analyseergebnisse der Linearmagneten-Laugung (V38–V51) .....	LXI
Tabelle 10-42: Hochrechnung der Elementgehalte auf 100 g Einsatzmaterial (V1–V18) .....	LXI
Tabelle 10-43: Hochrechnung der Elementgehalte auf 100 g Einsatzmaterial (V19–V51) .....	LXII
Tabelle 10-44: Übersicht der Elemente eines Magneten bei vollständiger Auflösung .....	LXIII
Tabelle 10-45: Ergebnisse der Fällungsversuche mit deren Auswertung (VF1–VF46) .....	LXIV
Tabelle 10-46: Ergebnisse der Fällungsversuche mit deren Auswertung (VF47–VF58) .....	LXV
Tabelle 10-47: Auswertung der Versuche zur Herstellung von SE-Oxiden unter variierenden Parametern (VFK1–VFK7) .....	LXVI
Tabelle 10-48: Auswertung der Versuche zur Herstellung von SE-Oxiden unter variierenden Parametern (VFK5–VFK29) .....	LXVII
Tabelle 10-49: Auswertung der Cu- und Au-Gehalte in der Salzlösung nach dem Waschen .....	LXXIII
Tabelle 10-50: Auswertung des Kreislaufversuches VF 59 (Lösungsinhalt) .....	LXXIII
Tabelle 10-51: Auswertung des Kreislaufversuches VF 60 (Lösungsinhalt) .....	LXXIV
Tabelle 10-52: Auswertung des Kreislaufversuches VF 61 (Lösungsinhalt) .....	LXXIV
Tabelle 10-53: Auswertung des Kreislaufversuches VF 62 (Lösungsinhalt) .....	LXXIV
Tabelle 10-54: Auswertung des Kreislaufversuches VF 63 (Lösungsinhalt) .....	LXXV
Tabelle 10-55: Auswertung des Kreislaufversuches VF 64 (Lösungsinhalt) .....	LXXV

Tabelle 10-56: Auswertung des Kreislaufversuches VF 59 (Absolutgehalt) .....	LXXVI
Tabelle 10-57: Auswertung des Kreislaufversuches VF 60 (Absolutgehalt) .....	LXXVI
Tabelle 10-58: Auswertung des Kreislaufversuches VF 61 (Absolutgehalt) .....	LXXVI
Tabelle 10-59: Auswertung des Kreislaufversuches VF 62 (Absolutgehalt) .....	LXXVII
Tabelle 10-60: Auswertung des Kreislaufversuches VF 63 (Absolutgehalt) .....	LXXVII
Tabelle 10-61: Auswertung des Kreislaufversuches VF 64 (Absolutgehalt) .....	LXXVIII

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Möglichkeiten der Behandlung von EoL-Produkten [7] .....	1
Abbildung 1-2: Zunahme der eingesetzten Elemente im Wandel der Zeit [2] .....	2
Abbildung 1-3: Eingrenzung und Abschätzung der kritischer Rohstoffe [8] .....	2
Abbildung 1-4: Graphische Darstellung der EoL-Recyclingraten diverser Elemente [9] .....	3
Abbildung 2-1: Länderweise Aufstellung der produzierten und gesammelten Elektro(nik)geräte [113] .....	5
Abbildung 2-2: Verwendung der Nd-Produktion (%) [20] und Anwendungsbeispiele von Magneten (%) [21] .....	6
Abbildung 2-3: Überblick von den Anwendungsgebieten aller SE-Oxide [22] .....	6
Abbildung 2-4: Elementvielfalt und -gehalte in einer Leiterplatte (g/t) [2] .....	7
Abbildung 2-5: Explosionsdarstellung eines Laptops (links) und eines Mobiltelefons (rechts) mit gekennzeichneten Metallen [24] .....	8
Abbildung 2-6: Recyclingkette der Goldgewinnung aus Leiterplatten [25] .....	9
Abbildung 2-7: Verfahrensabläufe zur Gewinnung von Massen- und Technologiemetallen bei der Firma Umicore, Hoboken (Belgien) [25, 28] .....	10
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des E-Schrottrecyclings der Firma Boliden Ltd. Rönnskår-Smelter (Schweden) [27] .....	11
Abbildung 2-9: Verfahrensschaubild des Noranda-Smelting-Prozesses (Kanada) [27] .....	11
Abbildung 2-10: Hydrometallurgische Verfahrensrouten zur Metallgewinnung aus verschiedenen E-Schrotten [26, 28] .....	12
Abbildung 2-11: Umweltauswirkungen von Halogenverbindungen [33] .....	13
Abbildung 2-12: Schichtweiser Aufbau einer Leiterplatte FR-4 [43] .....	16
Abbildung 2-13: Verfahrensablauf zur Produktion von FR-4-Leiterplatten [40] .....	17
Abbildung 2-14: Thermogravimetrische Untersuchungen bei 10 °C/min Aufheizrate unter N <sub>2</sub> bzw. Luft (links) und unter Vakuumbeaufschlagung (rechts) [56] .....	20

---

Abbildung 2-15: Thermogravimetrische (links) bzw. differenzierte TG-Kurvenverläufe (rechts) bei unterschiedlichen Aufheizraten [63].....	20
Abbildung 2-16: Vergleich der TG/DTG-Kurven bei Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anwesenheit (I) und ohne Antimontrioxid (II) [67].....	22
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung einer Pyrolyse mit Abgasreinigungssystem [70] .....	23
Abbildung 2-18: Festbettreaktor mit anschließender Abgasbehandlung [48].....	23
Abbildung 2-19: Versuchsaufbau einer Pyrolyse mittels Rohreaktor [55] .....	24
Abbildung 2-20: Verfahrensabläufe des „Pyrocom“-Verfahrens [32].....	24
Abbildung 2-21: Verfahrensfliessbild des „Pyromaat“-Prozesses [32, 136].....	25
Abbildung 2-22: Schematischer Aufbau des gestuften Pyrolyseverfahrens [32].....	26
Abbildung 2-23: Weiterentwicklung der gestuften Pyrolyse zum „Haloclean <sup>®</sup> “-Verfahren [32] .....	27
Abbildung 2-24: Schematische Darstellung einer Wirbelschicht zur Pyrolyse von zerkleinerten Leiterplatten [53] .....	27
Abbildung 2-25: Aufbau einer Pyrolyseanlage mit nachfolgender pyrometallurgischer Metallgewinnung [37].....	28
Abbildung 2-26: Darstellung des Pyrolysereaktors mit simultaner Wasserstoffgewinnung [54] .....	29
Abbildung 2-27: Verfahrensschaubild der Vakuumpyrolyse mit Abgasreinigungssystem [15] .....	29
Abbildung 2-28: Ablaufschema (links) und Versuchsaufbau (rechts) der Lotlegierungsrückgewinnung mit anschließender Pyrolyse in evakuierter Atmosphäre [38] .....	30
Abbildung 2-29: Verbessertes Aufarbeitungsprinzip zur Entfernung des Kunststoffes und Rückgewinnung der Lotlegierungen [61] .....	31
Abbildung 2-30: Mögliche Verfahrensabläufe zur Rückgewinnung von Brom aus WEEE [72] .....	34
Abbildung 2-31: Versuchsaufbau zur Kunststoffentfernung mittels geschmolzener alkalischer Schmelzen und Kreislaufführung der Salze [14].....	36
Abbildung 2-32: Produkte der Behandlung, Metallfraktion (links) und Pulver aus Kunststoff, Glasfaser und Epoxidharzabtrennung (rechts) [14].....	36
Abbildung 2-33: Verfahrensschaubild zur Behandlung von WPCBs mit ionischen Flüssigkeiten und deren Regenerierung [81].....	37
Abbildung 2-34: Aufnahmen der Leiterplatten nach der Behandlung mit 260 °C [82].....	38
Abbildung 2-35: Verfahrensaufbau zur Delaminierung von PCBs mittels überkritischem CO <sub>2</sub> [83].....	38

---

Abbildung 2-36: Graphische Darstellung der Entwicklung von Permanentmagneten [86, 87].....	39
Abbildung 2-37: Aufbau einer Festplatte ohne Platine mit dem Vermerk der wichtigsten eingesetzten Metalle (links) [111]; Explosionsdarstellung einer Microdrive-HDD der Firma Hitachi (rechts) [112].....	42
Abbildung 2-38: Aufbereitungsschema einer Doppelfällung mit vorangegangener Salzsäure-Laugung [95].....	46
Abbildung 2-39: Verfahrensschema zur Rückgewinnung und groben Trennung der Seltenen Erden aus Magnetmaterialien [116] .....	47
Abbildung 2-40: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Seltenen Erden durch den Einsatz von Oxalsäure [91].....	48
Abbildung 2-41: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Neodym und Dysprosium aus Festplattenmagneten [92] .....	49
Abbildung 2-42: Schematische Darstellung des Neodym-Rückgewinnungsprozesses und eingezeichnete Magnesiumzirkulation [120, 121].....	51
Abbildung 2-43: Aufarbeitung von NIB-Schrotten mittels flüssigem Magnesium [122] .....	51
Abbildung 2-44: Verfahrensaufbau und –ablauf zur Aufarbeitung von Permanentmagneten mittels Magnesiumchloridschmelze [123] .....	52
Abbildung 2-45: Ablaufschema des Versuches (links); Versuchsaufbau mit eingesetzten Magnetschrotten (rechts) [124].....	53
Abbildung 2-46: Phasendiagramm des Systems Silber-Neodym [126] (links) und Eisen Silber [127] (rechts) .....	53
Abbildung 2-47: Verfahrensablauf zur Rückgewinnung von Nd und Dy aus Magnetschrotten [128].....	54
Abbildung 2-48: Übersicht der auftretenden Phasen und Verbindungen während des Prozesses [94].....	55
Abbildung 2-49: Vorgänge und Aufbrechen des Materials bei der Hydrierung von gesinterten SE-Permanentmagneten [129] .....	55
Abbildung 2-50: Verlauf der Wasserstoffabgabe nach dem Hydratisieren [99].....	56
Abbildung 2-51: Versuchsaufbau mit hervorgehobenen Abscheidelagen der gebildeten Chloride [97].....	57
Abbildung 3-1: Diverse Leiterplatten (ausgebaut oder zerkleinert) und Stereomikroskopie einzelner Teilbereiche .....	59
Abbildung 3-2: Stereomikroskopie, REM Aufnahmen und EDX-Analysen der feinen, kryogen gemahlten E-Schrottfraction (Bezeichnung F1) .....	60
Abbildung 3-3: Stereomikroskopie, REM Aufnahmen und EDX-Analysen der groben, kryogen gemahlten E-Schrottfraction (Bezeichnung F2).....	60

---

Abbildung 3-4: Thermogravimetrische Messung der E-Schrottfraction F1 (oben) und F2 (unten) unter inerter Atmosphäre.....	62
Abbildung 3-5: Auswertung der Schattenbildfläche des Leiterplattenschrottes (F2) bei steigender Temperatur.....	63
Abbildung 3-6: Thermogravimetrische Messung der E-Schrottfraction F1 (oben) und F2 (unten) mit synthetischer Luft als Spülgas.....	64
Abbildung 3-7: Prozentuelle Verteilung der Bauteile (links) bzw. Materialgruppen (rechts).....	65
Abbildung 3-8: Typische Linearmagnete aus Festplatten (links) und Bruchfläche durch die Sinterstruktur (rechts).....	66
Abbildung 3-9: Aufnahmen der Randschicht eines Magneten mittels Lichtmikroskop.....	66
Abbildung 3-10: Überlagerungsbild und EDX-Analyse sowie Verteilungsbilder ausgewählter Elemente der Sinterstruktur eines NIB-Magnetes .....	67
Abbildung 3-11: Überlagerungsbild und EDX-Analyse sowie Verteilungsbilder ausgewählter Elemente am Rande eines NIB-Magnetes mit Schutzüberzug .....	68
Abbildung 3-12: Stereomikroskopie dreier Magnete und dazugehörige Darstellung der Flächenänderung im Erhitzungsmikroskop unter Stickstoffatmosphäre .....	69
Abbildung 3-13: Signale der TG-/DTA-Messungen und Einzelbetrachtung des Massenänderung unter inerter Atmosphäre (N <sub>2</sub> ) .....	70
Abbildung 3-14: Einfluss unterschiedlicher Spülgase in Abhängigkeit von der Temperatur auf die thermogravimetrische Analyse .....	71
Abbildung 3-15: Aufnahmen mittels REM, EDX-Analysen und Darstellung der Flächenänderung im Erhitzungsmikroskop mit synthetischer Luft Atmosphäre .....	72
Abbildung 3-16: Signale der TG-/DTA- Messungen und Einzelbetrachtung des Massenänderung unter synthetischer Luft.....	73
Abbildung 4-1: Verfahrensüberblick zur Erhöhung der Zielmetallkonzentration durch Kunststoffabtrennung.....	75
Abbildung 4-2: Pyrolyseofen, -retorteneinsatz und 120 Liter fassendes Abgaswäscher-system (links), 3-D-Konstruktionszeichnung der stehenden Pyrolyse (rechts).....	76
Abbildung 4-3: Pyrolyseofen, Antrieb und Getriebe des Retorteneinsatzes und 120 Liter fassendes Abgaswäscher-system (links), 3-D-Konstruktionszeichnung (rechts).....	77
Abbildung 4-4: Aufnahme des Abgaswäscher (links) und 3-D-Zeichnung (rechts).....	77

Abbildung 4-5: Versuchsaufbau zur Konzentrationssteigerung (links) und Br-Herstellung durch $\text{Cl}_{(g)}$ (rechts).....	79
Abbildung 4-6: Verfahrensüberblick zur Aufbereitung und Aufarbeitung von seltenerdhaltigen Festplatten.....	81
Abbildung 4-7: Aufbau der Tastversuche zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen.....	82
Abbildung 4-8: Stehender Aufbau der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen.....	83
Abbildung 5-1: Gewichtsabnahme der Versuche mit der stehenden K 1.1 (links), UpScale- K 1.3 (rechts) und rotierenden K 1.2 (unten) Pyrolyseaufbau.....	86
Abbildung 5-2: Ergebnisse der Siebuntersuchungen der einzelnen Versuche (stehende: oben links, rotierende: oben rechts, UpScale: unten links) und Vergleich aller drei Konzepte (unten rechts).....	88
Abbildung 5-3: Verlauf des pH-Wertes bei der Konzentrationssteigerung durch Wasserabtrennung .....	89
Abbildung 5-4: Aufnahmen des gewonnenen, flüssigen Broms.....	89
Abbildung 5-5: Auszug aus dem Prüfprotokoll der Messungen des Staubgehaltes und verschiedener Gase.....	91
Abbildung 5-6: Optische Auswertung der Kunststoffabtrennung durch alkalische Schmelzen (PCB) .....	92
Abbildung 5-7: Optische Auswertung der Kunststoffabtrennung (Mobiltelefone).....	93
Abbildung 5-8: Vergleich der Versuchsergebnisse der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (links) und nach dem Stempelpressen (rechts), dabei hervorgehoben die Magnetfraktion .....	95
Abbildung 5-9: Ergebnisse der Al-Abtrennung zum jeweiligen Zeitpunkt bei der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von HDD-Speichermedien.....	97
Abbildung 5-10: Aufnahmen mittels Lichtmikroskop bei unterschiedlicher Vergrößerung vor und nach der Spülgasbehandlung (Probe 1) .....	98
Abbildung 5-11: Aufnahmen mittels Lichtmikroskop bei unterschiedlicher Vergrößerung vor und nach der Spülgasbehandlung (Probe 2) .....	99
Abbildung 5-12: Darstellung der Laugungsergebnisse bei variierender Temperatur, Zeit und Säurekonzentration.....	100
Abbildung 5-13: Prozentuelle Auswertung der vollkommen aufgelösten Magnete .....	101
Abbildung 5-14: Betrachtung der Ergebnisse des SE-Fällung bei unterschiedlicher Temperatur, Kontaktzeit und Oxalsäure-Überschuss .....	102
Abbildung 5-15: Vergleich des Oxalates vor der thermischen Behandlung (Kalzinierung vom Oxalat zum Oxid) .....	103
Abbildung 5-16: Aufnahmen verschiedener Versuche mittel Stereo- und Rasterelektronenmikroskop .....	103

Abbildung 5-17: Überlagerungsbilder einzelner Bereiche nach der Kalzination (VF 41 und VF 42) .....	105
Abbildung 5-18: : Überlagerungsbilder einzelner Bereiche nach der Kalzination (VF 43 und VF 44) .....	105
Abbildung 5-19: Elementverlauf des Versuch VF 60 bei schrittweise Oxalsäure- Zugabe.....	106
Abbildung 5-20: Elementverlauf des Versuchs VF 63 (oben) und VF 64 (unten) mit zwei Kreisläufen.....	107
Abbildung 5-21: Einwirkung von UV-Strahlen auf die Proben zu Beginn; klare Flüssigkeit (links) und nach einer Woche; mit gelben, festem Fällungsprodukt (rechts) .....	108
Abbildung 5-22: Aufnahmen von SE- bzw. Fe-, Co-, Ni-Oxalaten nach der Fällung.....	109
Abbildung 5-23: TG-/DTA-Analysen der Probe VF 63 bei der Umwandlung von SE- (oben) und Metallmisch-Oxalaten (unten) zu Oxiden .....	110
Abbildung 5-24: TG-/DTA-Analysen der Probe VF 64 bei der Umwandlung von SE- (oben) und Metallmisch-Oxalaten (unten) zu Oxiden .....	111
Abbildung 6-1: Darstellung der Siebfractionen des Versuches U 1 (250 °C / 30 Minuten).....	116
Abbildung 6-2: Darstellung der Siebfractionen des Versuches U 4 (600 °C / 240 Minuten).....	116
Abbildung 6-3: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur bei der Legierung AlSi9Cu3(Fe) [139].....	119
Abbildung 6-4: Recyclingkette der SE aus Festplatten mit Austrag in die Fe-Fraktion .....	120
Abbildung 6-5: Recyclingkette nach dem Einfügen der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen in die Aufbereitung .....	120
Abbildung 10-1: TG-/DTA-Aufzeichnungen der Probe F1 im Vergleich zwischen Stickstoff (rot) und synthetischer Luft (grün).....	I
Abbildung 10-2: TG-/DTA-Aufzeichnungen der Probe F2 im Vergleich zwischen Stickstoff (rot) und synthetischer Luft (grün).....	I
Abbildung 10-3: Fraktionen der Zerlegeversuche. ....	II
Abbildung 10-4: Auswahl der verwendeten Magneten vor und nach der Zerkleinerung.....	V
Abbildung 10-5: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB1 unter Stickstoff- sowie synthetischer- Luft Atmosphäre .....	V
Abbildung 10-6: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB2 unter Stickstoff- sowie synthetischer Luft-Atmosphäre .....	VI
Abbildung 10-7: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB3 unter Stickstoff- sowie synthetischer Luft-Atmosphäre .....	VI

Abbildung 10-8: Konstruktionszeichnung der stehenden Pyrolyse .....	VII
Abbildung 10-9: Konstruktionszeichnung der rotierenden Pyrolyse .....	VIII
Abbildung 10-10: Konstruktionszeichnung des Innenraums der rotierenden Pyrolyse .....	VIII
Abbildung 10-11: Konstruktionszeichnung des Abgaswasch-Systems .....	IX
Abbildung 10-12: Konstruktionszeichnung des Versuchsaufbau der stehenden Pyrolyse mit Abgaswäscher .....	X
Abbildung 10-13: Konstruktionszeichnung des Versuchsaufbau der rotierenden Pyrolyse mit Abgaswäscher .....	XI
Abbildung 10-14: Illustrierung der Versuchsparameter für stehende (oben), Upscale- (mitte) und rotierende (unten) Pyrolyse .....	XII
Abbildung 10-15: Schattenbilder der unter kryogengemahlene Fraktion (F2) .....	XVI
Abbildung 10-16: Schattenbilder des Versuchs NIB 1 unter Stickstoff-Atmosphäre .....	XVII
Abbildung 10-17: Schattenbilder des Versuchs NIB 2 unter Stickstoff-Atmosphäre .....	XVIII
Abbildung 10-18: Schattenbilder des Versuchs NIB 3 unter Stickstoff-Atmosphäre .....	XIX
Abbildung 10-19: Schattenbilder des Versuchs NIB 1 unter synthetischer Luft .....	XX
Abbildung 10-20: Schattenbilder des Versuchs NIB 2 unter synthetischer Luft .....	XXI
Abbildung 10-21: Schattenbilder des Versuchs NIB 3 unter synthetischer Luft .....	XXII
Abbildung 10-22: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 2 .....	XL
Abbildung 10-23: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 3 .....	XL
Abbildung 10-24: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 4 .....	XL
Abbildung 10-25: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 5 .....	XL
Abbildung 10-26: Auszug aus dem Prüfprotokoll für Gefahrenstoffe I .....	XLIV
Abbildung 10-27: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe II .....	XLV
Abbildung 10-28: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe III .....	XLVI
Abbildung 10-29: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe IV .....	XLVII
Abbildung 10-30: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe V .....	XLVIII
Abbildung 10-31: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe VI .....	XLIX
Abbildung 10-32: Auszug aus dem Prüfprotokoll des Vorversuches (Al-Legierung) .....	LII
Abbildung 10-33: Auszug aus dem Prüfprotokoll vor der Spülgasbehandlung (Probe 1) .....	LIII
Abbildung 10-34: Auszug aus dem Prüfprotokoll nach der Spülgasbehandlung (Probe 1) .....	LIV

---

Abbildung 10-35: Auszug aus dem Prüfprotokoll vor der Spülgasbehandlung (Probe 2).....	LV
Abbildung 10-36: Auszug aus dem Prüfprotokoll nach der Spülgasbehandlung (Probe 2).....	LVI
Abbildung 10-37: Prüfprotokoll (Orientierungsmessung) der Abdeckplatten aus HDDs .....	LVII
Abbildung 10-38: Prüfprotokoll (Fe-Cr/Cr-Ni Messprogramm) der Abdeckplatten aus HDDs .....	LVIII
Abbildung 10-39: Analyse eingeschmolzener Actuator-Arme mittels Funkenspektroskopie.....	LIX
Abbildung 10-40: Messung des pH-Wertes während der SE-Fällung .....	LXV
Abbildung 10-41: Darstellung einzelner Proben nach der Kalzination des ersten Kreislaufs I .....	LXVIII
Abbildung 10-42: Darstellung einzelner Proben nach der Kalzination des ersten Kreislaufs II .....	LXIX
Abbildung 10-43: Stereo- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der kalzinierten Fraktionen (VF 41–VF 52) .....	LXX
Abbildung 10-44: Stereo- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der kalzinierten Fraktionen (VF 53–VF 58) .....	LXXI
Abbildung 10-45: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.1).....	LXXI
Abbildung 10-46: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.2).....	LXXII
Abbildung 10-47: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.3).....	LXXII
Abbildung 10-48: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL I; VF 59) .....	LXXVIII
Abbildung 10-49: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL II; VF 60) .....	LXXIX
Abbildung 10-50: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL III; VF 61) .....	LXXIX
Abbildung 10-51: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL IV; VF 62) .....	LXXX
Abbildung 10-52: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL V; VF 63) .....	LXXX
Abbildung 10-53: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL VI; VF 64) .....	LXXXI

---

Abbildung 10-54: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 59.1.4.....	LXXXI
Abbildung 10-55: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 59.1.7.....	LXXXII
Abbildung 10-56: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 60.1.1.....	LXXXII
Abbildung 10-57: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 60.1.7.....	LXXXII
Abbildung 10-58: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.1.....	LXXXIII
Abbildung 10-59: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2.....	LXXXIII
Abbildung 10-60: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2 (1/2) .....	LXXXIII
Abbildung 10-61: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2 (2/2) .....	LXXXIV
Abbildung 10-62: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 .....	LXXXIV
Abbildung 10-63: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (1/3) .....	LXXXIV
Abbildung 10-64: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (2/3) .....	LXXXV
Abbildung 10-65: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (3/3) .....	LXXXV
Abbildung 10-66: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.1 .....	LXXXV
Abbildung 10-67: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 60.1.1 (links) und VF 61.1.1 (rechts).....	LXXXVI
Abbildung 10-68: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 62.1.1.....	LXXXVI
Abbildung 10-69: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 62.1.2.....	LXXXVI
Abbildung 10-70: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 62.1.1 (links) und VF 62.1.2 (rechts).....	LXXXVII
Abbildung 10-71: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 63.1.1.....	LXXXVII

Abbildung 10-72: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 63.1.2 .....	LXXXVIII
Abbildung 10-73: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 64.1.1 (links) und VF 64.1.2 (rechts) .....	LXXXVIII
Abbildung 10-74: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 64.1.1.....	LXXXVIII
Abbildung 10-75: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 64.1.2.....	LXXXVII
Abbildung 10-76: Erklärte der Säulen des „Summary Plots“ .....	LXXXIX
Abbildung 10-77: Summary Plot stehende Pyrolyse .....	LXXXIX
Abbildung 10-78: Summary Plot rotierende Pyrolyse.....	LXXXIX
Abbildung 10-79: Summary Plot UpScale Pyrolyse .....	XC
Abbildung 10-80: Summary Plot abtropfendes Al Aufheizrate und Zeit .....	XC
Abbildung 10-81: Summary Plot abtropfendes Al Gesamtzeit .....	XCI
Abbildung 10-82: Summary Plot Laugung.....	XCI
Abbildung 10-83: Summary Plot Fällung.....	XCII

## 10. Anhang

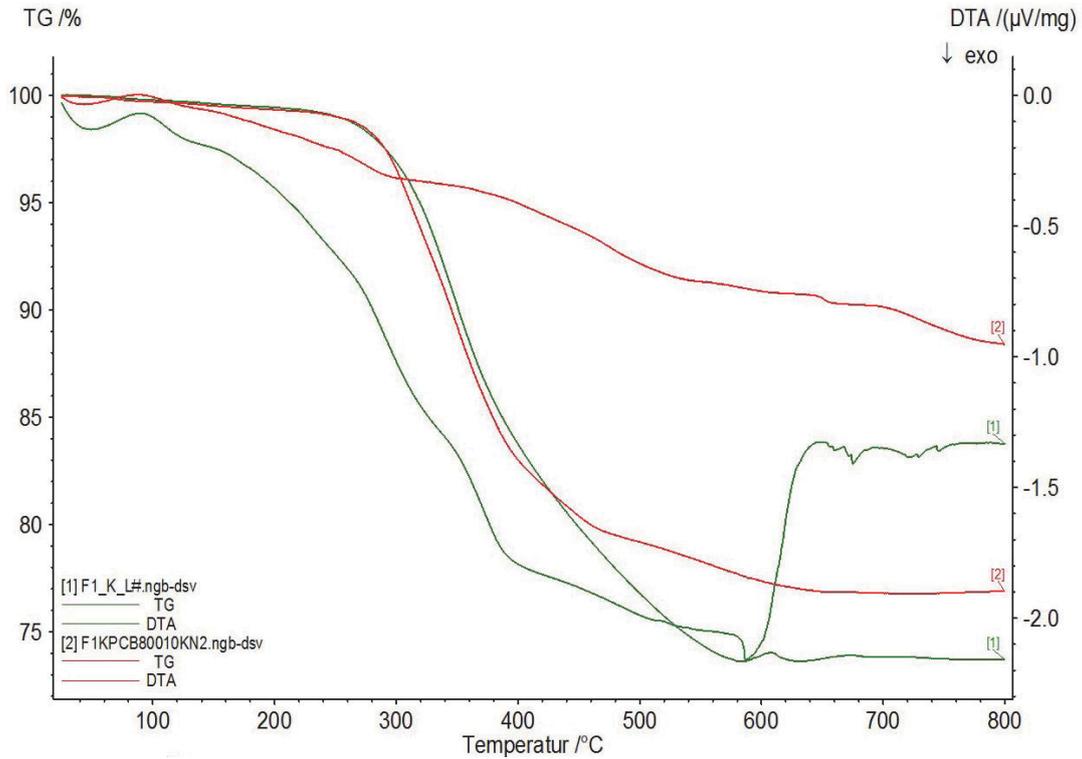


Abbildung 10-1: TG-/DTA-Aufzeichnungen der Probe F1 im Vergleich zwischen Stickstoff (rot) und synthetischer Luft (grün)

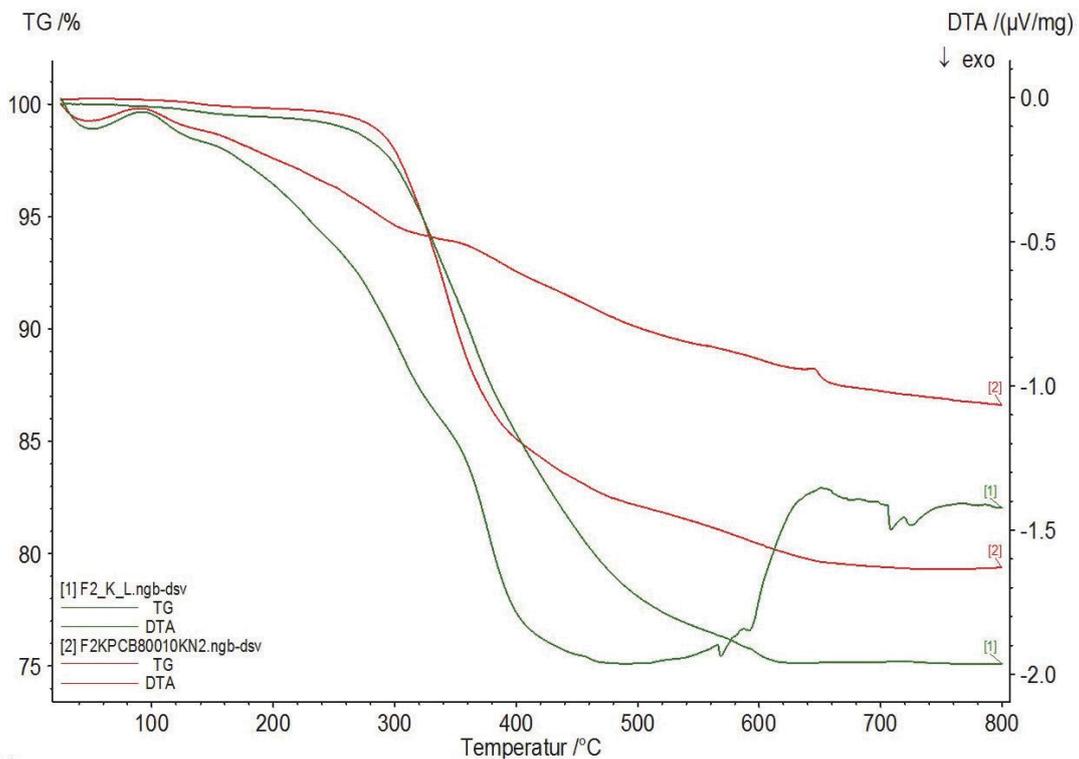


Abbildung 10-2: TG-/DTA-Aufzeichnungen der Probe F2 im Vergleich zwischen Stickstoff (rot) und synthetischer Luft (grün)



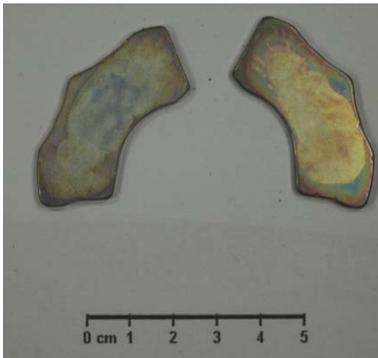
Schrauben



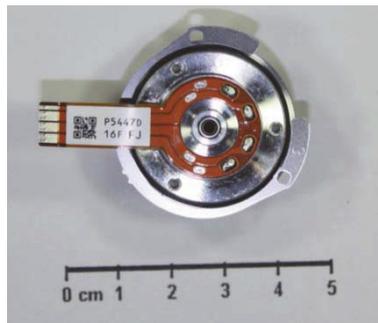
Abdeckplatten



Al-Rahmen



Linearmagnet



Motor



Spindelmagnet (zwischen der Markierung)



Magnetträger



Platine



Actuator



Scheiben



Rest

Abbildung 10-3: Fraktionen der Zerlegeversuche.

Tabelle 10-1: Detaillierte Zusammenfassung der Zerlegeversuche aller Fraktionen

Nr.	$\Sigma$ Gewicht	Schrauben	Abdeckpl.	Al-Rahmen	Linearma.	Motor	Magnet	Magnettr.	Platine	Actuator	Scheiben	Rest neu
#	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1	657,2	10,0	148,0	271,1	24,3	30,5	4,3	57,7	38,7	16,5	36,8	19,4
2	681,5	6,9	104,6	188,5	36,0	49,7	4,2	104,3	41,0	28,6	80,4	37,3
3	726,3	9,6	159,0	201,5	34,7	58,2	2,3	106,9	44,9	25,4	48,2	35,6
4	587,6	4,6	131,1	235,7	14,7	36,5	2,5	44,3	30,7	24,2	46,1	17,3
5	833,6	10,5	223,2	191,4	21,9	52,2	2,6	67,0	48,8	16,0	19,7	180,3
6	638,8	6,5	218,2	161,9	29,4	46,8	2,7	80,7	49,9	17,6	11,4	13,7
7	560,2	7,5	92,6	259,0	13,3	56,7	2,6	59,0	22,3	16,5	21,0	9,7
8	547,1	6,1	164,0	234,0	6,2	31,3	3,5	42,0	24,6	5,1	23,0	7,2
9	682,7	7,0	106,2	188,5	36,2	50,2	4,2	106,6	41,9	28,6	80,3	33,0
10	688,9	6,6	110,0	190,2	36,1	50,1	4,2	104,4	42,1	28,6	80,5	36,2
11	623,1	9,7	148,1	248,2	21,8	27,4	3,3	82,0	35,9	19,2	14,1	13,4
12	727,2	6,6	169,7	202,1	34,0	49,6	2,1	107,9	44,6	23,9	48,4	38,3
13	431,6	7,0	42,5	226,2	6,1	52,5	2,9	24,1	26,8	14,6	23,0	5,9
14	728,2	6,8	169,5	203,1	34,4	49,6	2,1	107,9	44,7	23,2	48,4	38,7
15	720,1	7,1	169,4	195,0	34,0	49,8	2,0	103,9	44,6	23,3	48,5	42,4
16	513,4	3,5	94,4	232,2	8,0	40,7	2,5	43,4	37,3	21,8	23,0	6,7
17	562,3	7,7	104,7	253,1	8,9	57,7	2,3	25,1	26,5	22,0	46,0	8,3
18	649,4	6,7	125,9	214,1	43,6	58,7	2,3	89,5	23,6	19,9	37,4	27,8
19	596,7	7,8	176,2	197,2	16,3	43,9	1,7	59,0	33,2	18,8	36,4	6,3
20	690,6	6,0	245,9	170,0	28,8	49,2	2,4	108,9	46,3	16,8	11,4	5,0
21	647,5	8,3	138,9	214,0	26,6	60,3	2,2	107,7	32,2	20,8	17,6	19,0
22	659,6	9,6	126,4	196,3	38,8	34,3	3,3	107,3	36,4	21,4	17,7	68,1
23	359,8	5,8	60,6	182,0	3,5	23,7	2,3	9,5	22,9	8,1	22,8	18,6
24	624,6	9,7	148,2	249,9	22,1	29,2	2,6	81,3	37,4	19,0	14,0	11,2
25	620,2	9,8	145,5	245,8	21,9	27,3	3,3	82,1	39,1	19,3	13,9	12,2
26	701,9	8,1	116,7	283,3	35,3	60,9	2,7	103,0	27,2	27,5	12,4	24,8
27	654,4	7,0	218,0	161,5	29,4	40,7	2,6	80,5	50,3	11,3	22,7	30,4
28	752,6	6,8	171,2	197,5	34,2	50,1	1,3	103,4	44,0	19,3	80,6	44,2
29	646,2	8,3	137,2	214,7	26,9	60,0	2,3	108,0	30,8	17,4	17,6	23,0
30	815,2	10,4	223,9	186,4	21,7	52,3	2,7	66,5	43,8	12,2	9,8	185,5
31	822,5	10,5	224,2	193,0	21,9	52,4	2,7	66,0	44,7	12,6	9,9	184,6
32	821,2	10,5	224,3	192,8	21,8	52,1	2,6	66,2	44,3	12,4	9,8	184,4
33	698,8	8,7	136,8	215,1	26,5	51,3	2,5	108,1	36,1	16,6	70,7	26,4
34	818,3	10,5	223,8	189,9	21,7	52,2	2,7	66,3	44,6	12,5	9,7	184,4
35	815,4	10,5	223,6	187,1	21,7	52,3	2,7	66,1	45,0	12,5	9,9	184,0
36	721,2	8,2	115,1	285,4	34,9	54,0	2,7	102,9	26,2	25,2	37,1	29,5
37	722,1	8,5	166,9	197,7	31,3	34,7	2,3	98,4	27,8	15,9	44,0	94,6
38	635,7	6,5	164,2	171,8	24,6	53,6	3,1	76,2	52,5	18,0	22,5	42,7
39	727,5	6,9	168,4	204,0	34,2	51,0	0,5	103,6	44,3	17,6	48,5	48,5
40	722,9	6,8	168,7	198,8	34,2	49,8	2,1	105,3	44,7	17,7	48,4	46,4
41	725,2	6,8	168,4	201,9	34,0	49,8	2,1	103,8	44,3	17,7	48,4	48,0
42	726,8	6,7	170,0	202,3	34,4	49,3	2,1	104,1	44,7	17,7	48,4	47,1
43	727,0	6,7	170,0	201,7	34,3	49,9	2,1	105,5	43,9	17,7	48,3	46,9
44	728,9	6,9	169,8	203,9	34,1	49,5	2,1	106,5	44,1	17,7	48,3	46,0
45	726,8	6,9	170,4	201,2	34,1	49,9	2,1	105,2	44,3	17,6	48,4	46,7
46	728,7	6,9	170,5	202,4	34,4	50,0	2,1	102,6	44,5	17,7	48,4	49,2
47	725,5	7,0	170,5	200,7	33,9	49,3	2,2	105,1	44,2	17,7	48,4	46,5
48	727,0	6,9	170,6	201,0	34,4	49,8	2,2	105,1	44,4	17,6	48,4	46,6
49	660,0	6,9	109,2	188,1	36,3	50,3	4,2	104,3	41,4	24,0	48,4	46,9
50	725,6	6,8	169,5	200,9	34,1	49,1	2,2	105,6	44,4	17,7	48,4	46,9
51	726,3	6,7	169,8	201,0	34,2	49,4	2,2	107,9	44,0	17,7	48,5	45,0
52	716,0	6,8	166,5	194,5	34,2	49,6	2,2	107,7	44,2	17,7	48,3	44,3
53	722,5	7,0	169,1	198,2	34,3	49,4	2,2	107,7	44,2	17,7	48,3	44,4
<b>Ø [g]</b>	<b>683,03</b>	<b>7,63</b>	<b>157,55</b>	<b>208,07</b>	<b>27,71</b>	<b>47,71</b>	<b>2,56</b>	<b>86,87</b>	<b>39,53</b>	<b>18,57</b>	<b>36,84</b>	<b>44,99</b>
<b>Ø [%]</b>	<b>100</b>	<b>1,12</b>	<b>23,07</b>	<b>30,46</b>	<b>4,06</b>	<b>6,99</b>	<b>0,37</b>	<b>12,72</b>	<b>5,79</b>	<b>2,72</b>	<b>5,39</b>	<b>7,32</b>

Tabelle 10-2: Zusammenfassung der Zerlegversuche nach Materialgruppen

<b>Nr.</b>	<b>Fe-Metalle</b>	<b>NE-Metalle</b>	<b>Platine</b>	<b>NIB</b>	<b>Rest</b>
<b>#</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>
1	32,82	54,00	5,89	4,34	2,95
2	31,67	50,94	6,02	5,90	5,47
3	37,93	45,90	6,18	5,10	4,90
4	30,64	58,28	5,22	2,91	2,95
5	36,08	33,50	5,85	2,93	21,63
6	47,81	37,21	7,81	5,02	2,15
7	28,40	63,05	3,98	2,84	1,73
8	38,77	53,63	4,50	1,77	1,32
9	32,19	50,92	6,14	5,92	4,84
10	32,07	50,71	6,11	5,85	5,26
11	38,48	49,58	5,76	4,03	2,16
12	39,08	44,56	6,13	4,96	5,27
13	17,06	73,29	6,21	2,08	1,36
14	39,02	44,53	6,14	5,00	5,31
15	38,94	43,97	6,19	5,01	5,89
16	27,52	61,87	7,27	2,04	1,30
17	24,44	67,37	4,71	2,00	1,48
18	34,19	50,83	3,63	7,06	4,28
19	40,72	49,65	5,56	3,01	1,05
20	52,24	35,82	6,70	4,52	0,72
21	39,36	48,29	4,97	4,44	2,94
22	36,88	40,89	5,52	6,39	10,33
23	21,10	65,76	6,36	1,61	5,16
24	38,30	49,97	5,99	3,95	1,79
25	38,28	49,39	6,30	4,06	1,97
26	32,45	54,73	3,88	5,41	3,54
27	46,68	36,09	7,69	4,89	4,65
28	37,39	46,17	5,85	4,72	5,87
29	39,23	47,93	4,77	4,52	3,56
30	36,90	31,98	5,37	2,99	22,76
31	36,56	32,57	5,43	2,99	22,44
32	36,65	32,53	5,39	2,97	22,45
33	36,29	50,62	5,17	4,15	3,78
34	36,73	32,30	5,45	2,98	22,53
35	36,82	32,11	5,52	2,99	22,57
36	31,36	55,70	3,63	5,21	4,09
37	37,92	40,48	3,85	4,65	13,10
38	38,84	41,83	8,26	4,36	6,72
39	38,34	44,14	6,09	4,77	6,67
40	38,84	43,53	6,18	5,02	6,42
41	38,47	43,82	6,11	4,98	6,62
42	38,64	43,71	6,15	5,03	6,48
43	38,82	43,68	6,04	5,01	6,45
44	38,85	43,83	6,05	4,97	6,30
45	38,87	43,63	6,10	4,98	6,43
46	38,42	43,70	6,11	5,01	6,75
47	38,95	43,57	6,09	4,97	6,41
48	38,87	43,58	6,11	5,03	6,41
49	33,39	47,08	6,27	6,14	7,11
50	38,85	43,57	6,12	5,00	6,46
51	39,16	43,58	6,06	5,00	6,20
52	39,25	43,32	6,17	5,08	6,19
53	39,28	43,41	6,12	5,05	6,15
<b>Ø [g]</b>	<b>252,05</b>	<b>311,19</b>	<b>39,53</b>	<b>30,26</b>	<b>49,99</b>
<b>Ø [%]</b>	<b>36,51</b>	<b>46,55</b>	<b>5,80</b>	<b>4,37</b>	<b>6,78</b>

