

Projektverbund für mehr Ressourceneffizienz in der bayerischen Wirtschaft
insbesondere für KMU und Handwerk – **ForCYCLE II**

Abschlussbericht

*Plattformtechnologie zur Verwertung chlorhaltiger Abfälle und Rückgewinnung
kritischer Metalle – **Chlor-Plattform***

Projektleiter und durchführende Hochschule

Prof. Dr. Burkhard Berninger
Ostbayerische Technische Hochschule Amberg-Weiden (OTH Amberg-Weiden)
Fakultät Maschinenbau / Umwelttechnik
Kaiser-Wilhelm-Ring 23, 92224 Amberg
Tel. 09621 482-3305, Fax 09621 482-4305
E-Mail b.berninger@oth-aw.de

Projektmitarbeiter

M. Sc., Michael Peer, OTH Amberg-Weiden

Kooperationspartner

- Prof. Dr. Werner Kunz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg, werner.kunz@ur.de
- Hon. Prof. Dr.-Ing. Matthias Franke, Fraunhofer UMSICHT Institutsteil Sulzbach-Rosenberg, Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg, matthias.franke@umsicht.fraunhofer.de
- Richard Scheuchl, SKH GmbH, Königsbacher Straße 17, 94496 Ortenburg, scheuchl_richard@scheuchl.de

Projektlaufzeit

01.07.2019 – 30.06.2022

Amberg, Mai 2022

Abstract (Kurzzusammenfassung)

Durch die technische Verschaltung von der thermochemischen Behandlung chlorhaltiger Abfälle mit der Rückgewinnung von Hightech-Metallen aus Abfällen können diese ökologisch und wirtschaftlich in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Die Freisetzung von HCl-haltigem Gas aus chlorhaltigen Abfällen wird zur Chlorierung von Hightech-Metallen im zweiten Schritt verwendet. Die Erzeugung von flüssigen und festen Metallkonzentraten, konnte im Technikums- sowie im Demonstrationsmaßstab dargestellt werden. Hierbei konnte aus den LCD sowie LED Indium in ein flüssiges Metallkonzentrat überführt werden. Im Rahmen eines „proof of concept“ wurden 20 mg Indium gediegen aus LCD-Panels hergestellt. Im festen Metallkonzentrat der LED sind weitere Hightech-Metalle enthalten. Durch eine zweistufige Laugung, Extraktion, Gewinnungselektrolyse und Fällung können daraus die Metalle Nickel, Kobalt, Seltene Erden Metalle, Kupfer, Gold und Platin gewonnen werden. Anhand einer ersten ökologischen und ökonomischen Abschätzung können durch dieses Verfahren der CO₂-Ausstoß im Vergleich zur Verbrennung der PVC-haltigen Abfällen gesenkt und Hightech-Metalle zu üblichen Marktpreisen aus Abfällen in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Dies führt zu einem geringeren Verbrauch an Primärressourcen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract (Kurzzusammenfassung)	1
Inhaltsverzeichnis	2
1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung	3
2 Planung und Ablauf der Arbeiten	13
2.1 Stoffstrommanagement.....	13
2.2 Thermochemische Versuche.....	18
2.3 Metallrückgewinnung	21
2.4 Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses	21
3 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse	23
3.1 Stoffstrommanagement.....	23
3.2 Thermochemische Versuche.....	24
3.3 Metallrückgewinnung	29
3.4 Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses	31
4 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit Wirtschaftspartnern	44
5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	45
6 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund	46
7 Zusammenfassung	47
8 Ausblick	48
Literaturverzeichnis	49
Anhang	54
Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis.....	54
Anlage 2: Preise für die Ökonomische Betrachtung	55
Anlage 3: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft	56

1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Verwertung chlorhaltiger Abfälle stellt die Entsorgungswirtschaft zunehmend vor Probleme. Selbst Abfälle mit geringen Halogengehalten (bereits ab 1 Ma.-%) müssen aktuell zu hohen Kosten entsorgt werden. Infolge der aufwändigen Abgasreinigung und den Instandhaltungskosten aufgrund von Korrosion sind die Entsorgungskosten in der thermischen Abfallbehandlung innerhalb der letzten drei Jahre um 20 % von durchschnittlich 230 €/t auf 275 €/t gestiegen [Hofmann 2018 und 2021]. Zudem kann es durch die Anwesenheit von Chlor im Verbrennungsprozess zur Dioxinbildung kommen. Daher wäre es sinnvoll alternative Entsorgungs- bzw. Verwertungsmöglichkeiten für chlorhaltige Abfallfraktionen zu etablieren. Erste Investitionen der Industrie zeigen den dadurch entstandenen Handlungsbedarf. So errichtete die Firma Ecoloop in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) eine Pilotanlage, in der chlorhaltige Kunststoffströme in Synthesegas umgewandelt werden, um fossiles Erdgas zu ersetzen. Allerdings wird das Chlor dabei nur in der Asche gebunden und entsorgt. Es steht somit für keine weitere stoffliche Verwertung zur Verfügung [Hüser 2016]. Chlorhaltige Abfälle können beispielsweise aus dem Baubereich (Fenster, Bodenbeläge, Rohre), Elektro- und Elektronikgeräten (EAG), oder Altfahrzeugen (Interieur) stammen. Allein die Mengen des in diesen Fraktionen zu findenden PVC belaufen sich in Bayern jährlich auf etwa 189.100 t, wovon etwa 155.847 t energetisch verwertet werden [Linder 2014]. Nur 33.253 t werden aktuell werkstofflich recycelt (17,6 %). Zusätzlich fallen in Bayern jährlich ca. 202.400 t PVC-haltige Fraktionen aus der Leichtverpackungen (LVP) -Sortierung mit bis zu 4 Ma.-% Chlor an [Dehoust et. al. 2016]. Für chlorhaltige Kunststoffabfälle gibt es nur für Fraktionen mit sehr hohem PVC-Anteil sowie für Fraktionen mit sehr niedrigen Chlorgehalten <1 Ma.-% die Möglichkeit einer werkstofflichen Verwertung.

Insbesondere Materialien aus Elektro-Altgeräten (EAG) und Altfahrzeugen enthalten darüber hinaus viele wertvolle Metalle, die auch aufgrund der geringen Konzentrationen oftmals keinem Recycling zugeführt werden [Taylor 2014]. Mit Hilfe der iCycle®-Technologie ist neben der Dechlorierung hingegen auch eine starke Metellanreicherung möglich, so dass aus einem kostenpflichtigen Abfall ein werthaltiges Recyclingprodukt entsteht. Als Beispiel kann die Schredderleichtfraktion (SLF) aus der Altautoaufbereitung genannt werden, in der aktuell große Mengen an Basismetallen verloren gehen (vgl. [Hiebel 2017]). Diese werden teilweise schon mechanisch nachbehandelt, um sie stofflich für andere Anwendungen zu nutzen. Leider bleiben auch hier unverwertbare Rückstände zurück, die verbrannt oder deponiert werden.

Neben Basismetallen können insbesondere viele Hightech-Metalle aktuell kaum zurückgewonnen werden, obwohl vor allem die europäische Industrie auf eine sichere Rohstoffversorgung angewiesen ist. Im Fokus stehen dabei die von der EU als versorgungskritisch eingestufteten Metalle wie Indium (In), Germanium (Ge), Seltene Erden Metalle (SEM) oder Platingruppenmetalle (PGM), da ihre wirtschaftliche Relevanz hoch und ihre geologischen Vorkommen sehr begrenzt sind [European Commission MEMO 2014]. Nicht nur die Wirtschaft Europas, sondern insbesondere auch die bayerische Wirtschaft hängt maßgeblich von der Versorgung dieser aufgeführten Metalle ab, wie von der Vereinigung der Bayerischen Wirtschaft e. V. in der Studie „Rohstoffsituation der bayerischen Wirtschaft“ festgestellt wurde, da mit ihnen Milliarden an Umsätzen allein in Bayern erzielt werden [Bossardt et. al. 2020 und bifa 2014].

Bei Germanium werden bisher nur Produktionsabfälle recycelt und keine End-of-Life (EoL)-Materialien wie Glasfaserkabel, obwohl dafür 30 % des weltweiten Germaniumverbrauchs verwendet wird [Zhang und Xu 2016 und Martens und Goldmann 2016]. Deren Aufbau besteht aus einer Glasfaser und einer Ummantelung, für die bei alten Kabeln Stahl oder Aluminium und bei neueren Kunststoffe verwendet werden [KEMA 2011]. Bisher werden die Glasfaserkabel thermisch verwertet wofür Entsorgungsgebühren zwischen 50 und 350 €/t anfallen. Chen et al. (2017) führten zur Rückgewinnung von Germanium bereits erste vielversprechende Versuche mit Glasfaserkabeln durch. Hierbei wurden die Glasfasern manuell von der Kunststoffummantelung gelöst, bevor diese mit starken Säuren wie Flusssäure aufgelöst und durch anschließende Flüssig-Flüssig-Extraktion das Germanium zurückgewonnen wurde [Chem et. al. 2017]. Bei den SEM wurden weltweit ca. 14.000 t im Jahr 2012 verbraucht, wovon etwa 7,4 % für die Verwendung als Leuchtstoffgemische gebraucht werden. Am Produktlebensende werden die Leuchtstofflampen aufgrund des Quecksilberanteils deponiert, so dass dem Wertstoffkreislauf jedes Jahr große Mengen an SEM entzogen werden. Lorenz et al. (2015) konnten mittels Feststoffchlorierung bereits SEM aus Leuchtstoffen zurückgewinnen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrensansatzes ist, dass die Leuchtstoffmischungen so auch zusätzlich von Quecksilber befreit werden können [Lorenz et. al. 2015]. Größere Mengen an SEM (ca. 34 Ma.-%) werden hingegen in Form von FeNdB-Magneten beispielsweise in Windkraftanlagen verwendet. Im Rahmen des MagnetoRec-Projekts wurde gezeigt, dass auch diese durch Feststoffchlorierung zurückgewonnen und dem Wirtschaftskreislauf so erneut zur Verfügung gestellt werden können [Lorenz et. al. 2017]. Dieses Projekt und die Arbeiten von Lorenz et al. (2015) beziehen sich jedoch ausschließlich auf Stoffströme bzw. Bauteile, bei denen die SEM sowohl in hohen Konzentrationen als auch in vergleichsweise reiner Form vorliegen. Inwiefern diese Verfahren für weitere Stoffströme, beispielsweise aus der EAG-Aufbereitung, die Leuchtstoffe als auch Magneten beinhalten kann, geeignet sind, bei denen der SEM-Gehalt geringer ist, wird nicht weiter eingegangen. Die Einsatzgebiete der SEM gemäß einer Veröffentlichung des Umweltbundesamtes von 2011 zeigt Tabelle 1 [Feil und Rüttinger 2010].

Tabelle 1: Anteile der Verwendungsbereiche von SEM 2006 [Feil und Rüttinger 2010].

Verwendungsbereich	Anteil 2006
Katalysatoren (für Petroleum, Benzin und als Bestandteil in Autoabgaskatalysatoren und Rußpartikelfiltern)	20,00 %
Magnete	19,07 %
Metallurgie	15,81 %
Polituren	13,02 %
Gläser	12,09 %
Leuchtmittel	7,44 %
Keramik	5,12 %
Andere (z.B. Laser, medizinische Anwendungen, Hochtemperatursupraleiter)	7,44 %

Eine detailliertere Übersicht der Einsatzgebiete von SEM zeigt Abbildung 1. Für jedes der gezeigten Einsatzgebiete sind spezifische Anforderungen an die dort einsetzbaren Sekundärprodukte zu erfüllen.

