

Recycling 4.0: Multikomponenten Rückgewinnung von Begleitwerkstoffen auch aus Massenströmen



Themenfeld-Workshop der BAM, Berlin 16.11.2017

Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter

- 1) Was meine ich mit Recycling 4.0 ?
- 2) Galliumgewinnung aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie
- 3) Lithium-Gewinnung aus lithiumhaltigen Akkumulatoren und Zinnwaldit
- 4) Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten
- 5) Zusammenfassung



Was meine ich mit Recycling 4.0 ?



Recycling 1.0: Stoffliche Nutzung von Produktionsrückständen

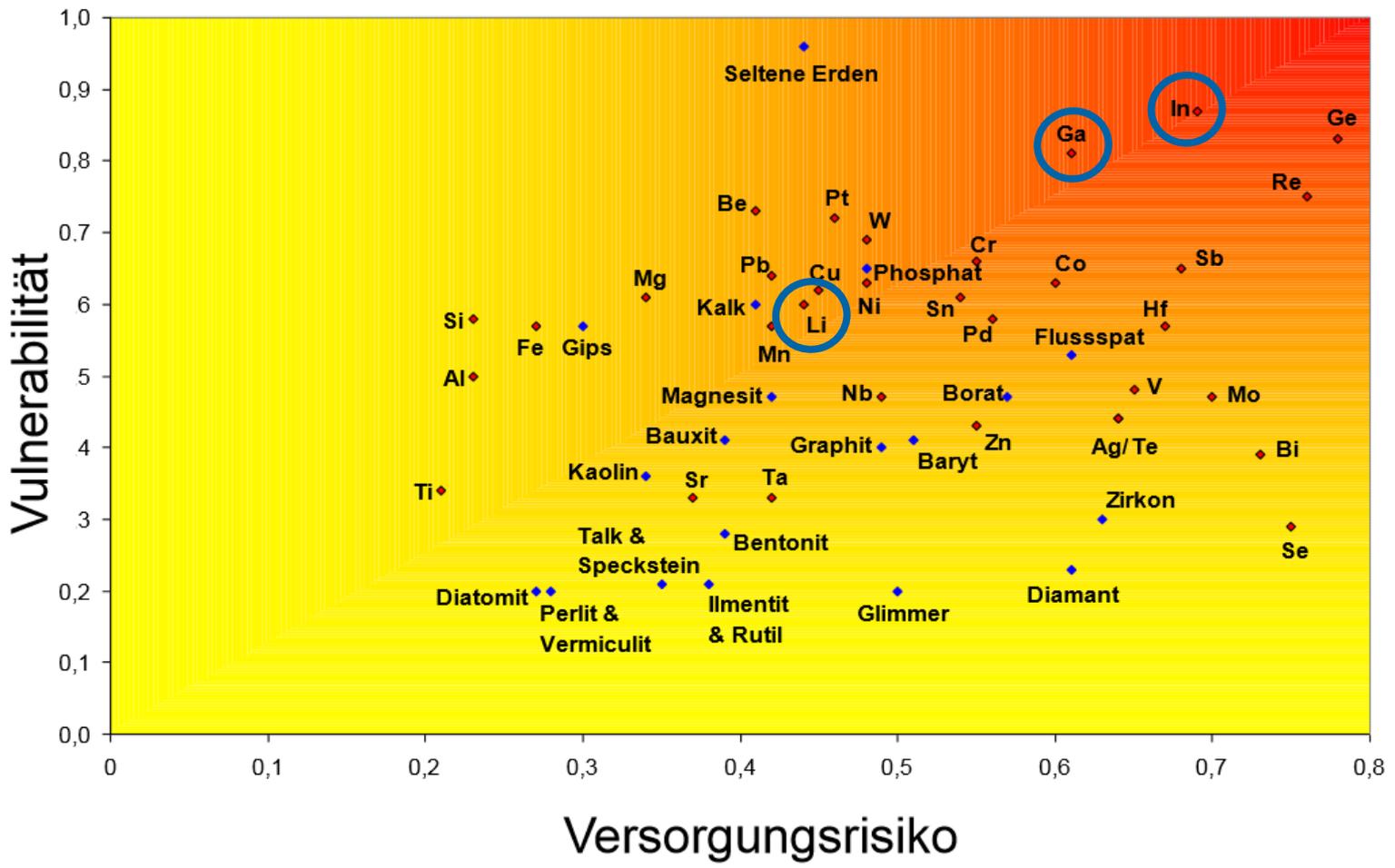
Recycling 2.0: Nutzung der Sekundärrohstoffe nach EoL
(Sammelsysteme z.B. für Glas, Cu, Al, Pb)