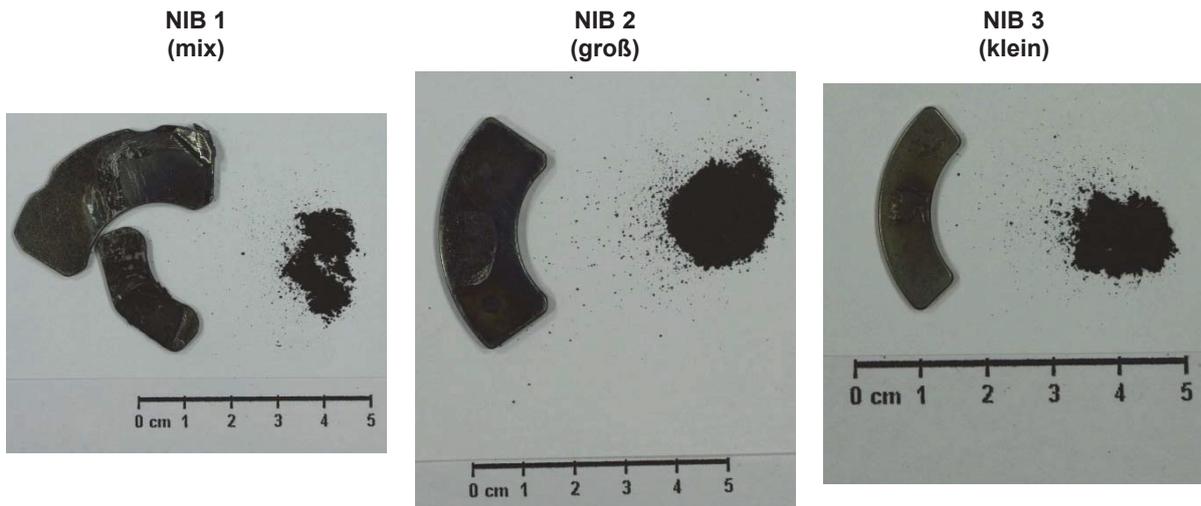


Abbildung 10-4: Auswahl der verwendeten Magneten vor und nach der Zerkleinerung

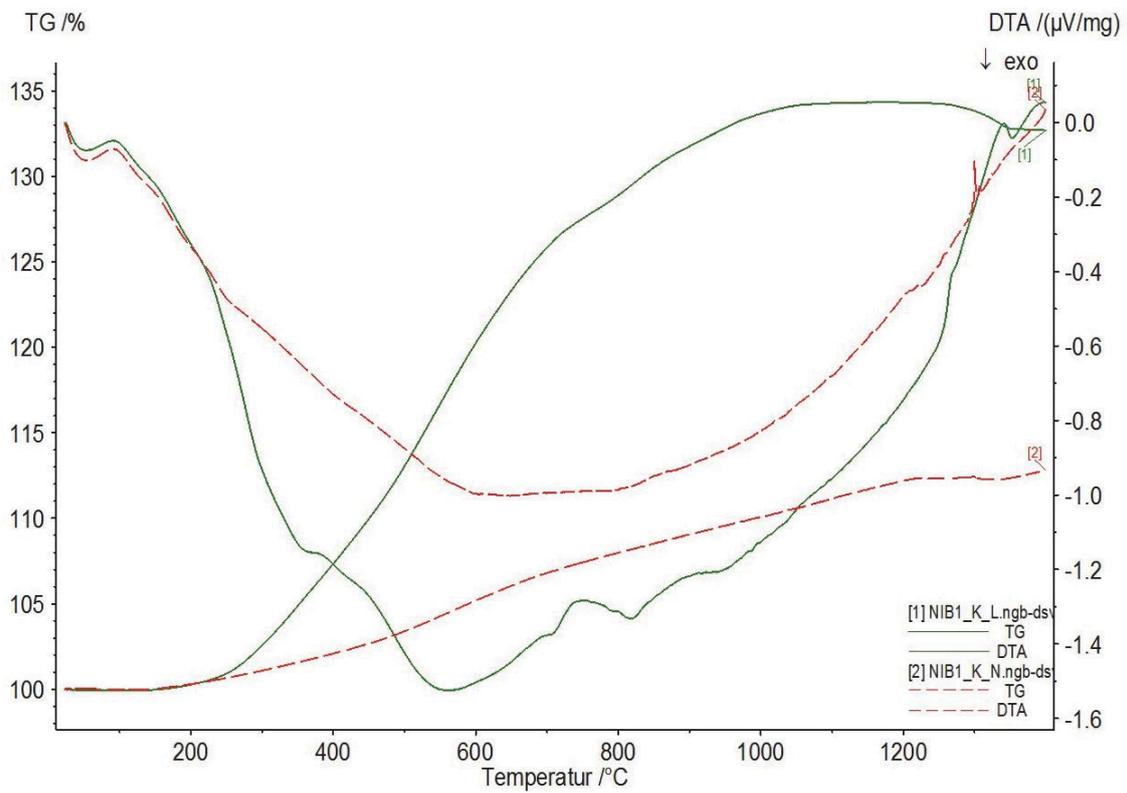


Abbildung 10-5: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB1 unter Stickstoff- sowie synthetischer- Luft Atmosphäre

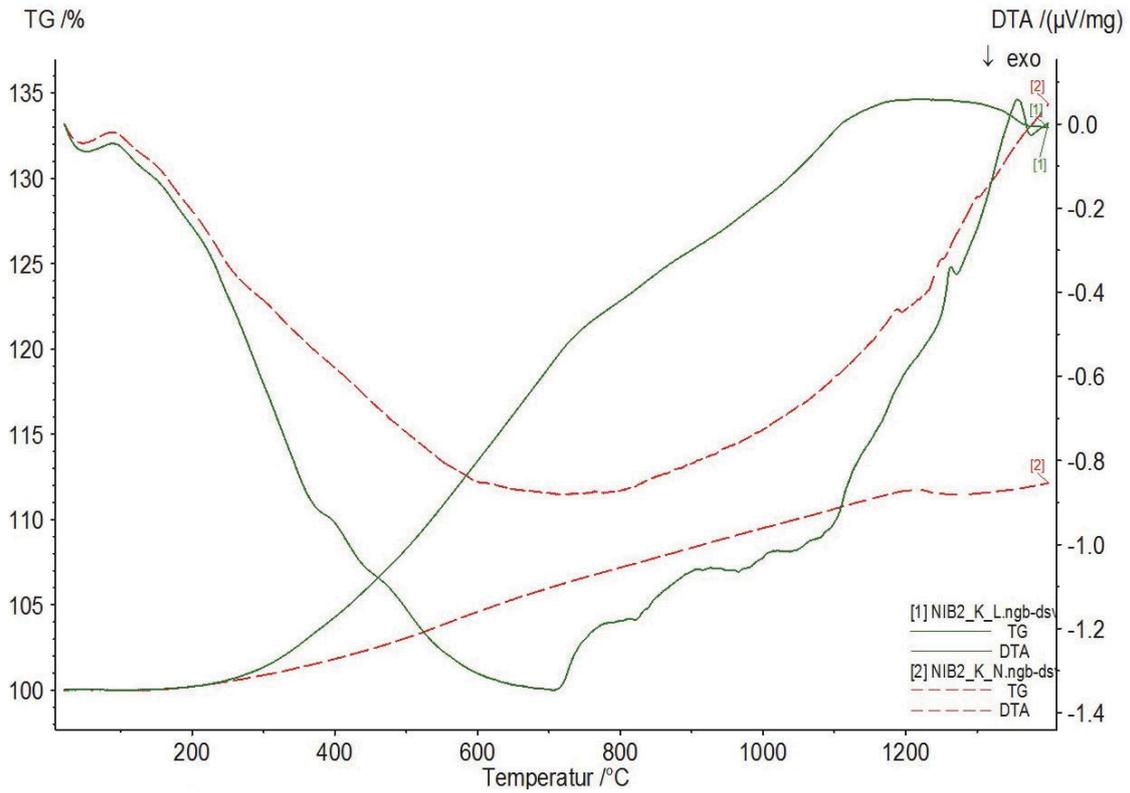


Abbildung 10-6: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB2  
unter Stickstoff- sowie. synthetischer Luft-Atmosphäre

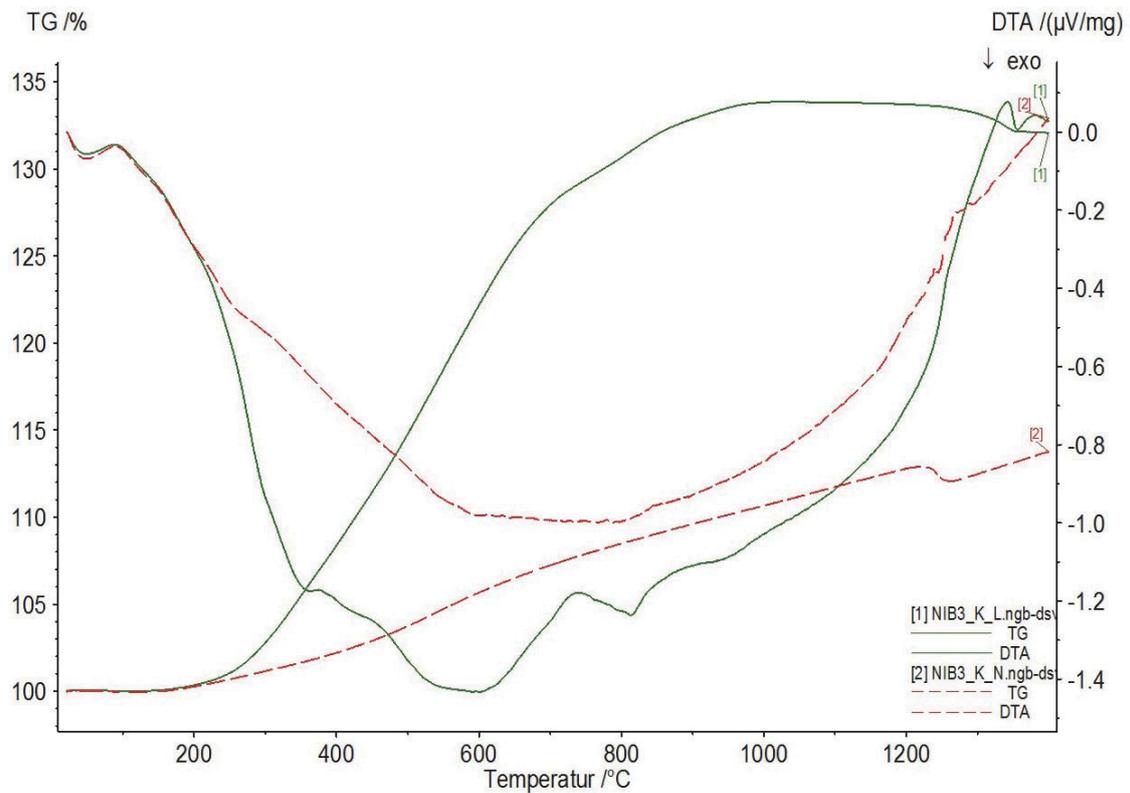


Abbildung 10-7: Überlagerung des TG-/DTA-Meßsignals der Probe NIB3  
unter Stickstoff- sowie synthetischer Luft-Atmosphäre

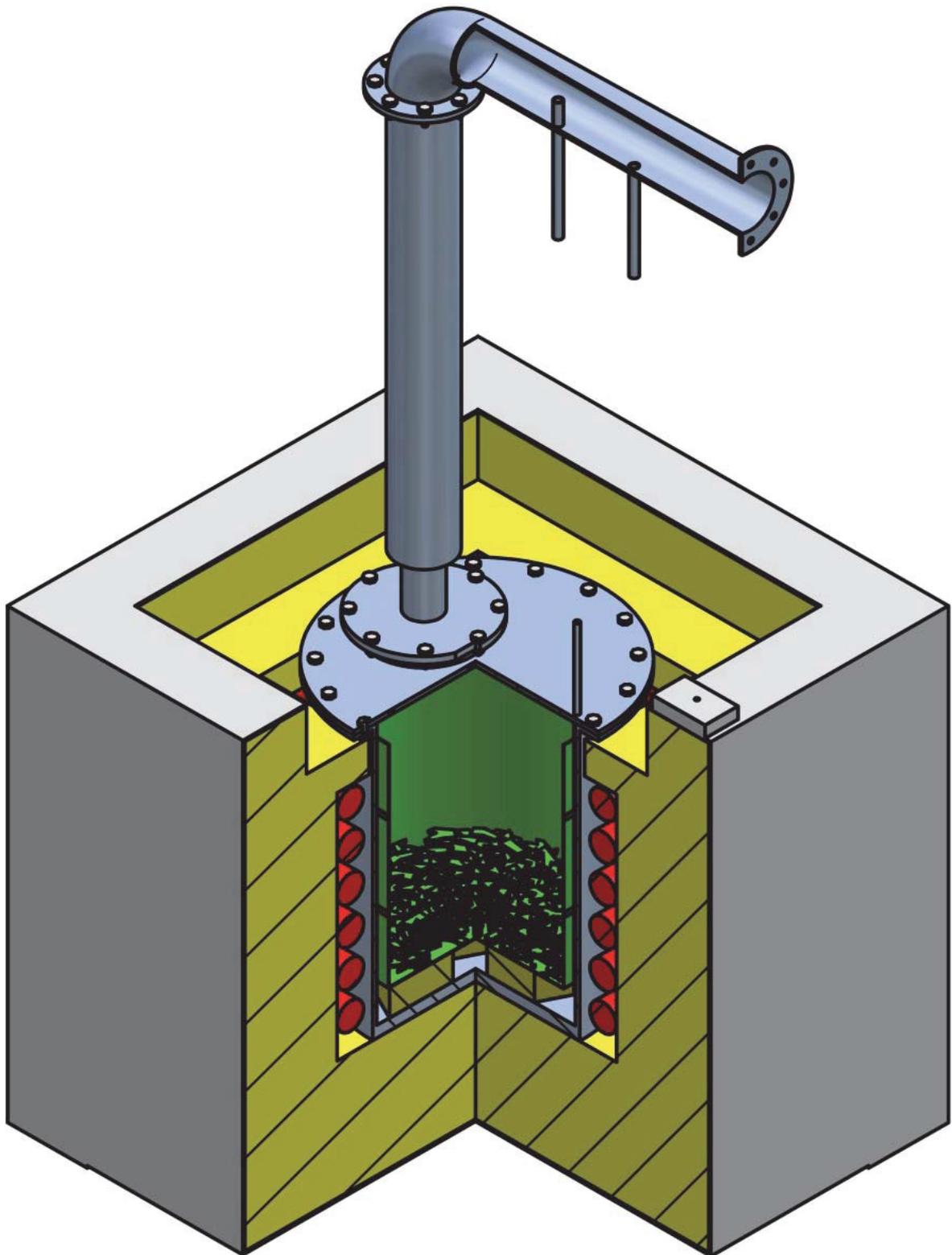


Abbildung 10-8: Konstruktionszeichnung der stehenden Pyrolyse

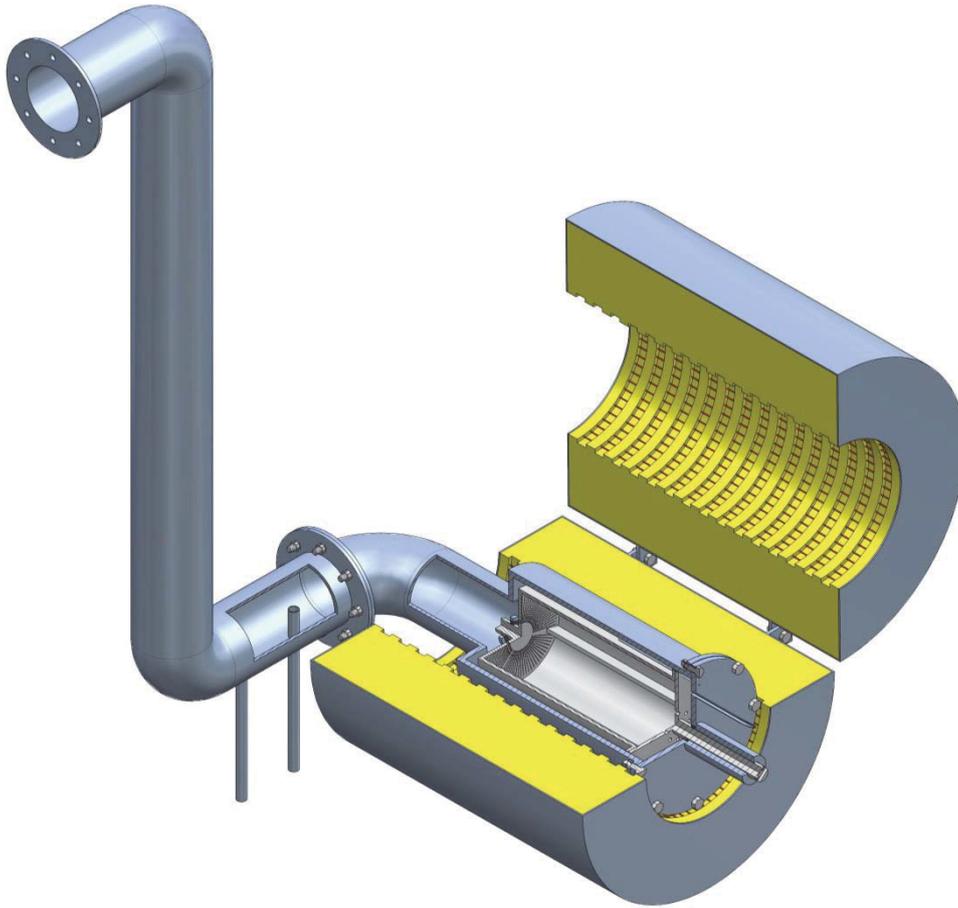


Abbildung 10-9: Konstruktionszeichnung der rotierenden Pyrolyse

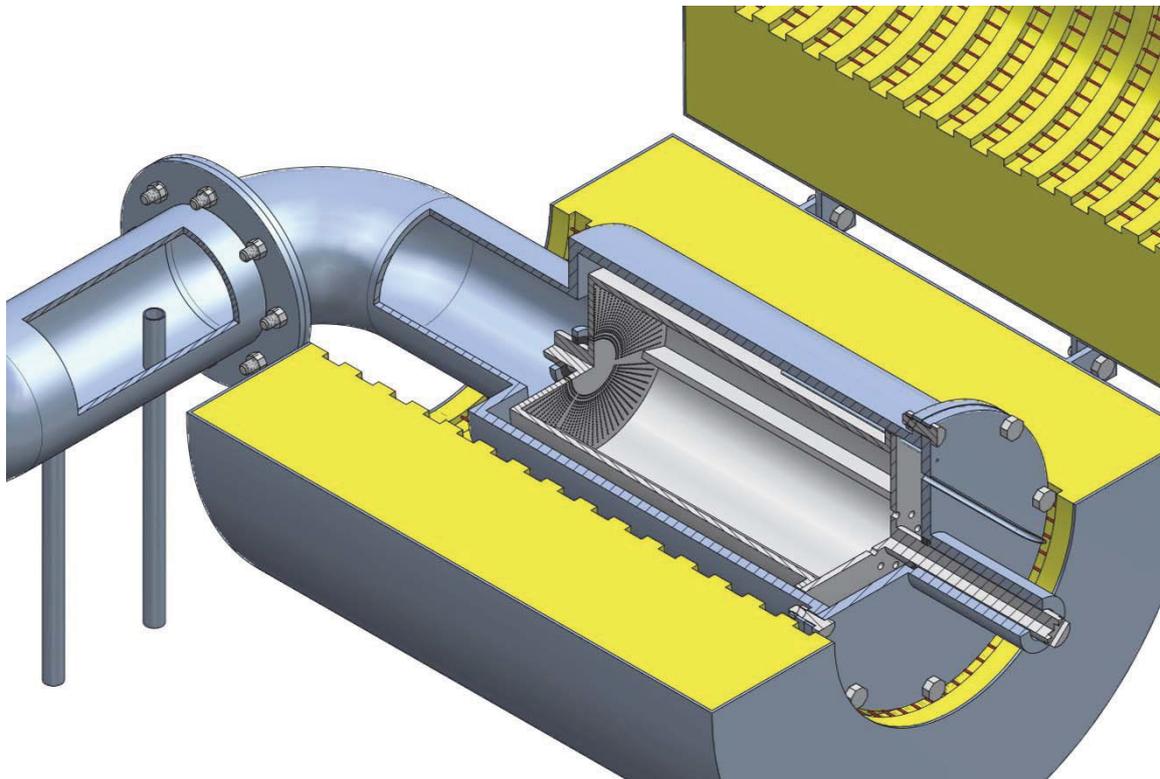


Abbildung 10-10: Konstruktionszeichnung des Innenraums der rotierenden Pyrolyse

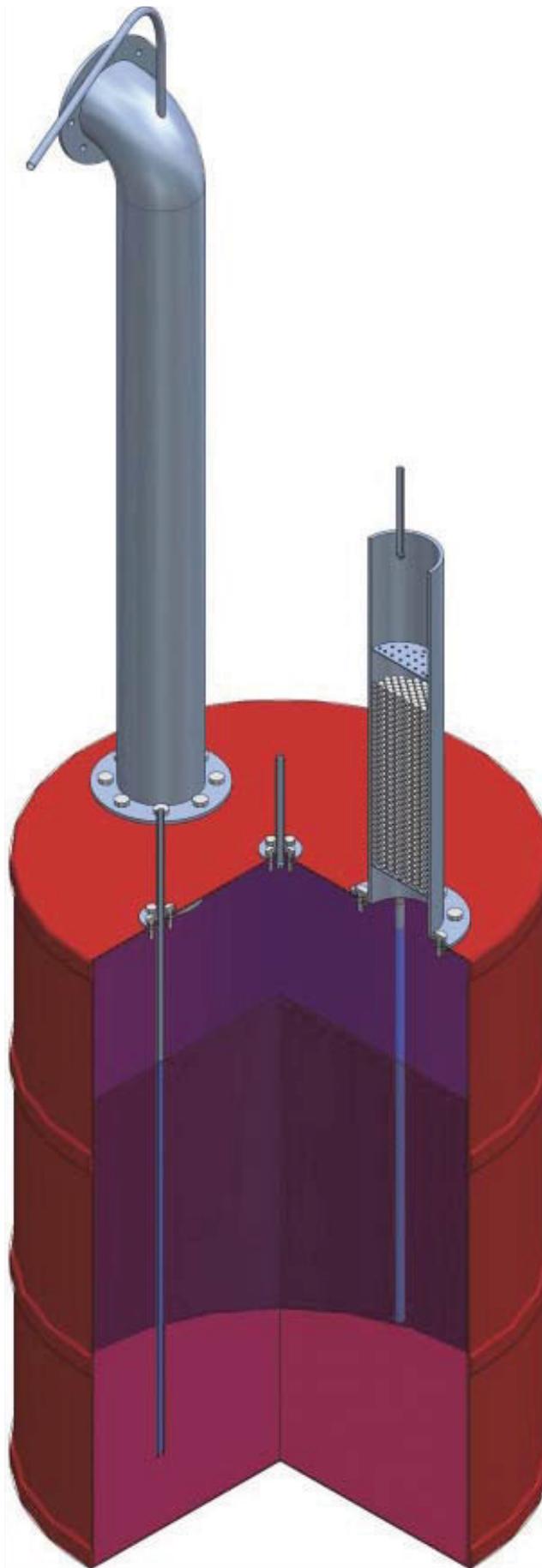


Abbildung 10-11: Konstruktionszeichnung des Abgaswasch-Systems

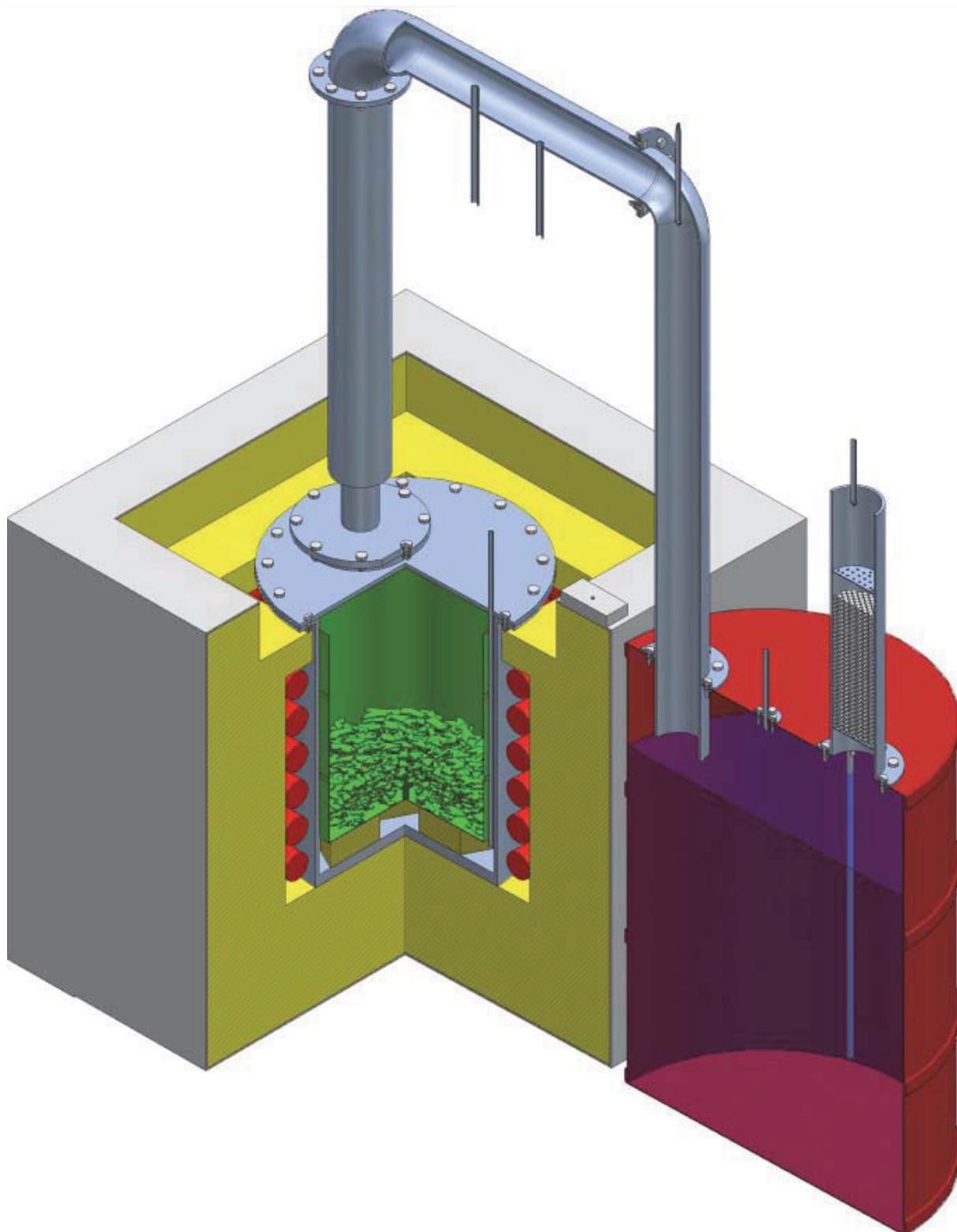


Abbildung 10-12: Konstruktionszeichnung des Versuchsaufbau der stehenden Pyrolyse mit Abgaswäscher

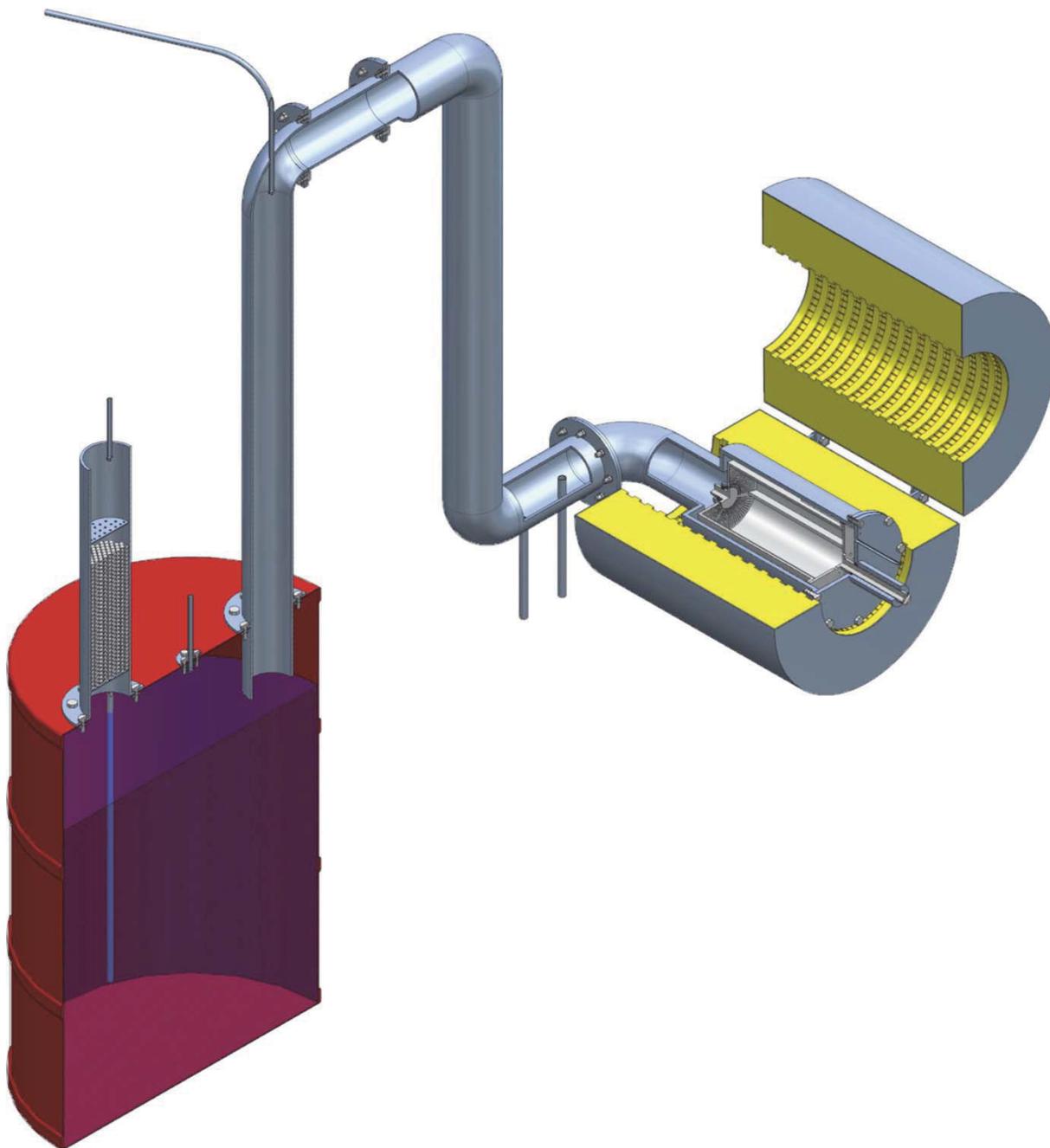


Abbildung 10-13: Konstruktionszeichnung des Versuchsaufbau der rotierenden Pyrolyse mit Abgaswäscher

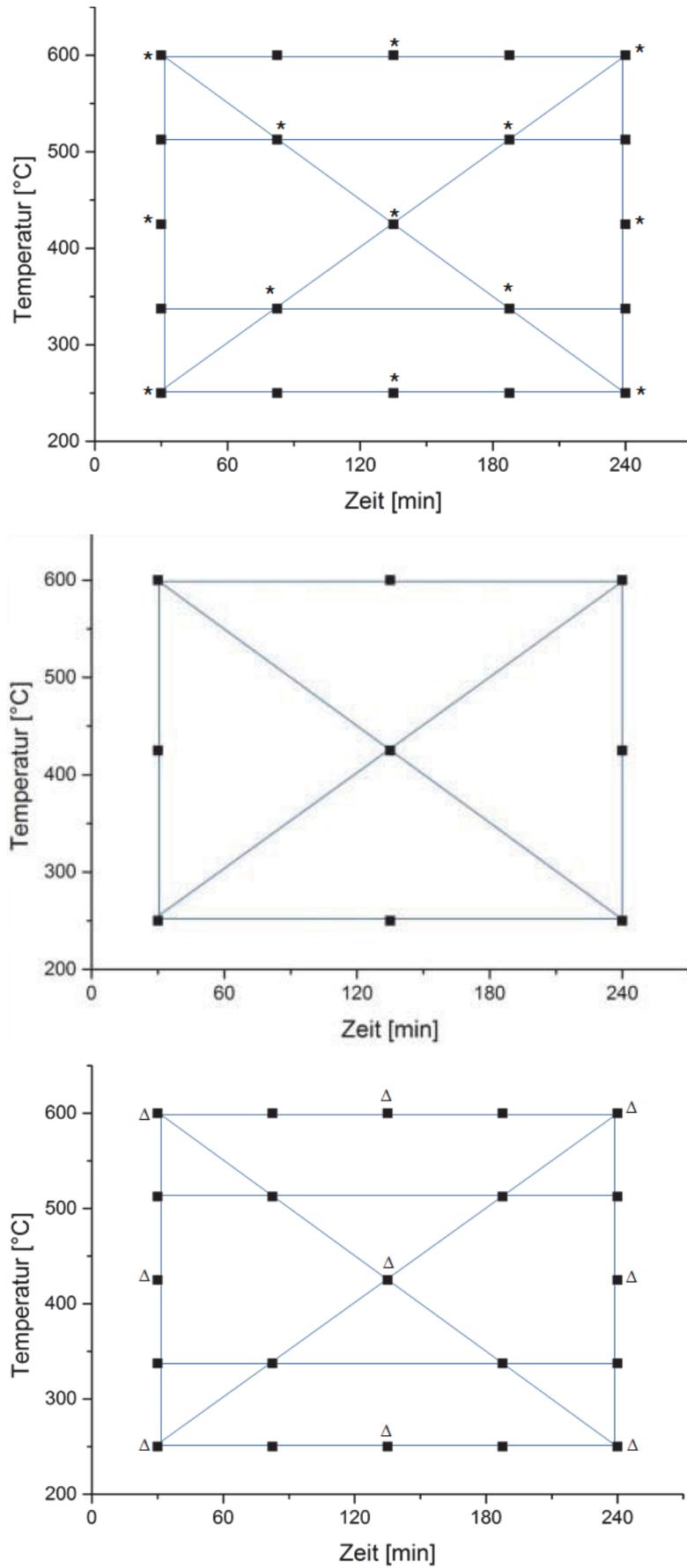


Abbildung 10-14: Illustrierung der Versuchsparameter für stehende (oben), Upscale- (mitte) und rotierende (unten) Pyrolyse

Tabelle 10-3: Versuchsparameter der stehenden Pyrolyse

Versuch	Temperatur	Zeit
#	°C	min
N 1	250,00	30,00
N 2	600,00	30,00
N 3	250,00	240,00
N 4	600,00	240,00
N 5	250,00	135,00
N 6	600,00	135,00
N 7	425,00	30,00
N 8	425,00	240,00
N 9	425,00	135,00
N 10	425,00	135,00
N 11	425,00	135,00
N 12	337,50	82,50
N 13	512,50	82,50
N 14	337,50	187,50
N 15	512,50	187,50
N 16	512,50	240,00
N 17	337,50	240,00
N 18	600,00	187,50
N 19	250,00	187,50
N 20	600,00	82,50
N 21	250,00	82,50
N 22	512,50	30,00
N 23	337,50	30,00

Tabelle 10-4: Versuchsparameter der rotierenden Pyrolyse

Versuch	Temperatur	Zeit
#	[°C]	[min]
R 1	250	30
R 2	600	30
R 3	250	240
R 4	600	240
R 5	250	135
R 6	600	135
R 7	425	30
R 8	425	240
R 9	425	135
R 10	425	135
R 11	425	135
R 12	337,5	82,5
R 13	512,5	82,5
R 14	337,5	187,5
R 15	512,5	187,5
R 16	512,5	240,0
R 17	337,5	240,0
R 18	600,0	187,5
R 19	250,0	187,5
R 20	600,0	82,5
R 21	250,0	82,5
R 22	512,5	30,0
R 23	337,5	30,0

Tabelle 10-5: Versuchsparameter der UpScale-Pyrolyse

Versuch	Aufheizgeschw.	Temperatur	Haltezeit
#	°C/h	[°C]	[min]
P 1	391	250	30
P 2	400	600	30
U 3	200	250	240
U 4	200	600	240
U 6	200	600	135
U 7	201	425	30
U 8	201	425	240
U 9	201	425	135
U 1	200	250	30
U 2	200	600	30
U 5	200	250	135
U 10	201	425	135
U 11	201	425	135

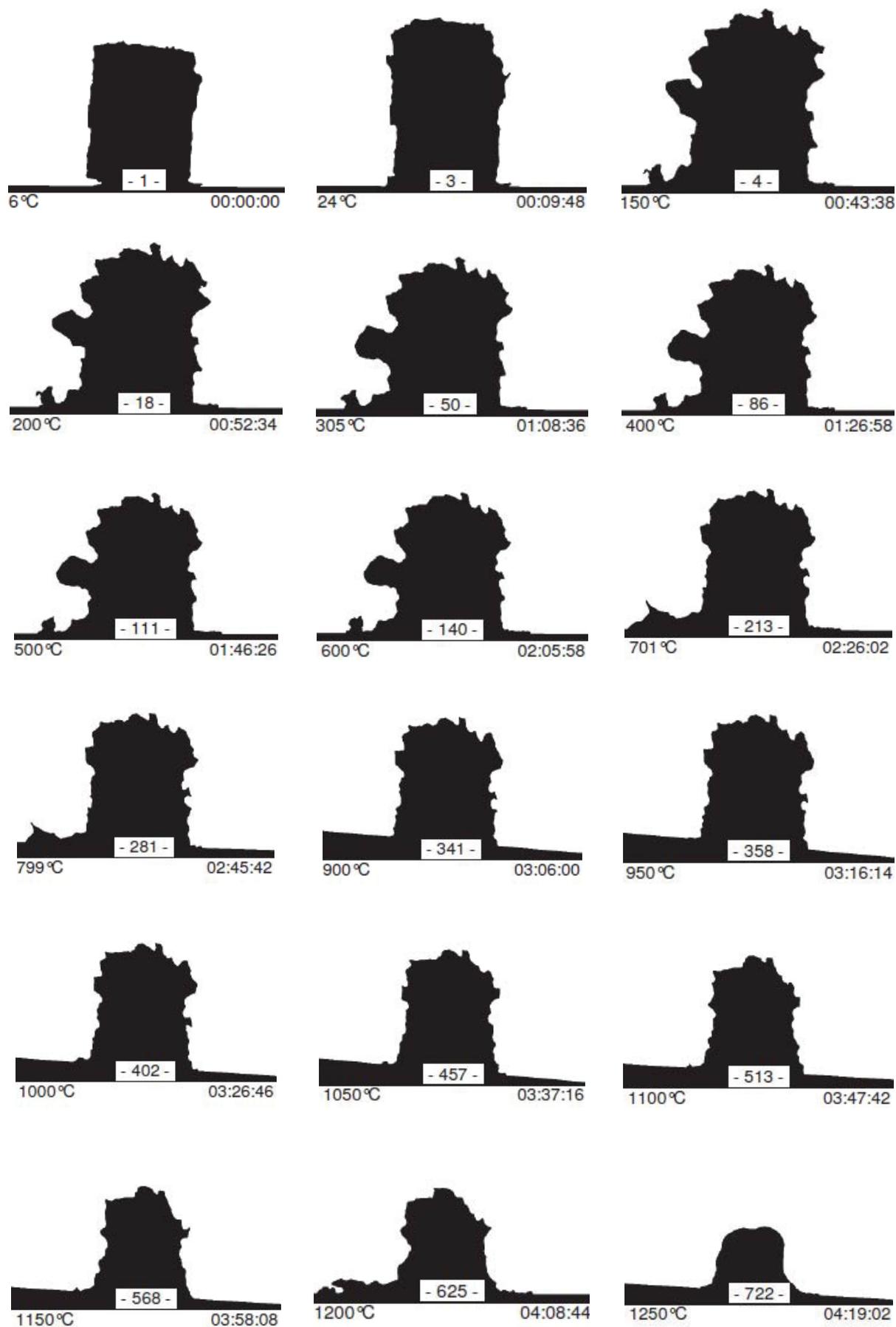


Abbildung 10-15: Schattenbilder der unter kryogemahlene Fraktion (F2)