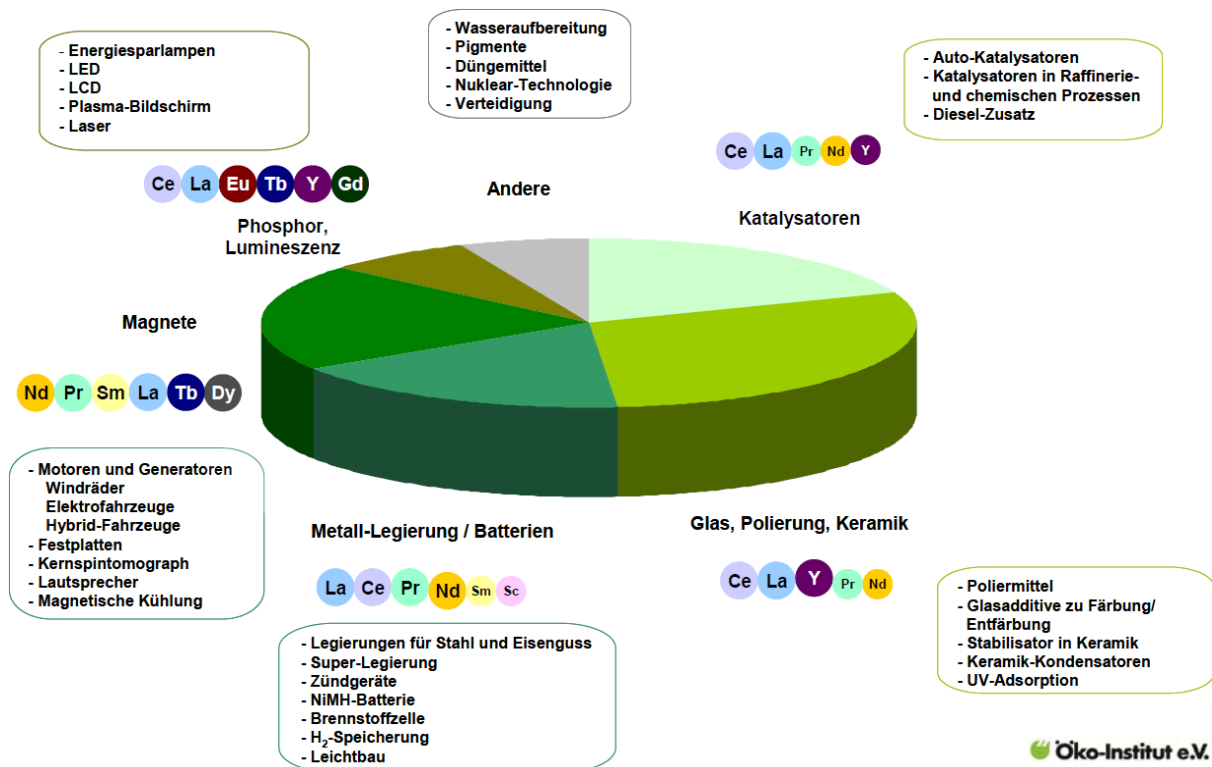


Abbildung 1: Haupt Einsatzgebiete von Seltenen Erden [Öko-Institut Berlin 2011]

Die SEM werden vom Umweltbundesamt als strategische Metalle höchster Kritikalität eingestuft [Öko-Institut Berlin 2011]. Damit besitzt die Entwicklung und Optimierung von Verwertungswegen für diese Stoffgruppe besondere Relevanz.

Zusammen mit den ebenfalls versorgungskritischen Metallen der Platingruppe werden SEM auch beispielsweise in Autoabgaskatalysatoren verwendet. Für deren Produktion werden weltweit ca. 50 % der PGM und ca. 50 % des SEM Cer benötigt. Während die PGM in integrierten Kupferhütten, welche ausnahmslos außerhalb Bayerns liegen, dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt werden können, verbleiben die SEM in der Schlacke. Eine wirtschaftliche Rückgewinnung aus diesen ist bisher jedoch nicht möglich. In Hinblick auf eine vollständige rohstoffliche Verwertung des Autoabgaskatalysators entwickelten Steinlechner und Antrekowitsch (2015) einen hydrometallurgischen Weg. Hierbei wurde neben den ohnehin wertvollen PGM und Cer auch der Aluminiummonolith verwertet. Dabei entstehen als vermarktungsfähige Produkte die PGM, das Cer als Cersulfat sowie Aluminiumsulfat aus dem Aluminiummonolithen [Steinlechner und Antrekowitsch 2015], jedoch sind für die Aufbereitung auch große Mengen von Reinchemikalien wie Schwefelsäure und Salzsäure notwendig. Bei den bisherigen aufgezeigten Recyclingwegen des Autoabgaskatalysators werden somit entweder hohe Temperaturen (pyrometallurgisches Recycling in integrierten Kupferhütten) oder große Mengen an Reinchemikalien (hydrometallurgisches Recycling) benötigt. Beispielhaft zeigt Abbildung 2 eine entsprechende Darstellung für Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh) und Gold (Au) [ReStra 2016]. An diese Erkenntnisse wurde im vorliegenden Projekt „Chlor-Plattform“ angeknüpft.

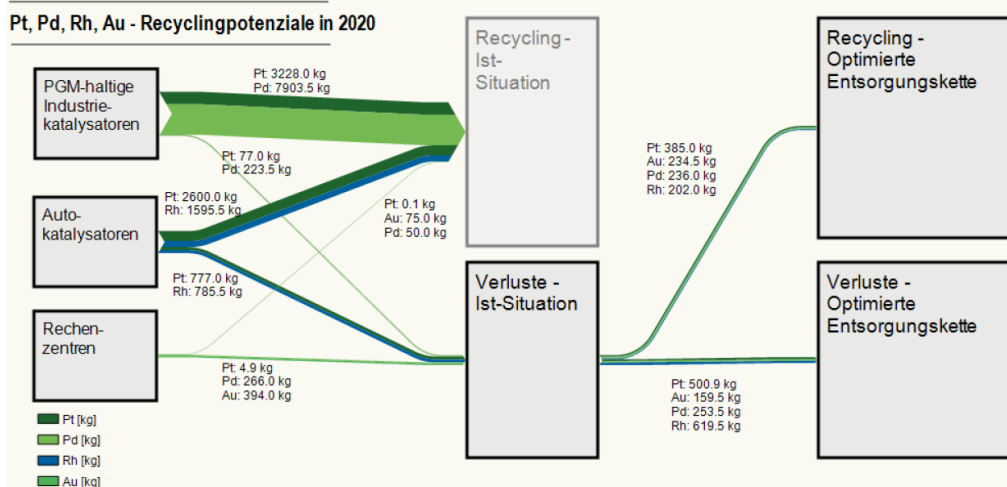


Abbildung 2: Mengenströme von Platin, Palladium, Rhodium und Gold in Ist-Situation und optimierter Entsorgungskette [ReStra 2016]

Bisher gibt es für die Rückgewinnung der SEM aus LED-Lampen in der EU keinen industriellen Prozess, da sie aufgrund der vielen verschiedenen Lampentypen erschwert wird. Diese unterscheiden sich in ihrem Massenanteil an Kunststoff, Metallgehalt und weiteren anorganischen Bestandteilen [Zamprogno et. al. 2020]. Hierbei erfordern auch die umweltgefährdenden Bestandteile von LEDs wie Blei hohe Aufmerksamkeit bei den Recyclingprozessen [Lim et. al. 2011 und 2013]. Zudem gibt es nur wenige Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet, vor allem auch im Hinblick auf die Erforschung eines ökonomischen Recyclings [Mizanur et. al. 2017 und 2019]. Um Recyclingmethoden für EoL-LED anwenden zu können, werden diese vorher an reineren Produktionsresten wie Galliumnitrid (GaN) getestet. So wurden beispielsweise bei Zhan et. al. (2015) nach einem Pyrolyseschritt die Metalle Ga, In, Cu und Au in LEDs durch Vakuum-Metalltrennung sehr effektiv bei den Produktionsresten getrennt, während dies bei den EoL-LED weniger gut gelang [Zhan et. al. 2015]. Bei einem neuen Ansatz von Zhan et al. (2020) für ein Recyclingverfahren von Metallen mittels überkritischen Ethanol aus LED-Lampen, konnten 93,1 % Ga, 85,72 % In, 93,79 % Arsen (As) und 99,99 % Silber (Ag) zurückgewonnen werden [Zhan et. al. 2020]. Auf die Wirtschaftlichkeit der beiden Verfahren wurde allerdings nicht eingegangen.

Am häufigsten wurden jedoch Laugungsansätze für das Recycling beschrieben. Mit Königswasser bei 80 °C wurde bei Murakami et al. (2015) Gold herausgelöst und mit Ionentauscher sowie Thioharnstoff zurückgewonnen. Durch Fällung mit Natriumborhydrid konnte Gold mit nahezu 100%iger Reinheit gefällt werden [Murakami et. al. 2015]. Aus GaN-Produktionsresten konnte bei Swain et al. (2015) nach Vermischen mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3), mechanischem Zerkleinern sowie Rösten und anschließendem Laugen Gallium (Ga) herausgelöst werden. Mit Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Natronlauge (NaOH) bei 25 °C sowie 100 °C wurde die Laugungseffektivität untersucht. Hierbei konnten mit HCl bei 100°C bis zu 73,68 % Gallium gelöst werden [Swain et. al. 2015]. Ein weiterer hydrometallurgischer Ansatz mit einer vorgeschalteten Pyrolyse der LED und anschließender Zerkleinerung vor der Laugung mit HCl, Oxal-, Zitronen- und Apfelsäure wurde von Zhou et al. (2019) untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit Oxalsäure bei 90 °C, 10 g/L als Fest-Flüssig-Verhältnis sowie einer Partikelgröße von 48-75 μm erreicht. So konnten nach 60 min 90,36 % des Galliums herausgelöst werden [Zhou et. al. 2019]. Allerdings wurde bei allen Laugungsverfahren nur auf wenige in den LED

vorhandenen Metalle eingegangen. Andere Ansätze sind beispielsweise die bakterielle Laugung von Pourhossein und Mousavi (2018, 2019). Hier konnten mit dem *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kupfer, Nickel und Gallium herausgelöst werden. Die Laugungseffektivität konnte von 84% bei Kupfer, 96% bei Nickel, 60% bei Gallium auf 83% bei Kupfer, 97% bei Nickel, 84% bei Gallium durch Toleranzerhöhung der Bakterien erhöht werden [Pourhossein et. al. 2018 und 2019]. Allerdings handelt es sich bei allen diesen Laugungsansätzen um einzelne Laboruntersuchungen, die bisher noch nicht in technische Konzepte umgesetzt wurden. Ebenfalls wurde für das Recycling von LED in Flachbildschirmen ein konzeptioneller chemischer Prozess von Ruiz-Mercado et al. (2017) vorgestellt. Jedoch wurde eine Umsetzung nicht durchgeführt [Ruiz-Mercado et. al. 2017]. Die Untersuchung eines mechanischen Prozesses von Martins et al. (2020) mit viel Handarbeit in Brasilien zeigte, dass eine wirtschaftliche Verwertung von LED-Lampen möglich ist [Martins et. al. 2020]. Allerdings ist dies auch nur aufgrund der geringen Lohnkosten in Brasilien möglich und somit nicht auf Bayern oder die EU übertragbar.