Recycling 3.0: Materialspezifisch optimierte Stoffkreisläufe
mit Nutzung weniger Einzelkomponenten
(z. B. E-Schrott, Verpackungsmaterial, Stahl)

**Recycling 4.0: Material- und branchenübergreifende energetisch optimierte
Stoffkreisläufe komplexer Sekundärrohstoffe
mit hoher Wertschöpfung**

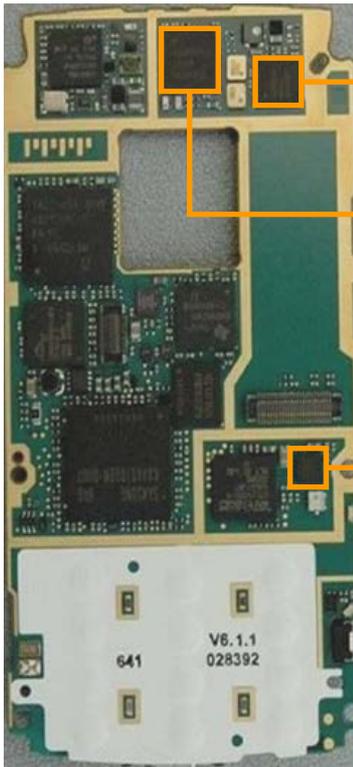
Welche Elemente sind besonders von Interesse ?

Gleichgewichtung der Langfristindikatoren



Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie

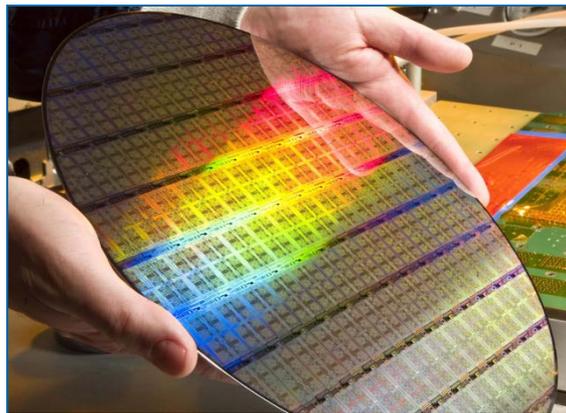
Verkaufte Handys in Deutschland (2010 – 2017): ca. 170 Mio. Stück
Anzahl der Mobilfunkanschlüsse in Deutschland: 132,41 Mio.



UMTS HF-Signalverstärker

GSM HF-Verstärker und Schalter

WLAN/Bluetooth Front End

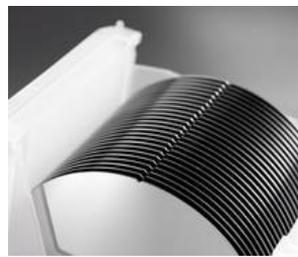


Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie



Gallium, Arsen

Ingal (D)
PPM (D)



GaAs Wafer

FCM (D)
Sumitomo (J)
AXT (US)



HF - Stacks

Infineon (A)
IQE (GB)
Kopin (GB)
Sumika (J)

Opto - Stacks

Osram (D)
Epistar (RC)



HF-Bauteile

Anadigics (US)
RFMD (US)
Skyworks (US)

Dioden

Osram (D)
Philips (NL)