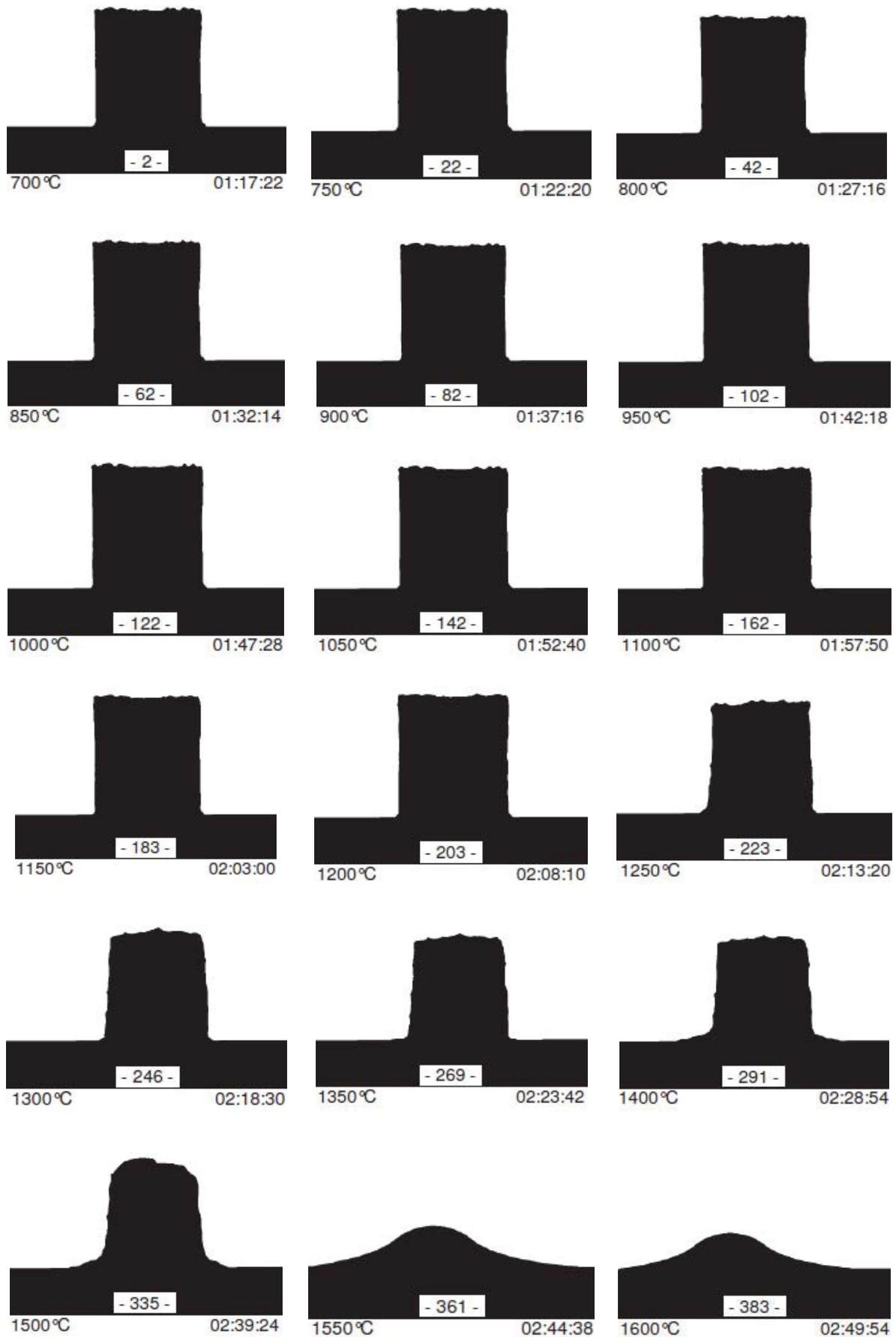


Abbildung 10-16: Schattenbilder des Versuchs NIB 1 unter Stickstoff-Atmosphäre

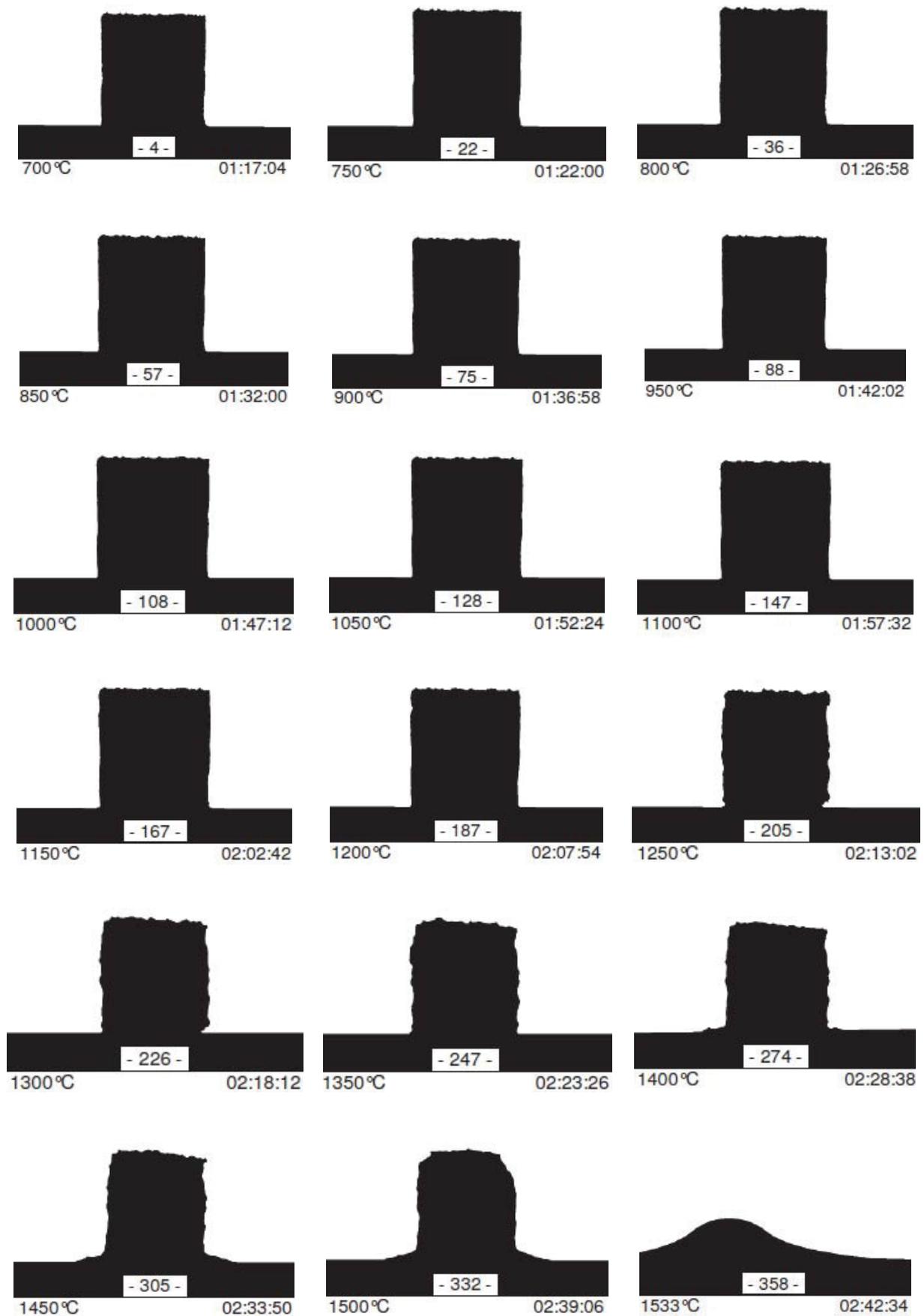


Abbildung 10-17: Schattenbilder des Versuchs NIB 2 unter Stickstoff-Atmosphäre

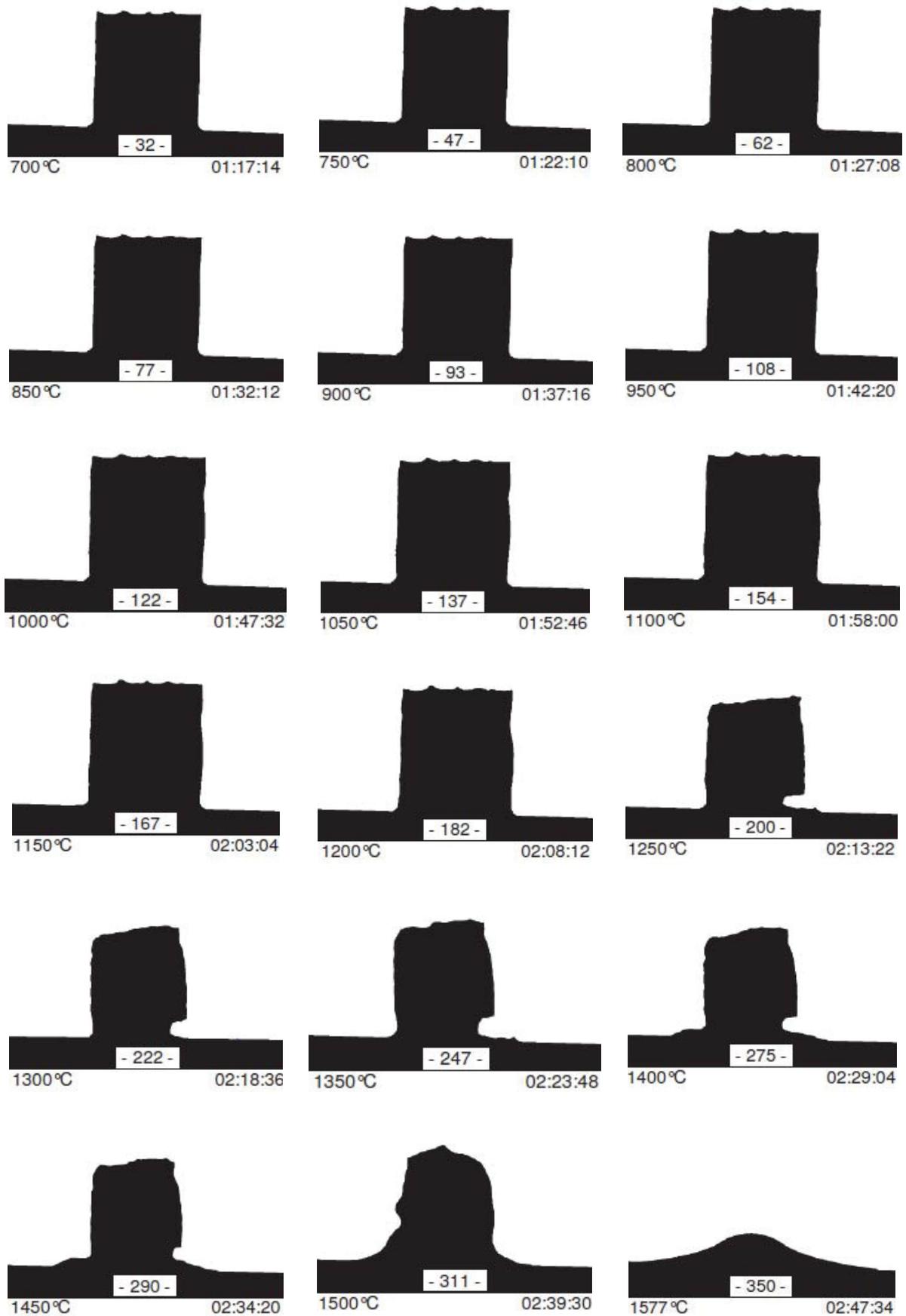


Abbildung 10-18: Schattenbilder des Versuchs NIB 3 unter Stickstoff-Atmosphäre

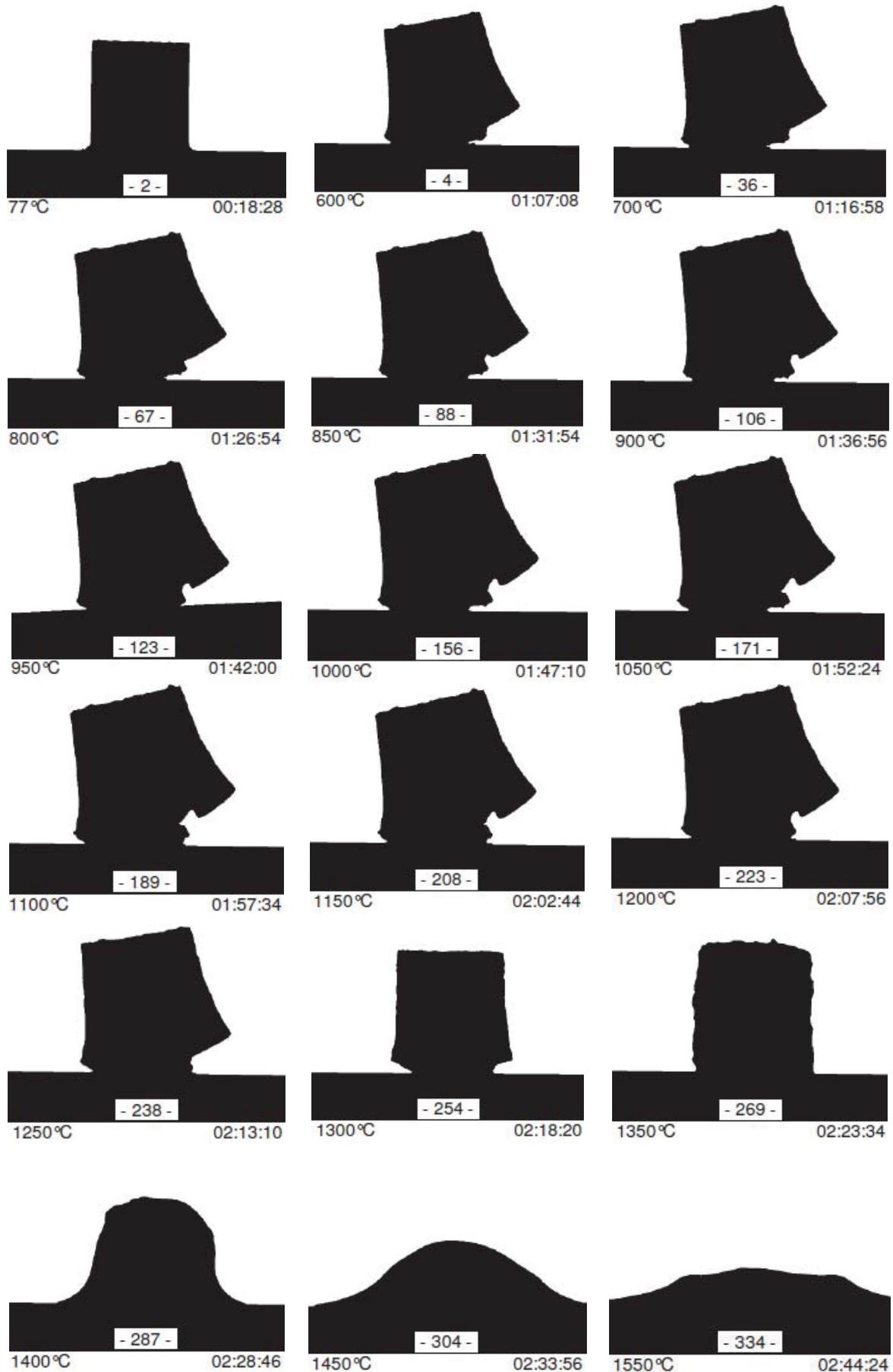


Abbildung 10-19: Schattenbilder des Versuchs NIB 1 unter synthetischer Luft

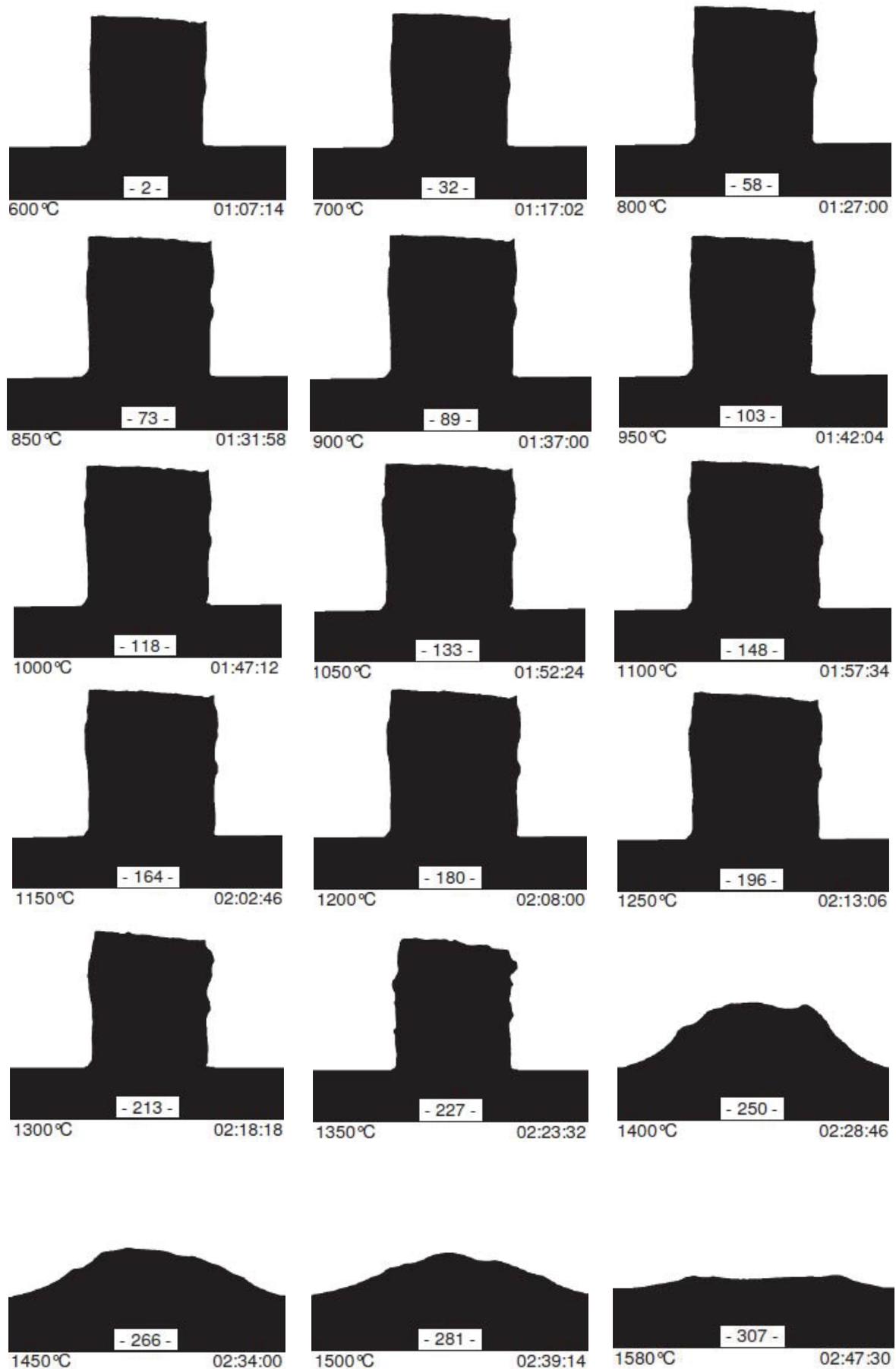


Abbildung 10-20: Schattenbilder des Versuchs NIB 2 unter synthetischer Luft

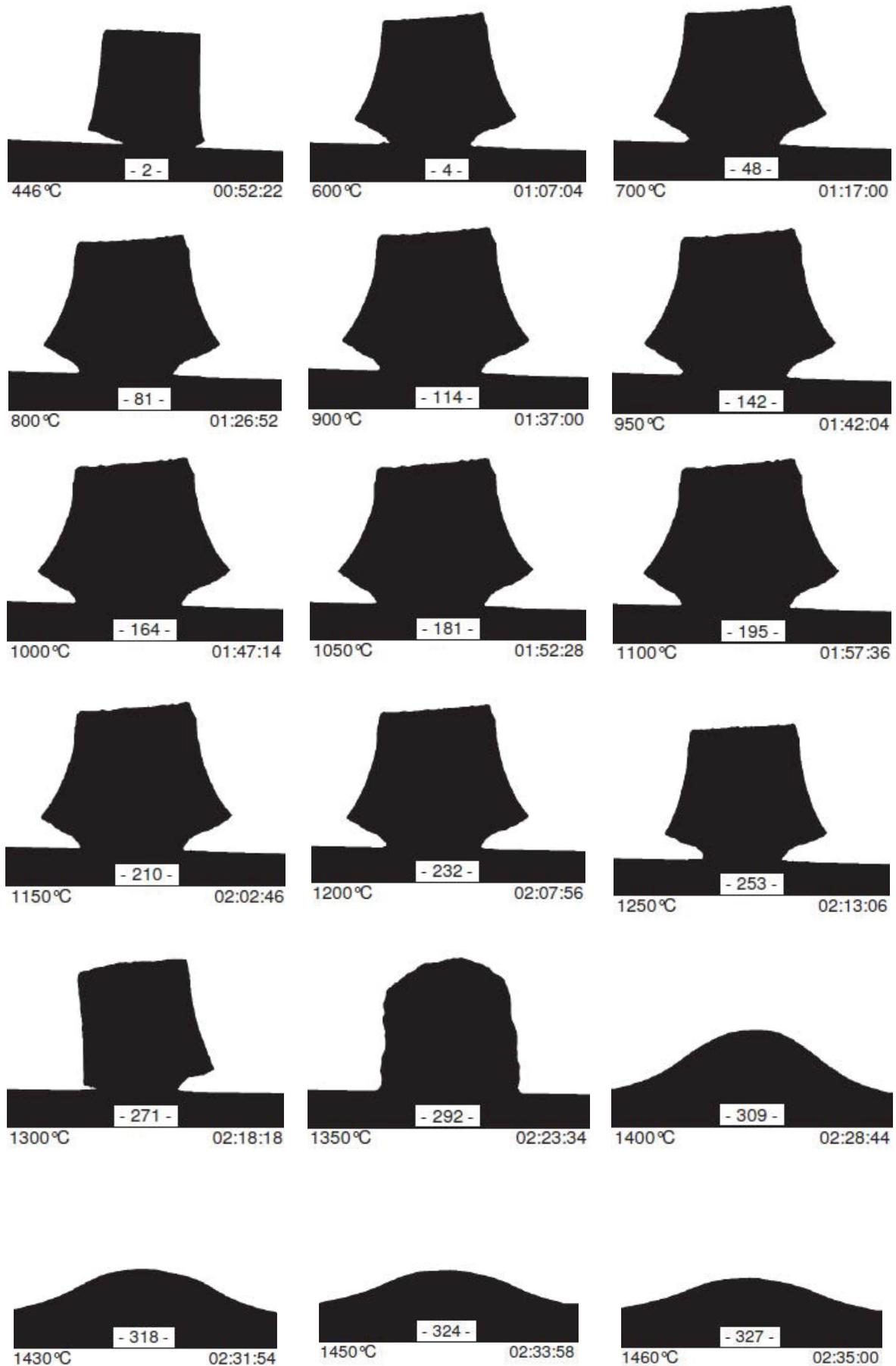


Abbildung 10-21: Schattenbilder des Versuchs NIB 3 unter synthetischer Luft

Tabelle 10-6: Parameter für die Behandlung von PCB-Schrotten mittels alkalischer Schmelzen

Serie	Temperatur	Atmosphäre	Wechsel	PCB	PCB/ Salz	PCB/ Salz	Zeit
#	[°C]		#	[g]		[%]	[min]
X 1	200	O <sub>2</sub>	1	50,00	0,5 zu 2	25,0	
X 2	200	Luft	1	100,44	1 zu 3	33,3	60
X 3	250	Luft	1	100,70	1 zu 3	33,3	30
X 4	250	Luft	1	101,06	1 zu 3	33,3	60
X 5	250	Luft	1	101,09	1 zu 3	33,3	15
X 6	250	Luft	1	100,19	1 zu 3	33,3	45
X 7	250	Luft	1	100,60	1 zu 3	33,3	60
X 8	250	Luft	1	101,00	1 zu 3	33,3	75
X 9	250	Luft	1	100,60	1 zu 3	33,3	90
X 10	250	Luft	1	100,60	1 zu 4	25,0	60
X 11	220	Luft	1	100,60	1 zu 3	33,3	60
X 12	220	Luft	1	100,40	1 zu 3	33,3	75
X 13	220	Luft	1	100,00	1 zu 4	25,0	30
X 14	250	Luft	1	100,30	1 zu 3	33,3	75
X 15	250	Luft	2	200,31	2 zu 3	66,7	je 90
X 16	250	Luft	2	300,19	3 zu 3	100,0	je 90
X 17	250	Luft	2	150,00	1 zu 2	50,0	je 90
X 18	250	Luft	2	300,15	3 zu 4	75,0	je 90
X 19	250	Luft	3	450,14	4,5 zu 5	90,0	je 90
X 20	250	Luft	1	200,6	2 zu 3	66,7	120
X 21	250	Luft	1	200,0	2 zu 3	66,7	120

Tabelle 10-7: Parameter für die Behandlung von Handy-Schrotten mittels alkalischer Schmelzen

Bez.	Wechsel	Temperatur.	Atmosphäre	Zeit	Salz	Einwaage
#	#	[°C]		[min]	[g]	[g]
HSV 1	2	250	Luft	120	300	150,4
HSV 2	2	250	Luft	120	300	142,5
HSV 3	3	250	Luft	120	300	280,8
HSV 4	3	250	Luft	120	300	267,3
HSV 5	1	250	Luft	120	300	63,9
HSV 6	1	250	Luft	120	300	70,7

Tabelle 10-8: Versuchsparameter zur Pyrolyse mit integriertem Schmelzen von seltenerdbasierenden Festplatten

Serie	Temperatur	Aufheizrate	Einwaage	Haltezeit	Position
	[°C]	°C/h	[g]	[min]	[cm]
H 1	700	200	3540,00	300	0
H 2	700	200	3905,00	300	17
H 3	700	200	3465,04	300	0
H 4	700	200	3715,35	300	17
H 5	700	200	3592,37	300	0
H 6	700	200	3645,82	300	17
H 7	700	200	3014,10	300	0
H 8	700	200	3226,90	300	17
H 9	700	200	2816,60	300	0
H 10	700	200	3244,40	300	17
H 11	700	200	3051,82	240	0
H 12	700	200	3619,35	240	17
H 13	700	266	1412,30	180	0
H 14	700	266	1044,70	180	17
H 15	700	266	1454,40	120	0
H 16	700	266	1438,30	120	17
H 17	700	266	1453,60	60	0
H 18	700	266	1315,50	60	17
H 19	650	314	5161,02	180	0
H 20	650	314	5686,79	180	17
H 21	650	314	4189,00	120	0
H 22	650	314	4648,90	120	17
H 23	650	314	2233,70	180	17
H 24	650	314	2209,10	180	35
H 25	650	314	2080,90	120	17
H 26	650	314	2219,00	120	35
H 27	650	314	1997,80	60	17
H 28	650	314	2200,30	60	35
H 29	700	400	4593,32	120	17
H 30	700	400		120	35
H 31	700	400	2043,20	60	17
H 32	700	400	2459,60	60	35
H 33	700	400	2219,10	30	17
H 34	700	400	2194,90	30	35
H 35	650	367	2339,00	120	17
H 36	650	367	2218,80	120	35
H 37	650	367	2477,50	60	17
H 38	650	367	2239,40	60	35
H 39	700	400	2584,50	120	17
H 40	700	400	2354,80	120	35

Tabelle 10-9: Versuchsparameter zur Laugung von seltenerdhaltigen Magneten (V1–V37)

Serie	Temperatur	HCl	Einwaage	Haltezeit
#	[°C]	%-ig	[g]	[h]
V 1	20	10	39,52	2
V 2	20	10	38,87	10
V 3	20	32	36,56	2
V 4	20	32	37,40	10
V 5	80	10	30,99	2
V 6	80	10	56,50	10
V 7	80	32	35,02	2
V 8	80	32	43,64	10
V 9	50	21	30,86	2
V 10	50	21	43,58	10
V 11	50	10	33,04	6
V 12	50	32	38,47	6
V 13	20	21	30,78	6
V 14	80	21	39,41	6
V 15	50	21	31,26	6
V 16	20	10	41,93	8
V 17	20	32	43,89	8
V 18	50	21	41,04	6
V 19	50	21	25,19	6
V 20	20	10	38,95	10
V 21	50	21	100,74	8
V 22	50	21	100,31	8
V 23	50	32	99,40	6
V 24	50	32	96,32	6
V 25	60	32	100,17	6
V 26	60	21	99,52	4
V 27	80	21	101,06	4
V 28	60	32	103,00	4
V 29	80	32	98,79	4
V 30	60	21	101,18	8
V 31	80	21	100,27	8
V 32	60	32	100,67	8
V 33	80	32	102,79	8
V 34	60	26,5	99,18	6
V 35	80	26,5	102,08	6
V 36	70	21	102,04	6
V 37	70	32	100,67	6

Tabelle 10-10: Versuchsparameter zur Laugung von seltenerdhaltigen Magneten (V38–V51)

Serie	Temperatur	HCl	Einwaage	Haltezeit
#	[°C]	%-ig	[g]	[h]
V 38	70	26,5	100,89	4
V 39	70	26,5	102,26	8
V 40	70	26,5	99,10	6
V 41	70	26,5	100,45	6
V 42	70	26,5	101,30	6
V 43	60	21	100,792	4
V 44	70	21	100,789	4
V 45	50	26,5	98,3	6
V 46	50	26,5	99,851	7
V 47	50	26,5	102,047	7
V 48	50	26,5	100,276	6
V 49	70	26,5	101,473	6
V 50	70	26,5	100,915	6
V 51	50	26,5	102,467	6

Tabelle 10-11: Versuchsparameter zur SE-Fällung als Oxalate (VF1–VF30)

Laugung	Fällung	OXS Bed	Überschuss	Zeit	Temperatur
#	#	g		min	°C
V 7	VF 1	2,04	1,2	30	20
	VF 2	2,04	1,2	120	20
	VF 3	3,4	2	30	20
	VF 4	3,4	2	120	20
	VF 5	2,72	1,6	75	20
V 14	VF 6	1,78	1,2	30	20
	VF 7	1,78	1,2	120	20
	VF 8	2,96	2	30	20
	VF 9	2,96	2	120	20
	VF 10	2,37	1,6	75	20
V 21	VF 21	6,29	1,2	30	20
	VF 22	6,29	1,2	120	20
	VF 23	10,48	2	30	20
	VF 24	10,48	2	120	20
	VF 25	8,38	1,6	75	20
V 22	VF 26	6,34	1,2	30	20
	VF 27	6,34	1,2	120	20
	VF 28	10,57	2	30	20
	VF 29	10,57	2	120	20
	VF 30	8,46	1,6	75	20

Tabelle 10-12: Versuchsparameter zur SE-Fällung als Oxalate (VF31–VF58)

Laugung	Fällung	OXS Bed	Überschuss	Zeit	Temperatur
#	#	[g]		[min]	[°C]
V 23	VF 31	6,57	1,2	30	20
	VF 32	6,57	1,2	120	20
	VF 33	10,95	2	30	20
	VF 34	10,95	2	120	20
	VF 35	8,76	1,6	75	20
V 24	VF 36	6,48	1,2	30	20
	VF 37	6,48	1,2	120	20
	VF 38	10,81	2	30	20
	VF 39	10,81	2	120	20
	VF 40	8,64	1,6	75	20
V 25	VF 41	11,66	1,6	30	20
	VF 42	14,58	2	30	20
V 28	VF 43	15,64	1,6	30	50
	VF 44	19,55	2	30	50
V 29	VF 45	14,52	1,6	90	20
	VF 46	18,15	2	90	20
V 32	VF 47	13,66	1,6	90	50
	VF 48	17,08	2	90	50
V 33	VF 49	14,81	1,6	60	35
	VF 50	18,52	2	60	35
V 34	VF 51	15,37	1,8	60	20
	VF 52	15,37	1,8	60	50
V 35	VF 53	16,37	1,8	30	35
	VF 54	16,37	1,8	90	35
V 37	VF 55	15,25	1,8	60	35
	VF 56	15,25	1,8	60	35
V 38	VF 57	15,72	1,8	60	35
	VF 58	17,47	2	90	50

Tabelle 10-13: Oxalsäurebedarf mit Berücksichtigung des entnommenen Volumens und stöchiometrischen Überschüssen zur SE-Fällung

Nr.	Volumen	Inhalt/ Vol	Oxals. [mole]	Ü 1	Ü 1,2	Ü 1,6	Ü 1,8	Ü 2
#	Entnommen [ml]	g/ml	faktor- bereinigt 1,5	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
V 7	50	1,40	0,0135	1,70	2,04	2,72	3,06	3,40
V 14	50	1,17	0,0117	1,48	1,78	2,37	2,66	2,96
V 21	150	4,18	0,0418	5,27	6,33	8,44	9,49	10,55
V 22	150	4,21	0,0421	5,30	6,36	8,48	9,54	10,61
V 23	150	4,32	0,0432	5,44	6,53	8,70	9,79	10,88
V 24	150	4,13	0,0413	5,20	6,24	8,32	9,36	10,40
V 25	150	5,78	0,0578	7,29	8,75	11,66	13,12	14,58
V 28	150	7,76	0,0776	9,78	11,73	15,64	17,60	19,55
V 29	150	7,20	0,0720	9,07	10,89	14,52	16,33	18,15
V 32	150	6,77	0,0677	8,54	10,25	13,66	15,37	17,08
V 33	150	7,34	0,0734	9,26	11,11	14,81	16,67	18,52
V 34	150	6,77	0,0677	8,54	10,25	13,66	15,37	17,08
V 35	150	7,22	0,0722	9,10	10,92	14,55	16,37	18,19
V 37	150	6,72	0,0672	8,47	10,17	13,56	15,25	16,94
V 38	150	6,93	0,0693	8,73	10,48	13,97	15,72	17,47
V 39	150	6,69	0,0669	8,43	10,12	13,49	15,17	16,86
V 41	300	14,43	0,1443	18,19	21,83	29,11	32,75	36,38
V 42	300	12,98	0,1298	16,37	19,64	26,19	29,46	32,74
V 46	300	16,11	0,1611	20,31	24,37	32,50	36,56	40,62
V 49	300	17,61	0,1761	22,20	26,64	35,52	39,96	44,40
V 50	300	16,43	0,1643	20,71	24,86	33,14	37,29	41,43

Tabelle 10-14: Versuchsparameter zur SE-Kalzinierung als Oxide (VFK 1–VFK 10)

Kalzination	Fällung	T	t
#	#	° C	min
VFK 1	VF 1	700	180
	VF 7	700	180
	VF 3	700	180
	VF 4	700	180
	VF 5	700	180
VFK 2	VF 6	800	180
	VF 2	800	180
	VF 8	800	180
	VF 9	800	180
	VF 10	800	180
VFK 7	VF 26	800	240
	VF 27	800	240
	VF 28	800	240
	VF 29	800	240
	VF 30	800	240
VFK 6	VF 31	750	240
	VF 32	750	240
	VF 33	750	240
	VF 34	750	240
	VF 35	750	240
VFK 5	VF 36	850	240
	VF 37	850	240
	VF 38	850	240
	VF 39	850	240
	VF 40	850	240
VFK 9	VF 41	600	30,0
VFK 10	VF 42	1000	30,0

Tabelle 10-15: Versuchsparameter zur SE-Kalzinerung als Oxide (VFK 11–VFK 29)

Kalzination	Fällung	T	t
#	#	° C	min
VFK 11	VF 43	600	240,0
VFK 12	VF 44	1000	240,0
VFK 13	VF 45	600	135,0
VFK 14	VF 46	1000	135,0
VFK 15	VF 47	800	30,0
VFK 16	VF 48	800	240,0
VFK 17	VF 49	900	135,0
VFK 18	VF 50	800	135,0
VFK 19	VF 51	800	135,0
VFK 20	VF 52	800	135,0
VFK 21	VF 53	700	82,5
VFK 22	VF 54	700	187,5
VFK 23	VF 55	900	82,5
VFK 24	VF 56	800	30,0
VFK 25	VF 57	900	187,5
VFK 26	VF 58	800	187,5
VFK 27	VF 59.1.1	700	135,0
VFK 28	VF 60.1.1	800	82,5
VFK 29	VF 61.1.1	1000	135,0

Tabelle 10-16: Versuchsparameter der 1. Kreislaufungung

Kreislaufungung 1					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 39	300	0,3	#	#	#
VF 59.1.1	430	0,43	100	150	2
VF 59.1.2	560	0,56	100	150	14
VF 59.1.3	690	0,69	100	150	4
VF 59.1.4	820	0,82	100	150	2
VF 59.1.5	950	0,95	100	150	2
VF 59.1.6	1080	1,08	100	150	168
VF 59.1.7/8	1060	1,06	#	#	#

Tabelle 10-17: Versuchsparameter der 2. Kreislaufungung

Kreislaufungung 2					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 41	300	0,3	#	#	#
VF 60.1.1	430	0,43	80	150	2
VF 60.1.2	560	0,56	80	150	14
VF 60.1.3	690	0,69	80	150	4
VF 60.1.4	820	0,82	80	150	2
VF 60.1.5	950	0,95	80	150	2
VF 60.1.6	1080	1,08	80	150	168
VF 60.1.7/8	1060	1,06	#	#	#

Tabelle 10-18: Versuchsparameter der 3. Kreislaufungung

Kreislaufungung 3					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 42	300	0,3	#	#	#
VF 61.1.1	380	0,38	300	100	2
VF 61.1.2	560	0,56	300	200	6
VF 61.1.3	740	0,74	300	200	48
VF 61.1.4	720	0,72	#	#	396

Tabelle 10-19: Versuchsparmeter der 4. Kreislaufauflaugung

Kreislaufauflaugung 4					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 46	300	0,3	#	#	#
VF 62.1.1	380	0,38	500	100	2
VF 62.1.2	560	0,56	500	200	24
VF 62.1.3	540	0,54	#	#	185
VVF 62/1	700	0,7	#		#
VV62/2	740	0,74	#	#	#
VV62/4	660	0,66	HCl 32 %	200 ml HCl/ 75 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	#
Eindampfen					
VF 62.2.1	740	0,74	300	100	2
VF 62.2.2	870	0,87	500	150	24
VF 62.2.3	850	0,85	#	#	168
VF 62.2.4	1000	1	500	175	48

Tabelle 10-20: Versuchsparmeter der 5. Kreislaufauflaugung

Kreislaufauflaugung 5					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 49	300	0,30	#	#	#
VF 63.1.1	380	0,38	300	100	2
VF 63.1.2	510	0,51	500	150	24
VF 63.1.3	490	0,49	#	#	168
VV 63/1	620	0,62	#	#	#
VV63/3	650	0,65	#	#	#
VV63/5	670	0,67	HCl 32 %	200 ml HCl/ 20 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	#
Eindampfen					
VF 63.2.1	750	0,75	300	100	2
VF 63.2.2	880	0,88	500	150	24
VF 63.2.3	860	0,86	#	#	168
VF 63.2.4	1095	1,095	500	175	48

Tabelle 10-21: Versuchsparameter der 6. Kreislaufung

Kreislaufung 6					
Laugung/ Fällung	Volumen	Volumen	Oxalsäure	Oxalsäure- zugabe	Zeit
#	[ml]	[l]	[g/l]	[ml]	[h]
V 50	300	0,30	#	#	2
VF 64.1.1	380	0,38	300	100	24
VF 64.1.2	460	0,46	500	100	151
VF 64.1.3	440	0,44	#	#	#
VVF 64	580	0,58	#	#	#
VV 64/5	600	0,6	HCl 32 %	180 ml HCl/ 20 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	#
Eindampfen					
VF 64.2.1	680	0,68	300	100	2
VF 64.2.2	810	0,81	500	150	24
VF 64.2.3	790	0,79	#	#	168
VF 64.2.4	875	0,875	500	175	48