Am Beispiel von Indium wird das aktuelle Problem beim Recycling von Hightech-Metallen sehr deutlich gezeigt: Während rund 70 % des gesamten Indiums für die Produktion von LCD verwendet wird, beträgt die Konzentration des wertvollen Metalls im Schnitt nur rund 0,03 Ma.-%. Dies ist zu wenig für ein pyrometallurgisches Recycling [Park et. al. 2009]. Auch hydrometallurgische Ansätze, die im Allgemeinen aus einem ersten Schritt zum basischen oder sauren Aufschluss und einem zweiten Schritt zur Anreicherung der gelösten Stoffe bestehen [Cui und Zhang 2008], erlangten bislang keine Wirtschaftlichkeit. In Vostal (2017) wurde exemplarisch ein Vergleich der Chemikalienkosten zwischen den Arbeiten von Silveira (2015) und Rocchetti (2015) sowie seinen eigenen Ergebnissen in der Arbeit angeführt. Bei Silveira (2015) wurden die Polarisationsfolien aus den LCD mit Lösungsmitteln herausgelöst und die indiumhaltigen Glaspanele anschließend mit Schwefelsäure gelaugt, sodass das Indium anschließend aus der Laugungslösung mit Ammoniumhydroxid ausgefällt werden konnte [Silveira et. al. 2015]. Bei Rocchetti (2015) wurden die LCD-Panele hingegen geschreddert und mit Wasser gewaschen, um organische Komponenten zu entfernen. Anschließend wurde ebenfalls mit Schwefelsäure gelaugt und durch Zugabe von NaOH Indium als Hydroxid ausgefällt [Rocchetti et. al. 2015]. Bei Vostal (2017) wurde das Indium, nachdem es durch Extraktionsschritte und einer Diffusionsdialyse angereichert wurde, mittels Natriumsulfid gefällt. Da die meisten verwendeten Chemikalien im Kreislauf geführt werden konnten, ließen sich die Kosten für die Indiumrückgewinnung stark absenken. Leider wurde bisher jedoch keine stabile Membran für die Diffusionsdialyse gefunden, sodass dieser Prozess bisher nur im Labormaßstab umgesetzt werden konnte [Vostal et. al. 2017]. Neben der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden auch Arbeiten zur Zementierung von Rocchetti et al. (2016) durchgeführt, bei denen durch die Zugabe von Zinkpulver das Indium ausfällt [Rocchetti et. al. 2016]. Rasenack et al. (2014) untersuchten Ionenaustauscher für die Gewinnung von Indium aus den wässrigen Laugungslösungen. Mit Purolit-Harz war es möglich beinahe 100 % der Indiumionen aus der Lösung zu entfernen. Zudem erwähnen die Autoren kurz, dass eine Ausfällung des Indiums durch Zugabe von NaOH in die indiumhaltigen Lösungen möglich sei. Der ausfallende Feststoff enthielt bis zu 15 % Indium, die Methode sei aber nicht wirtschaftlich und wurde daher von den Autoren nicht weiterverfolgt. Welchen Indium-Gehalt die Produkte der Aufbereitung mittels Ionentauscher aufwiesen, ist nicht bekannt [Rasenack und Goldmann 2014]. Die Ergebnisse des BMBF-Projektes InAccess, in dem hydrometallurgische Ansätze aufgrund des Einsatzes teurer Reinchemikalien wie Cl₂ oder HCl keine Wirtschaftlichkeit erlangten, wurden durch nachfolgende Arbeiten von Vostal (2017) bestätigt [Fröhlich

und Rasenack 2014]. Park et al. (2009) hingegen führten im Labormaßstab bereits Versuche mit PVC und LCD-Material durch und erreichten, trotz mit Indium hoch angereicherter LCD-Produktionsrückstände (12,0 Ma.-% In), nur Mobilisierungsgrade von 67 Ma.-% [Park et. al. 2009].

Im BMBF-Projekt gagedta⁺ konnte bei UMSICHT bereits mit einer modifizierten Laboranlage gezeigt werden, dass eine selektive Mobilisierung von Indium aus LCD mittels PVC möglich ist. Infolge des Durchströmens der LCD (0,031 Ma.-% In) konnte nach Optimierungen des Cl/In- sowie der Strömungsverhältnisse ein Konzentrat zurückgewonnen werden, welches >90 Ma.-% des initialen Indiums enthielt. Die in den letzten Jahren bei UMSICHT erlangten Erkenntnisse und aufgebauten Anlagen ermöglichen den Einsatz diverser chlorhaltiger Abfälle. Die Flexibilität in Bezug auf chlorhaltige Abfälle auf der einen und metallhaltige Stoffströme auf der anderen Seite trägt maßgeblich zur Wirtschaftlichkeit der neuen Technologie bei. In Zusammenarbeit mit der Universität Regensburg wurde bereits die Extraktion von Indium auf den genannten Fall angepasst und wurde im Projekt auf weitere Metalle ausgeweitet. Für Schwermetall-Ionen konnten auf Basis von Lignin-Chitin-Filmen bereits entsprechende Ergebnisse präsentiert werden [Breil et. al. 2017].

Arbeiten zur Verwertung von weiteren chlorhaltigen Abfällen sowie End-of-Life Abfällen, welche (weitere) Hightech-Metalle enthalten, sind nicht bekannt. Gleiches gilt für Verfahren zur Dechlorierung von Abfallströmen bei gleichzeitiger Chlornutzung zur Metallrückgewinnung.

Aus den obigen Ausführungen wird deutlich, dass bisherige Ansätze zur Rückgewinnung von Hightech-Metallen, die in geringen Konzentrationen in den Abfallströmen vorliegen, nur im Labormaßstab und für ein kleines Spektrum an Metallen erprobt wurden oder sich auch als nicht wirtschaftlich erwiesen haben. Auch die gemeinsame synergetische Verwertung mit chlorhaltigen Abfällen zur Senkung der Rückgewinnungskosten wurde bislang nicht untersucht. Somit wird der Bedarf an einem im industriellen Maßstab umsetzbaren Verfahren deutlich, das zum einen zur wirtschaftlichen Verwertung chlorhaltiger Kunststoffabfälle und zum anderen zur nachhaltigen Sicherstellung der Versorgung mit kritischen Rohstoffen beiträgt.

Das Gesamtziel des Forschungsvorhabens ist es, einen neuartigen und innovativen Verwertungs- und Recyclingpfad zu entwickeln, bei dem HCl aus chlorhaltigen Kunststoffabfällen zum Recycling von Technologiemetallen genutzt wird und die zurückgewonnen Hightech-Metalle sowie überschüssiges HCl in einer für das produzierende Gewerbe geeigneten Form und Qualität zur Verfügung gestellt wird. Zudem sollen die mit einer Rückgewinnung von HCl und Hightech-Metallen assoziierten ökonomischen und ökologischen Vorteile realisiert, sowie die Erhöhung der Ressourcenproduktivität und die Entkopplung des Wirtschaftswachstums vom Primärrohstoffverbrauch dadurch vorangetrieben werden.

Chlorhaltige Abfälle

Aktuell werden Kunststoffmischfraktionen oder verunreinigte Kunststoffe, die PVC und chlorierte Kunststoffadditive enthalten und nicht mehr weiter sortiert oder werkstofflich verwertet werden können, in Müllverbrennungsanlagen (MVA) thermisch verwertet. Bei der Verbrennung wird der Chloranteil dieser Kunststoffe vollständig in HCl und Cl₂ überführt, welches nicht nur zu starken Korrosionsproblemen und zur Bildung von Dioxinen sowie Furanen führt, sondern auch aufwendig aus dem Rauchgas entfernt werden muss. Dafür kommen bei der Rauchgaswäsche Absorbentien zum Einsatz, die HCl bzw. Cl₂ binden. Die chlorhaltigen Produkte der Rauchgasaufbereitung müssen ihrerseits auf Deponien der Klasse IV entsorgt werden, wodurch das Chlor dem Wirtschaftskreislauf verloren geht. Der Chloreintrag in MVA macht die Rauchgasreinigung grundsätzlich anspruchsvoller und energieaufwendiger. Da der Chloreintrag zudem nicht gleichbleibend konstant ist, sondern Schwankungen unterliegt, ist auch ein technischer Mehraufwand bei der Regelungs- und Steuertechnik notwendig, um Schadstoffe effizient ausschleusen zu können. Bei der thermischen Verwertung von verschmutzten und gemischten Kunststofffraktionen in MVA führen bereits Chlorgehalte von 1 Ma.-% zu Problemen und zu einem finanziellen Mehraufwand bei der Abgasreinigung. Die entstehenden Mehrkosten werden direkt an die Kunden weitergereicht, so dass für die Verwertung PVC-haltiger Mischfraktionen oft 230 €/t anfallen [Hofmann 2018], für reine PVC-Abfälle betragen die Kosten sogar bis zu 700 €/t [Schu und Niedstroj 2008]. PVC-freie Mischkunststoffe hingegen kosten die Entsorger lediglich 80 – 190 €/t [Hofmann 2018].

Hightech-Metalle Indium und Germanium

Die Gewinnung von Indium und Germanium aus End-of-Life Produkten spielt in der Praxis keine Rolle bzw. ist nicht existent. Gründe hierfür sind vielfältig, eine ökonomisch praktikable Gewinnung beider Elemente aus den jeweiligen Abfallströmen scheitert aber in erster Linie an den geringen Mengen, die in den Produkten eingesetzt werden. Dieses Problem wird dadurch verschärft, dass diese Hightech-Metalle selbst in einzelnen Baugruppen dissipativ, also nicht konzentriert an einer Stelle, sondern fein verteilt vorliegen: Indium über die gesamte Fläche der LCD-Panels bzw. Germanium über die gesamte Länge der Lichtwellenleiter von Glasfaserkabeln. Diese Hightech-Metalle finden daher in den aktuell in Europa und Bayern etablierten Recyclingstrukturen keine Beachtung und es existieren keine spezialisierten Recyclingpfade für sie. Wo und in welcher Form die Hightech-Metalle aus dem Wirtschaftskreislauf verschwinden hängt, zumindest bei Indium, von der Art des Displaygerätes ab. Kleine Displaygeräte, wie Mobiltelefone und Navigationsgeräte, werden aufgrund ihrer hohen Edelmetall- und Kupfergehalte teilweise in integrierten Kupferhütten verwertet. Hier könnte Indium theoretisch am Ende eines mehrstufigen Prozesses zurückgewonnen werden. Diese theoretische Möglichkeit besteht allerdings nur bei einer einzigen integrierten Kupferhütte weltweit und wird praktisch nicht umgesetzt, weil die Mengen und Konzentrationen des Indiums für eine wirtschaftliche Rückgewinnung zu gering sind [Hiebel et. al. 2017]. Der Großteil der LCD-Panels geht nach der Demontage der LCD-Geräte wie Laptops oder Fernseher in die thermische Verwertung, wo das Indium zusammen mit dem Glas in die Müllverbrennungsasche übergeht und schließlich deponiert wird. Gleiches geschieht mit Germanium. Ein stoffliches Recycling erfahren die „Trägermaterialien“ beider Hightech-Metalle immerhin zusammen mit dem Glassubstrat als Zuschlagsstoff in der Klinkerherstellung. Ein werkstoffliches Recycling, an dessen Ende die unikalenen Eigenschaften der

Hightech-Metalle wieder zur Verfügung stehen, beispielsweise in Form eines reinen Metalls, existiert jedoch nicht.