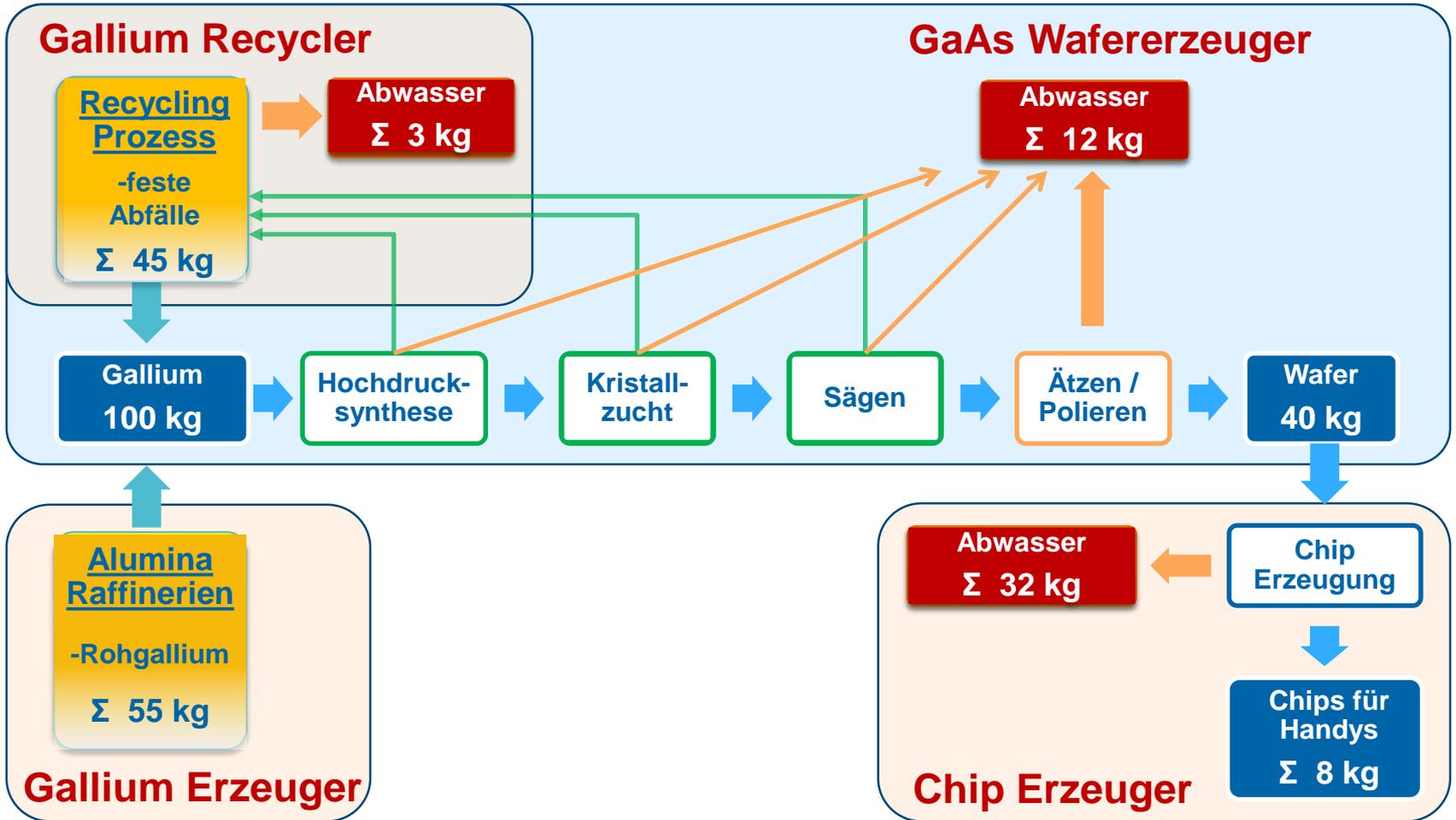
Handys, Computer

Qualcomm (US)
Cisco (US)
Nokia (FI)