Tabelle 10-22: Gewichtsverlust und Siebanalytik der stehenden Pyrolyse

	Auswaage [g]	Verlust [g]	Verlust [%]	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm
	g			g	g	g	g	g
N1	2940,50	59,50	1,98	2661,60	152,00	82,50	29,60	14,00
N2	2330,15	669,85	22,33	2002,00	89,00	77,60	45,30	116,00
N3	2793,20	206,80	6,89	2464,00	131,80	109,00	47,10	40,10
N4	2379,90	620,10	20,67	1997,90	121,10	106,30	63,20	91,40
N5	2845,85	154,15	5,14	2561,10	120,30	88,40	41,20	36,00
N6	2350,20	649,80	21,66	1972,50	118,30	110,10	61,60	90,90
N7	2422,24	577,76	19,26	2175,30	89,80	72,20	38,30	50,30
N8	2422,10	577,90	19,26	2036,30	122,70	111,20	57,50	92,10
N9	2414,20	585,80	19,53	2140,70	95,70	77,10	42,10	61,80
N10	2389,00	611,00	20,37	2141,10	82,90	70,10	39,30	55,40
N11	2395,44	604,56	20,15	2156,30	78,30	69,20	41,50	56,20
N12	2563,30	436,70	14,56	2234,85	144,23	94,34	50,60	61,19
N13	2409,65	590,35	19,68	2088,24	118,00	91,17	48,33	66,85
N14	2554,60	445,40	14,85	2158,20	170,16	110,95	55,77	69,87
N15	2364,93	635,07	21,17	1944,63	148,89	118,24	63,89	91,21
N16	2449,95	550,05	18,34	2005,04	152,82	116,48	71,62	103,04
N17	2547,42	452,58	15,09	2095,79	163,49	137,93	80,28	68,64
N18	2377,38	622,62	20,75	1618,83	240,71	215,04	125,79	177,30
N19	2921,50	78,50	2,62	2413,25	182,80	157,51	102,50	89,27
N20	2359,65	640,35	21,35	1597,54	224,93	245,37	141,72	167,14
N21	2950,51	49,49	1,65	2388,58	216,40	154,53	91,88	101,01
N22	2405,45	594,55	19,82	1837,43	205,98	179,93	96,59	109,41
N23	2711,74	288,26	9,61	2329,20	159,10	122,40	61,70	51,30

Tabelle 10-23: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der stehenden Pyrolyse

	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm	Summe
	%	%	%	%	%	%
N1	90,54	5,17	2,81	1,01	0,48	100,00
N2	85,93	3,82	3,33	1,94	4,98	100,00
N3	88,25	4,72	3,90	1,69	1,44	100,00
N4	83,95	5,09	4,47	2,66	3,84	100,00
N5	89,96	4,23	3,11	1,45	1,26	100,00
N6	83,81	5,03	4,68	2,62	3,86	100,00
N7	89,67	3,70	2,98	1,58	2,07	100,00
N8	84,15	5,07	4,60	2,38	3,81	100,00
N9	88,55	3,96	3,19	1,74	2,56	100,00
N10	89,63	3,47	2,93	1,65	2,32	100,00
N11	89,79	3,26	2,88	1,73	2,34	100,00
N12	86,45	5,58	3,65	1,96	2,37	100,00
N13	86,56	4,89	3,78	2,00	2,77	100,00
N14	84,14	6,63	4,33	2,17	2,72	100,00
N15	82,16	6,29	5,00	2,70	3,85	100,00
N16	81,87	6,24	4,76	2,92	4,21	100,00
N17	82,31	6,42	5,42	3,15	2,70	100,00
N18	68,08	10,12	9,04	5,29	7,46	100,00
N19	81,93	6,21	5,35	3,48	3,03	100,00
N20	67,22	9,46	10,32	5,96	7,03	100,00
N21	80,90	7,33	5,23	3,11	3,42	100,00
N22	75,63	8,48	7,41	3,98	4,50	100,00
N23	85,52	5,84	4,49	2,27	1,88	100,00

Tabelle 10-24: Gewichtsverlust und Siebanalytik der UpScale-Pyrolyse

	Aufheizrate	Auswaage	Verlust	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm
	°C/h	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
P 1	391	7980,00	0,25	7338,51	425,05	144,20	34,39	43,24
P 2	400	6593,90	17,58	5346,86	453,35	327,34	169,16	297,74
U 3	200	7931,80	0,85	7093,93	474,96	234,61	66,80	62,66
U 4	200	6392,30	20,10	5191,17	397,00	320,44	185,30	305,95
U 6	200	6499,60	18,76	5224,19	444,33	354,43	202,80	305,12
U 7	201	6815,80	14,80	6211,13	259,68	161,52	73,22	106,04
U 8	201	6690,30	16,37	5955,34	286,18	207,81	98,45	137,28
U 9	201	6772,90	15,34	6143,75	251,61	177,26	78,89	121,78
U 1	200	7942,77	0,72	7037,21	489,61	254,19	85,88	69,90
U 2	200	6308,40	21,15	5216,97	355,64	307,31	181,80	288,34
U 5	200	7913,40	1,08	6657,75	573,90	331,93	150,61	202,20
U 10	201	6546,60	18,17	5311,74	452,88	353,43	172,27	254,63
U 11	201	6395,80	20,05	5745,57	239,35	184,81	91,74	138,17

Tabelle 10-25: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der UpScale Pyrolyse

	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm
	%	%	%	%	%
P 1	91,90	5,32	1,81	0,43	0,54
P 2	81,08	6,87	4,96	2,57	4,52
U 3	89,42	5,99	2,96	0,84	0,79
U 4	81,11	6,20	5,01	2,90	4,78
U 6	79,99	6,80	5,43	3,11	4,67
U 7	91,18	3,81	2,37	1,07	1,56
U 8	89,08	4,28	3,11	1,47	2,05
U 9	90,71	3,71	2,62	1,16	1,80
U 1	88,67	6,17	3,20	1,08	0,88
U 2	82,16	5,60	4,84	2,86	4,54
U 5	84,10	7,25	4,19	1,90	2,55
U 10	81,16	6,92	5,40	2,63	3,89
U 11	89,78	3,74	2,89	1,43	2,16

Tabelle 10-26: Gewichtsverlust und Siebanalytik der rotierenden Pyrolyse

	Auswaage	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
R 1	476,5	384,6	43,6	25,96	12,68	6,18
R 2	386,6	314,8	32,8	15,2	8,14	16,9
R 3	459,1	388,15	41,17	20,3	8,9	1
R 4	364,3	224,8	50,37	29,63	28,47	33,13
R 5	481,9	300,45	74,05	61,23	31,88	11,95
R 6	389,7	241,99	56,1	43,38	26,03	20,88
R 7	356,8	243,9	37,72	31,29	18,25	24,09
R 8	389,2	301,4	35,97	22,4	14,8	12,11
R 9	387,16	300,5	35,79	19,85	17,45	13,11
R 10	374	294,12	32,62	19,05	15,46	13,97
R 11	350,2	308,4	12,51	11,1	8,6	12,3
R 12	421,31	369,39	21,73	17,42	7,61	5,65
R 13	383,28	290,8	25,17	26,77	18,39	21,88
R 14	418,2	350,51	25,93	20,07	10,01	13,56
R 15	349,96	231,94	31,18	31,13	25,01	32,18
R 16	356,5	245,96	30,98	31,75	22,11	25,29
R 17	420,72	354,3	25,78	23,38	11,18	5,95
R 18	340,67	256,62	24,63	27,68	13,89	17,73
R 19	489,96	410,33	36,47	23,08	10,4	8,77
R 20	363,26	243,52	41,29	38,4	21,68	18,23
R 21	482,14	444,83	20,93	11,02	3,87	2,05
R 22	411,91	300,17	34,51	31,19	21,8	24,65
R 23	485,47	436,42	24,57	12,09	5,36	8,7

Tabelle 10-27: Siebanalytik bezogen auf die Auswaage der rotierende Pyrolyse

	> 4 mm	> 2 mm	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm	Summe
	%	%	%	%	%	
R 1	81,31	9,22	5,49	2,68	1,31	100,00
R 2	81,17	8,46	3,92	2,10	4,36	100,00
R 3	84,47	8,96	4,42	1,94	0,22	100,00
R 4	61,35	13,75	8,09	7,77	9,04	100,00
R 5	62,65	15,44	12,77	6,65	2,49	100,00
R 6	62,31	14,44	11,17	6,70	5,38	100,00
R 7	68,66	10,62	8,81	5,14	6,78	100,00
R 8	77,95	9,30	5,79	3,83	3,13	100,00
R 9	77,71	9,26	5,13	4,51	3,39	100,00
R 10	78,39	8,69	5,08	4,12	3,72	100,00
R 11	87,39	3,54	3,15	2,44	3,49	100,00
R 12	87,57	5,15	4,13	1,80	1,34	100,00
R 13	75,92	6,57	6,99	4,80	5,71	100,00
R 14	83,44	6,17	4,78	2,38	3,23	100,00
R 15	66,00	8,87	8,86	7,12	9,16	100,00
R 16	69,07	8,70	8,92	6,21	7,10	100,00
R 17	84,24	6,13	5,56	2,66	1,41	100,00
R 18	75,35	7,23	8,13	4,08	5,21	100,00
R 19	83,90	7,46	4,72	2,13	1,79	100,00
R 20	67,06	11,37	10,58	5,97	5,02	100,00
R 21	92,15	4,34	2,28	0,80	0,42	100,00
R 22	72,80	8,37	7,56	5,29	5,98	100,00
R 23	89,59	5,04	2,48	1,10	1,79	100,00

Tabelle 10-28: Vergleich der unterschiedlichen Pyrolysebauarten

T	Zeit	Diff. stehend	Diff. rotierend	Diff. UpScale	R1 – N1	N1 – U1	R 1 – U1
[°C]	[min]	N 1 [%]	R 1 [%]	U 1 [%]	[%]	[%]	[%]
250	30	1,98	4,7	0,72	2,72	1,26	3,98
600	30	22,33	22,7	21,15	0,37	1,18	1,55
250	240	6,89	8,3	0,85	1,41	6,04	7,45
600	240	20,67	27,2	20,10	6,53	0,57	7,10
250	135	5,14	3,8	1,08	-1,34	4,06	2,72
600	135	21,66	22,1	18,76	0,44	2,90	3,34
425	30	19,26	28,7	14,8	9,44	4,46	13,90
425	240	19,26	22,4	16,37	3,14	2,89	6,03
425	135	19,53	22,6	15,34	3,07	4,19	7,26
425	135	20,37	25,3	18,17	4,93	2,20	7,13
425	135	20,15	29,8	20,05	9,65	0,10	9,75
337,5	82,5	14,56	15,7		1,14		
512,5	82,5	21,26	23,3		2,04		
337,5	187,5	14,85	16,4		1,55		
512,5	187,5	21,24	30		8,76		
512,5	240	18,34	28,7		10,36		
337,5	240	15,09	15,9		0,81		
600	187,5	20,75	31,9		11,15		
250	187,5	2,62	2		-0,62		
600	82,5	21,35	27,3		5,95		
250	82,5	1,65	3,6		1,95		
512,5	30	19,82	17,6		-2,22		
337,5	30	9,61	2,9		-6,71		

Tabelle 10-29: Analysen des gesamten Wäscherinhaltes bzw. der Bypassprobe des Wäscher-Systems der stehenden Pyrolyse

	Prozess- wasser- proben	Br	Cl	F	Sb	V	Br	Cl	F	Sb
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	l	mg	mg	mg	mg
N 1	No. 1 - B	3,8	11	2,2	0,1	120				
N 2	No. 2 - B	230	80	3,4	0,68	120				
N 3	No. 3 - B	270	90	9,4	1,15	120				
N 4	No. 5 - B	850	150	12	2,16	120				
N 5	No. 4 - A	160	110	4,7	1,91	120				
N 6	No. 5 - A	570	160	5,4	2,02	120				
N 7	No. 3 - A	140	100	4,04	1,91	120				
N 8	No. 4 - B	360	100	11	3,36	120				
N 9	No. 6 - A	670	190	6,6	2,52	120				
N 11	No. 1 - A	130	60	3,4	0,85	120				
N 16	No. 1 - C	14	3	0,05	0,053	2,00	28,00	6,00	0,10	0,11
N 17	No. 4 - D	0,27	0,4	0,05	0,0024	1,00	0,27	0,40	0,05	0,00
N 18	No. 2 - C	7,7	1,3	0,05	0,079	2,00	15,40	2,60	0,10	0,16
N 19	No. 3 - D	2,7	0,67	0,05	0,002	1,00	2,70	0,67	0,05	0,00
N 20	No. 1 - D	0,59	0,52	0,05	0,036	1,00	0,59	0,52	0,05	0,04
N 21	No. 5 - D	0,05	0,05	0,05	0,059	1,00	0,05	0,05	0,05	0,06
N 22	No. 3 - C	5,6	1,7	0,64	0,018	1,00	5,60	1,70	0,64	0,02
N 23	No. 2 - D	1,4	0,4	0,05	0,022	1,00	1,40	0,40	0,05	0,02

Tabelle 10-30: Verlauf der Anreicherung der Elemente in der Wäschertonne

Probe	Probe	Einwaage	F	Cl	Br	Sb
Versuch	Wasser	g	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l
N 11	N1A	3000	3,4	60	130	0,85
N 10	N2A	2000	3,8	100	100	0,99
N 7	N3A	3000	4,04	100	140	1,91
N 5	N4A	3000	4,7	110	160	1,91
N 6	N5A	3000	5,4	160	570	2,02
N 9	N6A	3000	6,6	190	670	2,52
N 1	N1B	3000	2,2	11	3,8	0,1
N 2	N2B	3000	3,4	80	230	0,68
N 3	N3B	3000	9,4	90	270	1,15
N 4	N5B	3000	12	150	850	2,16
N 8	N4B	3000	11	100	360	3,36

Tabelle 10-31: Analysen der Bypassprobe des Wäschersystems der rotierenden Pyrolyse

	Probe	Br	Cl	F	Sb	Vol.	Br	Cl	F	Sb
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	l	mg	mg	mg	mg
R 12	No. 6 - D	1,4	0,34	0,05	0,067	1	1,4	0,34	0,05	0,067
R 13	No. 7 - D	zerstört								
R 14	No. 8 - D	3,2	0,89	0,71	0,075	1	3,2	0,89	0,71	0,075
R 15	No. 17 - D	0,05	0,45	0,05	0,046	1	0,05	0,45	0,05	0,046
R 16	No. 14 - D	1,1	0,38	0,05	0,046	1	1,1	0,38	0,05	0,046
R 17	No. 10 - D	3,6	0,76	0,05	0,15	1	3,6	0,76	0,05	0,15
R 18	No. 11 - D	0,46	0,3	0,05	0,045	1	0,46	0,3	0,05	0,045
R 19	No. 13 - D	1,9	0,49	0,05	0,19	1	1,9	0,49	0,05	0,19
R 20	No. 16 - D	0,25	0,05	0,05	0,071	1	0,25	0,05	0,05	0,071
R 21	No. 15 - D	0,83	0,05	0,05	0,054	1	0,83	0,05	0,05	0,054
R 22	No. 12 - D	0,3	0,47	0,05	0,04	1	0,3	0,47	0,05	0,04
R 23	No. 9 - D	0,31	0,3	0,05	0,036	1	0,31	0,3	0,05	0,036
R 13 Wh	No. 18 - D	0,31	#	0,23	0,095	1	0,31	51	0,23	0,095

Tabelle 10-32: Analyse der Prozesswasserproben zur Br-Rückgewinnung (Lösungsinhalt)

Serie D	Sb	Cl	F	Br	Volumen
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[l]
SD 1	0,03	100,00	2,50	658,00	2,00
SD 1 (Eingedampft)	0,02	883,00	20,00	5180,00	0,23
SD 2	0,04	95,00	2,30	651,00	2,00
SD 2(Eingedampft)	0,02	418,00	11,00	2720,00	0,48
SD 3	0,02	98,00	2,70	658,00	2,00
SD 3(Eingedampft)	0,02	294,00	7,90	1930,00	0,67
SD 4	0,02	96,00	2,90	646,00	2,00
SD 4a (Eingedampft)	0,02	175,00	5,10	1150,00	1,15
SD 5	Unbehandelt				

Tabelle 10-33: Analyse der Prozesswasserproben zur Br-Rückgewinnung (Absolutgehalt)

Serie D	Sb	Cl	F	Br	Volumen
	[g]	[g]	[g]	[g]	[l]
SD 1	0,00006	0,20	0,01	1,32	2,00
SD 1 (Eingedampft)	0,00000	0,20	0,00	1,19	0,23
SD 2	0,00007	0,19	0,00	1,30	2,00
SD 2 (Eingedampft)	0,00001	0,20	0,01	1,29	0,48
SD 3	0,00005	0,20	0,01	1,32	2,00
SD 3(Eingedampft)	0,00001	0,20	0,01	1,29	0,67
SD 4	0,00005	0,19	0,01	1,29	2,00
SD 4a (Eingedampft)	0,00002	0,20	0,01	1,32	1,15
SD 5	Unbehandelt				

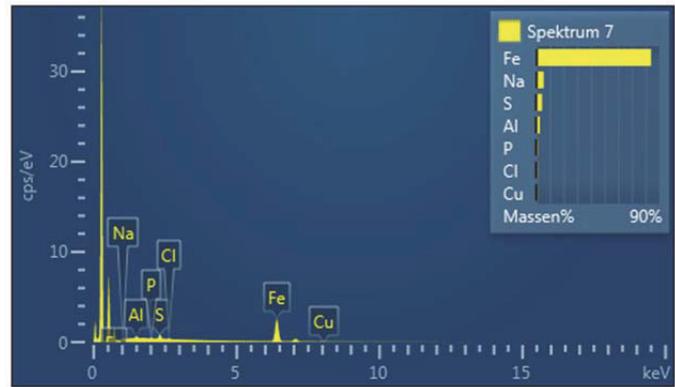
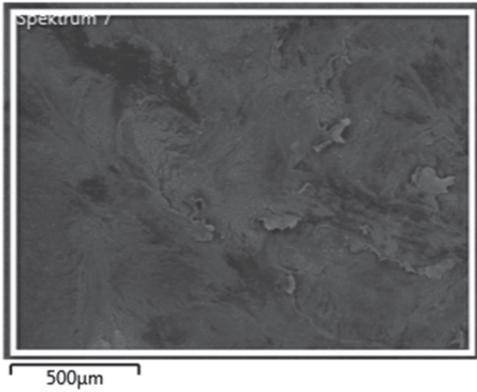


Abbildung 10-22: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 2

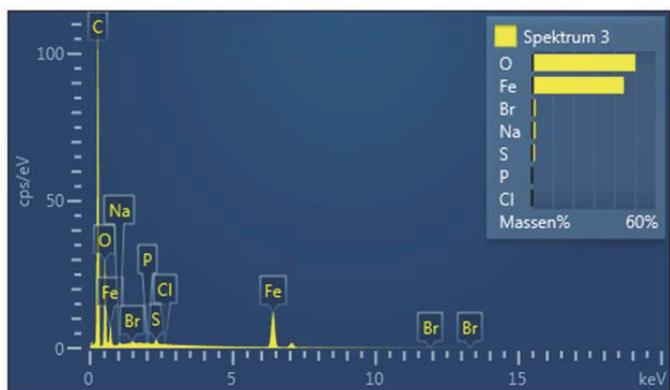
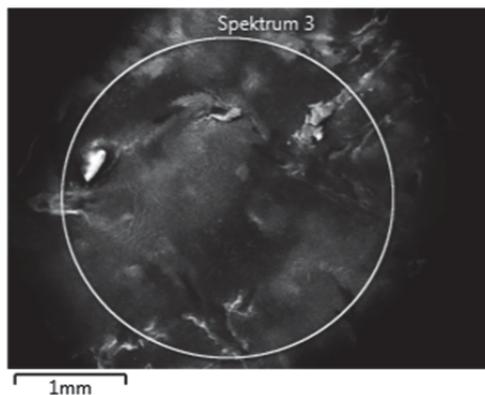


Abbildung 10-23: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 3

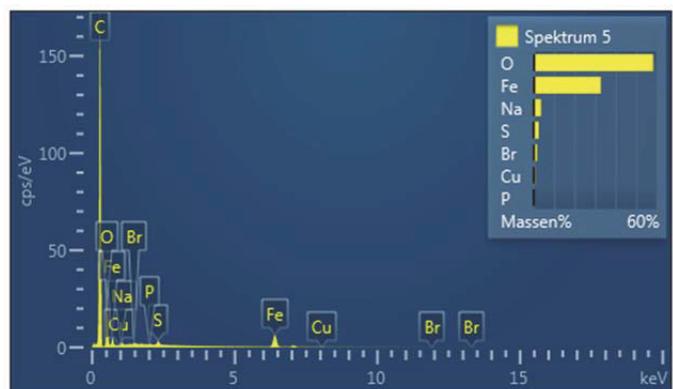
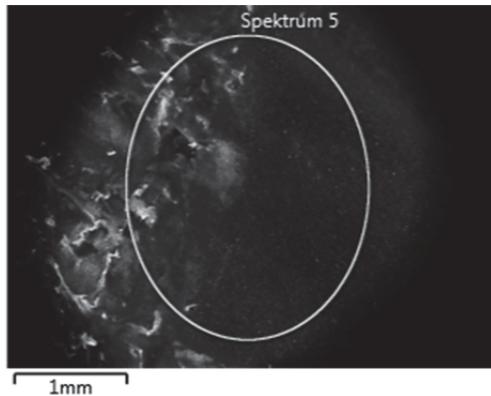


Abbildung 10-24: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 4

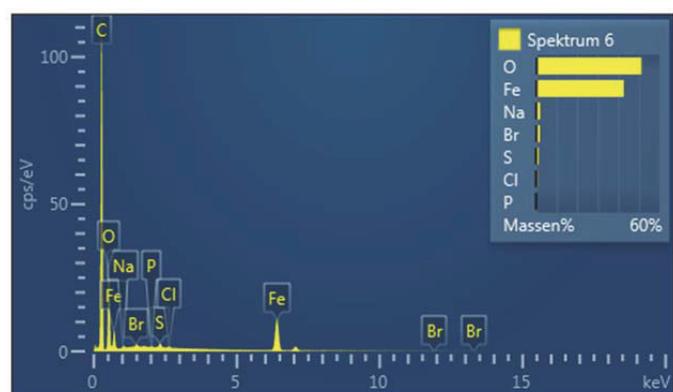
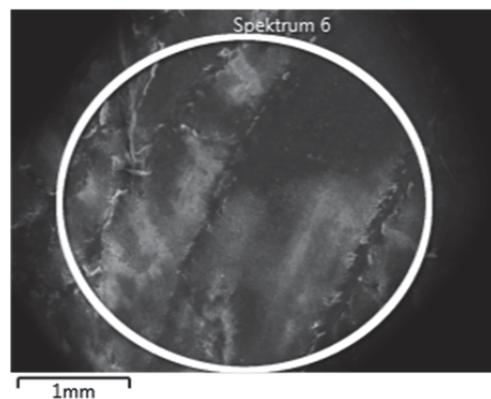


Abbildung 10-25: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Filtrationsrückstandes der Probe SD 5

Tabelle 10-34: Optische Auswertung der Salzschmelzversuche X 2–X 11

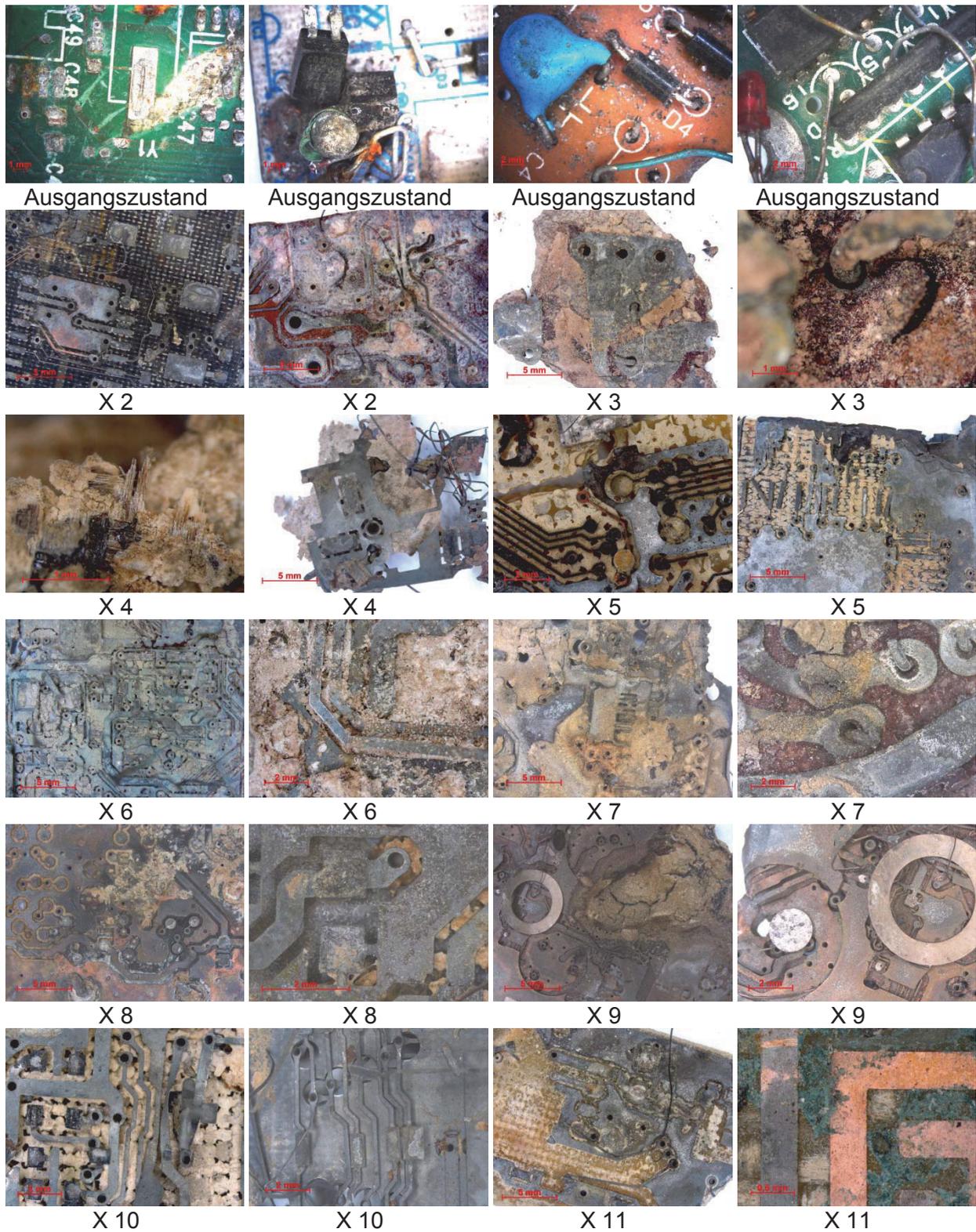


Tabelle 10-35: Optische Auswertung der Salzsammelversuche X 13–X 20

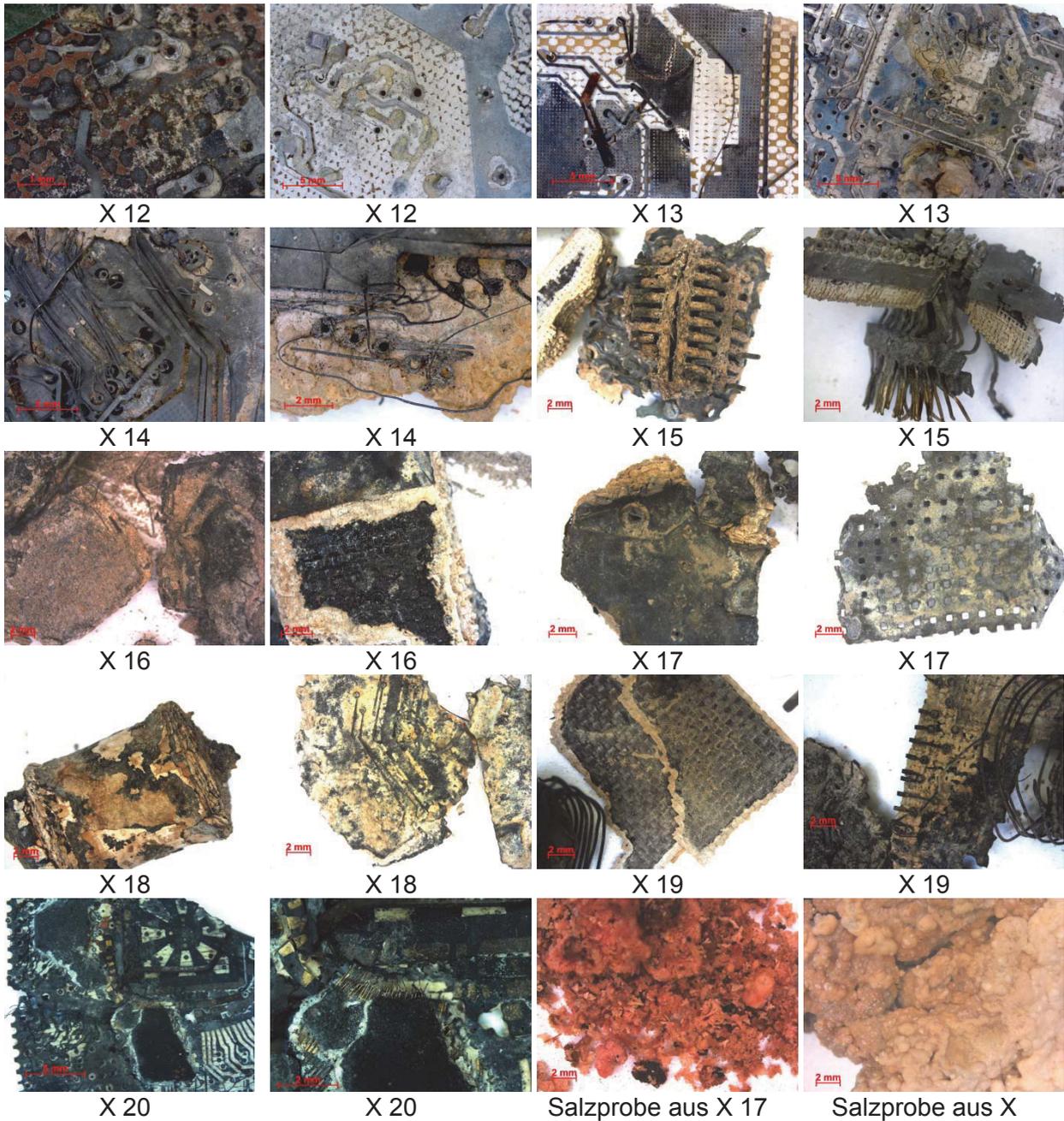
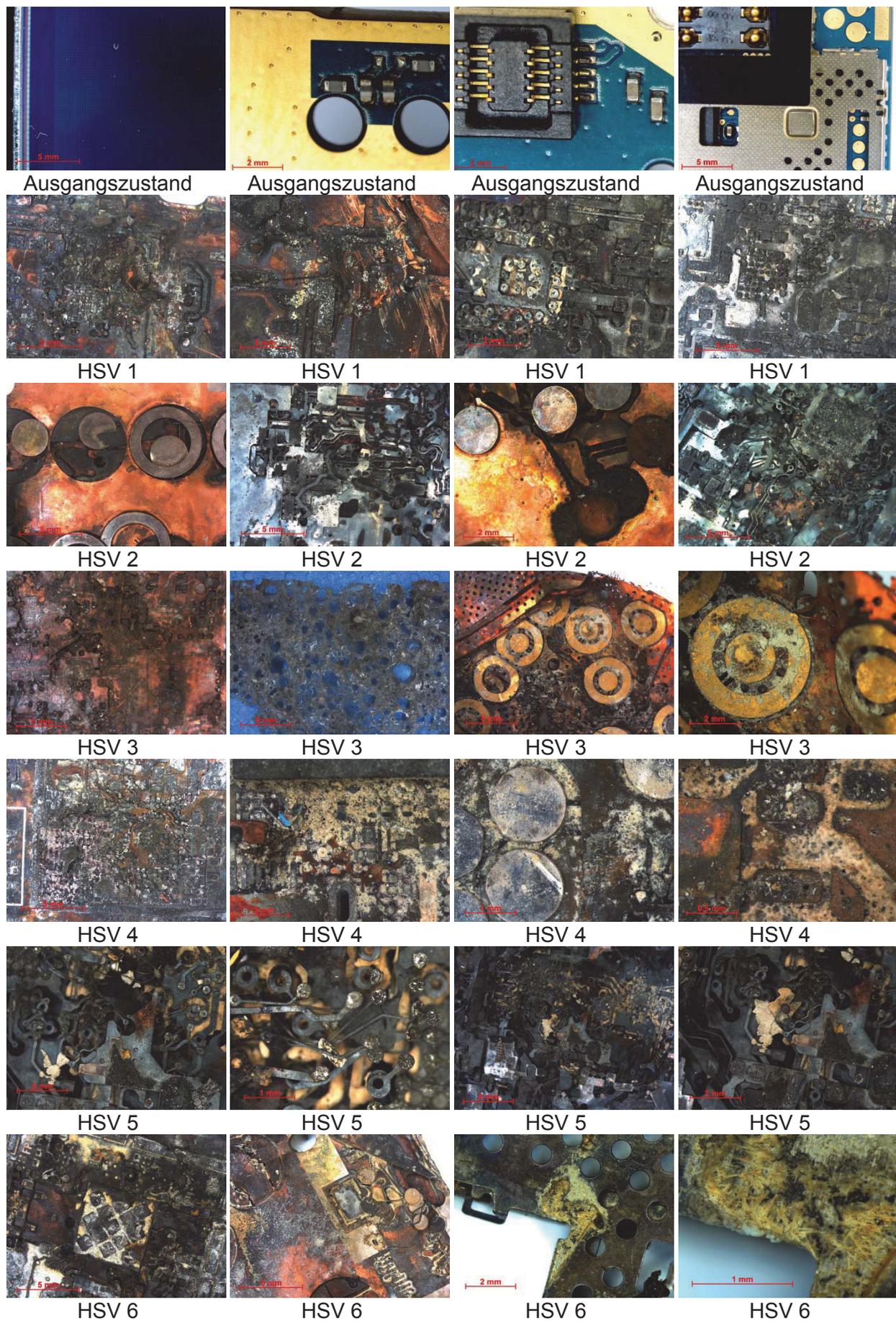


Tabelle 10-36: Optische Auswertung der Salzsammelversuche HSV 1–HSV 6



EINGEGANGEN 17. Dez. 2013

Montanuniversität Leoben  
 Stabefunktion Arbeitssicherheit  
 A-8700 Leoben Franz-Josef-Straße 18



Österreichische  
 Staub-(Silikose-) Bekämpfungsstelle

Technische Abteilung

# PRÜFBERICHT

**Exposition von Arbeitnehmern gegenüber inhalativen Gefahrstoffen**  
 (Einatembare Staub, Alveolengängiger Staub, Antimon)  
 während dem Salzschnmelzversuch (E-Schrott)  
 IZ Werkstoffe Ofenhalle NEM

Prüfverfahren	In Anlehnung an ÖNORM EN 689, orientierende Gasmessung nicht akkreditiert				
Auftraggeber	Montanuniversität Leoben				
Anschrift des Auftraggebers	8700 Leoben, Franz-Josef Strasse 18				
Auftrag vom / Zahl	26.8.2013 / Best.Nr. GTB-4500095308				
Eingangsdatum des Auftrages / Auftragsnummer	28.8.2013 / ÖSBS Nr. 434-2013				
Firmenname	Montanuniversität Leoben				
Anschrift	8700 Leoben, Franz-Josef Strasse 18				
Kontaktperson im Betrieb	Hr. Ing. Ulrich Fessler				
Prüfer	DI Christian Ressler				
Datum der Prüfung	17.10.2013				
Ausfertigungen: Anzahl / Nr.	1 / 702/13	Anzahl der Textseiten	6	Anzahl der Beilagen	0

Im Falle einer Vervielfältigung oder Veröffentlichung dieser Ausfertigung darf der Inhalt nur wort- und formgetreu und ohne Auslassungen oder Zusatz wieder gegeben werden. Die auszugsweise Vervielfältigung oder Veröffentlichung bedarf der schriftlichen Zustimmung der Österreichischen Staub- (Silikose-) Bekämpfungsstelle.



UID-Nr.: ATU 16356100  
 PSK-Konto-Nr.: 1486.685  
 BLZ 60000

BMWA-92.714/5431-1/12/2004  
 BIC: OPSKATWW  
 IBAN: AT 486000000001486685

Prüfstelle der ÖSBS für Staubschutzeinrichtungen, Staubschutzmaßnahmen  
 und gesundheitsgefährdende Stoffe

A-8700 Leoben, Einödmayergasse 12  
 Telefon: +43 3842 243 17-0 Fax: +43 3842 243 17-36

Abbildung 10-26: Auszug aus dem Prüfprotokoll für Gefahrenstoffe I

GZ 434-2013\_702

## 1. Aufgabenstellung

Die ÖSBS wurde von der Montanuniversität Leoben beauftragt, die Einhaltung der Staubgrenzwerte am Arbeitsplatz (MAK-/TRK-Werte) am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie zu überprüfen. Grundlage dieses Berichtes sind die durchgeführten Erhebungen und Probenahmen in der oben angeführten Firma.

Die Analyseergebnisse der dabei genommenen Proben sind im Analysenbericht der Prüfstelle der ÖSBS zu Auftrag 434-2013 zusammengestellt und können vom Auftraggeber auf Verlangen eingesehen bzw. angefordert werden.

## 2. Beschreibung der Situation/Arbeitsplatzbeschreibung

Branche:	Universität
Untersuchte Betriebsbereiche:	IZ- Werkstoffe (NEM- Ofenhalle) Roseggerstraße 12, 8700 Leoben
Versuch:	Salzschmelzversuch

### 2.1 Salzschmelzversuch

<u>Anzahl der Referenzprobenahmeorte:</u>	1
<u>Anzahl der in Summe durchgeführten Messungen:</u>	2 x stationäre Probenahmen 2 x Ofen 1 x orientierende Gasmessung 1 x photometrische Messung
<u>Expositionsdauer:</u>	-
<u>Vorhandene Staubschutzmaßnahmen:</u>	Absaugung, Einhausung, Druckluft-Atemschutzsystem
<u>Untersuchte Gefahrstoffe:</u>	E-Staub, A-Staub, Antimon

#### Beschreibung Arbeitsvorgang:

Nach dem Aufheizen des Ofens wurde um ca. 12:30 Uhr E-Schrott in den Tiegel chargiert. Im Tiegel befinden sich schmelzflüssige Salze (NaOH, KOH), um eine mögliche Entstehung von Dioxinen zu verhindern. Nach ca. einer Stunde wurde der geschmolzene E-Schrott wieder aus dem Ofen entnommen.

#### Arbeitsbedingungen während der Probenahme:

Zum Zeitpunkt der Probenahme herrschten betriebsübliche Bedingungen.

GZ 434-2013\_702

### 3. Bei der Messung/Beratung/Probenahme/Begutachtung anwesende Personen

Frau Beate Eberhard (IZW) und Herr DI Christian Ressler (ÖSBS)

### 4. Messverfahren/Auswerteverfahren/Beurteilungsgrundlagen

Gefahrstoff	Arbeitsanweisung/ Testnorm	Analysengerät
Einatembare Staub	BGIA 7284	Präzisionswaage Mettler
Alveolengängiger Staub	BGIA 6068	Präzisionswaage Mettler
Antimon	La 008	ICP MS - Agilent

Laut der Verordnung BGBl. II Nr. 429/2011 des Bundesministers für Arbeit, Soziales und Konsumentenschutz vom 19. Dezember 2011 über Grenzwerte für Arbeitsstoffe sowie über krebserzeugende und fortpflanzungsgefährdende (reproduktionstoxische) Arbeitsstoffe (Grenzwerteverordnung 2011 - GKV 2011), gelten für die untersuchten luftverunreinigenden Stoffe folgende Grenzwerte:

Gefahrstoff	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Anmerkungen
Einatembare Staub	10 E	Allgemeiner Staubgrenzwert
Alveolengängiger Staub	5 A	Allgemeiner Staubgrenzwert
Antimon	0,5 E	MAK
Kohlenstoffmonoxid (CO)	33 (30 ppm)	MAK
Stickstoffmonoxid (NO)	30 (25 ppm)	MAK
VOC (flüchtige Kohlenwasserstoffe)	20 ml/m <sup>3</sup> (20 ppm) *)	bei > 25% aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemisch nicht bekannt
VOC (flüchtige Kohlenwasserstoffe)	200 ml/m <sup>3</sup> (200 ppm) *)	bei < 1% aromatischen Kohlenwasserstoffen

A..... Messtechnisch Festlegung Alveolengängiger Staub

E..... Messtechnische Festlegung Einatembare Staub

MAK... Maximale Arbeitsplatzkonzentration

\*)..... Der Kurzzeitwert für Kohlenwasserstoffdämpfe beträgt die zweifache Konzentration des Tagesmittelwertes in einem Beurteilungszeitraum von 30 Minuten

GZ 434-2013\_702

## 5. Messergebnisse

Aufgrund der durchgeführten Erhebungen und Messungen ergeben sich die nachfolgenden Konzentrationswerte:

Arbeitsplatz / Referenzperson	Untersuchter Gefahrstoff	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]
<b>Salzschmelzversuch</b> (Probenahmezeit 1h 54min)	E- Staub	0,5 E
	A-Staub	0,4 A
	Antimon	< BG (< 0,002 E)*

Erläuterungen:

E..... Messtechnische Festlegung Einatembarer Staub

A..... Messtechnische Festlegung Alveolengängiger Staub

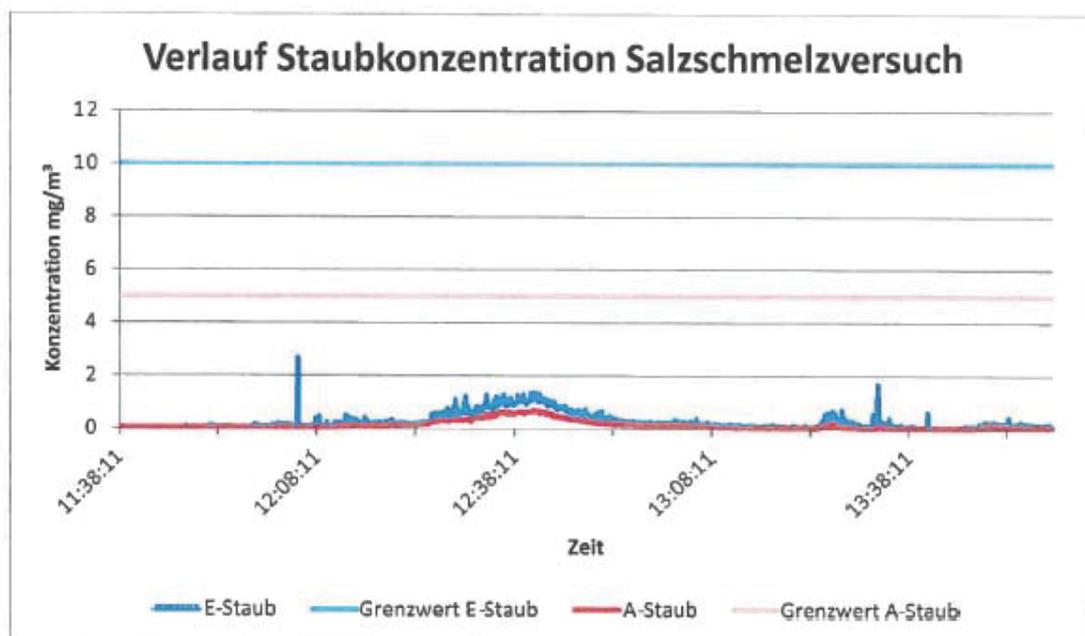
BG..... Bestimmungsgrenze

\*)..... Der in Klammer angeführte Wert errechnet sich aus der Nachweisgrenze entsprechend dem angewandten Probenahme- und Analyseverfahren (Sb: 0,002 mg) und dem der Dauer der Probenahme entsprechenden Probenahmeluftvolumen.