Hightech-Metalle in Kfz-Katalysatoren

Bei der Verbrennung von Kraftstoffen in Kraftfahrzeugmotoren entstehen die Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C_mH_n) und Stickoxide (NO_x). Damit diese Schadstoffe nicht in die Umwelt emittiert und zur Gefahr für Mensch und Natur werden, werden sie in Kfz-Katalysatoren mit Hilfe der katalytisch aktiven Hightech-Metalle Platin, Palladium und Rhodium zu unschädlichem CO_2 , H_2O und N_2 umgesetzt. Das leichte Seltenerdmetall Cer in Form von Cerdioxid unterstützt die Schadstoffeliminierung durch seine Fähigkeit kurzzeitig Sauerstoffatome aufnehmen und anschließend wieder abgeben zu können. Weitere SEM insbesondere Lanthan, aber auch Yttrium und Praseodym werden zur thermischen Stabilisierung der Katalysatoren in den Trägermaterialien eingesetzt [Steinlechner und Antrekowitsch 2015]. PGM werden aus Kfz-Katalysatoren lediglich zu 45 bis 55 % in den etablierten Recyclingstrukturen wiedergewonnen [DERA 2014], wobei ein Großteil der Verluste bei der Sammlung entsteht. Auf pyrometallurgischem Wege in einer integrierten Kupferschmelze können 98 % des Platins und 85 % des Rhodiums aus den Kfz-Katalysatoren zurückgewonnen werden. Die übrigen Hightech-Metalle werden allerdings als Verunreinigungen in die Schlacke abgeschieden und ihr werkstoffliches Potential geht damit zu 100 % verloren.

Ziele und Wirkung

1. Bilanzierung chlorhaltiger Abfälle in Bayern

Zu den Entstehungspunkten, (Entsorgungs-)Wegen und finale Verwertungsstellen von chlorhaltigen Abfällen in Bayern liegen wenige Daten vor. Daher ist es ein erstes Projektziel, Informationen zu ihren Mengen, ihren Chlorgehalten, chemischer (Bindungs-)Form des Chlors, enthaltene Wert- und Schadstoffe, Regelmäßigkeit des Anfalls und den Kosten, die bei ihrer Verwertung entstehen, systematisch zu sammeln. Darauf aufbauend sollen die ökologisch und ökonomisch relevantesten Abfälle identifiziert und repräsentative Mengen für die Entwicklung der Plattformtechnologie genutzt werden. Auf Grundlage der gesammelten Informationen können zudem die ökologische und ökonomische Relevanz des Vorhabens besser abgeschätzt werden. Eine genaue Kenntnis über Entstehung und Verbleib chlorhaltiger Abfälle ist auch für die bayrische Politik und Unternehmen von Vorteil, um strategische Entscheidungen betreffend Ressourceneffizienz oder Investitionen treffen zu können.

2. Optimierung und Upscaling der Dechlorierungs- und Chlorierungsverfahrenen

Der bei UMSICHT am Standort Sulzbach-Rosenberg bestehende iCycle[®]-Reaktor wurde im Rahmen des BMBF-Projektes gagenda⁺ entwickelt und ist für die Behandlung von Shredderrückständen aus der EAG-Aufbereitung ausgelegt. Dieser Stoffstrom enthält verschiedene Kunststoffsorten, Metalle sowie Mineralik und weist einen Chlorgehalt von meist >4 Ma.-% auf. Der Fokus liegt aktuell auf der Rückgewinnung der in den Shredderrückständen enthaltenen Metalle. Ein Ziel des Projektes ist die Optimierung und Anpassung der Betriebsweise hingehend zu einer maximalen Chlorausbeute und -abreicherung im Abfallstrom. Gleiches erfolgt für die übrigen, zuvor als besonders relevant identifizierten chlorhaltigen Abfälle. Durch die Optimierung der Dechlorierung entstehen qualitativ hochwertigere, dechlorierte Stoffströme und damit

einhergehend bessere Vermarktungsmöglichkeiten als Ersatzbrennstoff und Reduktionsmittel oder, falls diese Metalle enthalten, als Metallkonzentrat. Durch eine möglichst vollständige Chlorrentfrachtung wird der Chloreintrag in MVA oder Metallhütten (Metallkonzentrat) auf ein Minimum reduziert und deren Betrieb sowie Rauchgasnachbehandlung vereinfacht. Zugleich wird so auch das rohstoffliche Potential der chlorhaltigen Abfälle besser ausgenutzt.

Auch die bereits für Indium in LCD-Panels erprobte Chlorierung soll im Vorhaben optimiert und auf einen größeren Maßstab übertragen werden. Im Vorhaben soll der iCycle®-Reaktor um einen Chlorierungsreaktor mit einer Kapazität von rund 10 kg/h erweitert werden. Diese Erweiterung ist notwendig, weil so für die nachfolgenden Extraktions- und Aufbereitungsschritte ausreichend große Mengen an Hightech-Metalle enthaltendes Kondensat zur Verfügung gestellt werden können. Eine Herausforderung bei der Chlorierung von Hightech-Metallen sind einerseits die vollständige Überführung in Metallchloride und die damit einhergehende Mobilisierung und Entfernung aus LCD-Panels, Kfz-Katalysatoren, Glasfaserkabel, usw. Andererseits stellt auch die vollständige Kondensation der dampfförmigen Metallchloride und verlustfreie Überführung in ein flüssiges, metallhaltiges Produkt eine Herausforderung dar. Ein weiteres Ziel des Forschungsvorhabens besteht daher in der Optimierung des Chlorierungsverfahrens dahingehend, dass die Hightech-Metalle ohne Verluste zunächst aus dem Abfall befreit und für die nachfolgenden Raffinationsschritte zur Verfügung gestellt werden. Die optimierte Rückgewinnung der Hightech-Metalle dient, wie zuvor die optimierte Chlorgewinnung, der verbesserten Ausschöpfung des in den Abfallstoffen enthaltenen Rohstoffpotentials. Ein zusätzliches Ziel dieser Projektphase ist es, mindestens fünf weitere, potenziell recycelbare Metalle für die Plattformtechnologie auszuwählen. So können die ökologischen Vorteile der Chlor-Plattform auch durch andere Hightech-Metalle realisiert und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens insgesamt gesteigert werden.

3. Raffination und Recycling von Hightech-Metallen

In dem Kondensat, in das die Chloride der Hightech-Metalle im Chlorierungsschritt überführt wurden, liegen die Hightech-Metalle bereits in einer Konzentration von 0,1 bis 1,0 Ma.-% vor und somit stärker konzentriert als in den obsoleten Produkten; das Kondensat stellt aber noch kein marktfähiges Produkt dar. Das Ziel in dieser Projektphase ist es die Hightech-Metalle final aus dem Kondensat zu recyceln und in Form eines marktfähigen Produktes in den Wirtschaftskreislauf zurückzuführen. Für die Gewinnung der Hightech-Metalle müssen diese zunächst aus dem Kondensat extrahiert, anschließend voneinander getrennt und schließlich in ihre metallische Form überführt werden. Die Hightech-Metalle sollen möglichst verlustfrei und gleichzeitig in hoher Reinheit gediegen oder in Form von Legierungen oder für die Wirtschaft verwendbaren chemischen Verbindungen zurückgewonnen werden. Begleitend zur Entwicklung des Raffinationsprozesses wird auch eine ökologische Beurteilung durchgeführt, in der für die verschiedenen Extraktionspfade Energieverbrauch, Ressourceneinsatz und anfallende Nebenprodukte bilanziert werden. Ziel ist es nicht nur ein verlustfreies und effektives Verfahren für die Gewinnung der Metalle, sondern auch einen effizienten und ökologisch sinnvollen Weg zu erforschen und umzusetzen.

4. Identifikation optimaler Verwertungs- und Einsatzmöglichkeiten für Neben- und Hauptprodukte

Entlang der Verfahrensschritte der Chlor-Plattform entstehen neben den Hightech-Metallen auch verschiedene Nebenprodukte. Dazu zählen der heizwertreiche, feste Rückstand der Dechlorierung, hochkalorisches Synthesegas, überschüssiges HCl, und verschiedene Extraktions- und Lösemittel. Im Sinne einer ökologisch und ökonomisch vertretbaren und optimierten Behandlung der Abfälle sollen entwicklungsbegleitend die Einsatz- und Vermarktungsmöglichkeiten aller Produkte in realen, existierenden Wirtschaftsprozessen eruiert werden. Dafür ist die genaue Kenntnis der von der Industrie geforderten Qualitäten aller Produkte notwendig. Ziel des Vorhabens ist es keine entsorgungspflichtigen Rest- und Nebenprodukte zu erzeugen. Durch ein ökologisches und ökonomisches Lifecycleassessment werden Optimierungsmöglichkeiten frühzeitig erkannt und können durch Anpassungen in Prozessführung oder Entwicklung neuer Verfahrensmethoden genutzt werden. Diese stehen dann beispielsweise bei einer Einführung einer Recyclingquote für Abfallströme oder Stoffe zur Verfügung. Bei Versorgungsengpässen oder eines erneuten Ausfuhrstopps von Hightech-Metallen aus Förderländern wie China kann so ein Beitrag für die Sicherstellung der Versorgung für die bayerische, deutsche und sogar der europäischen Wirtschaft geleistet werden. Darüber hinaus kann so die Umwelt durch minimierten Bergbau entlastet werden.

2 Planung und Ablauf der Arbeiten

Mit der Plattformtechnologie soll das Recycling der Metalle durch den Einsatz chlorhaltiger Abfälle technisch ermöglicht und wirtschaftlich dargestellt werden. Die Arbeiten werden in vier Abschnitte Stoffstrommanagement, thermochemische Versuche, Metallrückgewinnung und Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses gegliedert.

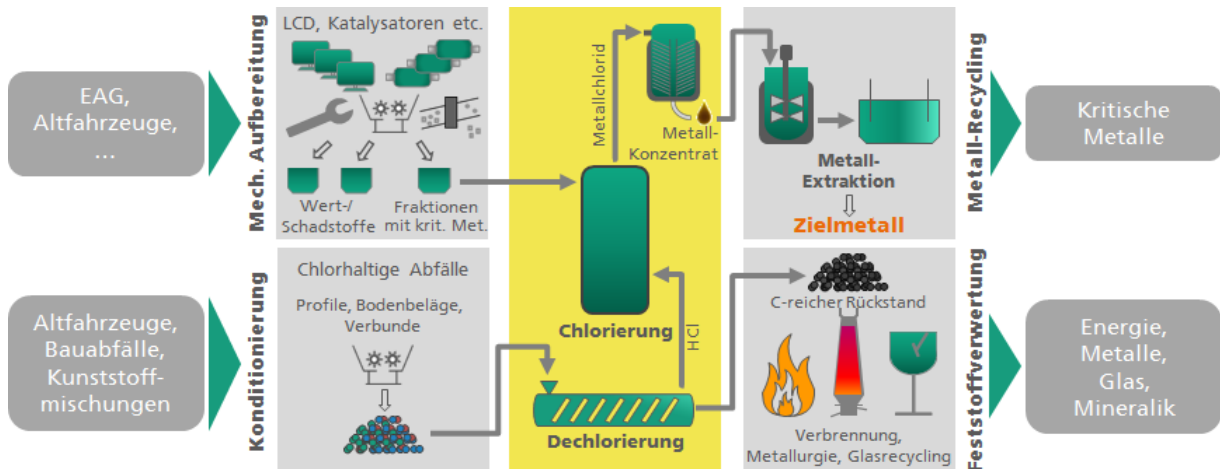


Abbildung 3: Prozessschema von Chlor-Plattform

2.1 Stoffstrommanagement

An der OTH Amberg-Weiden wurden chlorhaltige Abfallströme sowie Abfallströme mit Hightech-Metallen in Bezug auf Massenrelevanz und stofflicher Verwertung recherchiert.