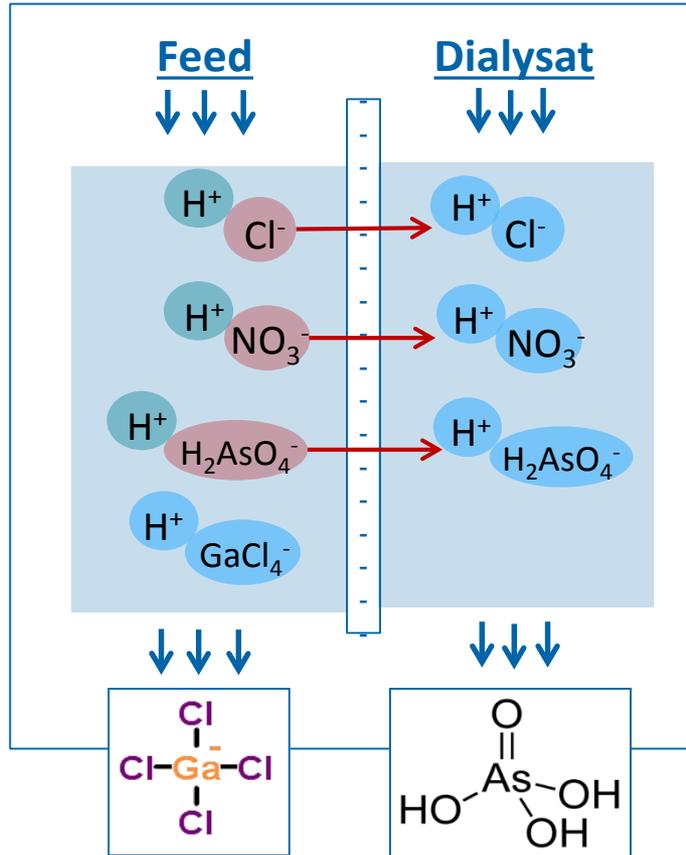
Leuchtkörper

VW (D)
Sony (J)

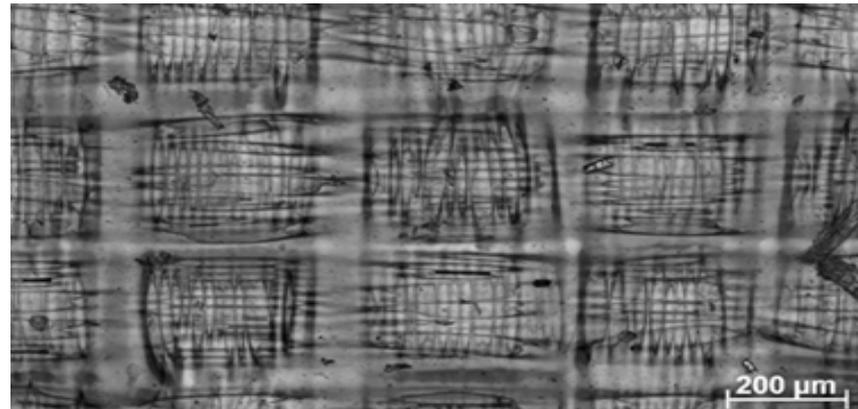
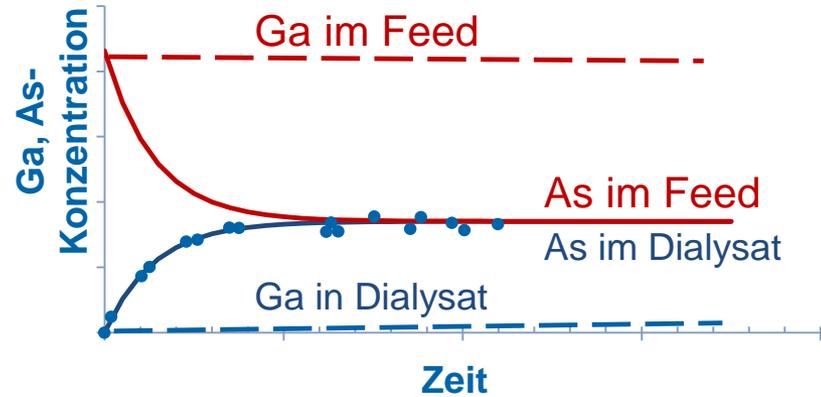
Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie



Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie



Konzentrationsverlauf



Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie

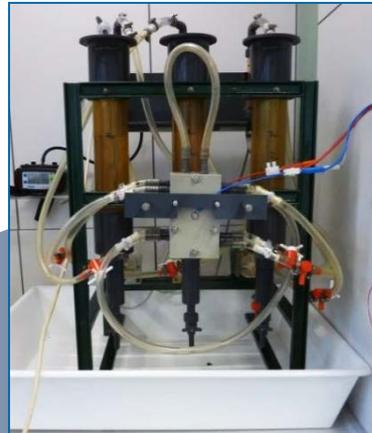
Pilot Scale

2m² / 200l



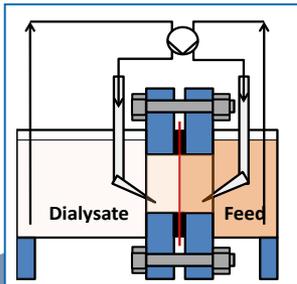
Semi-Pilot Scale

0,05m² / 1l



Lab Scale

0,002m² / 0,3l



2012 - 2013

- Konzepterstellung
- Analyse der Ionenspezies
- Membranerprobung

2013 – 2014

- Experimente zur Diffusions-/Elektro-Dialyse,
- Trennung weiterer Elemente

2014 – 2015

- Machbarkeitsstudie: Ga-As Trennung
- Modellierung / Optimierung des Stofftransports, Energieverbrauchs

Galliumrecycling aus Reststoffen und Prozesslösungen der Halbleiterindustrie



Preisträger des Deutschen Rohstoffeffizienz-Preises 2014

Lithiumgewinnung aus lithiumhaltigen Akkumulatoren und Zinnwaldit

Chemische Charakterisierung der lithiumhaltigen Akkufraktion

Verbrauchte Lithium-Ionen-Akkumulatoren
 → Pyrolysiert, zerkleinert und klassiert



↪ lithiumhaltige Akkufraktion (0,25 – 1mm)

Chemische Charakterisierung (alle Angaben in Ma.-%)

| Li | Co | Al | Cu | Ni | Mn | Fe | Mg | C |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 6,4 | 45,0 | 8,8 | 4,0 | 2,1 | 1,0 | 0,5 | 0,2 | 5,5 |

ICP-OES Analysen
 Kohlenstoff CS-Analyse

Röntgenbeugungsanalyse zeigen Kobaltoxid sowie LiAlO_2 , Li_2CO_3 und LiCoO_2

Aufschlussverfahren der lithiumhaltigen Akkufraktion

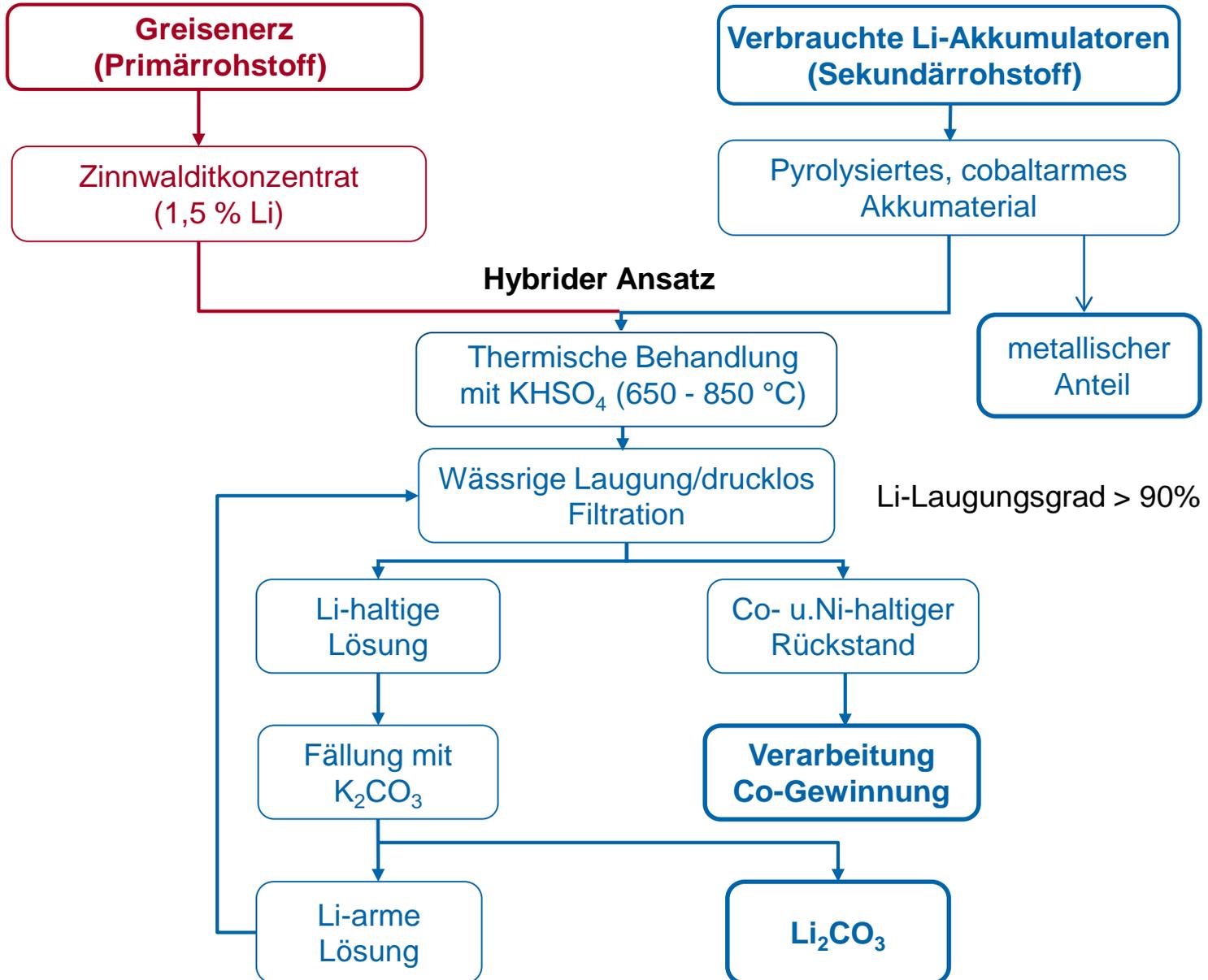
Ziel: Lithiumhaltigen Phasen  wasserlösliche Lithiumverbindung