Konzentration...Staubbelastung während der Probenahme (personengetragen oder ortsfest)

Exposition..... Staubbelastung auf den Arbeitnehmer (auf 8 Stunden-Schicht) bezogen (nur personengetragene Probenahme)

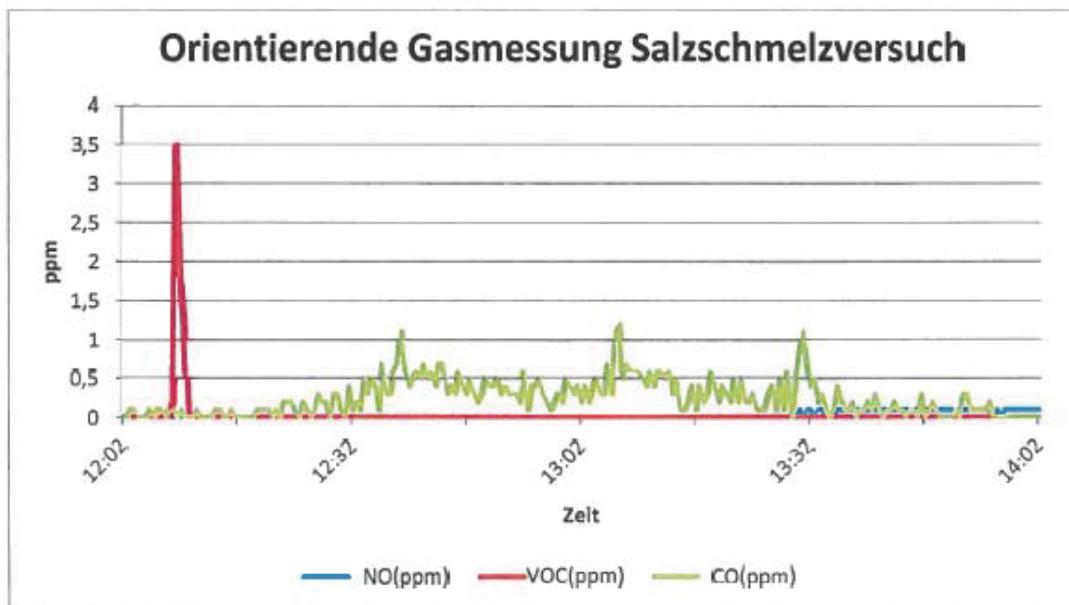
### Verlauf der A- und E-Staubkonzentrationen



GZ 434-2013\_702

Orientierende Messung der gasförmigen Schadstoffe (nicht akkreditiert):

Die Konzentrationen der gasförmigen Schadstoffe (CO, NO und VOC) lagen während der Probenahme deutlich unter den zulässigen Grenzwerten.

**6. Eingesetzte Messgeräte**

Verwendete Probenahmegeräte
SG 10 - Fa. GSA
Laserspektrometer - Fa. Grimm
multiRAE
Verwendete Probenträger
M 37 (Membranfilter, 37 mm Durchmesser)

**7. Stellungnahme zu den Ergebnissen/Beurteilung/Empfehlungen**

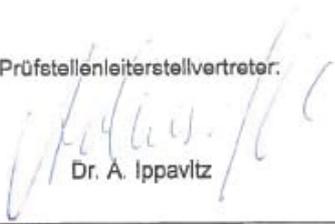
Wie aus der oben angeführten Ergebnistabelle ersichtlich, konnten die Grenzwerte hinsichtlich der untersuchten Gefahrstoffe laut GKV 2011 eingehalten werden.

Im Zuge der Laboranalysen wurden die oben genannten Gefahrstoffe bewertet, mögliche andere Gefahrstoffe, wie z.B. Dioxine, Furane... wurden nicht gemessen.

Seite 5 von 6

Abbildung 10-30: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe V

GZ 434-2013\_702

<p>Prüfer:  (DI C. Ressler)</p>	
<p>Prüfstellenleiterstellvertreter:  Dr. A. Ippavitz</p>	
<p>Ort und Datum der Ausstellung: Leoben, 13.12.2013</p>	

Seite 6 von 6

Abbildung 10-31: Auszug aus dem Prüfprotokoll Gefahrenstoffe VI

Tabelle 10-37: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Vorversuche)

Temperatur	Haltezeit	Einwaage	Auswaage	Abgetrennte Organik	
[°C]	[min]	[g]	[g]	[g]	[%]
350	180	551,73	543,14	8,59	1,56
400	180	539,62	532,15	7,47	1,38
450	180	449,05	438,79	10,26	2,28
500	180	454,61	443,99	10,62	2,34
550	180	394,92	381,63	13,29	3,37
600	180	470,63	447,21	23,42	4,98
650	180	709,58	670,37	39,21	5,53

Tabelle 10-38: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Großversuche H1–H21)

Serie	Ausw. ges.	Gew. Schale	Gew. Gitter
	[g]	[g]	[g]
H 1	3460,39	1318,09	2142,30
H 2	3783,95	1429,76	2354,19
H 3	3385,94	1364,36	2021,58
H 4	3629,23	1494,76	2134,47
H 5	3492,85	2276,61	1216,24
H 6	3561,56	2106,70	1454,86
H 7	2944,40	1449,60	1494,80
H 8	3149,70	1159,10	1990,60
H 9	2744,90	1328,70	1416,20
H 10	3148,10	1287,50	1860,60
H 11	2979,90	1014,80	1965,10
H 12	3460,00	1145,40	2314,60
H 13	1373,20	281,10	1092,10
H 14	1019,50	300,30	719,20
H 15	1416,00	351,20	1064,80
H 16	1398,70	238,70	1160,00
H 17	1414,30	350,30	1064,00
H 18	1280,10	376,20	903,90
H 19	4967,00	1427,80	3539,20
H 20	5531,30	29,50	5501,80
H 21	3941,10	982,20	2958,90

Tabelle 10-39: Auswertung der Pyrolyse mit integriertem Schmelzen (Großversuche H22–H40)

H 22	4587,00	99,50	4487,50
H 23	2187,50	604,70	1582,80
H 24	2147,80	376,10	1771,70
H 25	1966,30	418,50	1547,80
H 26	2112,30	389,60	1722,70
H 27	1943,42	266,61	1676,81
H 28	2113,18	354,69	1758,49
H 29	4416,60	#	#
H 30			
H 31	1978,50	620,70	1357,80
H 32	2392,80	840,40	1552,40
H 33	2161,50	0,00	2161,50
H 34	2144,40	45,70	2098,70
H 35	2257,70	30,90	2226,80
H 36	2149,70	459,20	1690,50
H 37	2412,90	0,00	2412,90
H 38	2169,40	0,00	2169,40
H 39	2517,80	573,10	1944,70
H 40	2289,70	887,20	1402,50

Methode: Al-01-M  
 Kommentar: Al - Legierungen Global 122481/07  
 Einzelabfunktung(en)  
 07.12.2012 10:58:42  
 Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Festplatte		Qualität: EN AC-46000									
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)		Prüfer:									
Nr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	9.71	0.64	3.49	0.118	0.262	0.015	0.192	1.04	0.039	0.0015	0.0012
2	10.00	0.61	3.61	0.088	0.259	0.0083	0.198	1.03	0.038	0.0015	0.0011
3	10.22	0.489	3.23	0.086	0.240	0.0096	0.165	0.99	0.040	0.0013	0.0011
Nr	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	<0.0001	0.0001	0.0044	0.0003	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.017	<0.0003	<0.0001	<0.0001
2	<0.0001	0.0001	0.0025	0.0004	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.016	<0.0003	<0.0001	<0.0001
3	<0.0001	0.0001	0.0042	0.0003	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.015	<0.0003	<0.0001	<0.0001
Nr	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
1	<0.0010	0.101	<0.0020	0.025	<0.0001	0.0049	0.0074	<0.0020	84.32		
2	<0.0010	0.099	<0.0020	0.019	<0.0001	0.0038	0.0072	<0.0020	84.00		
3	<0.0010	0.079	<0.0020	0.021	<0.0001	0.0040	0.0062	<0.0020	84.40		

Methode: Al-01-M  
 Kommentar: Al - Legierungen Global 122481/07  
 Mittelwert und RSD (n=3)  
 07.12.2012 10:58:43  
 Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Festplatte		Qualität: EN AC-46000									
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)		Prüfer:									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
-	9.98	0.58	3.45	0.097	0.254	0.011	0.185	1.02	0.039	0.0015	0.0011
s	0.253	0.078	0.196	0.018	0.012	0.0033	0.018	0.027	0.0013	0.0001	0.0001
sr	2.536	13.508	5.678	18.875	4.696	30.324	9.566	2.628	3.300	7.926	8.073
	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
-	<0.0001	0.0001	0.0037	0.0003	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.016	<0.0003	<0.0001	<0.0001
s	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0010	0.0007	0.0008	0.0004	0.0000	0.0000
sr	13.867	5.733	27.597	8.651	6.262	69.165	141.146	5.159	136.712	1.885	9.598
	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
-	<0.0010	0.093	<0.0020	0.022	<0.0001	0.0042	0.0069	<0.0020	84.24		
s	0.0002	0.012	0.0015	0.0028	0.0000	0.0006	0.0006	0.0000	0.211		
sr	18.686	12.920	74.318	12.761	26.882	13.040	9.373	0.020	0.251		

Abbildung 10-32: Auszug aus dem Prüfprotokoll des Vorversuches (Al-Legierung)

Methode: Al-01-M												07.11.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global												122481/07
Einzelabfunktung(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Al 1												Qualität: EN AC-46500
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)												Prüfer:
Nr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	10.44	0.63	2.67	0.131	0.223	0.023	0.234	1.26	0.038	0.0017	0.0020	
2	10.46	0.62	2.67	0.130	0.215	0.022	0.235	1.25	0.038	0.0016	0.0018	
3	10.45	0.61	2.73	0.129	0.225	0.023	0.244	1.26	0.038	0.0016	0.0019	
4	10.37	0.62	2.75	0.130	0.225	0.023	0.244	1.27	0.037	0.0016	0.0018	
Nr	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	<0.0001	0.0001	0.0055	0.0007	0.0010	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0003	
2	<0.0001	0.0001	0.0054	0.0003	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
3	<0.0001	0.0001	0.0058	0.0003	0.0006	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
4	<0.0001	0.0001	0.0058	0.0003	0.0007	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
Nr	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
1	<0.0010	0.098	0.0024	0.019	<0.0001	0.0053	0.0064	<0.0020	84.19			
2	<0.0010	0.098	<0.0020	0.019	<0.0001	0.0049	0.0054	<0.0020	84.21			
3	<0.0010	0.100	<0.0020	0.020	<0.0001	0.0047	0.0069	<0.0020	84.13			
4	<0.0010	0.102	0.0027	0.020	<0.0001	0.0047	0.0053	<0.0020	84.16			
Methode: Al-01-M												07.11.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global												122481/07
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Al 1												Qualität: EN AC-46500
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)												Prüfer:
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
$\bar{x}$	10.43	0.62	2.71	0.130	0.222	0.023	0.239	1.26	0.038	0.0016	0.0019	
s	0.042	0.010	0.043	0.0005	0.0048	0.0002	0.0052	0.0090	0.0003	0.0000	0.0001	
sr	0.400	1.613	1.602	0.415	2.174	0.912	2.183	0.712	0.680	1.136	5.090	
	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
$\bar{x}$	<0.0001	0.0001	0.0056	0.0004	0.0007	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0001	
s	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	
sr	16.595	2.103	3.263	43.898	26.235	26.583	13.350	1.044	29.427	1.156	86.302	
	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
$\bar{x}$	<0.0010	0.100	<0.0020	0.019	<0.0001	0.0049	0.0060	<0.0020	84.18			
s	0.0003	0.0020	0.0013	0.0006	0.0000	0.0003	0.0008	0.0000	0.033			
sr	34.116	2.038	65.658	3.228	6.597	5.280	13.004	0.003	0.039			

Abbildung 10-33: Auszug aus dem Prüfprotokoll vor der Spülgasbehandlung (Probe 1)

Methode: Al-01-M		122481/07		07.11.2014							
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07		Elemente: Konzentrationen							
Einzelabfunktung(en)											
Proben Bez.: Al 2		Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)		Qualität: EN AC-46500							
				Prüfer:							
Nr	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %
1	10.34	0.62	2.76	0.131	0.214	0.022	0.243	1.23	0.038	0.0018	0.0019
2	10.31	0.62	2.78	0.130	0.214	0.022	0.249	1.23	0.038	0.0017	0.0019
3	10.40	0.62	2.79	0.128	0.216	0.022	0.249	1.24	0.038	0.0017	0.0019
4	10.39	0.63	2.69	0.132	0.209	0.023	0.241	1.23	0.038	0.0017	0.0019
Nr	Ba %	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Ce %	Co %	Ga %	In %	Li %	Na %
1	<0.0001	0.0001	0.0055	0.0006	0.0008	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0001
2	<0.0001	0.0001	0.0060	0.0005	0.0005	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0004
3	<0.0001	0.0001	0.0057	0.0005	0.0008	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0003
4	<0.0001	0.0001	0.0054	0.0004	0.0007	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0003
Nr	P %	Pb %	Sb %	Sn %	Sr %	V %	Zr %	Hg %	Al %		
1	<0.0010	0.099	<0.0020	0.019	<0.0001	0.0049	0.0056	<0.0020	84.25		
2	<0.0010	0.104	<0.0020	0.021	<0.0001	0.0047	0.0055	<0.0020	84.24		
3	<0.0010	0.102	0.0020	0.021	<0.0001	0.0050	0.0056	<0.0020	84.14		
4	<0.0010	0.102	<0.0020	0.019	<0.0001	0.0048	0.0053	<0.0020	84.25		

Methode: Al-01-M		122481/07		07.11.2014							
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07		Elemente: Konzentrationen							
Mittelwert und RSD (n=4)											
Proben Bez.: Al 2		Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)		Qualität: EN AC-46500							
				Prüfer:							
	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %
-	10.36	0.62	2.75	0.130	0.213	0.022	0.246	1.23	0.038	0.0017	0.0019
s	0.041	0.0064	0.046	0.0017	0.0032	0.0002	0.0044	0.0018	0.0002	0.0000	0.0000
sr	0.393	1.023	1.664	1.276	1.521	1.116	1.781	0.149	0.507	1.844	2.184
	Ba %	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Ce %	Co %	Ga %	In %	Li %	Na %
-	<0.0001	0.0001	0.0056	0.0005	0.0007	<0.0015	<0.0005	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0003
s	0.0000	0.0000	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001
sr	9.640	0.805	4.781	14.718	15.312	12.704	11.232	1.289	17.434	0.279	38.991
	P %	Pb %	Sb %	Sn %	Sr %	V %	Zr %	Hg %	Al %		
-	<0.0010	0.102	<0.0020	0.020	<0.0001	0.0049	0.0055	<0.0020	84.22		
s	0.0005	0.0019	0.0005	0.0008	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.054		
sr	52.346	1.860	26.063	4.163	5.989	2.808	2.702	0.005	0.064		

Abbildung 10-34: Auszug aus dem Prüfprotokoll nach der Spülgasbehandlung (Probe 1)

Methode: Al-01-M												07.11.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07										
Einzelabfunkt(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Al 3												Qualität: EN AC-46500
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)												Prüfer:
Nr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	10.79	0.62	3.01	0.127	0.169	0.017	0.144	1.25	0.036	0.0020	0.0018	
2	10.75	0.63	3.06	0.128	0.173	0.017	0.148	1.26	0.035	0.0020	0.0019	
3	10.91	0.62	2.93	0.127	0.167	0.017	0.144	1.24	0.036	0.0020	0.0018	
4	10.73	0.63	3.03	0.127	0.172	0.017	0.150	1.26	0.036	0.0020	0.0018	
Nr	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	<0.0001	0.0001	0.0039	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
2	<0.0001	0.0001	0.0041	0.0005	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
3	<0.0001	0.0001	0.0042	0.0004	0.0008	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	0.0001	
4	<0.0001	0.0001	0.0046	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
Nr	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
1	<0.0010	0.115	<0.0020	0.029	<0.0001	0.0047	0.0049	<0.0020	83.66			
2	<0.0010	0.116	<0.0020	0.030	<0.0001	0.0046	0.0049	<0.0020	83.62			
3	0.0013	0.115	<0.0020	0.029	<0.0001	0.0047	0.0048	<0.0020	83.63			
4	<0.0010	0.118	<0.0020	0.031	<0.0001	0.0046	0.0047	<0.0020	83.66			

Methode: Al-01-M												07.11.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07										
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Al 3												Qualität: EN AC-46500
Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)												Prüfer:
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
$\bar{x}$	10.79	0.62	3.01	0.127	0.170	0.017	0.147	1.25	0.036	0.0020	0.0018	
s	0.080	0.0039	0.058	0.0003	0.0029	0.0001	0.0029	0.012	0.0004	0.0000	0.0001	
sr	0.744	0.618	1.936	0.270	1.677	0.670	1.949	0.947	1.012	0.508	3.121	
	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
$\bar{x}$	<0.0001	0.0001	0.0042	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001	
s	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	
sr	12.878	0.613	6.784	8.291	6.424	7.493	8.077	1.022	15.841	1.547	23.743	
	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
$\bar{x}$	<0.0010	0.116	<0.0020	0.030	<0.0001	0.0046	0.0048	<0.0020	83.64			
s	0.0005	0.0014	0.0009	0.0009	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.022			
sr	48.363	1.238	46.723	3.097	3.316	1.465	1.616	0.002	0.026			

Abbildung 10-35: Auszug aus dem Prüfprotokoll vor der Spülgasbehandlung (Probe 2)

Methode: Al-01-M  
 Kommentar: Al - Legierungen Global  
 Einzelabfunktung(en)

122481/07

07.11.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Al 4

Qualität: EN AC-46500

Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)

Prüfer:

Nr	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %
1	10.92	0.63	2.91	0.127	0.155	0.019	0.145	1.24	0.036	0.0022	0.0018
2	10.74	0.63	3.03	0.127	0.162	0.019	0.147	1.25	0.036	0.0022	0.0018
3	10.87	0.64	3.01	0.128	0.162	0.019	0.149	1.25	0.036	0.0023	0.0019
4	10.82	0.64	2.90	0.128	0.156	0.019	0.142	1.25	0.036	0.0022	0.0018

Nr	Ba %	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Ce %	Co %	Ga %	In %	Li %	Na %
1	<0.0001	0.0001	0.0039	0.0005	0.0007	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001
2	<0.0001	0.0001	0.0043	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001
3	<0.0001	0.0001	0.0045	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001
4	<0.0001	0.0001	0.0070	0.0003	0.0010	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001

Nr	P %	Pb %	Sb %	Sn %	Sr %	V %	Zr %	Hg %	Al %
1	<0.0010	0.111	0.0039	0.028	<0.0001	0.0050	0.0049	<0.0020	83.65
2	<0.0010	0.115	<0.0020	0.029	<0.0001	0.0047	0.0048	<0.0020	83.68
3	<0.0010	0.117	0.0026	0.030	<0.0001	0.0047	0.0048	<0.0020	83.55
4	<0.0010	0.112	<0.0020	0.034	<0.0001	0.0048	0.0047	<0.0020	83.73

Methode: Al-01-M  
 Kommentar: Al - Legierungen Global  
 Mittelwert und RSD (n=4)

122481/07

07.11.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Al 4

Qualität: EN AC-46500

Werkstoff Komm.: AlSi9Cu3(Fe)(Zn)

Prüfer:

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Ag %	B %
$\bar{x}$	10.84	0.63	2.96	0.128	0.159	0.019	0.146	1.25	0.036	0.0022	0.0018
s	0.079	0.0068	0.067	0.0010	0.0037	0.0001	0.0030	0.0088	0.0001	0.0000	0.0000
sr	0.732	1.078	2.261	0.761	2.355	0.738	2.069	0.704	0.214	1.351	0.857

	Ba %	Be %	Bi %	Ca %	Cd %	Ce %	Co %	Ga %	In %	Li %	Na %
$\bar{x}$	<0.0001	0.0001	0.0049	0.0004	0.0009	<0.0015	<0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	<0.0001
s	0.0000	0.0000	0.0014	0.0001	0.0001	0.0004	0.0000	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000
sr	11.056	1.414	28.170	17.561	13.354	28.995	4.426	1.648	29.264	0.578	20.174

	P %	Pb %	Sb %	Sn %	Sr %	V %	Zr %	Hg %	Al %
$\bar{x}$	<0.0010	0.114	0.0022	0.030	<0.0001	0.0048	0.0048	<0.0020	83.65
s	0.0008	0.0026	0.0014	0.0027	0.0000	0.0002	0.0001	0.0000	0.077
sr	83.819	2.314	63.067	8.753	7.572	3.437	2.136	0.007	0.093

Abbildung 10-36: Auszug aus dem Prüfprotokoll nach der Spülgasbehandlung (Probe 2)

Methode: Fe-01-M Kommentar: Fe - Orientierung Einzelabfunktung(en)							11.11.2014				
Proben Bez.: HDD Fe Werkstoff Komm.:							Qualität: Prüfer:				
Nr	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Co %
1	0.383	0.445	0.316	0.030	0.010	15.36	5.79	0.125	0.0034	0.225	0.107
2	0.355	0.435	0.312	0.028	0.0092	15.20	5.80	0.123	0.0028	0.226	0.101
3	0.389	0.440	0.316	0.034	0.012	15.40	5.80	0.127	0.0025	0.220	0.113
4	0.362	0.436	0.315	0.030	0.0093	15.28	5.80	0.123	0.0027	0.221	0.103
5	0.379	0.440	0.317	0.032	0.010	15.38	5.80	0.125	0.0028	0.221	0.106
6	0.416	0.434	0.312	0.032	0.011	15.23	5.88	0.125	0.0031	0.218	0.102
Nr	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	Mg %	B %	Sb %	Sn %	Zn %	As %
1	0.0024	0.021	0.083	<0.0070	<0.0020	0.017	0.012	<0.0025	0.032	0.024	0.025
2	0.0023	0.020	0.080	<0.0070	<0.0020	0.017	0.010	0.0039	0.031	0.024	0.025
3	0.0024	0.023	0.083	<0.0070	<0.0020	0.017	0.014	0.0050	0.032	0.024	0.028
4	0.0024	0.022	0.081	<0.0070	<0.0020	0.017	0.011	0.0042	0.031	0.024	0.027
5	0.0024	0.023	0.083	<0.0070	<0.0020	0.017	0.013	0.0053	0.032	0.024	0.029
6	0.0023	0.022	0.083	<0.0070	<0.0020	0.018	0.013	<0.0025	0.032	0.027	0.028
Nr	Bi %	Ta %	Ca %	Ce %	Zr %	La %	Se %	N %	Fe %		
1	<0.0015	<0.010	0.0005	0.0060	0.0037	0.0026	0.026	0.065	76.88		
2	<0.0015	<0.010	0.0005	0.0061	0.0037	0.0025	0.026	0.062	77.10		
3	<0.0015	<0.010	0.0005	0.0069	0.0037	0.0026	0.027	0.060	76.82		
4	<0.0015	<0.010	0.0005	0.0063	0.0038	0.0024	0.025	0.058	77.00		
5	<0.0015	<0.010	0.0005	0.0069	0.0039	0.0025	0.026	0.059	76.86		
6	<0.0015	<0.010	0.0010	0.0060	0.0033	0.0037	0.019	0.075	76.91		

Methode: Fe-01-M Kommentar: Fe - Orientierung Mittelwert und RSD (n=6)							11.11.2014				
Proben Bez.: HDD Fe Werkstoff Komm.:							Qualität: Prüfer:				
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Co %
↓ x ↑	0.381	0.438	0.315	0.031	0.010	15.31	5.81	0.125	0.0029	0.222	0.105
s	0.022	0.0040	0.0022	0.0021	0.0010	0.085	0.032	0.0014	0.0003	0.0031	0.0042
sr	5.687	0.918	0.687	6.926	10.032	0.556	0.557	1.160	10.349	1.410	3.972
	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	Mg %	B %	Sb %	Sn %	Zn %	As %
↓ x ↑	0.0024	0.022	0.082	<0.0070	<0.0020	0.017	0.012	0.0036	0.032	0.025	0.027
s	0.0001	0.0009	0.0013	0.0018	0.0006	0.0001	0.0014	0.0016	0.0006	0.0012	0.0016
sr	2.427	3.937	1.550	25.721	32.088	0.616	11.343	45.169	1.965	4.889	5.941
	Bi %	Ta %	Ca %	Ce %	Zr %	La %	Se %	N %	Fe %		
↓ x ↑	<0.0015	<0.010	0.0006	0.0064	0.0037	0.0027	0.025	0.063	76.93		
s	0.0001	0.0044	0.0002	0.0004	0.0002	0.0005	0.0029	0.0061	0.104		
sr	6.736	43.873	33.283	6.621	5.381	17.918	11.873	9.611	0.135		

Abbildung 10-37: Prüfprotokoll (Orientierungsmessung) der Abdeckplatten aus HDDs

Methode: Fe-30-M Kommentar: Fe - Cr-Cr/Ni-Stahl Einzelabfunktung(en)							11.11.2014 Elemente: Konzentrationen				
Proben Bez.: HDD (Fe-30-M) Werkstoff Komm.:							Qualität: Prüfer:				
Nr	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Co %
1	0.382	0.387	0.299	0.026	0.0093	15.18	5.80	0.115	0.0045	0.232	0.100
2	0.393	0.408	0.299	0.027	0.0092	15.23	5.79	0.115	0.0043	0.229	0.100
3	0.372	0.392	0.301	0.027	0.0094	15.23	5.79	0.113	0.0041	0.228	0.101
4	0.391	0.392	0.302	0.028	0.0092	15.31	5.80	0.116	0.0041	0.230	0.098
5	0.395	0.392	0.301	0.029	0.0093	15.29	5.79	0.113	0.0041	0.230	0.105
6	0.392	0.388	0.300	0.029	0.0099	15.27	5.78	0.115	0.0045	0.232	0.104
Nr	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	B %	Sb %	Sn %	As %	Bi %	Ta %
1	0.0034	0.028	0.077	<0.0070	<0.0020	0.013	0.0041	0.023	0.015	<0.0010	<0.010
2	0.0035	0.028	0.078	<0.0070	<0.0020	0.014	0.0062	0.023	0.015	<0.0010	<0.010
3	0.0035	0.028	0.078	<0.0070	<0.0020	0.014	0.0064	0.023	0.016	<0.0010	<0.010
4	0.0035	0.029	0.079	<0.0070	<0.0020	0.015	0.0058	0.024	0.015	<0.0010	<0.010
5	0.0035	0.029	0.078	<0.0070	<0.0020	0.015	0.0072	0.023	0.018	<0.0010	<0.010
6	0.0035	0.028	0.078	<0.0070	<0.0020	0.014	0.0074	0.023	0.019	<0.0010	<0.010
Nr	Ca %	Se %	N %	Fe %							
1	<0.0001	0.034	0.062	77.20							
2	<0.0001	0.035	0.061	77.13							
3	<0.0001	0.034	0.060	77.17							
4	<0.0001	0.034	0.061	77.05							
5	<0.0001	0.036	0.060	77.07							
6	<0.0001	0.034	0.060	77.10							

Methode: Fe-30-M Kommentar: Fe - Cr-Cr/Ni-Stahl Mittelwert und RSD (n=6)							11.11.2014 Elemente: Konzentrationen				
Proben Bez.: HDD (Fe-30-M) Werkstoff Komm.:							Qualität: Prüfer:				
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Co %
↓ x ↑	0.388	0.393	0.300	0.028	0.0094	15.25	5.79	0.115	0.0043	0.230	0.101
s	0.0086	0.0076	0.0013	0.0010	0.0003	0.049	0.0062	0.0010	0.0002	0.0015	0.0025
sr	2.225	1.933	0.427	3.659	2.766	0.320	0.106	0.893	4.193	0.648	2.446
	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	B %	Sb %	Sn %	As %	Bi %	Ta %
↓ x ↑	0.0035	0.028	0.078	<0.0070	<0.0020	0.014	0.0062	0.023	0.016	<0.0010	<0.010
s	0.0000	0.0003	0.0006	0.0010	0.0004	0.0007	0.0012	0.0003	0.0016	0.0002	0.0022
sr	0.555	1.170	0.740	14.887	18.220	5.050	18.867	1.169	9.914	21.073	21.760
	Ca %	Se %	N %	Fe %							
↓ x ↑	<0.0001	0.035	0.061	77.12							
s	0.0000	0.0008	0.0008	0.056							
sr	4.537	2.230	1.253	0.073							

Abbildung 10-38: Prüfprotokoll (Fe-Cr/Cr-Ni Messprogramm) der Abdeckplatten aus HDDs

Methode: Al-01-M												29.01.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07										
Einzelabfunktung(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Actuator												Qualität:
Werkstoff Komm.:												Prüfer:
Nr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	2.00	0.67	0.62	0.061	0.89	0.132	0.425	0.125	0.013	0.0006	0.0020	
2	1.88	0.61	0.60	0.057	0.86	0.133	0.416	0.114	0.016	0.0006	0.0018	
3	1.90	0.63	0.60	0.058	0.86	0.132	0.422	0.116	0.014	0.0005	0.0018	
4	1.82	0.64	0.58	0.060	0.84	0.139	0.398	0.110	0.017	0.0006	0.0018	
Nr	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	<0.0001	0.0003	0.0021	0.0018	0.0006	<0.0015	0.0014	0.014	<0.0003	<0.0001	0.0012	
2	<0.0001	0.0003	<0.0010	0.0007	0.0006	<0.0015	0.0007	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0004	
3	<0.0001	0.0003	<0.0010	0.0008	0.0008	<0.0015	0.0005	0.014	<0.0003	<0.0001	0.0005	
4	<0.0001	0.0003	<0.0010	0.0005	0.0006	<0.0015	0.0007	0.013	<0.0003	<0.0001	0.0003	
Nr	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
1	0.0059	0.037	<0.0020	0.024	<0.0001	0.0070	0.0020	<0.0020	94.96			
2	0.0061	0.028	<0.0020	0.022	<0.0001	0.0073	0.0008	<0.0020	95.23			
3	0.0052	0.028	<0.0020	0.023	<0.0001	0.0072	0.0007	<0.0020	95.17			
4	0.0058	0.026	<0.0020	0.020	<0.0001	0.0078	0.0006	<0.0020	95.33			

Methode: Al-01-M												29.01.2014
Kommentar: Al - Legierungen Global		122481/07										
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Actuator												Qualität:
Werkstoff Komm.:												Prüfer:
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
x	1.90	0.64	0.60	0.059	0.86	0.134	0.415	0.116	0.015	0.0006	0.0018	
s	0.076	0.024	0.018	0.0017	0.024	0.0035	0.012	0.0062	0.0015	0.0000	0.0001	
sr	3.975	3.745	3.056	2.911	2.751	2.620	2.899	5.302	9.767	6.056	5.080	
	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	In	Li	Na	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
x	<0.0001	0.0003	<0.0010	0.0009	0.0007	<0.0015	0.0008	0.014	<0.0003	<0.0001	0.0006	
s	0.0000	0.0000	0.0013	0.0006	0.0001	0.0004	0.0004	0.0005	0.0001	0.0000	0.0004	
sr	8.242	5.428	127.043	63.011	17.576	25.105	43.587	4.035	22.427	0.687	67.358	
	P	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zr	Hg	Al			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
x	0.0057	0.030	<0.0020	0.022	<0.0001	0.0073	0.0010	<0.0020	95.17			
s	0.0004	0.0048	0.0012	0.0018	0.0000	0.0003	0.0007	0.0000	0.156			
sr	6.887	16.163	59.725	8.176	14.136	4.446	64.985	0.015	0.164			

Abbildung 10-39: Analyse eingeschmolzener Actuator-Arme mittels Funkenspektroskopie

Tabelle 10-40: Analyseergebnisse der Linearmagneten-Laugung (V1–V37)

Serie	Gelöst	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	[%]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
V 1	13,62	2,60	0,07	0,27	0,026	63,00	0,25	-
V 2	75,71	14,00	3,80	0,90	0,34	34,60	0,27	-
V 3	10,79	1,70	0,12	0,13	0,057	10,10	0,20	-
V 4	19,61	3,60	0,02	0,14	0,09	20,70	0,25	-
V 5	56,05	17,00	2,80	0,56	0,21	17,90	0,37	-
V 6	56,82	8,70	1,70	0,20	0,31	32,70	0,79	-
V 7	96,45	25,00	1,30	1,60	0,53	37,30	2,32	2,40
V 8	99,02	18,00	0,04	0,54	0,54	16,50	1,72	1,91
V 9	81,78	13,00	0,82	0,61	0,29	26,70	0,60	-
V 10	98,97	27,00	0,06	0,68	0,46	35,00	2,82	1,23
V 11	60,64	12,00	0,05	0,01	0,21	21,10	0,78	-
V 12	97,80	19,00	1,50	0,32	0,36	33,20	0,70	1,13
V 13	54,70	9,00	0,82	0,21	0,18	13,40	1,26	-
V 14	96,93	22,00	1,20	0,27	0,38	38,50	1,37	1,35
V 15	98,15	14,00	3,30	0,02	0,31	37,60	0,59	1,20
V 16	41,89	17,00	2,60	0,44	0,24	22,30	0,80	-
V 17	52,85	15,00	2,00	0,75	0,33	36,80	1,21	-
V 18	99,04	22,00	2,30	1,20	0,47	36,30	1,32	1,78
V 19	98,69	13,00	1,00	0,63	0,26	21,70	0,36	0,75
V 20	39,17	7,50	1,20	0,25	0,12	15,10	0,18	-
V 21	99,61	27,10	0,72	0,07	0,64	64,50	2,00	1,05
V 22	96,60	24,50	2,90	0,64	0,5	57,80	1,60	1,90
V 23	99,53	25,20	3,00	0,57	0,5	57,50	1,50	2,24
V 24	99,81	25,40	1,50	0,61	0,49	50,00	1,40	2,10
V 25	95,71	35,80	2,68	0,06	1,25	157,40	2,46	3,33
V 26	86,35	34,30	5,21	0,17	-	-	-	-
V 27	92,28	42,80	4,17	0,14	-	-	-	-
V 28	99,07	43,00	7,37	1,32	1,72	137,10	2,17	3,32
V 29	99,93	43,40	4,49	0,09	1,64	134,90	2,86	3,24
V 30	89,30	39,20	5,11	0,52	-	-	-	-
V 31	90,63	36,80	7,72	0,22	-	-	-	-
V 32	99,42	43,50	1,39	0,27	1,62	137,00	3,22	3,35
V 33	99,87	45,70	2,95	0,30	1,65	136,20	3,78	4,27
V 34	99,12	41,90	3,22	0,03	1,55	121,80	4,01	2,65
V 35	99,77	39,90	7,46	0,74	1,61	135,00	2,86	4,23
V 36	90,29	34,00	6,92	1,04	-	-	-	-
V 37	99,78	42,20	1,55	1,34	1,59	87,50	3,52	3,82

Tabelle 10-41: Analyseergebnisse der Linearmagneten-Laugung (V38–V51)

Serie	Gelöst	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	[%]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
V 38	98,63	43,70	2,81	0,08	1,59	126,20	3,86	3,19
V 39	99,81	43,10	2,45	0,03	1,62	125,60	3,30	4,87
V 40	90,43	35,80	2,83	1,22	-	-	-	-
V 41	99,68	38,10	9,32	0,90	1,56	128,80	1,95	4,25
V 42	99,44	38,00	3,85	2,00	1,52	127,00	3,85	3,81
V 43	70,12	29,80	2,91	0,65	1,02	86,2	2,56	0,84
V 44	61,51	23,30	3,51	1,02	0,89	81,6	1,55	2,52
V 45	73,32	28,30	5,31	1,12	-	-	-	-
V 46	98,52	51,60	1,25	0,84	1,73	122,00	4,33	2,29
V 47	70,42	35,40	4,66	0,27	-	-	-	-
V 48	90,35	45,20	4,71	2,62	-	-	-	-
V 49	99,68	48,90	8,15	1,65	3,30	105,60	2,11	5,32
V 50	98,93	47,40	4,48	2,89	1,92	120,00	2,76	5,27
V 51	93,79	46,60	6,10	0,96	-	-	-	-

Tabelle 10-42: Hochrechnung der Elementgehalte auf 100 g Einsatzmaterial (V1–V18)

Serie	Σ SE	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	g/100g							
V 1	3,72	3,29	0,09	0,34	0,03	79,71	0,32	-
V 2	24,05	18,01	4,89	1,16	0,44	44,51	0,35	-
V 3	2,67	2,32	0,16	0,18	0,08	13,81	0,27	-
V 4	5,02	4,81	0,02	0,19	0,12	27,67	0,33	-
V 5	32,85	27,43	4,52	0,90	0,34	28,88	0,60	-
V 6	9,38	7,70	1,50	0,18	0,27	28,94	0,70	-
V 7	39,83	35,69	1,86	2,28	0,76	53,26	3,32	3,43
V 8	21,29	20,62	0,05	0,62	0,62	18,90	1,97	2,19
V 9	23,38	21,06	1,33	0,99	0,47	43,26	0,96	-
V 10	31,82	30,98	0,06	0,78	0,53	40,16	3,23	1,41
V 11	18,25	18,16	0,07	0,02	0,32	31,93	1,18	-
V 12	27,06	24,69	1,95	0,42	0,47	43,15	0,91	1,47
V 13	16,29	14,62	1,33	0,34	0,29	21,77	2,04	-
V 14	29,78	27,91	1,52	0,34	0,48	48,85	1,74	1,71
V 15	27,71	22,39	5,28	0,04	0,50	60,14	0,95	1,92
V 16	11,95	10,14	1,55	0,26	0,14	13,30	0,48	-
V 17	12,13	10,25	1,37	0,51	0,23	25,15	0,82	-
V 18	31,07	26,80	2,80	1,46	0,57	44,23	1,60	2,17

Tabelle 10-43: Hochrechnung der Elementgehalte auf 100 g Einsatzmaterial (V19–V51)