Chlorhaltige Abfallströme

Im Jahr 2017 fielen in Deutschland 695.000 Tonnen PVC-Abfälle an, von denen wurden 257.00 t werkstofflich und 500 t rohstofflich verwertet. Es wurden 7.000 t Beseitigt/Deponiert, 306.000 t in Müllverbrennungsanlagen und 124.000 t als EBS/Sonstiges energetisch verwertet. Von den 695.000 t fielen 568.000 t als Post-Consumer Abfälle an, also Abfälle die nicht bei der Produktion oder Verarbeitung des PVC's entstehen [Conversio 2018].

Eine genauere Aufschlüsselung der Post-Consumer-Abfälle nach ihren Anwendungsbereichen wurde für das Jahr 2013 für Deutschland durchgeführt und steht in der Tabelle 2. Es sind insgesamt 520.300 t Post-Consumer-Abfälle angefallen. Von den Kunststoffverarbeitern und Kunststoffherstellern gehen von den insgesamt 127.000 t nur 24.000 t in die energetische Verwertung und der Rest wird stofflich verwertet [Lindner 2014].

Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, bilden Abfälle aus dem Bereich Verpackungen, Bau und sonstiges mengenmäßig den größten Anteil an der energetischen Verwertung. Nach dem Ende des Produktlebens dieser Einsatzstoffe landen diese in unterschiedlichsten Bereichen. Eine genaue Nachverfolgbarkeit der PVC-Abfälle mit Mengenangaben und Stoffstromflüssen ist Rahmen dieses Projektes nicht machbar.

Verpackungen landen zum Beispiel überwiegend in den Sammelsystemen der Dualen Systeme, (z.B. Gelber Sack, Wertstoffhöfe) und werden größtenteils in entsprechenden Sortieranlagen als PVC-Fraktion ausgeschleust. Dabei ergibt sich eine weitere Fraktion, die Sortierreste, in der auch PVC enthalten ist.

Abfälle aus dem Baubereich sind sehr unterschiedlicher Art, je nach Einsatzgebiet. Während es für Fenster, Fußböden und Dachbahnen bereits Rücknahmesysteme gibt und diese auf weitere Anwendungen ausgeweitet werden, gibt es für andere Produktgruppen, wie Kanalgrundrohre, Tapeten, Profile oder Rolläden, noch keine solche Rücknahmesysteme. Diese fallen auch ziemlich rein als Abfälle entweder aus dem Baubereich- Abriss oder Neubau-, Renovierung, Rückgaben als Neuware durch Mängel oder als Produktionsreste an. Deshalb wurden diese alle als relevanten Abfälle ausgesucht.

PVC-Abfälle aus dem Bereich Fahrzeuge gelangen in Schredderbetrieben in die so genannte Schredderleichtfraktion. Abfälle aus dem Elektro/Elektronikbereich gelangen bei den Verwertern in die Schredderrückstände der EAG-Aufbereitung (EAG-Schredderrückstände). Die anfallende Menge an PVC-Abfällen in Deutschland wurde durch die Einwohnerzahl in Deutschland geteilt, um die PVC-Abfallmenge pro Einwohner zu berechnen. Anschließend wurde die Abfallmenge pro Einwohner mit der Einwohnerzahl in Bayern multipliziert, um PVC-Abfallmenge in Bayern zu berechnen. Somit ergibt sich eine Abfallmenge von PVC in Bayern auf etwa 189.100 t, wovon etwa 155.847 t energetisch verwertet werden [Lindner 2014]. Nur 33.253 t werden aktuell werkstofflich recycelt (17,6 %). Zusätzlich fallen in Bayern jährlich ca. 202.400 t PVC-haltige Fraktionen aus der LVP-Sortierung mit bis zu 4 Ma.-% Chlor an [Dehoust et. al. 2016].

Tabelle 2: Verwertung und Beseitigung von Post-Consumer-Abfällen im Jahr 2013 für Deutschland [Lindner 2014].

Anwendungsbereich 2013	Abfallauf- kommen In t	Beseitigung				
		Total	Werkstofflich	Rohstofflich	Energetisch	Deponie
Verpackungen	115.200	114.300	19.500	750	94.050	900
Bau	219.800	214.300	97.000	0	117.300	5.500
Haushaltswaren, Sport, Spiel	21.000	20.800	200	0	20.600	200
Fahrzeuge	9.800	9.500	1.100	0	8.400	300
Landwirtschaft	24.000	34.300	8.000	0	15.300	700
Elektro/Elektronik	29.500	29.000	12.000	0	17.000	500
Möbel	27.000	26.750	350	0	26.400	250
Medizin	9.000	8.950	100	0	8.850	50
Sonstiges	65.000	53.600	500	0	64.100	400
Total	520.300	511.500	138.750	750	372.000	8.800
		98,3%	26,7%	0,1%	71,5%	1,7%

Von den chlorhaltigen Abfallfraktionen wurden Proben genommen, zerkleinert und der Chlorgehalt mithilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (edRFA) bestimmt. Die Stoffströme mit zugehörigen Chlorgehalten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Chlorgehalt in ppm der relevanten chlorhaltigen Abfälle in Bayern.

Nummer	Stoffstrom	Chlorgehalt
1	Schredderleichtfraktion	4350±57
2	Sortierreste	2827±196
3	EAG Schredderrückstände	3400±328
4	Fensterkante	237263±6233
5	Kabelummantelung	129442±5479
6	Rollade	192827±7120
7	Fensterprofile	249023±6043
8	Kanalgrundrohr	353762±10138
9	Tapete	58033±3496
10	PVC-Fraktion aus dem gelben Sack	8606±1454

Hightech-Metallhaltige Abfallströme

Die EU veröffentlichte 2017 eine Liste mit 27 Rohstoffen, die kritisch für die EU sind, weil bei ihnen das Risiko eines Versorgungsengpasses und dessen Bedeutung für die Wirtschaft größer sind als bei den meisten anderen Rohstoffen. Zu Ihnen zählen Antimon, Baryt, Beryllium, Bismut, Borat, Kobalt, Koks kohle, Flussspat, Gallium, Germanium, Hafnium, Helium, Indium, Magnesium, Natürlicher Graphit, Naturkautschuk, Niob, Phosphorit, Phosphor, Scandium, Siliziummetall, Tantal, Wolfram, Vanadium, Metalle der Platingruppe (Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium und Iridium) (PGM), Schwere seltene Erden (Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Holmium, Lutetium, Terbium Thulium, Ytterbium und Yttrium) (engl. HREE für heavy rare earth elements) und Leichte seltene Erden (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium) (engl. LREE für light rare earth elements) [Europäische Kommission 2014].

Davon sind folgende Rohstoffe Metalle: Antimon, Beryllium, Bismut, Kobalt, Gallium, Germanium, Hafnium, Indium, Magnesium, Niob, Scandium, Siliziummetall, Tantal, Wolfram, Vanadium, PGM, HREE und LREE. Hier wurden insbesondere Metalle betrachtet, die sich zum einen relativ einfach in ihre Chloride überführen lassen und zum anderen, bei denen es bisher kein etabliertes Recyclingverfahren gibt. Im Projekt wurden potentielle Abfallströme mit Hightech-Metallen beprobt und für edRFA Analysen auf <1 mm zerkleinert.

Indium

Indium ging im Jahr 2013 in folgende Anwendungsbereiche: 55 % für Flachbildschirme, 10 % für Legierungen und Lote, 8 % für Photovoltaik, 6 % für Wärmeleitmaterialien, 5 % für Batterien, 4 % für Legierungen, 3 % für Halbleiter und 9 % für Andere [DERA 2016].

LCD-Panels enthalten Indium und sind somit im Fokus bei der Rückgewinnung dieses Metalls. Auch wenn hier schon einige Vorarbeiten von Fraunhofer UMSICHT getätigt wurden, ist eine Rückgewinnung des Metalls noch nicht bewiesen worden. Dieser Abfallstrom dient als Referenzabfallstrom zum einen für die PVC-haltigen Abfallströme als Maß dafür, wie gut das darin

enthaltene Chlor zur Rückgewinnung von Hightech-Metallen dient und zum anderen als Referenz zu den neuen Hightech-Metallhaltigen Abfallströmen für die Überführung der Hightech-Metalle in ein Metallkonzentrat. Die Gesamtmenge an Indium, die in LCD-Panels allein in Deutschland anfällt wird auf 1 bis 3 t geschätzt [UBA 2018].

Die Entsorgungskosten für LCD-Panels betragen 200 €/t (Auskunft von ELECTROCYCLING GmbH vom 21.11.2019).

Germanium

Germanium ging im Jahr 2013 in folgende Anwendungsbereiche: 30 % für Infraroptik, 20 % für Glasfasern, 20 % für Polymerisations - Katalysatoren, 15 % für Elektronik und Solaranwendungen und 15 % für Andere [DERA 2016].

Glasfaserkabel sind die einzige Anwendung, bei der das Germanium relativ konzentriert in einem Abfallstrom vorhanden ist. Abfälle bei der Infrarot (IR)-Optik-Herstellung werden in der Fabrik wieder eingeschmolzen und so werkstofflich recycelt. In EoL-Geräten sind diese zu dissipativ in Elektroschrott enthalten und weltweit findet sich über 90 % dieser Anwendung im militärischen Bereich. Bei der Katalyse findet GeO_2 hauptsächlich im Bereich der (Polymer-) Katalyse Anwendung und liegt somit dissipativ in verschiedenen Produkten vor [ReStra 2016].

Seltene Erden Metalle

Die seltene Erden Metalle gingen mengenmäßig im Jahr 2012 in folgende Anwendungen: 23.005 t für Magnete, 17.005 t für Poliermittel, 14.750 t in FCC-Katalysatoren, 12.540 t in Metallurgie, 9.900 t für Leuchtstoffe, 9.400 t für Batterien, 7.750 t für Glas, 6.755 t für PKW-Katalysatoren, 3.590 t für Keramik, 1.250 t für andere Katalysatoren und 7.250 t für Andere [DERA 2016].

Um die Auswahl der möglichen Abfälle einzugrenzen wurden PKW-Katalysatoren, Batterien und Leuchtstoffe gewählt.

Bei den Kfz-Katalysatoren gehen die SEM auf bisherigen Recyclingrouten verloren, das Recycling konzentriert sich dort aktuell ausschließlich auf die enthaltenen Platin-Metalle. Die edRFA konnte den zerkleinerten Monolithen nicht direkt vermessen, deshalb wurde dieser mit Graphitpulver vermischt. Verunreinigungen vom Graphitpulver wurden ebenfalls analysiert. Die Mittelwerte wurden entsprechend der eingesetzten Massen und Elementgehalten voneinander abgezogen und somit die Elementzusammensetzung des Kfz-Katalysators bestimmt.