Thermisches Verfahren: Variation von Temperatur, Zuschlagsstoffmenge (KHSO_4) und Durchmischung



Ergebnis: Röntgenbeugungsanalyse zeigt LiKSO_4

Verfahrensfließbild zur Lithiumgewinnung



- 1) Zusammenführung primärer und sekundärer Rohstoffe in ein komplexes Recyclingverfahren mit hohen Ausbeuten
- 2) Völlig unterschiedliche Mischungsverhältnisse von (primärem) Zinnwaldit-Konzentrat und (sekundärem) Akkumaterial ohne Verluste möglich
- 3) Rückgewinnung der metallischen Anteile gewährleistet
- 4) Kunststoffanteile werden als Energieträger genutzt

Glaserzeugung mit Blei- und Indiumgewinnung aus Bleisilikatgläsern und Flachbildschirmen

Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten



Kathodenstrahlröhre

- 400.000 t/a Bleiglasscherben in der EU
- Bleioxidgehalt ≈ 25 wt%
- Marktpreis für Blei ca. 2.000 \$/t



kein wirtschaftlich arbeitendes Verfahren allein für Pb

- auch für LCD-Panels bisher keine wirtschaftliche Verfahren
- Metallgehalt von etwa 0,02 % In und 0,06 % Sn
- Metallmarktpreise ≈ 590.000 \$/t In und 20.000 \$/t Sn
- ≈ 85 % Glasanteil