Serie	$\Sigma$ SE	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g
V 19	29,04	25,80	1,98	1,25	0,52	43,07	0,71	1,49
V 20	11,49	9,63	1,54	0,32	0,15	19,38	0,23	0,00
V 21	27,69	26,90	0,71	0,07	0,64	64,03	1,99	1,04
V 22	27,95	24,42	2,89	0,64	0,50	57,62	1,59	1,89
V 23	28,94	25,35	3,02	0,57	0,50	57,85	1,51	2,25
V 24	28,56	26,37	1,56	0,63	0,51	51,91	1,45	2,18
V 25	19,24	17,87	1,34	0,03	0,62	78,57	1,23	1,66
V 26	19,94	17,23	2,62	0,09	-	-	-	-
V 27	23,31	21,18	2,06	0,07	-	-	-	-
V 28	25,09	20,87	3,58	0,64	0,83	66,55	1,05	1,61
V 29	24,28	21,97	2,27	0,04	0,83	68,28	1,45	1,64
V 30	22,15	19,37	2,53	0,26	-	-	-	-
V 31	22,31	18,35	3,85	0,11	-	-	-	-
V 32	22,43	21,61	0,69	0,13	0,80	68,05	1,60	1,66
V 33	23,81	22,23	1,43	0,15	0,80	66,25	1,84	2,08
V 34	22,76	21,12	1,62	0,02	0,78	61,40	2,02	1,34
V 35	23,56	19,54	3,65	0,36	0,79	66,12	1,40	2,07
V 36	20,56	16,66	3,39	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
V 37	22,40	20,96	0,77	0,67	0,79	43,46	1,75	1,90
V 38	23,09	21,66	1,39	0,04	0,79	62,54	1,91	1,58
V 39	22,29	21,07	1,20	0,01	0,79	61,41	1,61	2,38
V 40	20,11	18,06	1,43	0,62	-	-	-	-
V 41	24,05	18,96	4,64	0,45	0,78	64,11	0,97	2,12
V 42	21,64	18,76	1,90	0,99	0,75	62,68	1,90	1,88
V 43	16,55	14,78	1,44	0,32	0,51	42,76	1,27	0,42
V 44	13,81	11,56	1,74	0,51	0,44	40,48	0,77	1,25
V 45	17,67	14,39	2,70	0,57	-	-	-	-
V 46	26,89	25,84	0,63	0,42	0,87	61,09	2,17	1,15
V 47	19,76	17,34	2,28	0,13	-	-	-	-
V 48	26,19	22,54	2,35	1,31	-	-	-	-
V 49	28,92	24,10	4,02	0,81	1,63	52,03	1,04	2,62
V 50	27,14	23,49	2,22	1,43	0,95	59,46	1,37	2,61
V 51	26,18	22,74	2,98	0,47	-	-	-	-

Tabelle 10-44: Übersicht der Elemente eines Magneten bei vollständiger Auflösung

	Gelöst	B	Fe	Co	Nd	Pr	Dy	SE	Ni
	[%]	[g/100g]							
V 7	96,45	0,76	53,26	3,32	35,69	1,86	2,28	39,83	3,43
V 8	99,02	0,62	18,90	1,97	20,62	0,05	0,62	21,29	2,19
V 10	98,97	0,53	40,16	3,23	30,98	0,06	0,78	31,82	1,41
V 12	97,80	0,47	43,15	0,91	24,69	1,95	0,42	27,06	1,47
V 14	96,93	0,48	48,85	1,74	27,91	1,52	0,34	29,78	1,71
V 15	98,15	0,50	60,14	0,95	22,39	5,28	0,04	27,71	1,92
V 18	99,04	0,57	44,23	1,60	26,80	2,80	1,46	31,07	2,17
V 19	98,69	0,52	43,07	0,71	25,80	1,98	1,25	29,04	1,49
V 21	99,61	0,64	64,50	2,00	26,90	0,71	0,07	27,69	1,04
V 22	96,60	0,50	57,80	1,60	24,42	2,89	0,64	27,95	1,89
V 23	99,53	0,50	57,50	1,50	25,35	3,02	0,57	28,94	2,25
V 24	99,81	0,49	50,00	1,40	26,37	1,56	0,63	28,56	2,18
V 25	95,71	0,62	78,57	1,23	17,87	1,34	0,03	19,24	1,66
V 28	99,07	0,83	66,55	1,05	20,87	3,58	0,64	25,09	1,61
V 29	99,93	0,83	68,28	1,45	21,97	2,27	0,04	24,28	1,64
V 32	99,42	0,80	68,05	1,60	21,61	0,69	0,13	22,43	1,66
V 33	99,87	0,80	66,25	1,84	22,23	1,43	0,15	23,81	2,08
V 34	99,12	0,78	61,40	2,02	21,12	1,62	0,02	22,76	1,34
V 35	99,77	0,79	66,12	1,40	19,54	3,65	0,36	23,56	2,07
V 37	99,78	0,79	43,46	1,75	20,96	0,77	0,67	22,40	1,90
V 38	98,63	0,79	62,54	1,91	21,66	1,39	0,04	23,09	1,58
V 39	99,81	0,79	61,41	1,61	21,07	1,20	0,01	22,29	2,38
V 41	99,68	0,78	64,11	0,97	18,96	4,64	0,45	24,05	2,12
V 42	99,44	0,75	62,68	1,90	18,76	1,90	0,99	21,64	1,88
V 46	98,52	0,87	61,06	2,17	25,84	0,63	0,42	26,89	1,15
V 49	99,68	1,63	52,03	1,04	24,10	4,02	0,81	28,92	2,62
V 50	98,93	0,95	59,46	1,37	23,49	2,22	1,43	27,14	2,61
Summe	2667,96	19,38	1523,53	44,24	637,97	55,03	15,29	708,33	51,45
Mittelwert	98,81	0,72	56,43	1,64	23,63	2,04	0,57	26,23	1,91

Tabelle 10-45: Ergebnisse der Fällungsversuche mit deren Auswertung (VF1–VF46)

#	Pr	Nd	Dy	Vol.	Vol.	Mtrock.	Inhalt	Ausgang	Verluste	Ausbeute
	mg/l	mg/l	mg/l	Alt [l]	Neu [l]	[g]	g	g	%	%
VF1	350	4200	330	0,05	0,10	1,66	0,488	1,40	34,98	65,02
VF2	370	4300	370	0,05	0,10	2,28	0,504	1,40	36,13	63,87
VF3	150	1600	85	0,05	0,10	2,99	0,184	1,40	13,15	86,85
VF4	160	1600	87	0,05	0,10	3,13	0,185	1,40	13,24	86,76
VF5	250	2700	170	0,05	0,10	2,69	0,312	1,40	22,37	77,63
VF6	280	3350	44	0,05	0,10	2,5	0,367	1,17	31,29	68,71
VF7	290	3340	44	0,05	0,10	2,65	0,367	1,17	31,29	68,71
VF8	98	940	14	0,05	0,10	3,16	0,105	1,17	8,96	91,04
VF9	94	930	13	0,05	0,10	3,17	0,104	1,17	8,83	91,17
VF10	160	1700	23	0,05	0,10	2,94	0,188	1,17	16,04	83,96
VF21	40	1100	2,9	0,15	0,25	8,95	0,286	4,18	6,84	93,16
VF22	37	1000	2,7	0,15	0,25	9,02	0,260	4,18	6,22	93,78
VF23	8,5	270	0,7	0,15	0,25	9,66	0,070	4,18	1,67	98,33
VF24	8,3	270	0,7	0,15	0,25	9,47	0,070	4,18	1,67	98,33
VF25	17	480	1,2	0,15	0,25	9,41	0,125	4,18	2,98	97,02
VF26	170	960	29	0,15	0,25	9,26	0,290	4,21	6,88	93,12
VF27	160	940	30	0,15	0,25	9,22	0,283	4,21	6,71	93,29
VF28	27	170	3,8	0,15	0,25	9,18	0,050	4,21	1,19	98,81
VF29	25	160	4,2	0,15	0,25	9,96	0,047	4,21	1,12	98,88
VF30	40	260	7,6	0,15	0,25	9,28	0,077	4,21	1,83	98,17
VF31	94	540	15	0,15	0,25	10,55	0,162	4,32	3,76	96,24
VF32	140	770	23	0,15	0,25	10,18	0,233	4,32	5,40	94,60
VF33	24	150	3	0,15	0,25	10,12	0,044	4,32	1,02	98,98
VF34	25	160	3,3	0,15	0,25	10,79	0,047	4,32	1,09	98,91
VF35	46	270	7,1	0,15	0,25	10,27	0,081	4,32	1,87	98,13
VF36	27	310	8,8	0,15	0,25	9,47	0,086	4,13	2,09	97,91
VF37	28	350	10	0,15	0,25	9,68	0,097	4,13	2,35	97,65
VF38	7,7	120	2,4	0,15	0,25	10,01	0,033	4,13	0,79	99,21
VF39	21	270	7,5	0,15	0,25	14,64	0,075	4,13	1,81	98,19
VF40	10	150	3,4	0,15	0,25	9,82	0,041	4,13	0,99	99,01
VF41	140	1370	2,5	0,15	0,25	18,98	0,378	5,78	6,54	93,46
VF42	69	720	1,1	0,15	0,25	18,06	0,198	5,78	3,42	96,58
VF43	280	1250	40	0,15	0,25	21,72	0,393	7,76	5,06	94,94
VF44	170	810	28	0,15	0,25	25,78	0,252	7,76	3,25	96,75
VF45	74	580	1,1	0,15	0,25	18,68	0,164	7,2	2,27	97,73
VF46	85	720	1,3	0,15	0,28	23,90	0,222	7,2	3,08	96,92

Tabelle 10-46: Ergebnisse der Fällungsversuche mit deren Auswertung (VF47–VF58)

VF47	83	1870	12	0,15	0,25	16,62	0,491	6,77	7,26	92,74
VF48	73	1900	11	0,15	0,25	18,54	0,496	6,77	7,33	92,67
VF49	110	1310	8,4	0,15	0,25	21,38	0,357	7,34	4,87	95,13
VF50	50	680	4,1	0,15	0,28	20,27	0,202	7,34	2,75	97,25
VF51	49	540	0,5	0,15	0,25	18,84	0,147	6,77	2,18	97,82
VF52	130	1330	1,3	0,15	0,25	18,37	0,365	6,77	5,40	94,60
VF53	170	720	10	0,15	0,28	19,91	0,248	7,22	3,43	96,57
VF54	200	850	15	0,15	0,25	19,23	0,266	7,22	3,69	96,31
VF55	81	1730	46	0,15	0,25	18,29	0,464	6,72	6,91	93,09
VF56	73	1580	44	0,15	0,28	23,60	0,467	6,72	6,94	93,06
VF57	58	800	1,4	0,15	0,28	19,22	0,236	6,93	3,41	96,59
VF58	160	2080	4	0,15	0,25	23,60	0,561	6,93	8,10	91,90

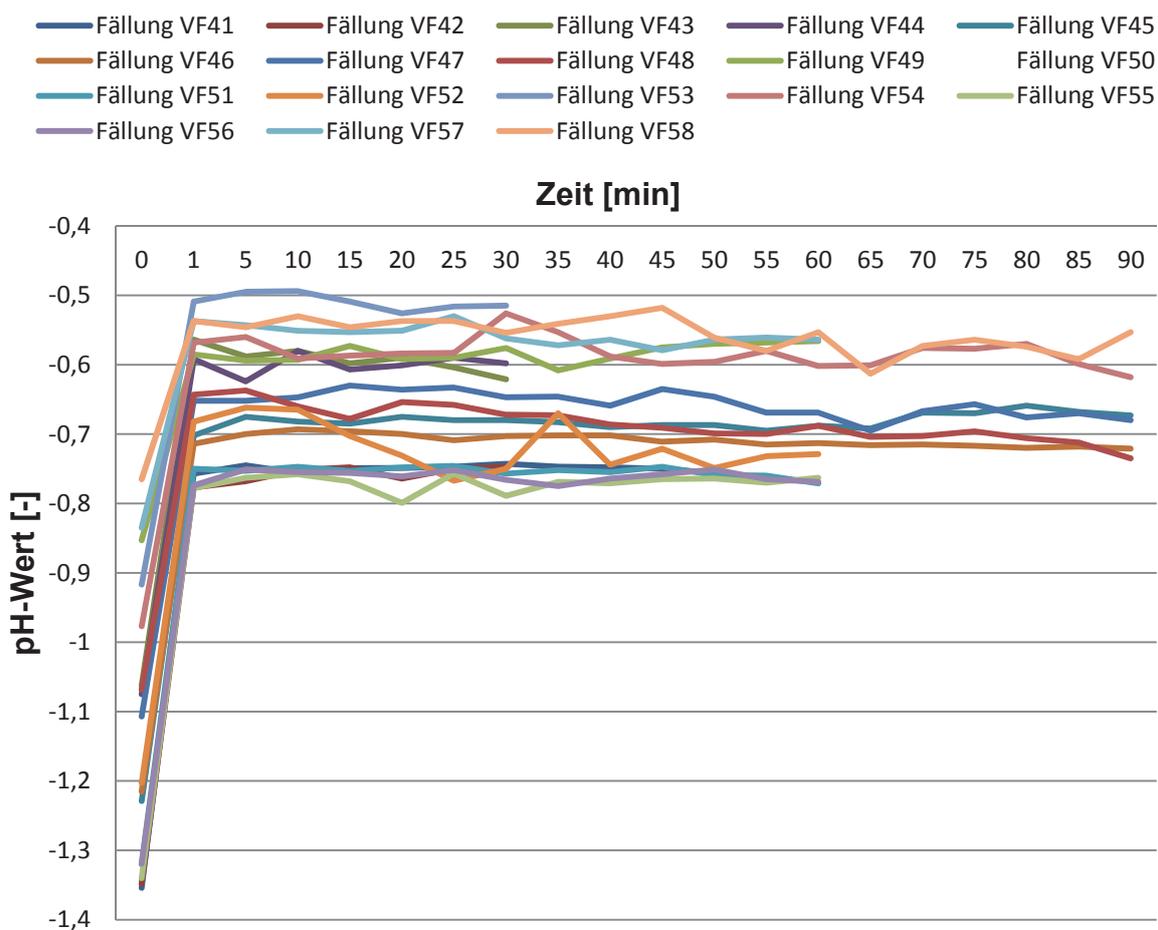


Abbildung 10-40: Messung des pH-Wertes während der SE-Fällung

Tabelle 10-47: Auswertung der Versuche zur Herstellung von SE-Oxiden unter variierenden Parametern (VFK1–VFK7)

		Masse trocken	Masse kalziniert	Differenz Rückstand	Differenz Rückstand	Massenabnahme
VFK 1	VF1	1,66	0,43	1,23	74,1	25,9
	VF7	2,65	0,98	1,67	63,0	37,0
	VF3	2,99	1,16	1,83	61,2	38,8
	VF4	3,13	1,24	1,89	60,4	39,6
	VF5	2,69	1,01	1,68	62,5	37,5
VFK 2	VF6	2,5	0,9	1,6	64,0	36,0
	VF2	2,28	0,78	1,5	65,8	34,2
	VF8	3,16	1,29	1,87	59,2	40,8
	VF9	3,17	1,29	1,88	59,3	40,7
	VF10	2,94	1,17	1,77	60,2	39,8
VFK 8	VF21	8,95	4,79	4,16	46,5	53,5
	VF22	9,02	4,9	4,12	45,7	54,3
	VF23	9,66	5,14	4,52	46,8	53,2
	VF24	9,47	5,02	4,45	47,0	53,0
	VF25	9,41	5,02	4,39	46,7	53,3
VFK 7	VF26	9,26	4,78	4,48	48,4	51,6
	VF27	9,22	4,74	4,48	48,6	51,4
	VF28	9,18	4,71	4,47	48,7	51,3
	VF29	9,96	5,15	4,81	48,3	51,7
	VF30	9,28	4,78	4,5	48,5	51,5

Tabelle 10-48: Auswertung der Versuche zur Herstellung von SE-Oxiden unter variierenden Parametern (VFK5–VFK29)

VFK 6	VF31	10,55	5,96	4,59	43,51	56,5
	VF32	10,18	5,37	4,81	47,25	52,8
	VF33	10,12	8,21	1,91	18,87	81,1
	VF34	10,79	5,67	5,12	47,45	52,5
	VF35	10,27	5,43	4,84	47,13	52,9
VFK 5	VF36	9,47	5,13	4,34	45,83	54,2
	VF37	9,68	4,98	4,7	48,55	51,4
	VF38	10,01	4,93	5,08	50,75	49,3
	VF39	14,64	7,09	7,55	51,57	48,4
	VF40	9,82	5,03	4,79	48,78	51,2
VFK 9	VF 41	18,98	10,25	8,73	54,00	46,0
VFK 10	VF 42	18,06	9,68	8,38	53,62	46,4
VFK 11	VF 43	21,72	12,25	9,47	56,42	43,6
VFK 12	VF 44	25,78	13,43	12,35	52,11	47,9
VFK 13	VF 45	18,68	11,31	7,38	60,52	39,5
VFK 14	VF 46	23,90	-	-	-	-
VFK 15	VF 47	16,62	8,42	8,21	50,63	49,4
VFK 16	VF 48	18,54	10,52	8,02	56,73	43,3
VFK 17	VF 49	21,38	11,64	9,74	54,46	45,5
VFK 18	VF 50	20,27	11,42	8,85	56,35	43,6
VFK 19	VF 51	18,84	10,95	7,89	58,10	41,9
VFK 20	VF 52	18,37	10,84	7,53	59,00	41,0
VFK 21	VF 53	19,91	11,48	8,44	57,63	42,4
VFK 22	VF 54	19,23	11,19	8,04	58,21	41,8
VFK 23	VF 55	18,29	10,45	7,84	57,14	42,9
VFK 24	VF 56	19,15	10,58	8,57	55,26	44,7
VFK 25	VF 57	19,22	10,69	8,53	55,62	44,4
VFK 26	VF 58	23,60	12,78	10,82	54,15	45,9
VFK 27	VF 59.1.1	24,58	13,09	11,49	53,25	46,7
VFK 28	VF 60.1.1	15,55	8,18	7,37	52,60	47,4
VFK 29	VF 61.1.1	44,54	21,17	23,37	47,53	52,5

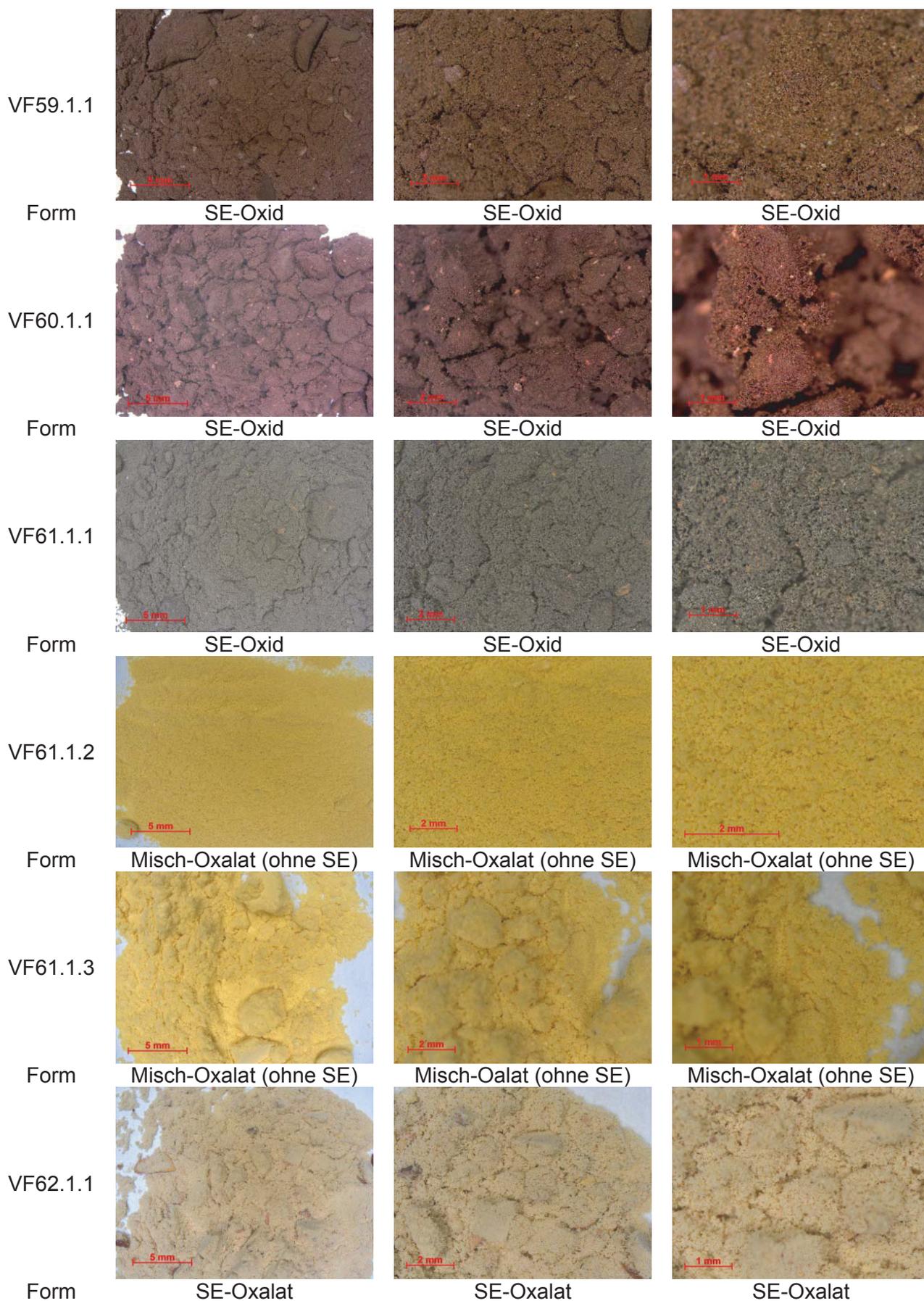


Abbildung 10-41: Darstellung einzelner Proben nach der Kalzination des ersten Kreislaufs I

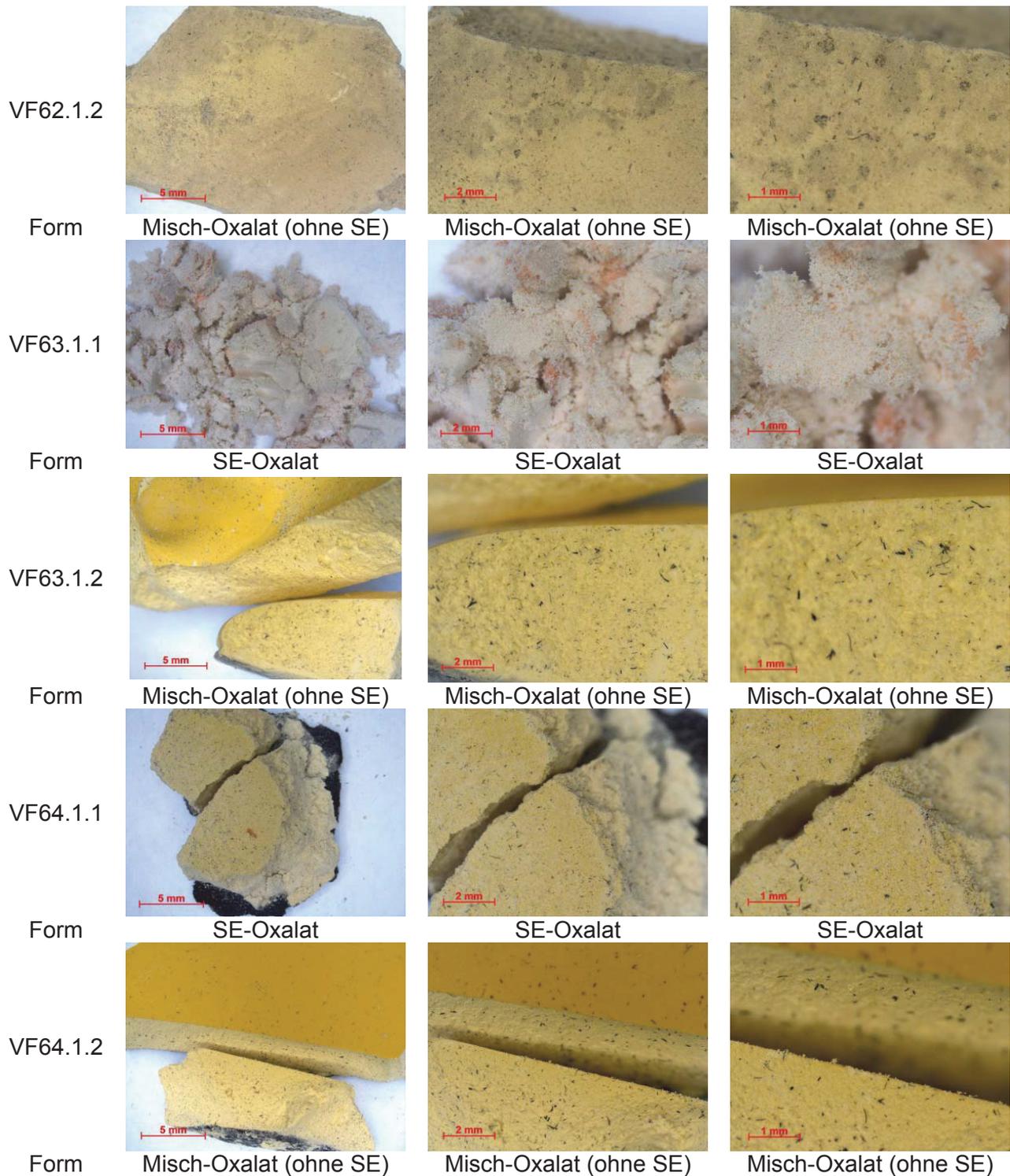


Abbildung 10-42: Darstellung einzelner Proben nach der Kalzination des ersten Kreislaufs II

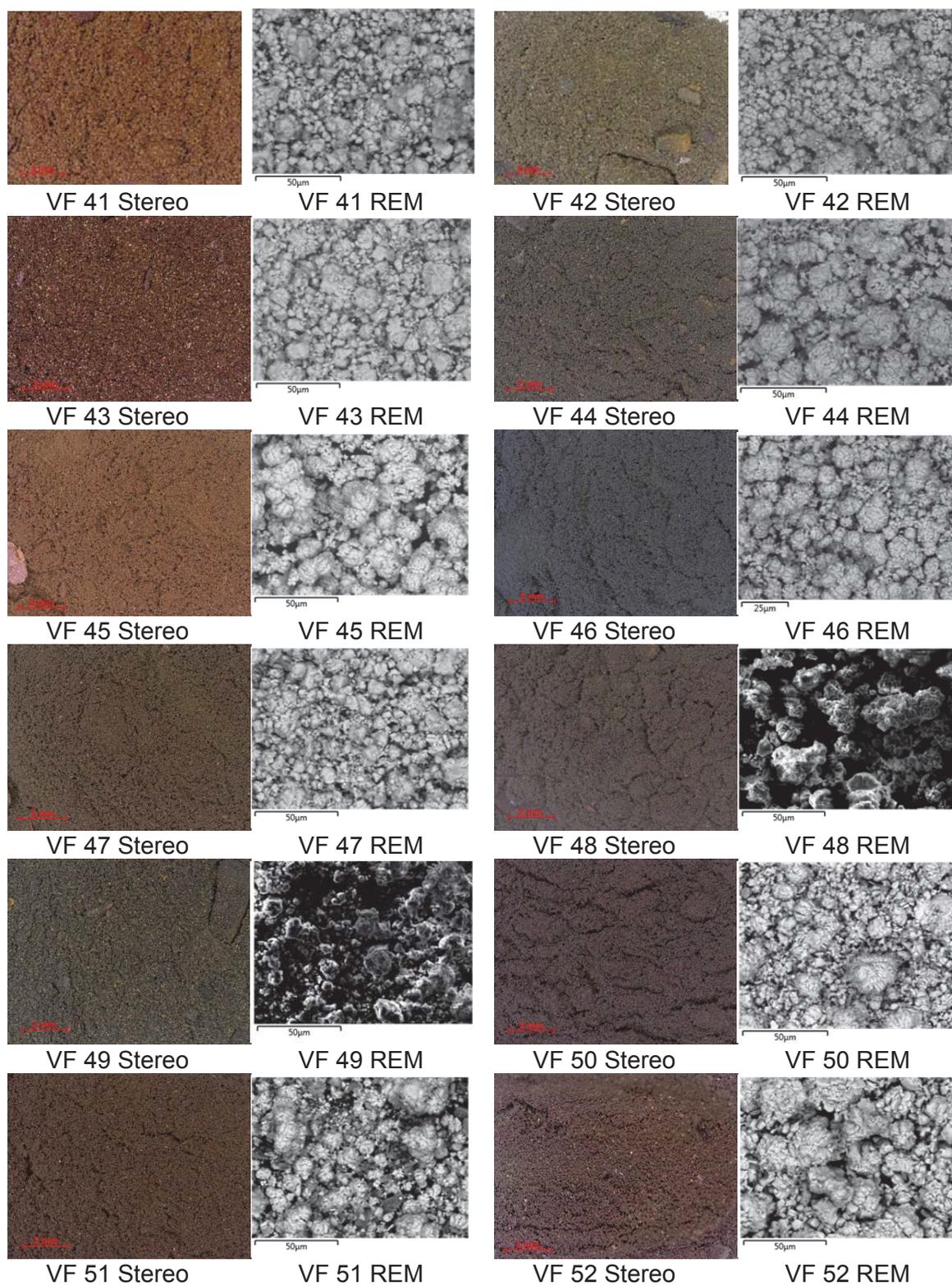


Abbildung 10-43: Stereo- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der kalzinierten Fraktionen (VF 41–VF 52)

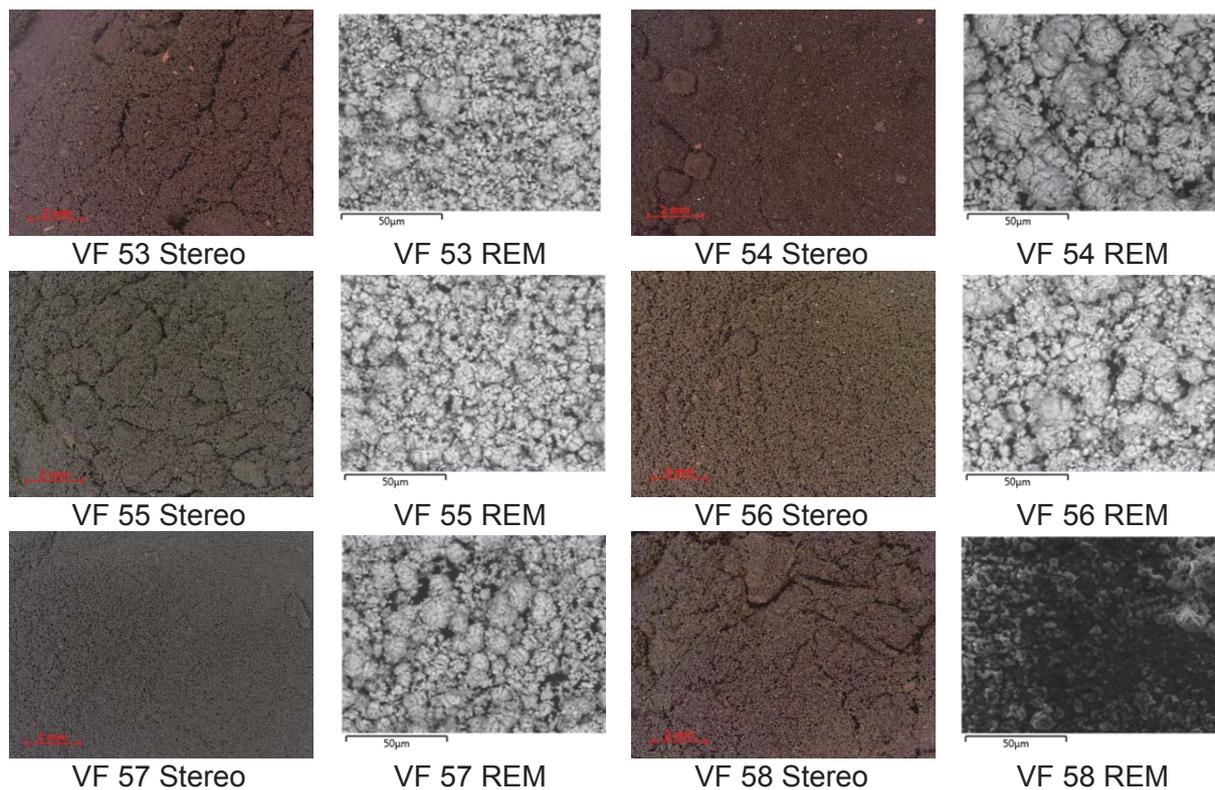


Abbildung 10-44: Stereo- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der kalzinierten Fraktionen (VF 53–VF 58)

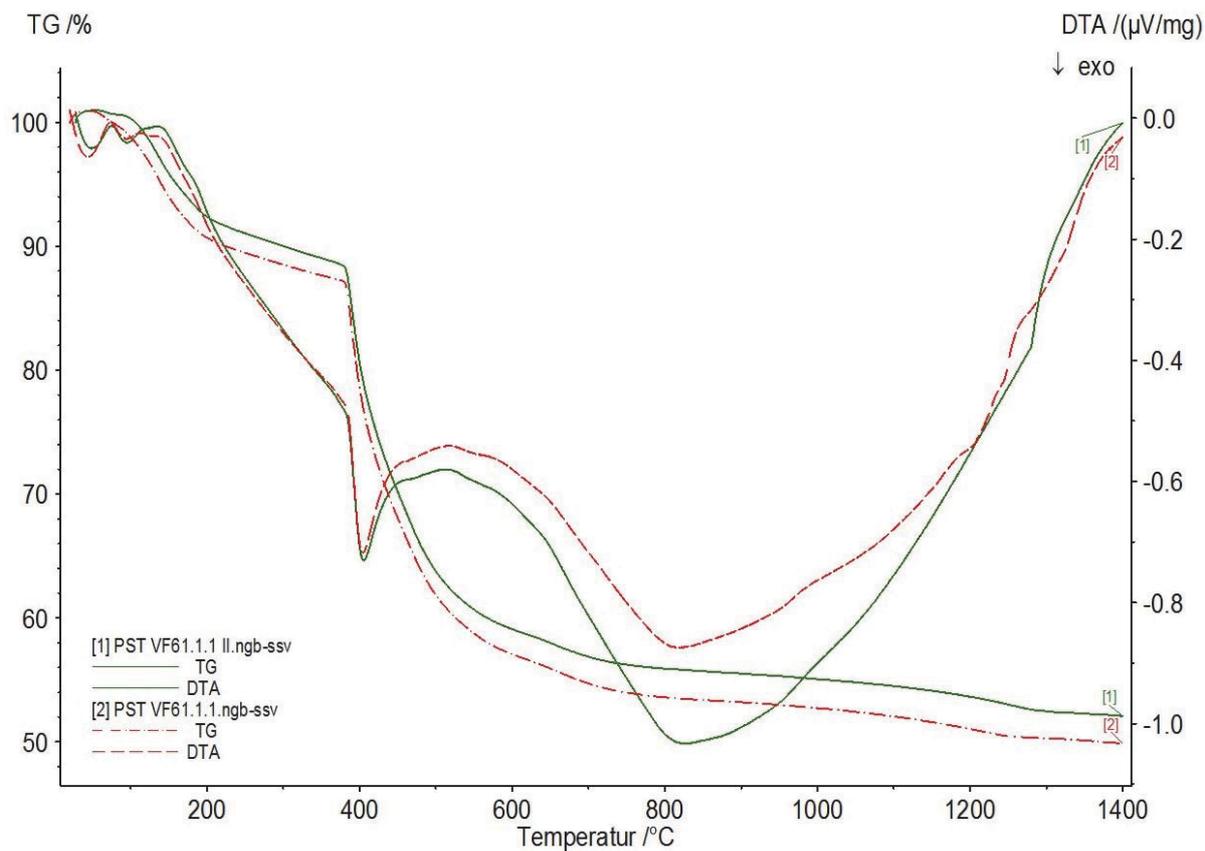


Abbildung 10-45: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.1)

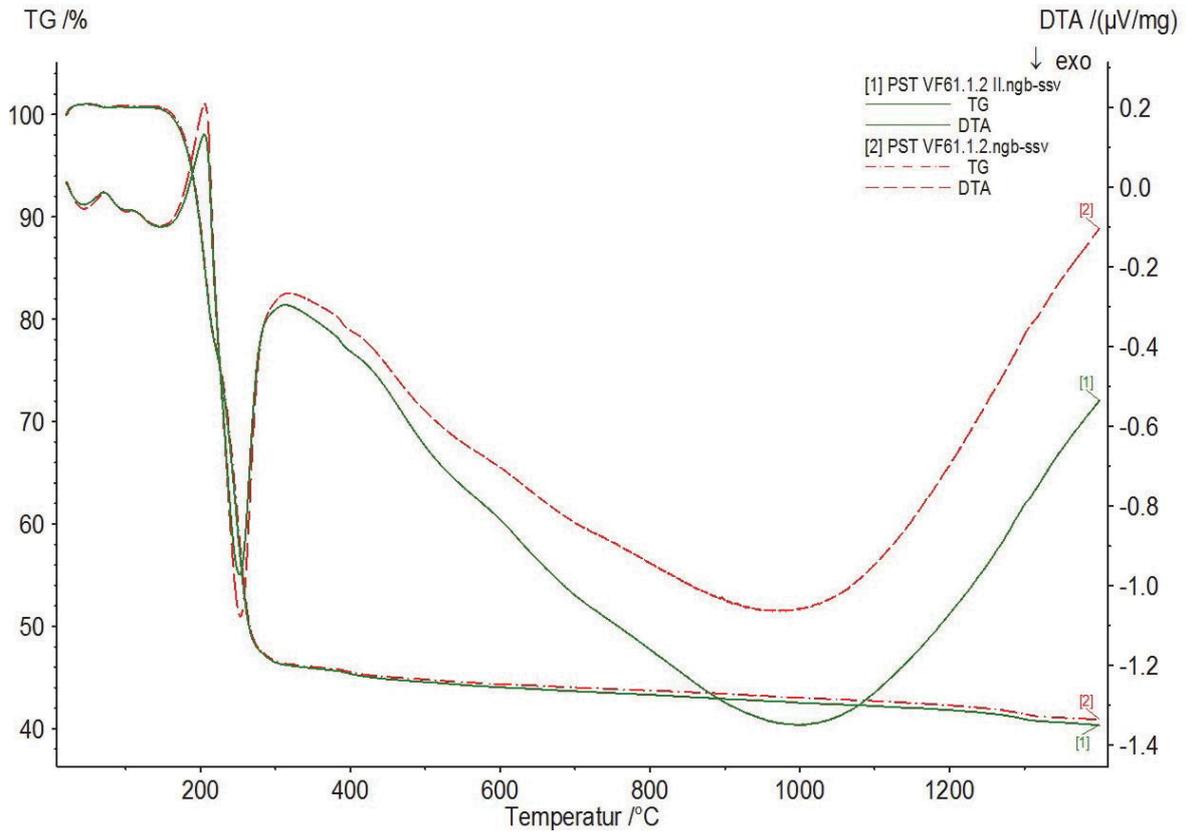


Abbildung 10-46: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.2)

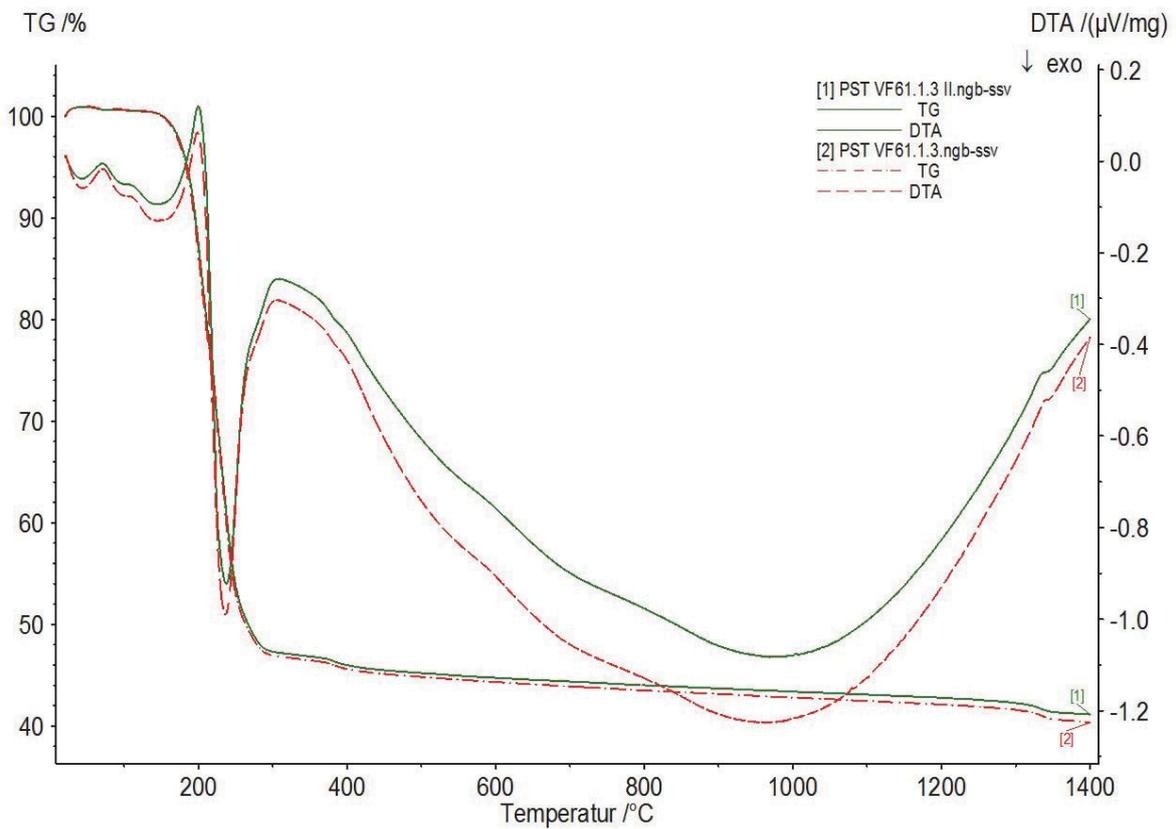


Abbildung 10-47: Thermogravimetrischer Verlauf des Kalzinationsprozesses (VF 61.1.3)