NiMH-Batterien wurden ausgewählt, da diese neben den SEM auch Kobalt als weiteres kritisches Metall enthalten. Aufgrund der wachsenden Anzahl an E-Autos ist hier mit größeren Abfallmengen in Zukunft zu rechnen. Für die RFA-Analysen wurde das Metallgehäuse entfernt und die Batterie vermessen. Das Metallgehäuse der Batterie entspricht 23,59 Gew.-% von der Gesamtmasse der Batterie. Im Jahr 2018 wurden 2.351 t NiMH-Batterien in Deutschland in den Verkehr gebracht [UBA 2019].

LED-Stableuchten wurde als ein Abfallstrom für LED-Lampen identifiziert, deren Menge in Zukunft steigen wird. Hierzu wurden die Endkappen und Glasröhren entfernt, damit die Hightech-Metalle für die Vorversuche in höheren Konzentrationen vorliegen.

Platingruppenmetalle

Bei der Produktion und Verwendung der Platingruppenmetalle wird hauptsächlich auf Platin und Palladium eingegangen.

Palladium ging im Jahr 2013 in folgende Anwendungen: 73 % für Autoabgaskatalysatoren, 11 % für Elektronik, 6 % für Chemische Katalysatoren, 5 % für Medizintechnik (inkl. Dentaltechnik), 4 % für Schmuck und 1 % Andere Anwendungen [DERA 2016].

Platin ging im Jahr 2013 in folgende Anwendungen: 36 % für Autoabgaskatalysatoren, 35 % für Schmuck, 10 % für Investment, 6 % für Chemische Katalysatoren, 3 % für Elektronik, 2 % für Medizintechnik (inkl. Dentaltechnik), 2 % in die Petrochemie, 1 % in Glas und 5 % Andere Anwendungen [DERA 2016].

Es wurden Kfz-Katalysatoren als einziger Abfallstoff hier untersucht. Für die Rückgewinnung gibt es bereits etablierte Recyclingrouten, wie integrierte Kupferhütten. Allerdings wird hierbei der Monolith zweimal auf ca. 1100°C erhitzt, bevor nach der Elektrolyse die Trennung und Aufkonzentrierung dieser Metalle erfolgt. Durch eine direkte Chlorierung könnte hier auf ein zweimaliges Aufheizen verzichtet werden und so durch einen niedrigeren Einsatz an fossilen Energieträgern der CO₂-Ausstoß im Recycling verringert werden. Zusätzlich enthält dieser Abfallstrom noch Metalle der seltenen Erden.

Titan

Titan ging im Jahr 2012 in folgende Anwendungen: 56 % für Farben, 27 % für Kunststoffe, 9 % für Papier, 5 % für Carbide, Legierungen und Chemikalien und 3 % Andere Anwendungen [DERA 2016].

Es wurden Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) mit Weißpigment, Schneidstaubpellets, die bei der Bearbeitung des GFK's anfallen, und Lackschlamm, der auch Farbpartikel des Lacks enthält, untersucht.

Siliziummetall

Photovoltaik (PV)-Module sind ein Abfallstrom mit Siliziummetall. Um den Siliziumanteil eines Solarpanels, ohne Aluminiumrahmen und Verkabelungen zu messen, wurde von der Mitte ein Stück (15,58 g) herausgetrennt und das Glas (12,42 g) separat abgetrennt. Das innere des PV-Moduls sowie das Glas des PV-Moduls wurde mittels edRFA gemessen und der Siliziumgehalt des Glases anteilmäßig vom Gesamtsiliziumgehalt abgezogen.

Für die Vorversuche in der Batch-Anlage wurden 7 Abfallströme mit Hightech-Metallen ausgewählt und die Hightech-Metalle wurden in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Auswahl der 7 Abfallströme mit Hightech-Metallen.

Nummer	Stoffstrom	Hightech-Metall
1	LCD-Panel	Indium
2	NiMH-Batterie	Seltene Erden Metalle, Kobalt
3	LED-Stableuchte	Seltene Erden Metalle, Platingruppenmetalle, Titan, Indium, Gallium
4	Glasfaserkabel	Germanium
5	GFK mit TiO ₂	Titan
6	PV-Modul	Silizium, Titan
7	Kfz-Autoabgaskatalysator	Seltene Erden Metalle, Platingruppenmetalle, Titan

2.2 Thermochemische Versuche

Bei Fraunhofer UMSICHT wurden Versuche zur thermochemischen Abtrennung von Chlor aus PVC-haltigen Kunststoffabfällen und Nutzung zur Mobilisierung von Hightech-Metallen durchgeführt. In einem ersten Test wurde der neue Versuchsaufbau mit dem alten Versuchsaufbau verglichen. Im Vergleich zum neuen Aufbau in Abbildung 4 wurde anstelle des Teercrackers der Halogenierungsreaktor installiert.

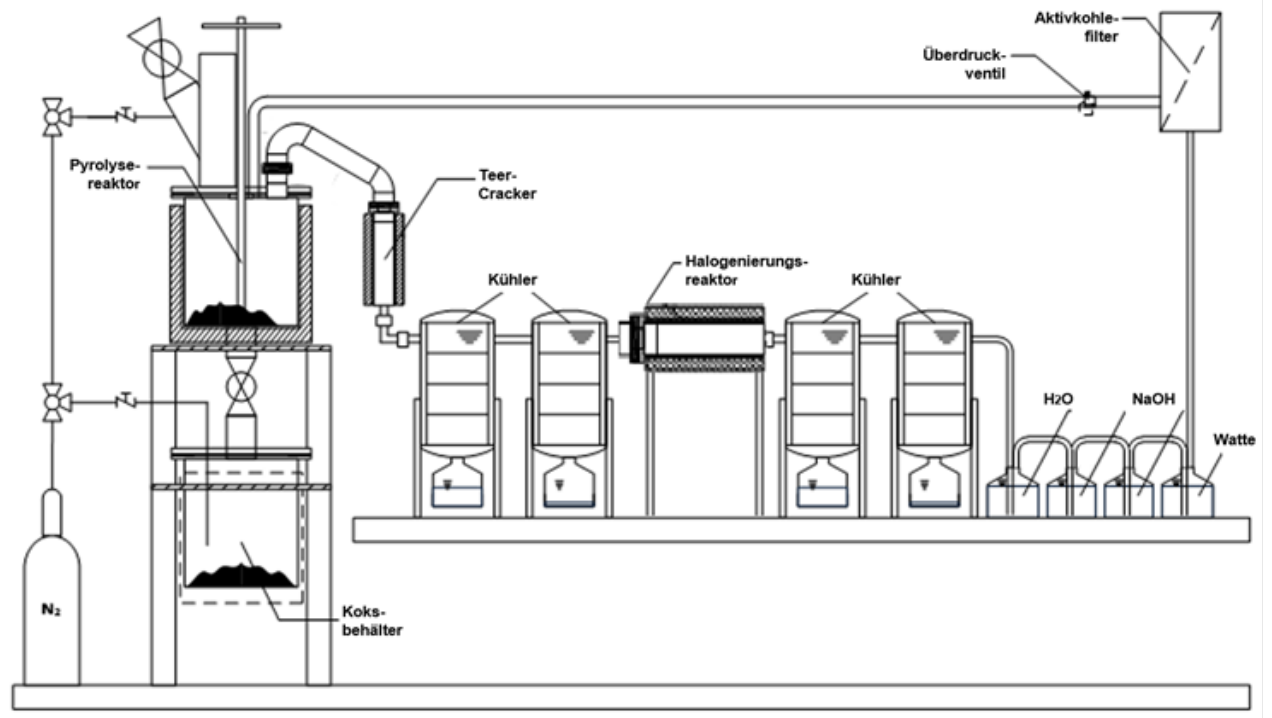


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Technikumsanlage vom neuen Aufbau.

Die Vorversuche im Batch-Reaktor wurden in zwei Versuchsreihen aufgeführt. In einem Halogenierungsreaktor im Technikumsmaßstab wurden ca. 2.100 g LCD-Panels vorgelegt. Unter Sauerstoffausschluss wurde der Halogenierungsreaktor auf über 600°C erhitzt. Hierbei zersetzten sich alle organischen Bestandteile, wie beispielsweise die Polarisationsfolie, wurden verflüchtigt, ausgetragen und in einer Kondensationseinheit als Öl abgeschieden. Nachdem die Öl- und vor allem die Gasbildung abgeschlossen waren, wurde mit der Zugabe der PVC-haltigen Abfälle im vorgeschalteten Pyrolysereaktor begonnen. Der Betrieb des Pyrolysereaktors erfolgt bei Temperaturen über 600 °C. Die PVC-haltigen Abfälle wurden dem Reaktor in 6 Chargen zu je 150 g zugeführt. Das Verhältnis von LCD-Panels zu PVC-haltigen Abfällen beträgt 1:2,8. Als Produkte bildeten sich zum einen ein fester Rückstand (Koks), der nach 30 Minuten Verweildauer in den Koksbehälter entleert und gesammelt wurde. Eine Wasserkühlung verhinderte dabei Nachreaktionen. Eine Ausnahme stelle der Versuch mit der PVC-Fraktion des gelben Sackes dar. Aufgrund von Schäden beim Deckel, konnte der Koks nach 30 min nicht entleert werden und verblieb deshalb im Pyrolysereaktor. Zum anderen entstanden als weitere Produkte je nach Einsatzstoff Pyrolyseöl, welches in der Kühleereinheit, die dem Halogenierungsreaktor vorgeschaltet ist, abgeschieden wurde und HCl-haltiges Pyrolysegas. Dieses wurde zur Chlorierung der Hightech-Metalle im Halogenierungsreaktor verwendet. In der mit Wasser gefüllten Wäschereinheit wurde das überschüssige HCl als Salzsäure aus dem Pyrolysegas abgeschieden. Weitere saure Bestandteile des Pyrolysegases wurden in den beiden Waschflaschen mit Natronlauge abgetrennt. Die gasförmigen Komponenten wurden durch ein mobiles Gasmessgerät der Fa. Pollutek detektiert.

In der ersten Versuchsreihe wurden die verschiedenen chlorhaltigen Abfälle mit LCD-Panels als Referenzmaterial im Halogenierungsreaktor getestet. Hierbei wurde der bei Fraunhofer UM-SICHT getestete Aufbau mit dem neuen Ansatz verglichen. In der zweiten Versuchsreihe wurden PVC-Profile bei über 300 °C thermochemisch behandelt und unterschiedliche Abfälle mit Hightech-Metalle im Halogenierungsreaktor bei unterschiedlichen Mengen und Temperaturen getestet. Diese sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Eingesetzte Massen und Temperaturen bei der Chlorierung der Hightech-Metalle.