LCD-Schrott

Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten

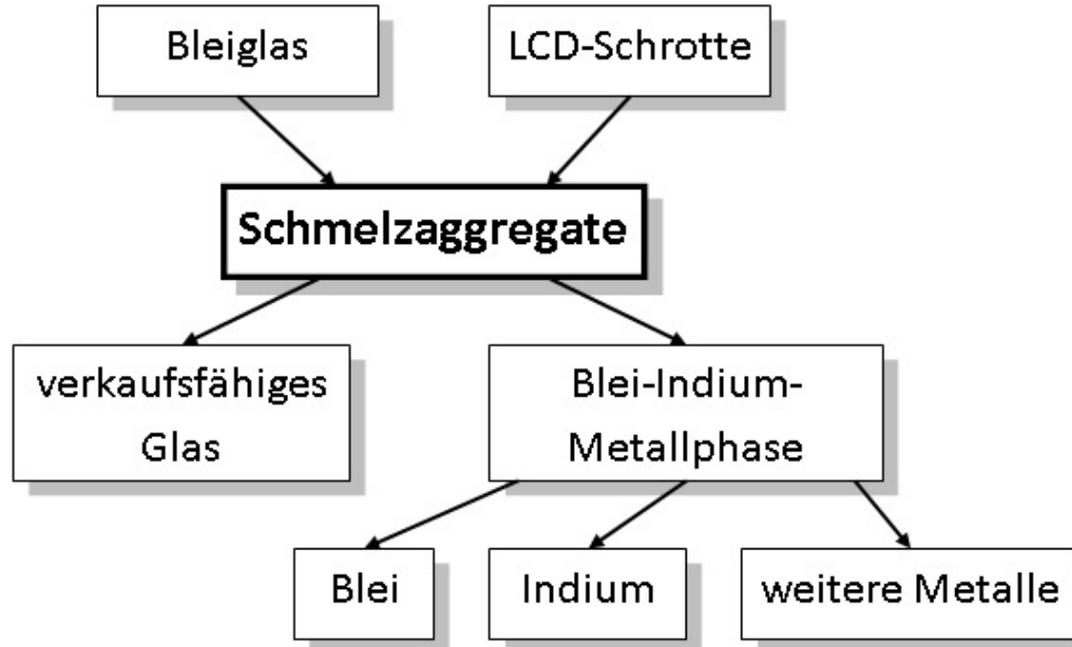
- Wertstoffe**
- Kathodenstrahlröhren mit moderatem PbO-Gehalt
 - In-haltige LCD-Bildschirme



- Methode**
- Gewinnung von In, Pb, Sn, Cu, Sb und Edelmetallen unter Glasbildung
- karbothermische Reduktion von Pb und In unter Nutzung des Kohlenstoffs der organischen LCD-Bestandteile

- Ziel**
- Bleiausbringen > 98 %
 - Indiumausbringen > 80 %
 - Herstellung von verwertbarem Glas als Massenprodukt

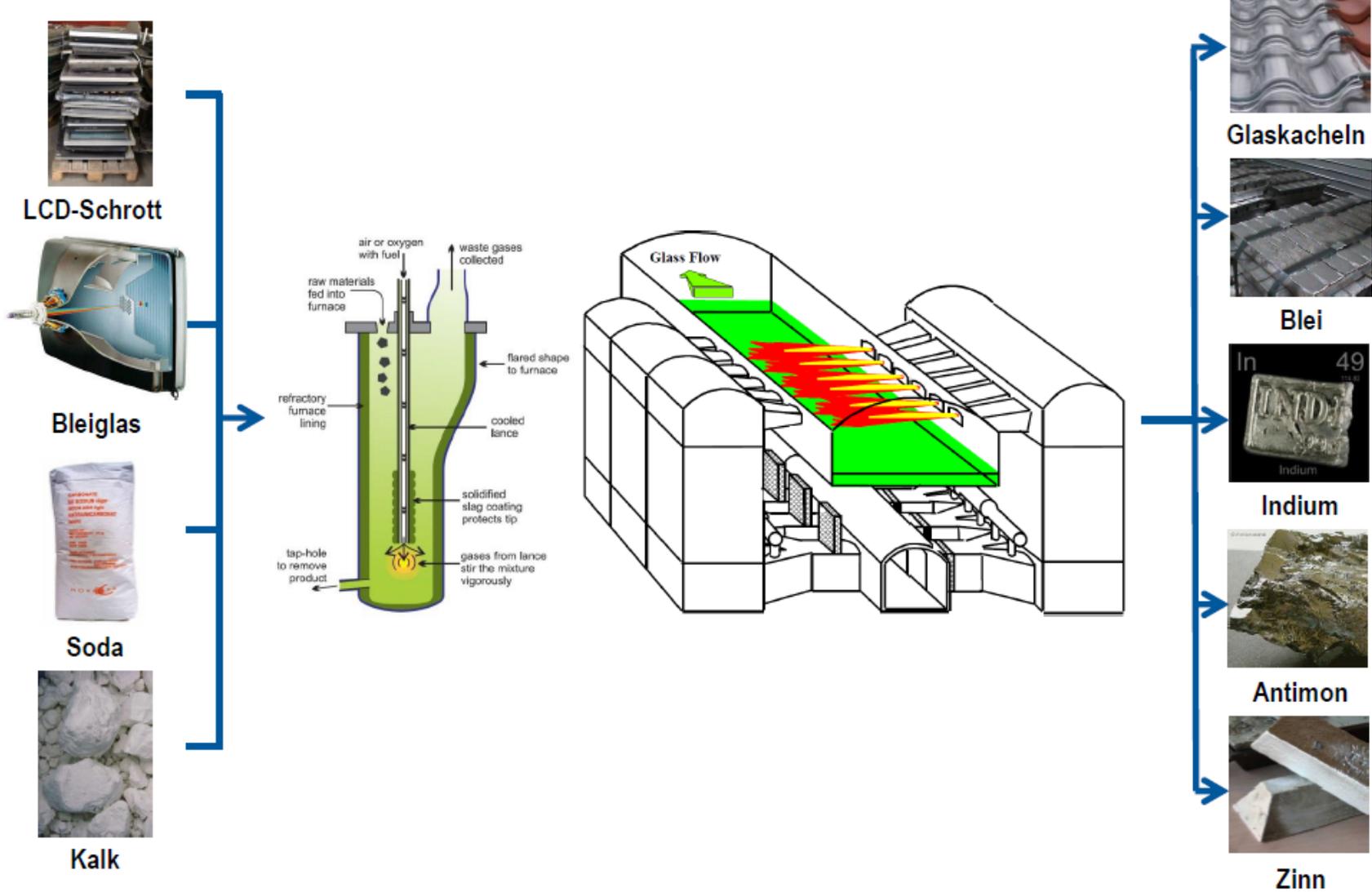
Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten



- Recycling mit dem Fokus auf einen Werkstoff oder ein Produkt ist wirtschaftlich nicht mehr vertretbar
- Gewinnung vieler Stoffe verschiedener Bereiche nötig (z.B. Metalle und Glas)
- Diese Kombination macht Wirtschaftlichkeit erst möglich (Recyclingeffizienz)

-----> Recycling 4.0

Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten



Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten

Erreichte Ergebnisse mit dem Verfahren:

- Pb und Sb-Ausbringen aus techn. Glas von > 95 %
- Indium- und Zinnausbringen > 75 %
- Vollständiges Verfahrensfliessbild vorhanden
- Wirtschaftliche Bewertung zeigt EBIT-Marge von etwa 50 %

Verarbeitung weiterer Abfallstoffe:

- Silberhaltige Solarpanels
- Zinnhaltiges Spülsandhaldenmaterial
- Indiumhaltige LED's
- etc.



Tiegelversuch im Ofen



Metall- und Glasphase aus Versuchen

Gewinnung von Glas, Pb und In aus Bleisilikatglas und In-haltigen Schrotten



**Preisträger des Kaiserpfalz-
Preises der Metallurgie 2014**



Zusammenfassung



- ➔ Sekundärmaterialien werden immer komplexer und schwerer zu recyceln
- ➔ Auch die Miniaturisierung führt zu sehr geringen Gehalten an bestimmten Metallen und Werkstoffen in Massenströmen
- ➔ Intelligente Verfahren der Aufkonzentrierung sind besonders wichtig
- ➔ Die Preise der recycelten Inhaltsstoffe (z.B. Metalle) werden langfristig Anreiz sein, effizientere Verfahren zu entwickeln
- ➔ Neue Verfahren müssen immer mehr Inhaltsstoffe zurückgewinnen können
- ➔ Kunststoffanteile müssen zumindest energetisch genutzt werden können
- ➔ Bei einigen Sekundärmaterialien werden bessere Sammlungs- und Logistiksysteme benötigt (Handys, Li-Akkus, etc.)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Danksagung:

Wir bedanken uns für die vertrauensvolle und erfolgreiche Kooperation bei:

- Helmholtz Institut Freiberg für Ressourcentechnologie
- UVR-FIA GmbH
- Professur für Glas- und Emailtechnik der TU Bergakademie Freiberg

sowie für die finanzielle Unterstützung durch das BMBF