Tabelle 10-49: Auswertung der Cu- und Au-Gehalte in der Salzlösung nach dem Waschen

	Au	Cu
	[mg/l]	[mg/l]
X 2	0,06	0,42
X 3	0,02	1,60
X 4	0,00	1,20
X 5	0,00	0,24
X 6	0,00	1,80
	Au	Cu
	[mg/kg]	[mg/kg]
X 2	0,25	13,72
X 3	0,16	20,97
X 4	0,04	38,12
X 5	0,02	6,93
X 6	0,03	78,33

Tabelle 10-50: Auswertung des Kreislaufversuches VF 59 (Lösungsinhalt)

KL I	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
V 39	43,10	2,45	0,03	1,62	125,60	3,30	4,87
VF 59.1.1	0,80	0,07	0,00	0,70	59,40	1,48	2,25
VF 59.1.2	0,39	0,04	0,00	0,73	57,40	1,44	2,16
VF 59.1.3	0,30	0,03	0,00	0,52	38,10	0,79	1,17
VF 59.1.4	0,25	0,02	0,02	0,47	29,40	0,60	0,94
VF 59.1.5	0,18	0,02	0,00	0,34	16,60	0,22	0,36
VF 59.1.6	0,05	0,01	0,00	0,28	10,30	0,08	0,12
VF 59.1.7/8	0,05	0,01	0,00	0,33	8,79	0,08	0,12

Tabelle 10-51: Auswertung des Kreislaufversuches VF 60 (Lösungsinhalt)

<b>KL II</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g/l</b>						
V 41	38,10	9,32	0,90	1,56	128,80	1,95	4,25
VF 60.1.1	16,60	3,69	0,31	0,90	73,60	1,07	2,66
VF 60.1.2	3,05	0,84	0,06	0,60	60,40	0,80	2,00
VF 60.1.3	0,17	0,08	0,00	0,51	47,30	0,65	1,43
VF 60.1.4	0,14	0,06	0,00	0,38	33,10	0,38	0,97
VF 60.1.5	0,11	0,00	0,00	0,30	23,40	0,24	0,59
VF 60.1.6	0,09	0,05	0,00	0,25	17,70	0,17	0,44
VF 60.1.7/8	0,08	0,04	0,00	0,31	11,90	0,11	0,24

Tabelle 10-52: Auswertung des Kreislaufversuches VF 61 (Lösungsinhalt)

<b>KL III</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g/l</b>						
V 42	38,00	3,85	2,00	1,52	127,00	3,85	3,81
VF 61.1.1	1,96	0,24	0,08	1,07	64,60	2,16	2,23
VF 61.1.2	0,45	0,06	0,02	0,71	15,10	0,20	0,00
VF 61.1.3	0,04	0,01	0,00	0,55	4,80	0,01	0,01
VF 61.1.4	0,02	0,00	0,00	0,41	3,05	0,01	0,00

Tabelle 10-53: Auswertung des Kreislaufversuches VF 62 (Lösungsinhalt)

<b>KL IV</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g/l</b>						
V 46	51,60	1,25	0,84	1,73	122,00	4,33	2,29
VF 62.1.1	0,04	0,07	0,04	1,54	74,70	1,85	0,85
VF 62.1.2	0,01	0,01	0,00	1,10	14,60	0,11	0,04
VF 62.1.3	0,23	0,01	0,00	1,22	14,60	0,10	0,04
VV62/4	33,60	0,09	1,74	1,78	95,60	2,64	2,82
VF 62.2.1	9,09	0,05	0,32	1,72	73,20	2,51	2,19
VF 62.2.2	1,45	0,01	0,08	1,82	35,30	0,58	0,26
VF 62.2.3	0,57	0,00	0,01	1,42	37,70	0,52	0,24
VF 62.2.4	0,10	0,00	0,02	1,10	6,15	0,03	0,01

Tabelle 10-54: Auswertung des Kreislaufversuches VF 63 (Lösungsinhalt)

<b>KL V</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g/l</b>						
V 49	48,90	8,15	1,65	1,39	105,60	2,11	5,32
VF 63.1.1	0,02	0,01	0,03	1,54	92,00	1,31	3,00
VF 63.1.2	0,02	0,00	0,03	1,17	18,50	0,10	0,12
VF 63.1.3	0,37	0,12	0,01	1,23	18,10	0,10	0,13
VV63/5	34,40	0,98	1,71	1,34	99,90	2,82	3,31
VF 63.2.1	3,01	0,14	0,11	1,47	104,00	2,54	2,68
VF 63.2.2	2,29	0,10	0,08	1,91	39,10	0,63	0,26
VF 63.2.3	1,30	0,07	0,05	1,52	41,40	0,60	0,26
VF 63.2.4	0,20	0,01	0,01	1,16	9,39	0,06	0,02

Tabelle 10-55: Auswertung des Kreislaufversuches VF 64 (Lösungsinhalt)

<b>KL VI</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g/l</b>						
V 50	47,40	4,48	2,89	1,92	120,00	2,76	5,27
VF 64.1.1	0,02	0,00	0,06	1,47	75,90	1,88	2,78
VF 64.1.2	0,01	0,10	0,05	1,16	22,70	0,24	0,20
VF 64.1.3	0,60	0,09	0,04	1,15	24,30	0,23	0,09
VV 64/5	31,90	2,46	1,56	1,25	122,00	2,43	2,93
VF 64.2.1	1,36	0,17	0,09	1,68	83,12	2,20	2,40
VF 64.2.2	1,03	0,12	0,07	1,64	37,70	0,62	0,33
VF 64.2.3	0,97	0,12	0,06	1,32	37,80	0,59	0,31
VF 64.2.4	0,14	0,02	0,01	1,06	8,05	0,06	0,03

Tabelle 10-56: Auswertung des Kreislaufversuches VF 59 (Absolutgehalt)

<b>KL I</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>
V 39	12,93	0,74	0,01	0,49	37,68	0,99	1,46
VF 59.1.1	0,34	0,03	0,00	0,30	25,54	0,64	0,97
VF 59.1.2	0,22	0,02	0,00	0,41	32,14	0,81	1,21
VF 59.1.3	0,21	0,02	0,00	0,36	26,29	0,55	0,81
VF 59.1.4	0,21	0,02	0,01	0,39	24,11	0,49	0,77
VF 59.1.5	0,17	0,02	0,00	0,32	15,77	0,21	0,34
VF 59.1.6	0,06	0,01	0,00	0,30	11,12	0,09	0,13
VF 59.1.7/8	0,05	0,01	0,00	0,35	9,32	0,08	0,13

Tabelle 10-57: Auswertung des Kreislaufversuches VF 60 (Absolutgehalt)

<b>KL II</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>
V 41	11,43	2,80	0,27	0,47	38,64	0,59	1,28
VF 60.1.1	7,14	1,59	0,13	0,39	31,65	0,46	1,14
VF 60.1.2	1,71	0,47	0,03	0,34	33,82	0,45	1,12
VF 60.1.3	0,12	0,05	0,00	0,35	32,64	0,45	0,99
VF 60.1.4	0,11	0,05	0,00	0,31	27,14	0,31	0,80
VF 60.1.5	0,10	0,00	0,00	0,29	22,23	0,23	0,56
VF 60.1.6	0,10	0,05	0,00	0,27	19,12	0,18	0,48
VF 60.1.7/8	0,09	0,04	0,00	0,33	12,61	0,11	0,25

Tabelle 10-58: Auswertung des Kreislaufversuches VF 61 (Absolutgehalt)

<b>KL III</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>
V 42	11,40	1,16	0,60	0,46	38,10	1,16	1,14
VF 61.1.1	0,74	0,09	0,03	0,41	24,55	0,82	0,85
VF 61.1.2	0,25	0,03	0,01	0,40	8,46	0,11	0,00
VF 61.1.3	0,03	0,01	0,00	0,41	3,55	0,01	0,01
VF 61.1.4	0,02	0,00	0,00	0,30	2,26	0,00	0,00

Tabelle 10-59: Auswertung des Kreislaufversuches VF 62 (Absolutgehalt)

<b>KL IV</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>
V 46	15,48	0,38	0,25	0,52	36,60	1,30	0,69
VF 62.1.1	0,01	0,03	0,02	0,59	28,39	0,70	0,32
VF 62.1.2	0,00	0,00	0,00	0,62	8,18	0,06	0,02
VF 62.1.3	0,12	0,00	0,00	0,66	7,88	0,05	0,02
VV62/4	22,18	0,06	1,15	1,17	63,10	1,74	1,86
VF 62.2.1	6,73	0,04	0,24	1,27	54,17	1,86	1,62
VF 62.2.2	1,26	0,01	0,07	1,58	30,71	0,50	0,23
VF 62.2.3	0,48	0,00	0,01	1,21	32,05	0,44	0,20
VF 62.2.4	0,11	0,00	0,02	1,20	6,73	0,04	0,01

Tabelle 10-60: Auswertung des Kreislaufversuches VF 63 (Absolutgehalt)

<b>KL V</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>#</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>
V 49	14,67	2,45	0,50	0,42	31,68	0,63	1,60
VF 63.1.1	0,01	0,00	0,01	0,59	34,96	0,50	1,14
VF 63.1.2	0,01	0,00	0,02	0,60	9,44	0,05	0,06
VF 63.1.3	0,18	0,06	0,01	0,60	8,87	0,05	0,06
VV63/5	23,05	0,66	1,15	0,90	66,93	1,89	2,22
VF 63.2.1	2,26	0,11	0,08	1,10	78,00	1,91	2,01
VF 63.2.2	2,02	0,09	0,07	1,68	34,41	0,55	0,23
VF 63.2.3	1,12	0,06	0,04	1,31	35,60	0,52	0,22
VF 63.2.4	0,21	0,01	0,01	1,21	9,77	0,06	0,02

Tabelle 10-61: Auswertung des Kreislaufversuches VF 64 (Absolutgehalt)

KL VI	Nd	Pr	Dy	B	Fe	Co	Ni
#	g	g	g	g	g	g	g
V 50	14,22	1,34	0,87	0,58	36,00	0,83	1,58
VF 64.1.1	0,01	0,00	0,02	0,56	28,84	0,71	1,06
VF 64.1.2	0,01	0,04	0,02	0,53	10,44	0,11	0,09
VF 64.1.3	0,26	0,04	0,02	0,51	10,69	0,10	0,04
VV 64/5	19,14	1,48	0,94	0,75	73,20	1,46	1,76
VF 64.2.1	0,92	0,12	0,06	1,14	56,52	1,50	1,63
VF 64.2.2	0,83	0,10	0,05	1,33	30,54	0,50	0,27
VF 64.2.3	0,77	0,09	0,05	1,04	29,86	0,47	0,24
VF 64.2.4	0,14	0,02	0,01	1,06	8,05	0,06	0,03

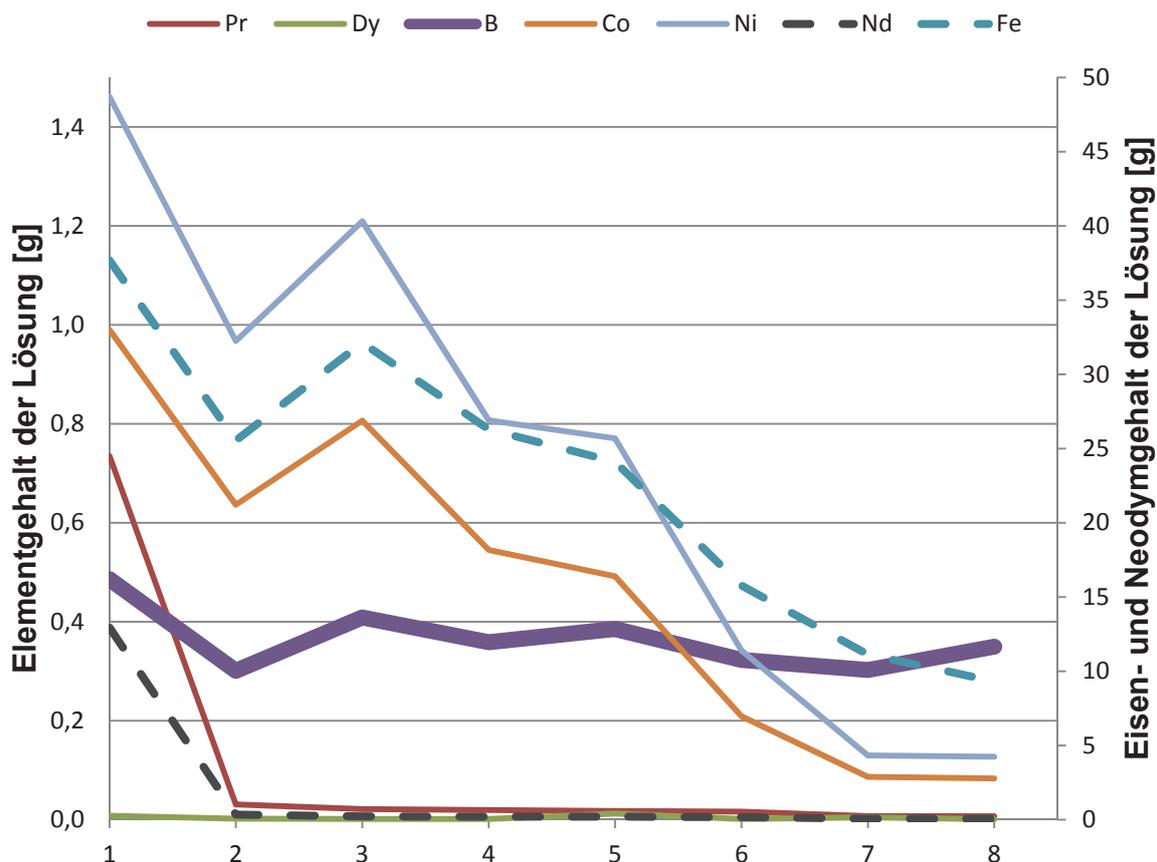


Abbildung 10-48: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL I; VF 59)

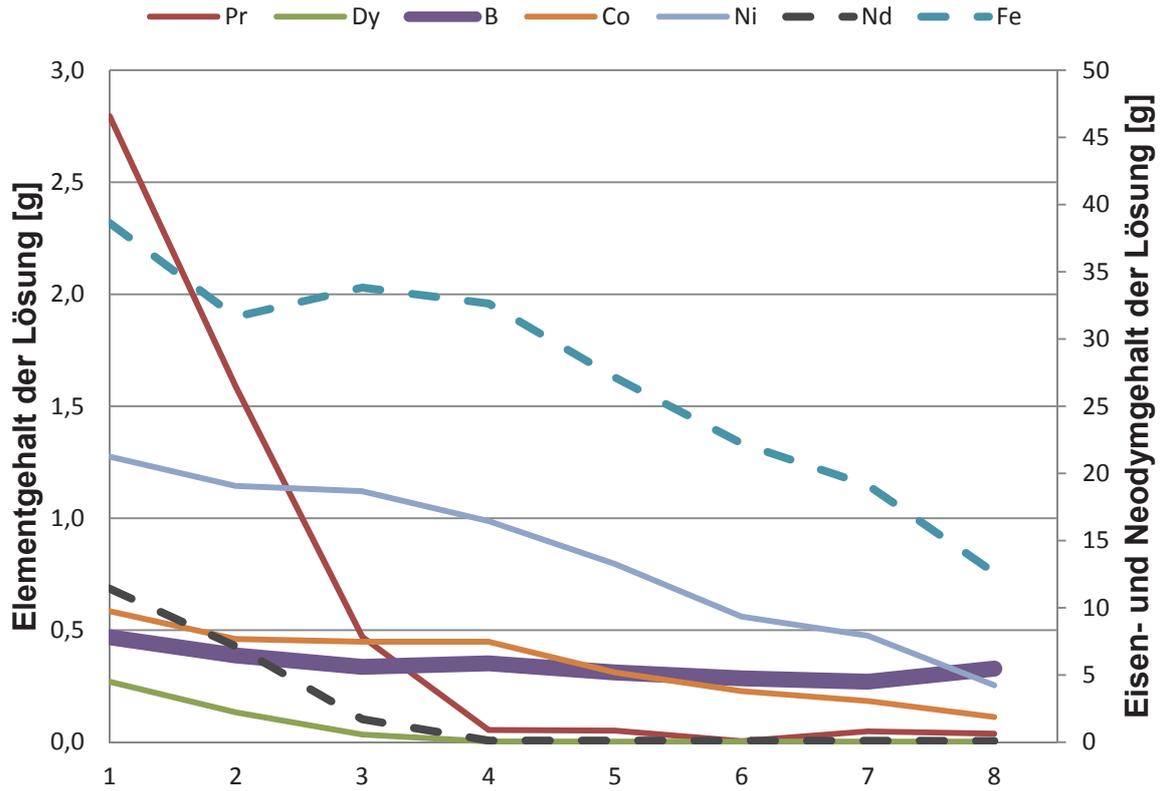


Abbildung 10-49: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL II; VF 60)

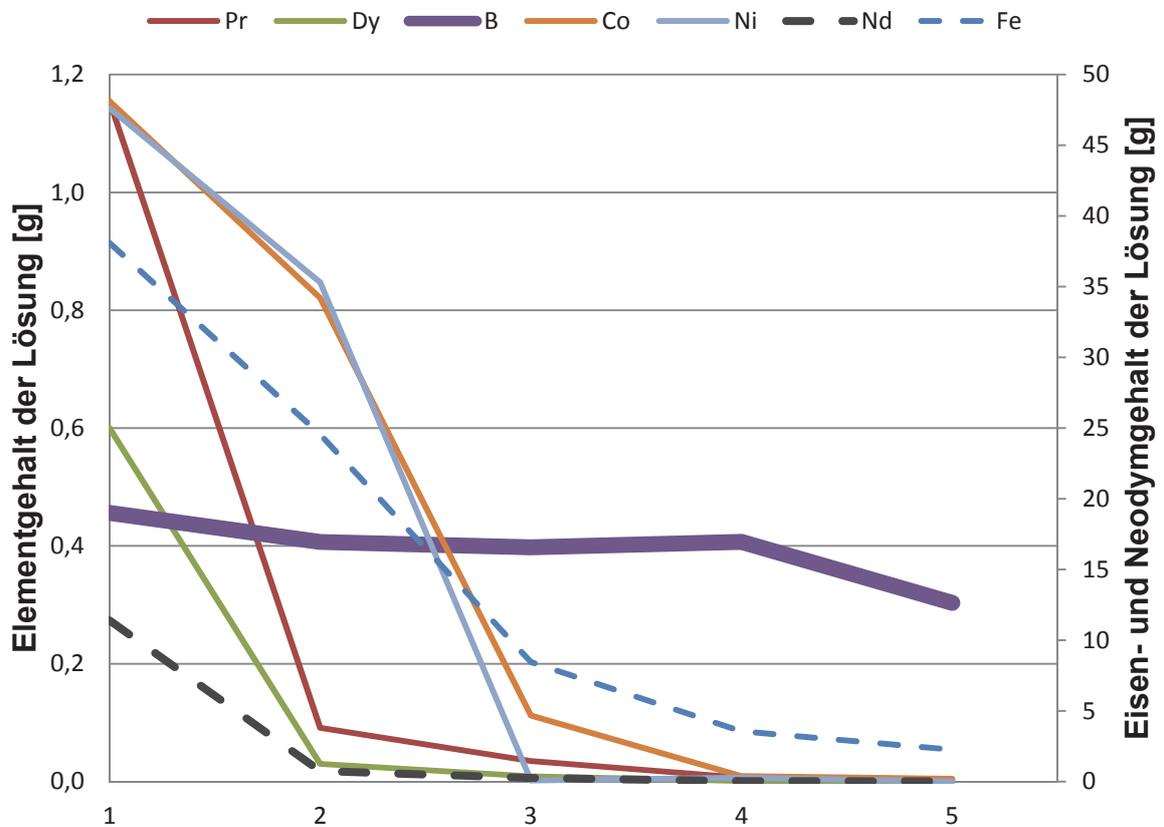


Abbildung 10-50: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL III; VF 61)

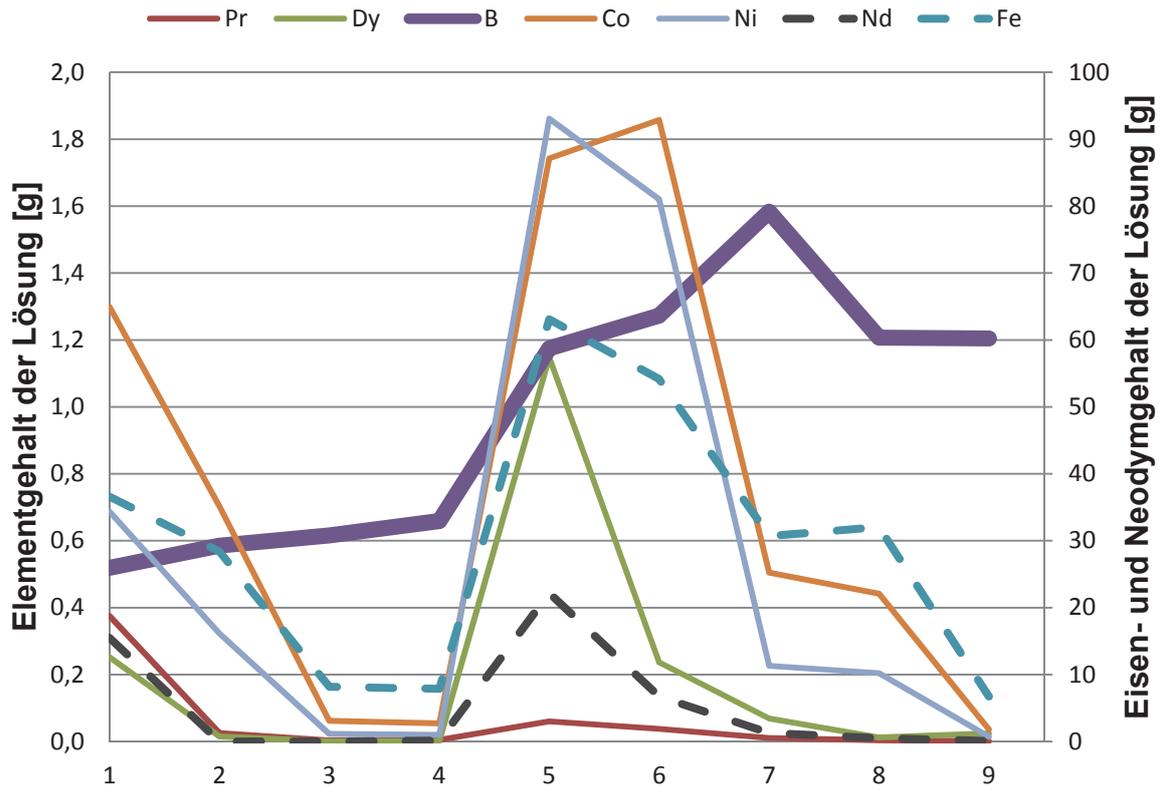


Abbildung 10-51: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL IV; VF 62)

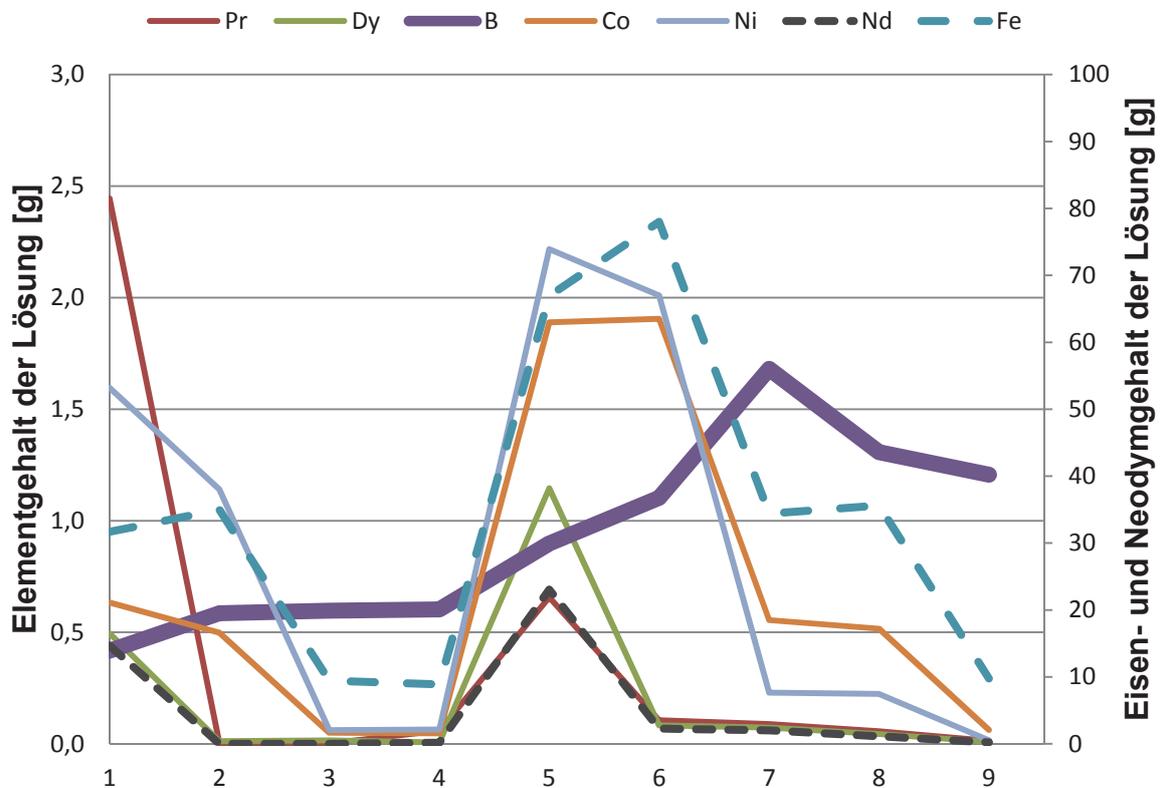


Abbildung 10-52: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL V; VF 63)

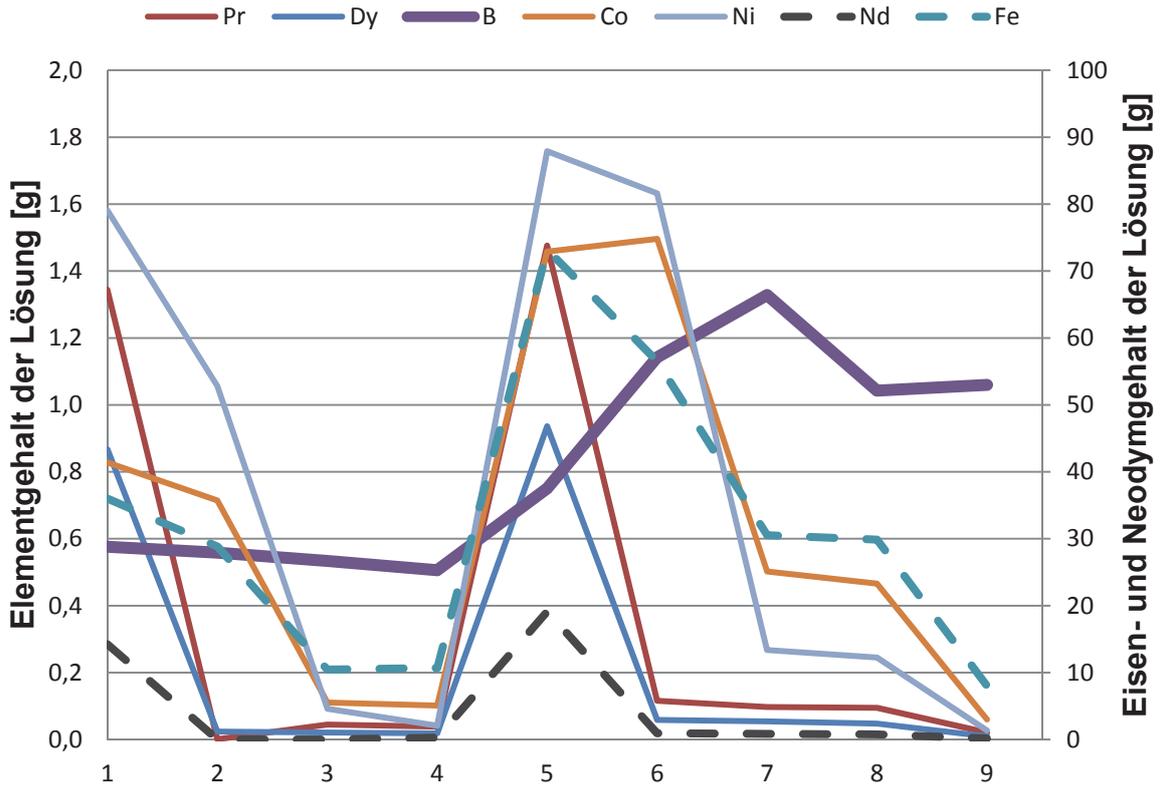


Abbildung 10-53: Veränderung der Elementgehalte nach einzelnen Prozessschritten (KL VI; VF 64)

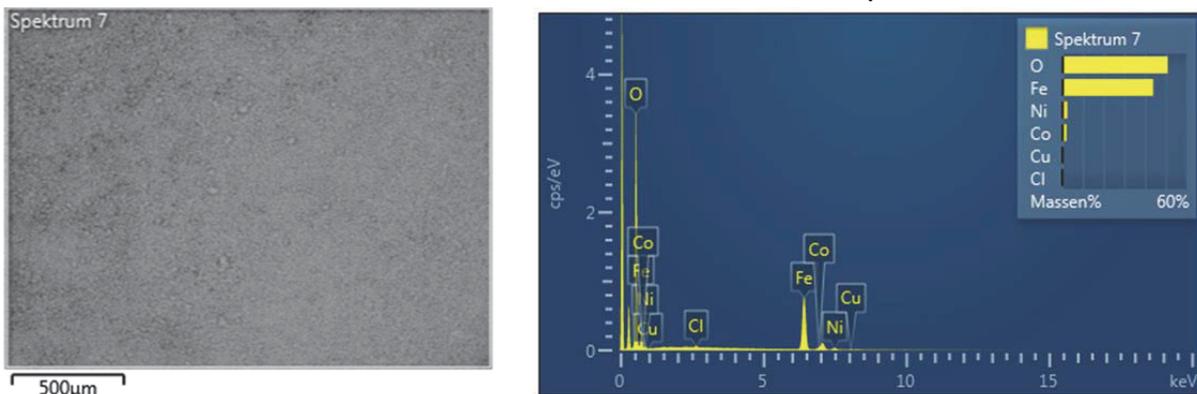


Abbildung 10-54: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 59.1.4

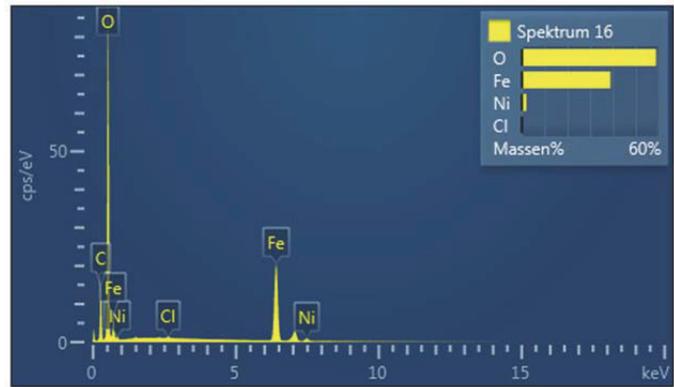
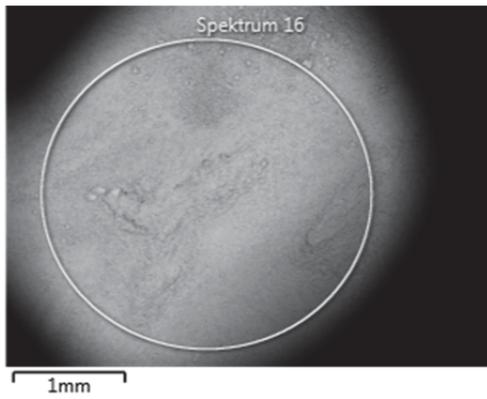


Abbildung 10-55: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 59.1.7

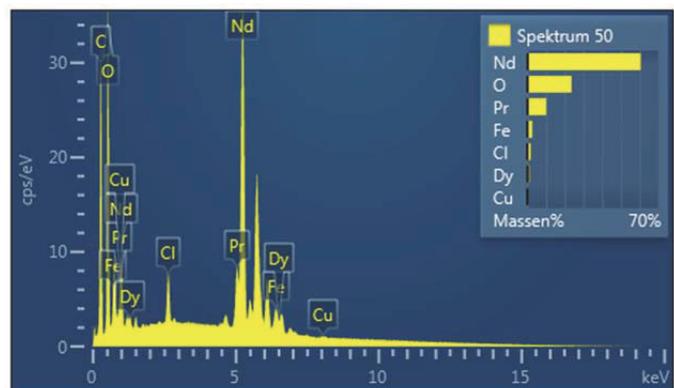
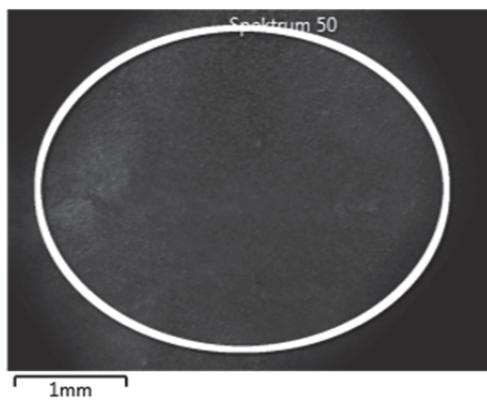


Abbildung 10-56: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 60.1.1

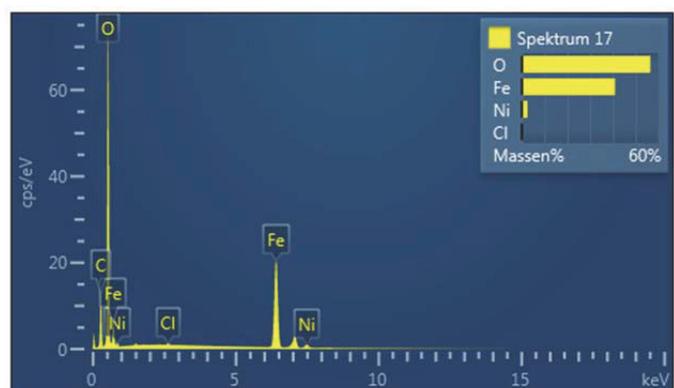
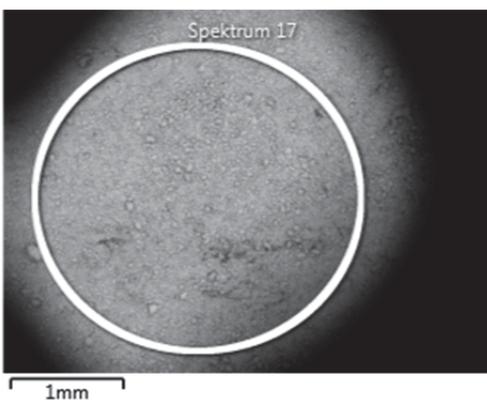


Abbildung 10-57: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 60.1.7

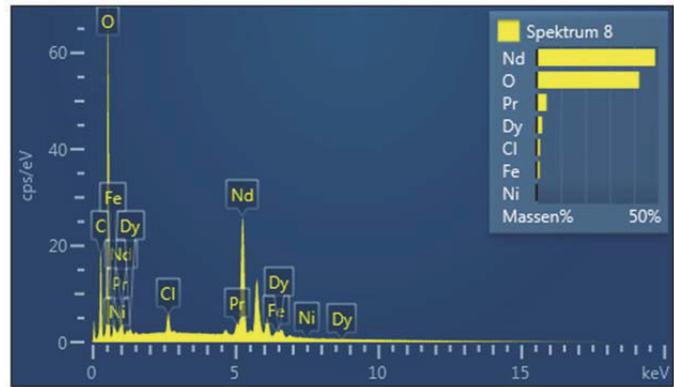
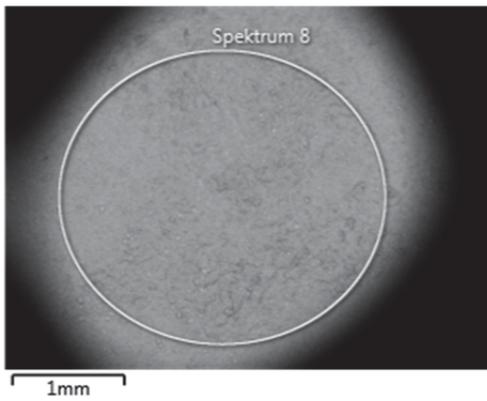


Abbildung 10-58: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.1

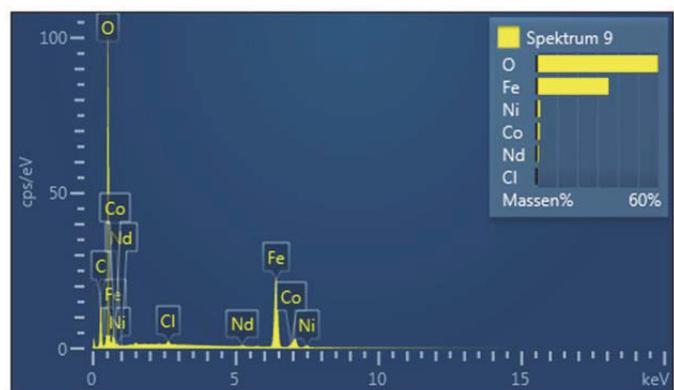
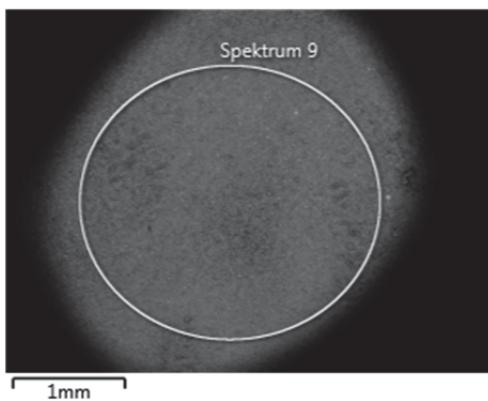


Abbildung 10-59: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2

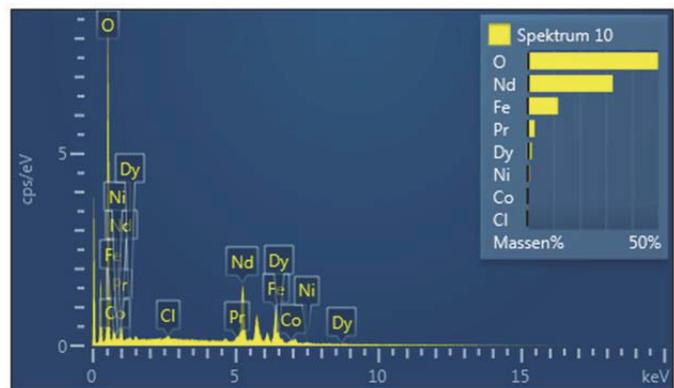
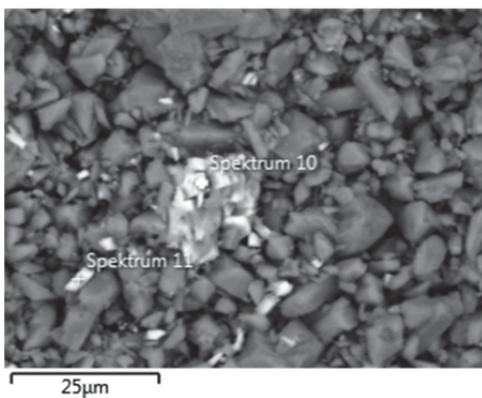


Abbildung 10-60: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2 (1/2)

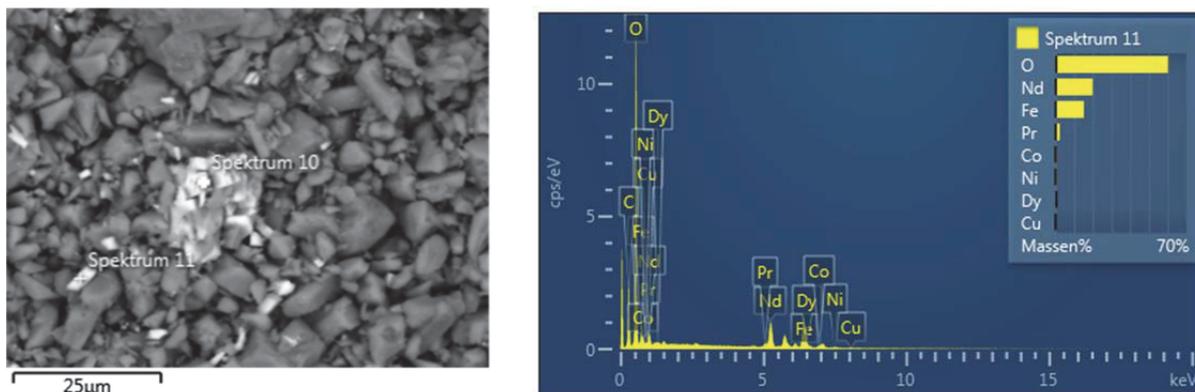


Abbildung 10-61: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.2 (2/2)