Nummer	Stoffstrom	Masse [g]	Temperatur [°C]
1	LCD-Panel	2.100	>600
2	NiMH-Batterie	480	>700
3	LED-Stableuchte	1.000	>700
4	GFK mit TiO ₂	570	>700
5	PV-Modul	2.730	>300
6	Kfz-Autoabgaskatalysator	675	>600

Die folgenden Produkte wurden charakterisiert: Koks aus der thermochemischen Umsetzung von PVC-haltigen Einsatzstoffen, Pyrolyseöl in den Kühlern vor dem Halogenierungsreaktor, fester Rückstand im Halogenierungsreaktor, Metallkonzentrat in den Kühlern nach dem Halogenierungsreaktor, Salzsäure aus der Waschflasche mit destilliertem Wasser und Pyrolysegas. Bis auf Pyrolysegas, dessen Gaszusammensetzung bestimmt wurde, wurden alle Produkte mit edRFA untersucht. Zusätzlich wurden die Heizwerte der Pyrolyseöle bestimmt.

Anhand der Ergebnisse bei den Vorversuchen mit dem Halogenierungsreaktor wurde ein sogenannter „Chlorierungsreaktor“ bei Fraunhofer UMSICHT konstruiert und gebaut. Dieser wurde für eine Füllmenge von ca. 50 kg LCD-Panels und für Temperaturen von über 800 °C im Permanentbetrieb ausgelegt. Der Chlorierungsreaktor wurde in die vorhandenen iCycle®-Demonstrationsanlage eingebaut.

Bei der Inbetriebnahme des Chlorierungsreaktors in der bei UMSICHT vorhandenen iCycle®-Anlage wurde zunächst eine Dichtigkeitsprüfung und die Funktionsfähigkeit der Heizung, Temperatur- sowie Drucksensoren getestet. Anschließend wurde dieser bei zwei Versuche je einmal mit LCD-Panels und LED-Leuchten gefüllt und auf die Zieltemperatur hochgeheizt, ohne den Einsatz von PVC-haltigen Abfällen. Gleichzeitig wurde bei diesen Versuchen der Stickstofffluss erhöht, um die Durchlässigkeit der Feststoffschüttung zu testen.

Bei insgesamt drei Demonstrationsversuchen mit Schredderrückständen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten (kurz: Schredderrückstände) als PVC-haltigen Einsatzstoff und LED-Leuchten als hightech-metallhaltigen Abfallstrom wurde das Upscaling des Prozesses im Demonstrationsmaßstab getestet. Hierzu wurde vor Versuchsbeginn der Chlorierungsreaktor mit LED-Leuchten gefüllt. Die Anlage wurde komplett mit Stickstoff gespült und anschließend der Pyrolysereaktor sowie Chlorierungsreaktor auf über 600 °C erhitzt. Sobald die Temperaturen erreicht wurden, wurde mit der chargenweisen Zugabe der Schredderrückstände begonnen. Das Material wird durch den beheizten Schneckenreaktor befördert und zersetzt sich hierbei in HCl-haltiges Gas, Pyrolyseöl und Koks. Durch die Drehgeschwindigkeit der Schnecke lässt sich die Verweildauer einstellen, welche bei den Versuchen etwa 30 Minuten betragen hat. Am Ende der Schnecke wird der Koks mithilfe einer Schnecke aus dem Pyrolysereaktor ausgetragen und sammelte sich im Koksbehälter. Der Pyrolysedampf (Pyrolyseöl und Gas) wurde aus dem Pyrolysereaktor geleitet und im Zyklon von kleinen Partikeln abgeschieden. Im nachfolgenden Kühler 1 kondensierte das Pyrolyseöl aus. Das HCl-haltige Gas wurde durch den Chlorierungsreaktor geleitet. Hier wurden die kritischen Metalle chloriert und verdampften. Im Kühler 2 und Kühler 3 kondensieren die Metallchloride und Ölbestandteile aus der Zersetzung der LED-Leuchten aus. Überschüssiges HCl im Gas wurde durch einen nachfolgenden Natronlaugewäscher abgeschieden und das gereinigte Gas wurde verbrannt. Das Rauchgas wurde in der nachfolgenden Rauchgasreinigung gereinigt.

2.3 Metallrückgewinnung

Die erzeugten Metallkonzentrate aus den LCD enthielten Indium. Zusätzlich wurde vom flüssigen Metallkonzentrat aus dem alten Aufbau die organischen Bestandteile mithilfe eines Gas-Chromatographiegeräts mit einem Massenspektrometer analysiert. Dieses musste von der kohlenstoffhaltigen Schlacke befreit werden. Diese wurden mit Wasser gemischt und zweimal filtriert. Anschließend wurde das Wasser und flüssige Bestandteile des Metallkonzentrates abdestilliert. Das Indium reicherte sich im Destillationssumpf an. Für die Herstellung von gediegenem Indium wurde zuerst eine Modelllösung von 52 g Indium je Liter aus 4 g Indiumchlorid und 40 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure hergestellt, um die Eignung der Elektroden zu testen. Hierzu wurde eine Spannung von 5,2 Volt angelegt und nach erkennbarer Metallabscheidung beendet. Die Elektroden, aus platinieren Titan, sowie die Spannung wurde für die Gewinnung von Indium aus dem Metallkonzentrat von den LCD-Panels verwendet.

Bei den LED-Panels wurde ein flüssiges Metallkonzentrat und ein festes Metallkonzentrat erzeugt. Das flüssige Metallkonzentrat enthielt insgesamt drei Phasen, eine ölige, eine wässrige und eine silikonhaltige Phase. Das Indium wurde nur in der wässrigen Phase detektiert. Aus dieser kann Indium direkt nach der Destillation elektrolytisch abgeschieden werden. Das feste Metallkonzentrat enthielt weitere Hightech-Metalle wie Kobalt, Kupfer, Nickel, SEM, Gold und Platin, die anschließend durch eine zweistufige Laugung mit 32%iger Schwefelsäure sowie Wasserstoffperoxid und Königswasser herausgelöst wurden. Mithilfe von statistischer Versuchsplanung wurden bei beiden Laugungen die optimalen Parameter Temperatur (Raumtemperatur und 70°C), Fest-Flüssig-Verhältnis (1:10 und 1:5) und Laugungsdauer (2 h und 6 h) festgestellt. Anschließend wurden aus den Laugungslösungen die Metalle durch Elektrolyse, Flüssig-Flüssig-Extraktion und Fällung getrennt.

2.4 Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses

Bei den Analysen wurde festgestellt, dass nur ein kleiner Teil des freiwerdenden HCl-Gases für die Chlorierung der Hightech-Metalle benötigt wurde. Obwohl Salzsäure an sich ein vermarktungsfähiges Produkt darstellt, wurde versucht daraus Eisen(III)chlorid herzustellen. Salzsäure fällt in der chemischen Industrie beispielsweise bei der Herstellung von PVC oder Polyurethan in großen Mengen als Koppelprodukt an und ist dadurch kostengünstig sowie ausreichend am Markt vorhanden. Im ersten Schritt wird HCl mit Eisen zu Eisen(II)chlorid und anschließend mit Chlor zu Eisen(III)chlorid umgesetzt. Hierzu wurde eisenhaltiger Gießereistaub vom Teilprojekt 9 „Rohstoffsicherung und –erhalt durch Aufbereitung und Verwertung von Gießerei-Stäuben – Bayerisches Konsortium für Gießereistaub-Metall-Rückgewinnung - BGMR“ verwendet, um durch die Verknüpfung der Projekte eine Synergie zur Steigerung der Ressourceneffizienz zu erreichen. Hierzu wurden zwei Wege untersucht. Beim ersten Weg wurde der Halogenierungsreaktor mit den Gießereistäuben gefüllt und auf über 700 °C erhitzt, um das gebildete Eisen(II)chlorid zu verdampfen. Beim zweiten Weg wurde 16%ige Salzsäure verwendet, um hydrometallurgisch das Eisen als Eisen(II)chlorid aus den Gießereistäuben herauszulösen. Mithilfe

von statistischer Versuchsplanung wurden die optimalen Parameter Temperatur (Raumtemperatur und 80 °C), Fest-Flüssig-Verhältnis (1:5 und 1:10) und Laugungsdauer (30 min und 60 min) eruiert und anschließend bei den optimalen Parametern mit einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:7,5, einer Temperatur von 50 °C und für 45 min wiederholt.

Die dechlorierten Stoffströme wurden teilweise vorher mit Wasser gewaschen, um Salze zu entfernen, damit diese als Ersatzbrennstoff in Zementwerken oder in integrierten Kupferhütten wiedereingesetzt werden können.

Die Wiedereinsatzmöglichkeiten der Hightech-Metalle Indium, Kobalt, Kupfer, Nickel, SEM, Gold und Platin sowie deren Form für die Rückführung in den Wirtschaftskreislauf ist sehr vielfältig. Indium kann beispielsweise als gediegenes Metall mit einer Reinheit von 99,995 % zu Marktpreisen von 242,79 €/kg gehandelt werden oder in Form eines Flüssigproduktes als Nitrat mit einer Konzentration von 15 Gew.-% Indium zu etwa 70 % des Marktpreises von Indium mit einer Reinheit von 99,995 % vermarktet werden. Kobalt kann als Konzentrat von 20 - 30 % Kobaltgehaltes zu 30,22 €/lb gehandelt werden. Die SEM können als Konzentrat zu etwa 1/3 ihres jeweiligen Marktwertes und Gehaltes im Konzentrat vermarktet werden, sodass hier zur Rückführung in den Wirtschaftskreislauf eine vorherige Auftrennung der SEM sowie Weiterverarbeitung zum Metall nicht erforderlich ist. Nickel, Kupfer, Gold und Platin können gediegen in unterschiedlichen Reinheiten vermarktet werden.

Die Prozesse wurden in Anlehnung an die Methodik DIN EN ISO 14040 / 14044 zur Erstellung einer Ökobilanz durchgeführt und eine erste Wirtschaftlichkeitsabschätzung erstellt.

3 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse wird entsprechend wie bei Kapitel 2 in vier Abschnitte Stoffstrommanagement, thermochemische Versuche, Metallrückgewinnung und Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses gegliedert.

3.1 Stoffstrommanagement

Chlorhaltige Abfälle

Von den 10 betrachteten chlorhaltigen Abfällen nehmen bezüglich der Massenrelevanz PVC-haltige Fraktionen aus dem gelben Sack sowie Sortierreste mit über 202.400 t in Bayern eine bedeutende Stellung ein. Bei einer Steigerung der Entsorgungskosten von 230 €/t auf 275 €/t während der bisherigen Projektlaufzeit haben sich die Kosten für Entsorger von 46,5 Mio. € auf 55,7 Mio. € signifikant erhöht. Dies zeigt den Bedarf eines alternativen Nutzungsweges zur thermischen Verwertung auf. Schredderleichtfraktionen und EAG Schredderrückstände unterscheiden sich insbesondere aufgrund des Metallgehaltes und Mineralik von den anderen chlorhaltigen Abfällen. Fensterkanten, Rolladen, Kabelummantelungen, PVC-Fensterprofile, Kanalgrundrohre und Tapeten wurde als Beispiele für mögliche Fraktionen aus dem Baubereich ausgewählt. Obwohl diese tendenziell weitgehend werkstofflich verwertet werden können, können aufgrund von Verunreinigungen oder Produktionsfehlern Abfälle anfallen, die bisher thermisch verwertet werden. Diese könnten mit der im Projekt untersuchten Technik somit auch stofflich verwertet werden.