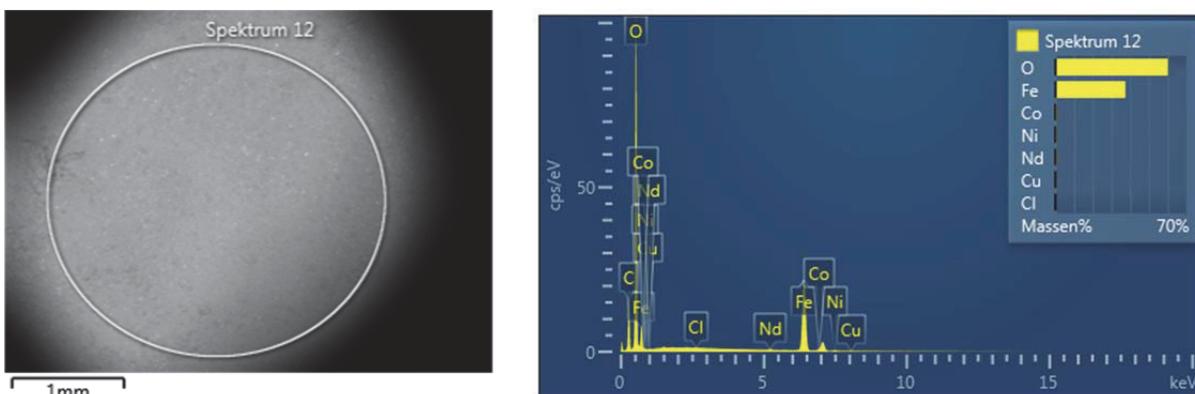


Abbildung 10-62: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3

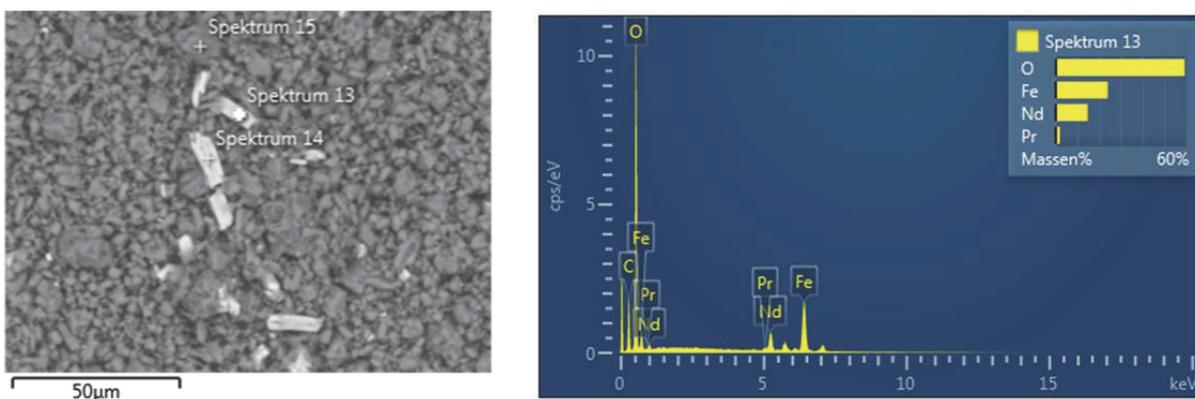


Abbildung 10-63: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (1/3)

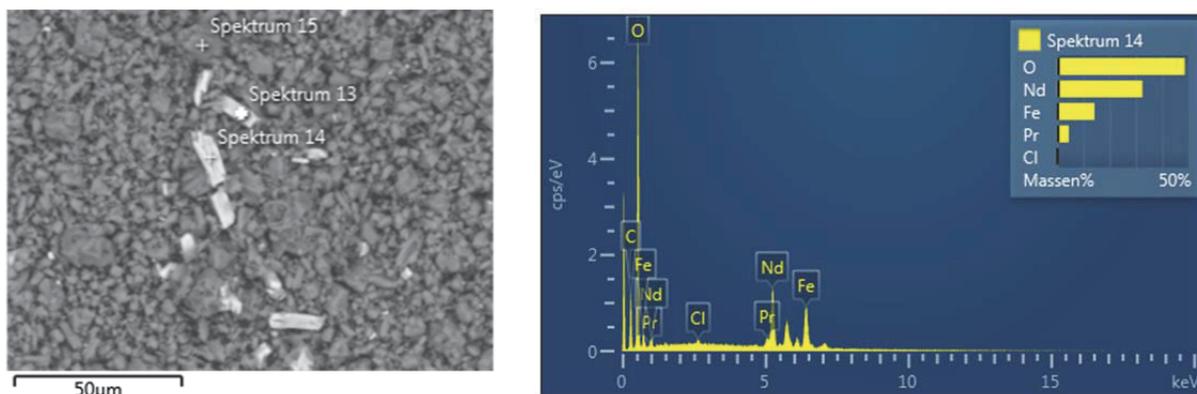


Abbildung 10-64: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (2/3)

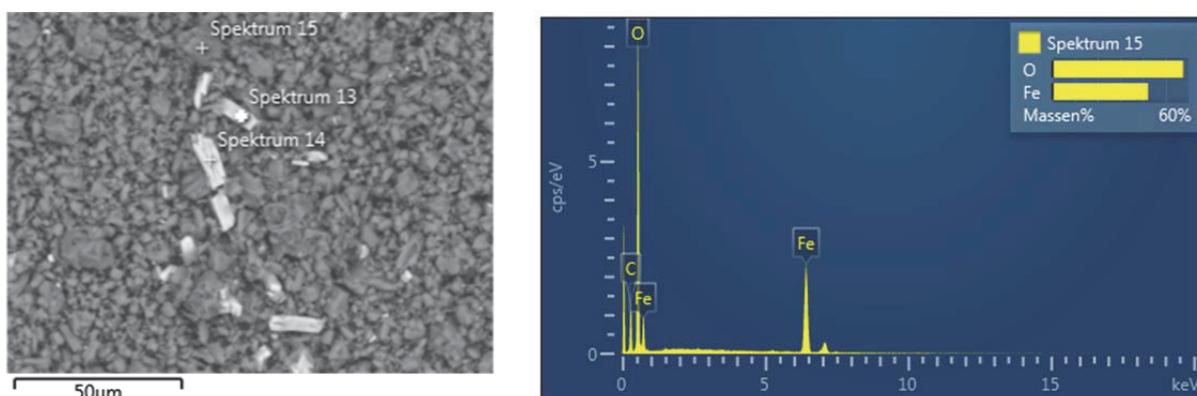


Abbildung 10-65: REM-Aufnahme und detaillierte EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.3 (3/3)

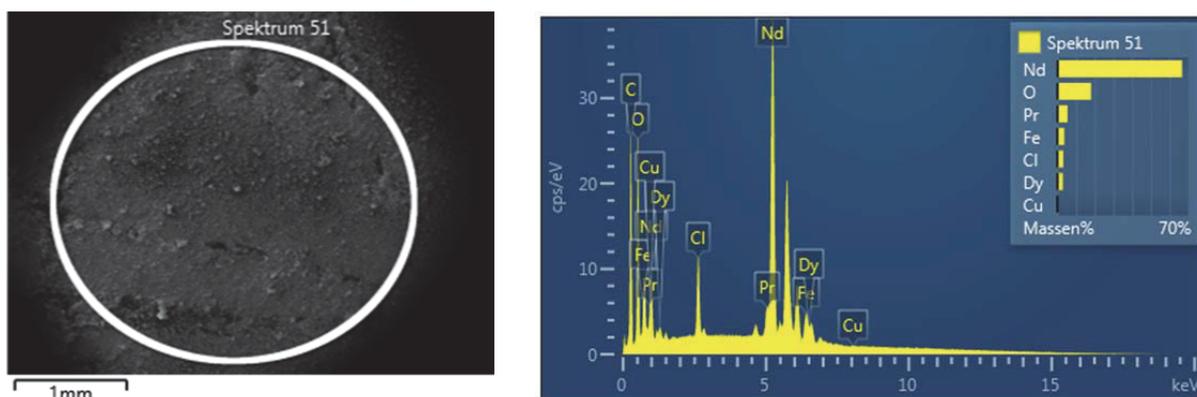


Abbildung 10-66: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 61.1.1

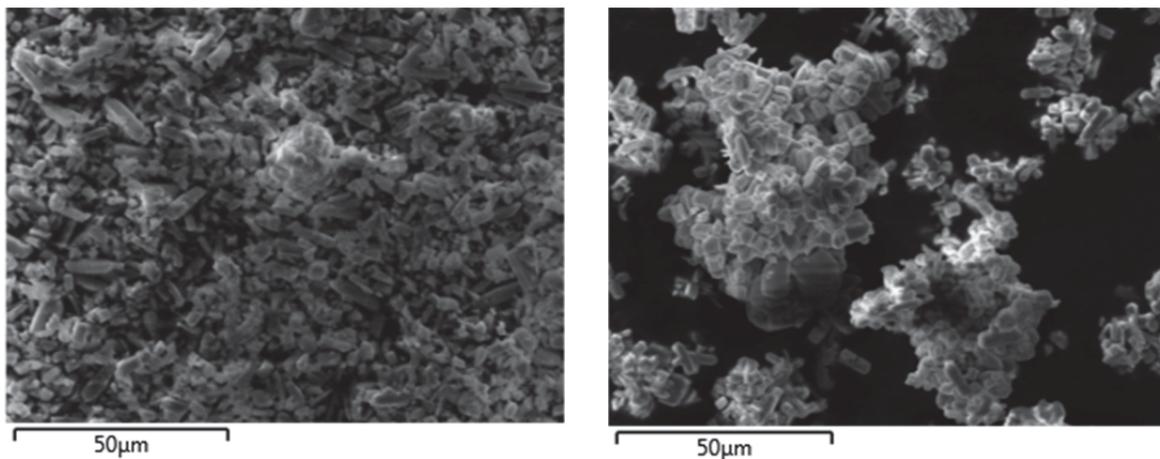


Abbildung 10-67: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 60.1.1 (links) und VF 61.1.1 (rechts)

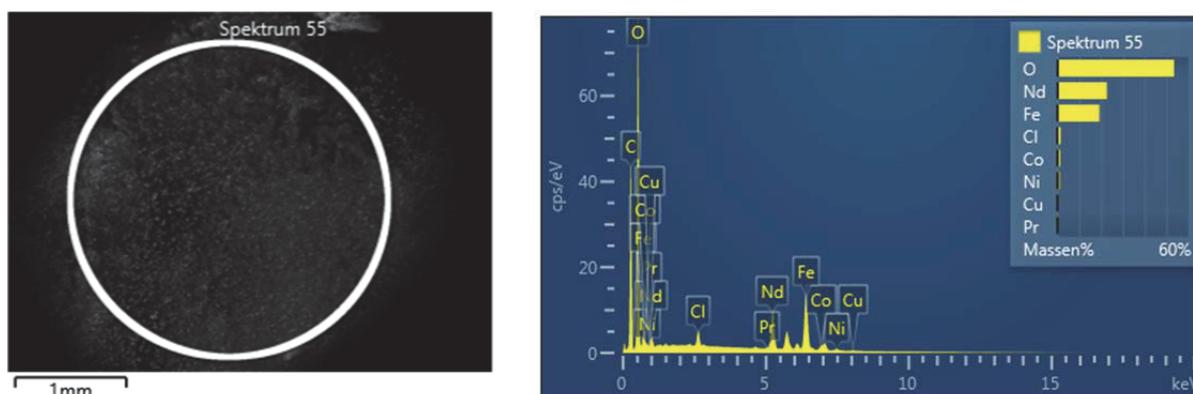


Abbildung 10-68: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 62.1.1

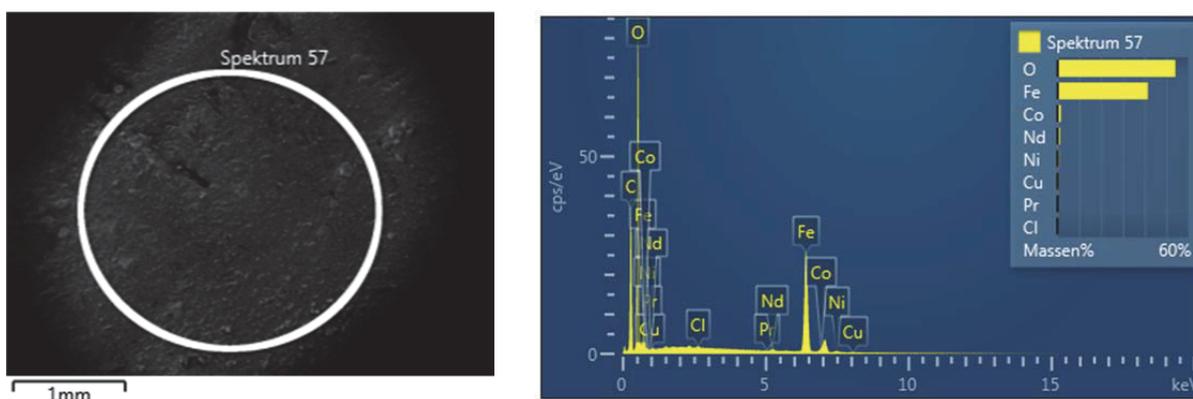


Abbildung 10-69: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 62.1.2

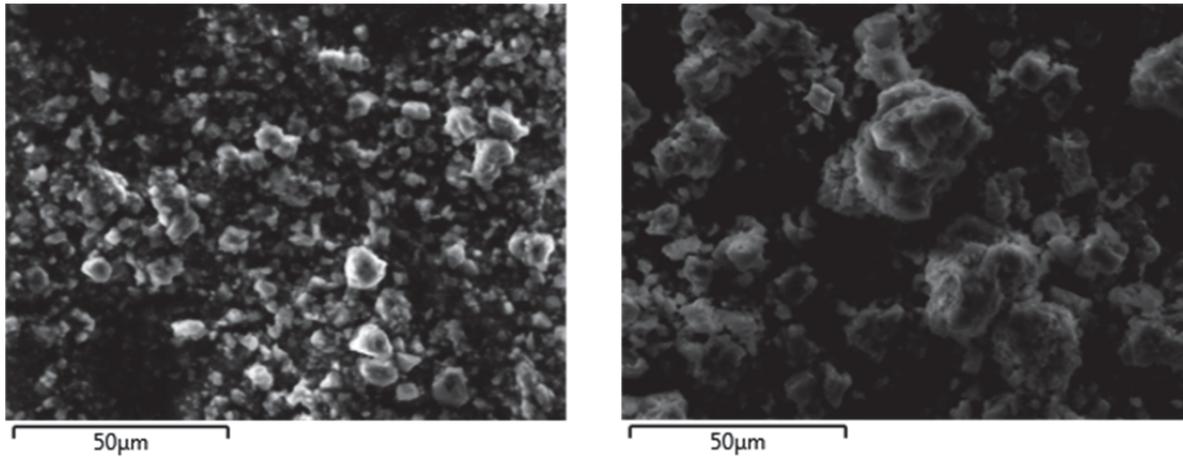


Abbildung 10-70: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 62.1.1 (links) und VF 62.1.2 (rechts)

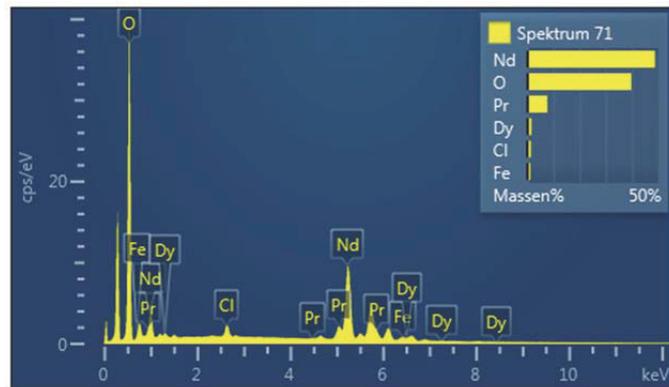
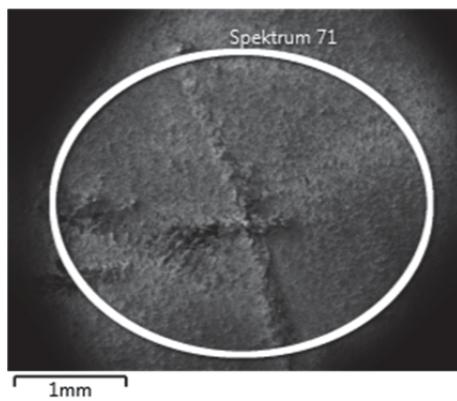


Abbildung 10-71: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 63.1.1

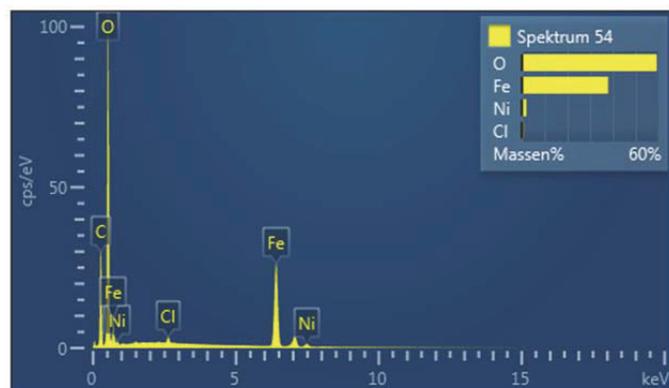
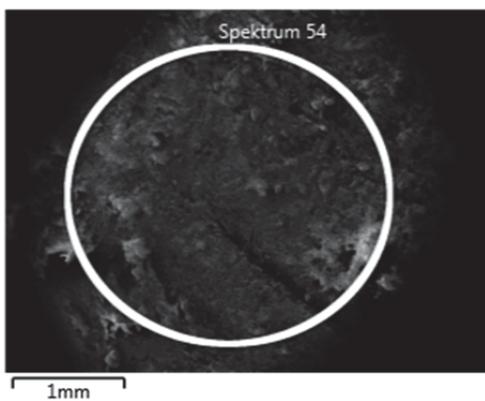


Abbildung 10-72: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 63.1.2

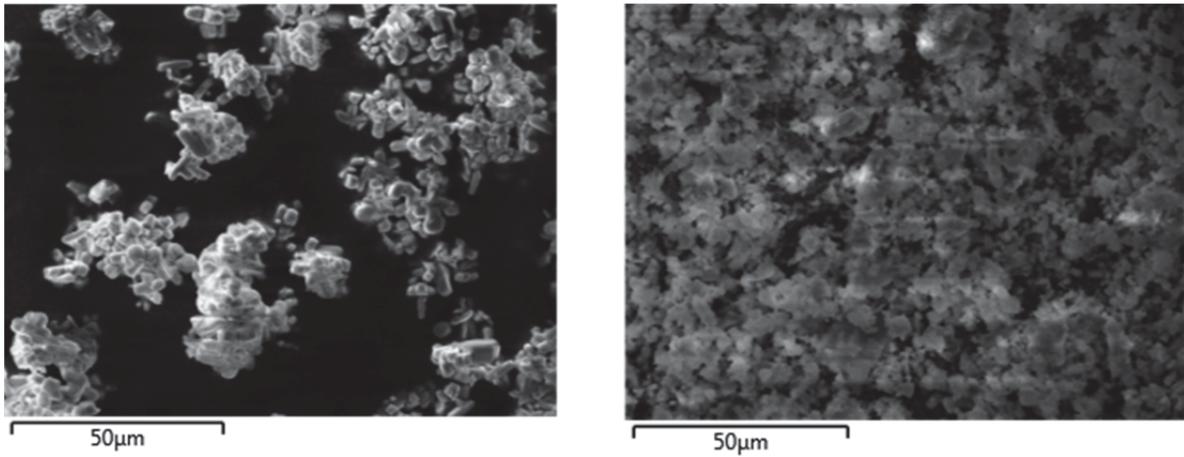


Abbildung 10-73: Detaillierte REM-Aufnahme der Probe VF 64.1.1 (links) und VF 64.1.2 (rechts)

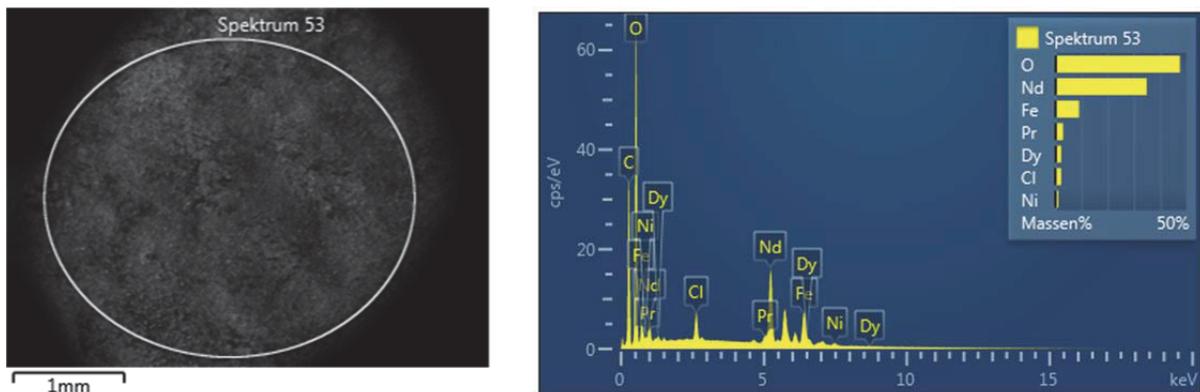


Abbildung 10-74: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 64.1.1

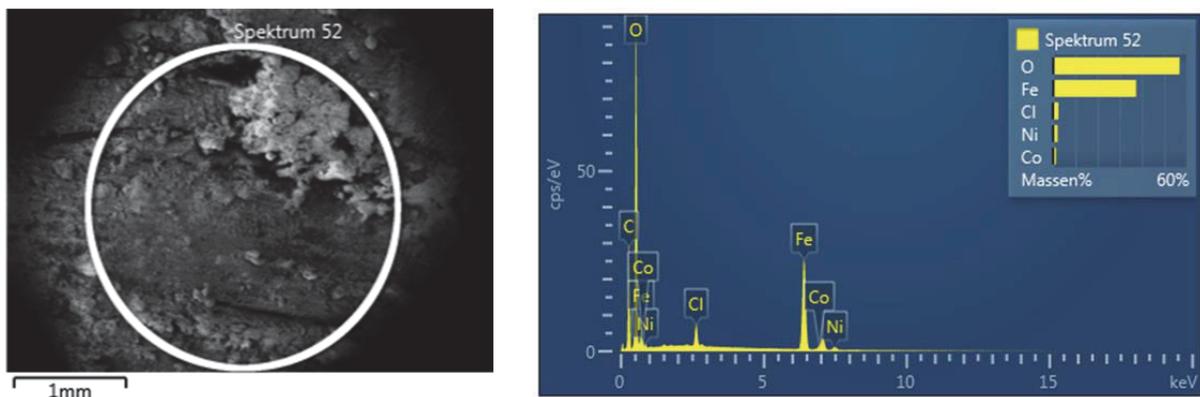
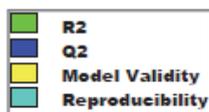


Abbildung 10-75: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des festen Rückstandes der Probe VF 64.1.2



Grün = R2

Blau = Q2

Gelb =  
ModelqualitätTürkis =  
Reproduzierbarkeit

Abbildung 10-76: Erklärung der Säulen des „Summary Plots“

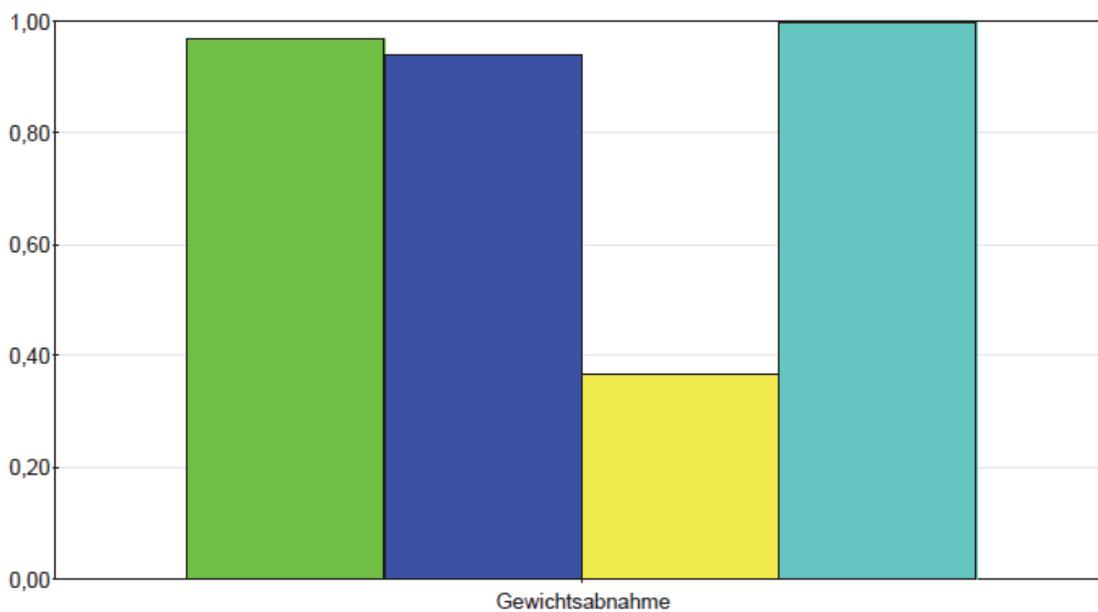


Abbildung 10-77: Summary Plot stehende Pyrolyse

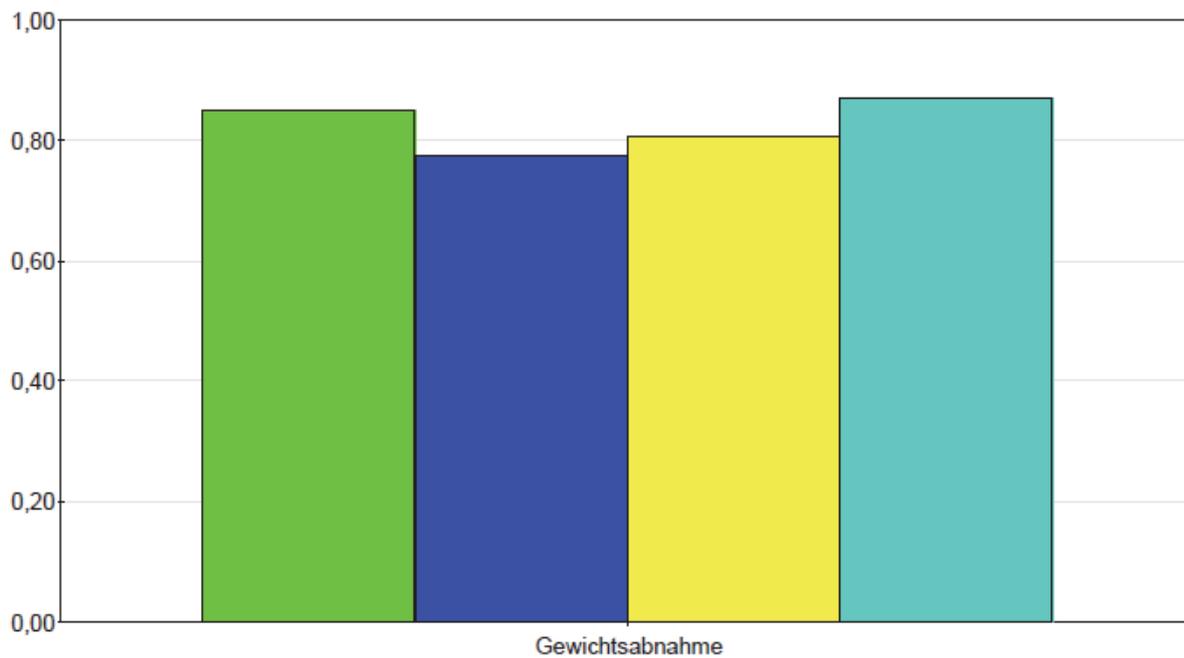


Abbildung 10-78: Summary Plot rotierende Pyrolyse

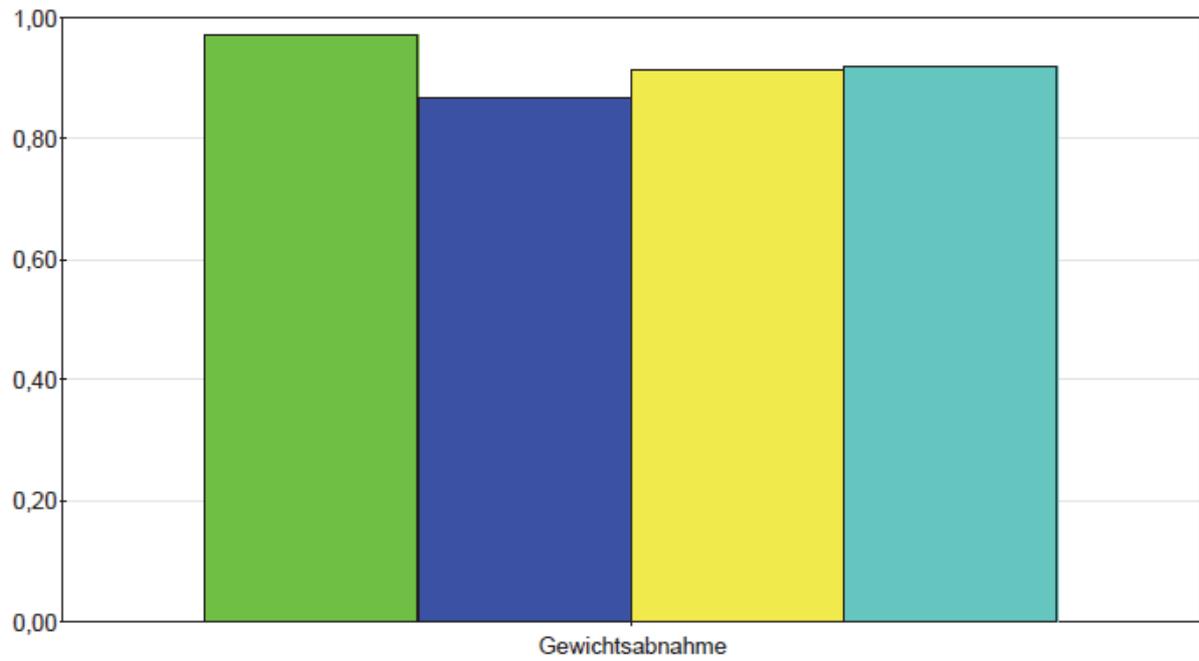


Abbildung 10-79: Summary Plot UpScale Pyrolyse

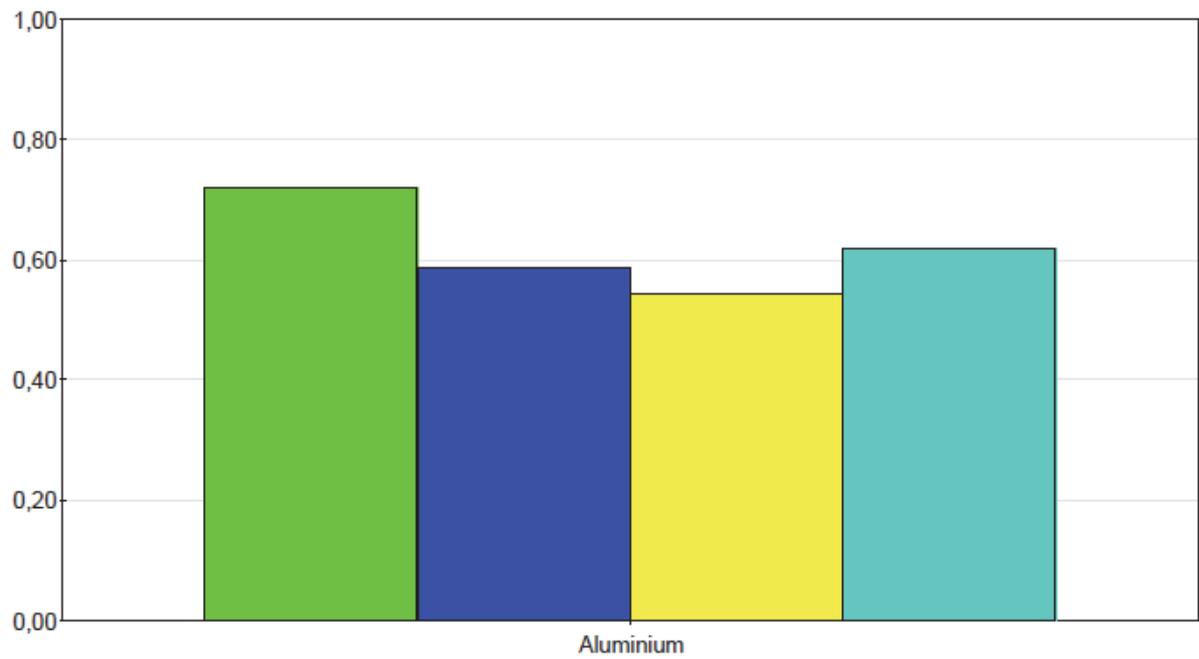


Abbildung 10-80: Summary Plot abtropfendes Al Aufheizrate und Zeit

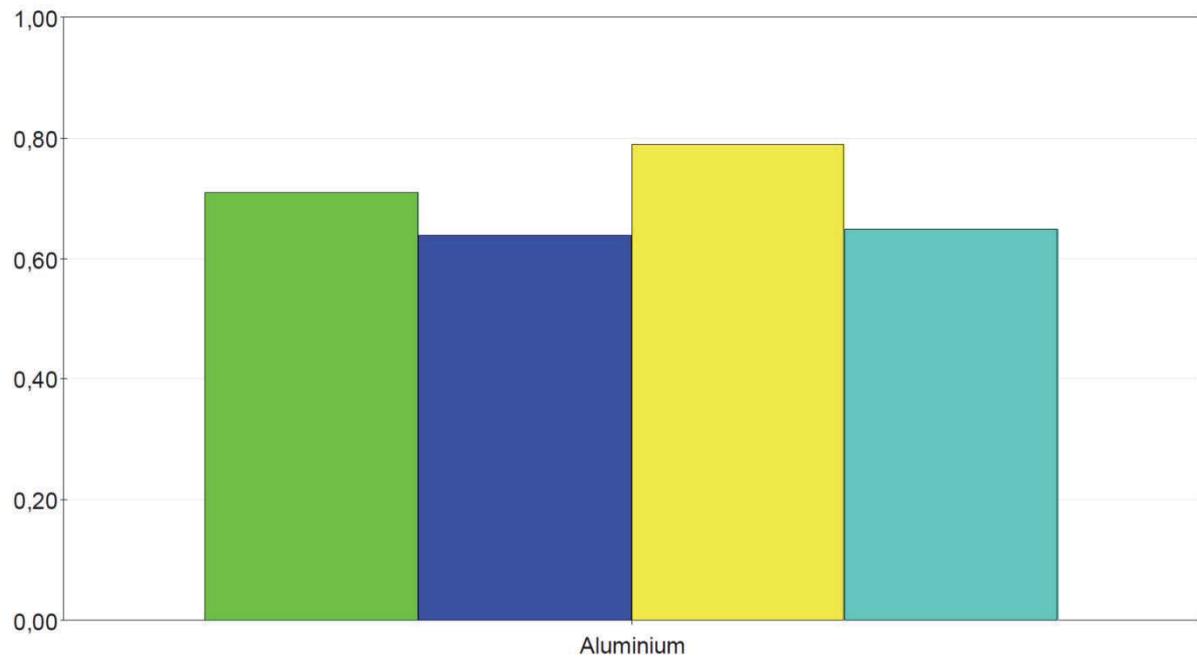


Abbildung 10-81: Summary Plot abtropfendes Al Gesamtzeit

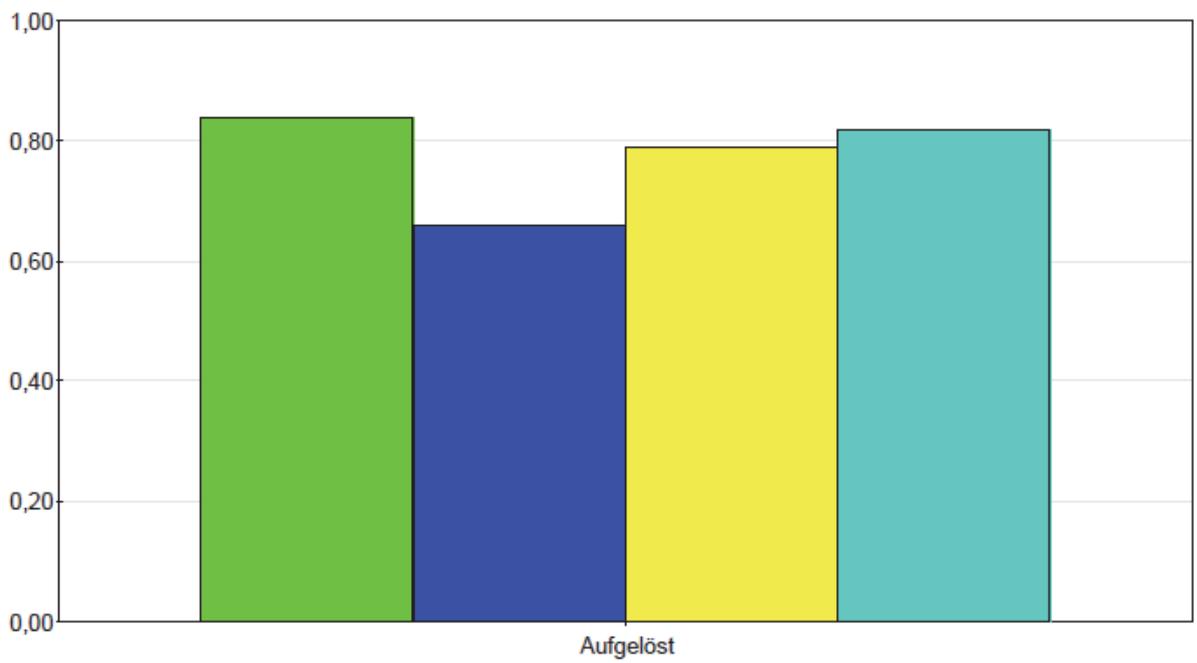


Abbildung 10-82: Summary Plot Laugung

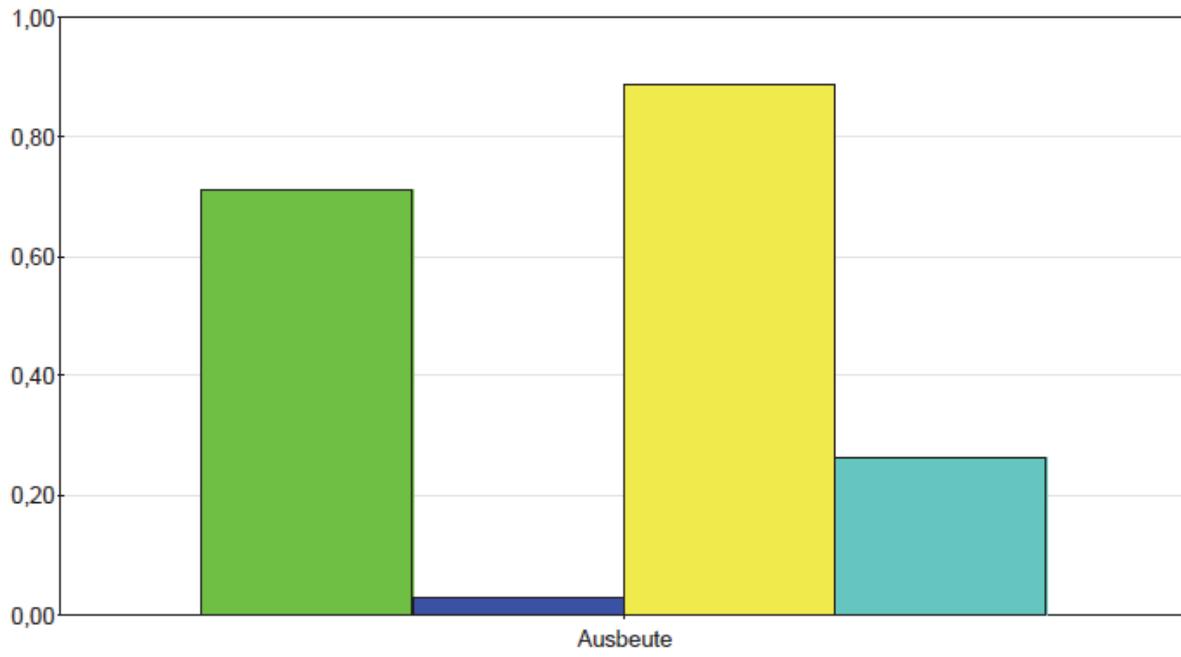


Abbildung 10-83: Summary Plot Fällung