Hightech-Metalle

Die Verwendung von Hightech-Metallen in begrenzten Anwendungen, wie beispielsweise Indium als 89 % für Indium-Zinn-Oxid in beispielsweise LCD-Panels oder verschiedensten Anwendung wie die SEM in NiMH-Batterien, LED-Stableuchten und Kfz-Autoabgaskatalysatoren mit weiteren Hightech-Metallen führte zu der Auswahl von 7 Hightech-Metallhaltigen Abfallströmen. Aus diesen können die Hightech-Metalle noch nicht recycelt werden. In der Tabelle 6 sind diese aufgeführt und die jeweiligen Hightech-Metalle hervorgehoben, für die im Rahmen des Projektes eine neue Recyclingmethode aufgezeigt werden soll

Der Indiumgehalt der untersuchten LCD-Panels beträgt 83 ± 5 ppm. Der Germaniumgehalt der untersuchten Glasfaserkabel beträgt 679 ± 277 ppm. Der Gehalt an Seltenen Erden Metallen beträgt im Mittel 20.183 ppm und an Platingruppenmetallen 1.965 ppm bei Kfz-Katalysatoren. Der Elementgehalt in NiMH-Batterien beträgt von Seltenen Erden Metallen 11.497 ± 1.542 ppm und 6.062 ± 565 ppm Kobalt und. Der Elementgehalt bei LED-Leuchten beträgt 585 ± 159 ppm Seltenere Erden Metalle, 74 ± 4 ppm Platingruppenmetalle, 8.710 ± 857 ppm Titan und 28 ± 7 ppm Gallium. Der Titangehalt beträgt bei GFK's mit TiO_2 20.613 ± 2.050 ppm Titan. In PV-Modulen ist ein metallischer Siliziumgehalt von 5,9 % vorhanden.

Tabelle 6: Abfallströme bei denen die markierten Hightech-Metalle bevorzugt Wiedergewonnen werden.

Nummer	Stoffstrom	Hightech-Metall
1	LCD-Panel	Indium
2	NiMH-Batterie	Seltene Erden Metalle, Kobalt
3	LED-Stableuchte	Seltene Erden Metalle, Platingruppenmetalle, Titan, Indium, Gallium
4	Glasfaserkabel	Germanium
5	GFK mit TiO ₂	Titan
6	PV-Modul	Silizium
7	Kfz-Autoabgaskatalysator	Seltene Erden Metalle, Platingruppenmetalle, Titan

Für die Versuche in der Demonstrationsanlage wurden komplette LED-Leuchten verwendet. Darin wurden folgende Elemente detektiert: 80±47 ppm SEM, 2±2 ppm Platingruppenmetalle, 77±28 ppm Nickel, 1±1 ppm Indium, 23±4 ppm Gallium, 3.516±2.106 ppm Kupfer, 10±3 ppm Kobalt und 24±1 ppm Gold. Aufgrund der Verbundbauweise können die tatsächlich enthaltenen Metallgehalte von den detektierten Metallgehalten abweichen.

3.2 Thermochemische Versuche

Bei den thermochemischen Vorversuchen im Batch-Betrieb konnten in der ersten Versuchsreihe, bei denen die chlorhaltigen Abfälle mit LCD-Panels im Halogenierungsreaktor als Referenzabfallstrom getestet wurden, indiumhaltige Metallkonzentrate generiert werden. Deren Indiumgehalt ist Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Gehalt an Indium im Metallkonzentrat [ppm].

Nummer	Stoffstrom	Indium im Metallkonzentrat [ppm]
1	Schredderleichtfraktion (SLF)	11
2	Sortierreste (LVP)	61
3	EAG Schredderrückstände	393
4	Fensterkante	335
5	Kabelummantelung	126
6	Rollade	392
7	Fensterprofile	1057
8	Kanalgrundrohr	267
9	Tapete	1230
10	PVC-Fraktion aus dem gelben Sack	7
11	Fensterprofile (alter Aufbau)	521

Die Menge an erzeugten Metallkonzentraten schwankte je nach Versuch. Somit wurde zur besseren Vergleichbarkeit die prozentuale Überführung des Indiums ins Metallkonzentrat verwendet. Diese ist in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Überführtes Indium von den LCD-Panels in das Metallkonzentrat [Gew.-%].

Nummer	Stoffstrom	Indium in das Metallkonzentrat überführt [Gew.-%]
1	Schredderleichtfraktion	0,9
2	Sortierreste	6,2
3	EAG Schredderrückstände	26,8
4	Fensterkante	29,9
5	Kabelummantelung	13,3
6	Rollade	38,9
7	Fensterprofile	33,3
8	Kanalgrundrohr	29,5
9	Tapete	67,7
10	PVC-Fraktion aus dem gelben Sack	0,5
11	Fensterprofile (alter Aufbau)	49,1

Anhand der relativ überführten Menge an Indium in das Metallkonzentrat konnte festgestellt werden, dass eine vertikale Ausrichtung des Halogenierungsreaktors wie im alten Versuchsaufbau zu einer etwa 50%igen höheren Überführungsrate von Indium führt. Deshalb wurde eine vertikale Ausrichtung für den Einbau des Chlorierungsreaktors in der Demonstrationsanlage ausgewählt. Je höher der Chlorgehalt der PVC-haltigen Einsatzmaterialien, desto mehr Indium wurde in das Metallkonzentrat überführt. So konnte bei den Vorversuchen bis zu 67,7 % bei der Tapete des enthaltenen Indiums in das Metallkonzentrat überführt werden. Hier wurde zusätzlich die Reinigungslösung der Kühler nach dem Halogenierungsreaktor mit edRFA analysiert und Indium detektiert. Nimmt man an, dass das darin enthaltene Indium Anhaftungen des Metallkonzentrates an den Kühlerwendeln sind, wurden 95 % des Indiums von den LCD in das flüssige Metallkonzentrat überführt.

Bei der Dechlorierung der PVC-haltigen Stoffströme wurden unterschiedliche Gehalte an Chlor entfernt und in der Tabelle 9 aufgeführt. Hierbei wurde die Chlormenge im Koks vom Einsatzmaterial abgezogen.

Tabelle 9: Chlor aus dem Einsatzmaterial entfernt [Gew.-%].

Nummer	Stoffstrom	Chlor aus dem Einsatzmaterial entfernt [Gew.-%]
1	Schredderleichtfraktion	-
2	Sortierreste	-
3	EAG Schredderrückstände	-
4	Fensterkante	94,8
5	Kabelummantelung	57,3
6	Rollade	37,9
7	Fensterprofile	60,5
8	Kanalgrundrohr	86,3
9	Tapete	99,0
10	PVC-Fraktion aus dem gelben Sack	98,7

Bei den Stoffströmen Schredderleichtfraktion, Sortierreste und EAG-Schredderrückstände konnte aufgrund der Messergebnisse keine eindeutige Aussage zur Reduzierung der Chlormenge zwischen dem Einsatzmaterial und dem festen Rückstand getroffen werden. Die Reduktion des Chlorgehaltes liegt hier im Bereich von etwa 8 – 10 %. Dies könnte an der Bildung von feinem Salz liegen, bei denen kleine Partikel sich vermehrt an der Unterseite der Probe ansammelt und dort bei den Messungen mit der edRFA von der Röntgenstrahlung vermehrt detektiert worden sein.

Bei den Stoffströmen Kabelummantelung, Rollade und Fensterprofile ist die Abreicherung von Chlor geringer, da hier das Chlor mit den vorhandenen Füllstoffen – insbesondere auf Calciumbasis – zu Salzen reagiert sind.

Das Chlor bei den Stoffströmen Fensterkante, Kanalgrundrohr, PVC-Fraktion aus gelben Sack und Tapete konnte um bis zu 99 % reduziert werden und somit fast vollständig ein chlorfreier Stoffstrom erhalten werden.

Je nach Stoffstrom wurden bei deren thermochemischer Konversion teilweise Pyrolyseöl und immer Pyrolysegas erzeugt.

Pyrolyseöl wurde bei den Stoffströmen Schredderleichtfraktion, Sortierreste, EAG-Schredderrückstände und PVC-Fraktion aus dem gelben Sack erzeugt. Deren Heizwerte liegen bei etwa 37 MJ/kg.

Die Heizwerte und Gaskomponenten des Pyrolysegases der verschiedenen Stoffströme sind in Tabelle 10 aufgeführt. Interessant sind hier die hohen Heizwerte bei den Sortierresten, EAG-Schredderrückständen, Kabelummantelungen und PVC-Fraktion aus dem gelben Sack für eine potentielle autarke Versorgung zur Beheizung des Pyrolyse- und Chlorierungsprozesses für

eine industrielle Umsetzung. Ebenfalls interessant sind die hohen Gehalte an Wasserstoff bei den Fensterprofilen oder Rolladen.

Tabelle 10: Heizwerte und Gaszusammensetzung des Pyrolysegases [der Rest zu 100 Vol.-% ist N₂].

Stoffstrom	Heizwert [MJ/m ³]	H ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	CH ₄ [Vol.-%]	C _n H _m [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]
Schredderleichtfraktion	10,7	19,4	5,5	2,0	16,3	2,3	4,5
Sortierreste	18,5	14,5	3,1	1,5	17,7	11,2	1,5
EAG Schredderrückstände	15,0	9,1	6,8	1,0	17,9	7,4	5,2
Fensterkante	6,7	16,7	1,6	0,4	8,7	1,7	11,8
Kabelummantelung	14,2	17,2	5,2	5,2	18,0	5,8	5,3
Rollade	13,7	34,8	1,9	2,8	17,1	3,9	3,4
Fensterprofile	12,1	30,3	5,1	2,1	18,1	2,0	4,9
Kanalgrundrohr	9,6	22,5	2,0	1,7	14,4	2,0	6,9
Tapete	5,5	5,9	5,3	2,4	7,0	1,8	13,2
PVC-Fraktion aus dem gelben Sack	14,8	6,6	8,2	5,4	18,1	7,2	0,1
Fensterprofile (alter Aufbau)	6,4	39,5	8,0	1,3	3,1	0,0	3,7

Anhand der Vorversuche im Batch-Betrieb wurde festgestellt, dass Temperaturen über 600 °C bei einer Verweildauer von 30 Minuten für eine fast vollständige Dechlorierung der Stoffströme ausreichend sind. Somit sind Vorversuche zur thermochemischen Umsetzung der PVC-haltigen Abfälle ohne Chlorierungsreaktor in der Demonstrationsanlage zur Optimierung der Temperatur sowie Verweildauer im Rahmen dieses Projektes nicht mehr erforderlich.

In der zweiten Versuchsreihe wurden als PVC-haltiger Kunststoffabfall immer Fensterprofile verwendet und bei über 300 °C thermochemisch behandelt. Der Halogenierungsreaktor wurde mit den unterschiedlichen Stoffströmen LCD-Panel, NiMH-Batterien, LED-Stableuchten, Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) mit Titandioxid (TiO₂), PV-Module und Kfz-Autoabgaskatalysatoren gefüllt.

Die Gewinnung eines flüssigen Metallkonzentrates mit kritischen Metallen erfolgte aus den Stoffströmen LCD-Panel sowie LED-Stableuchten. Darin war in beiden Fällen Indium enthalten. Die Metallkonzentrate der LCD enthalten neben Indium auch die Bestandteile Aceton (4,47 %), Essigsäuremethylester (16,75 %), Essigsäure (23,29 %), Ethylacetat (10,32 %) und weitere Bestandteile in kleineren Mengen.

Bei den LED-Stableuchten konnte trotz der zahlreichen verschiedenen vorhandenen Hightech-Metalle nur Indium in ein Metallkonzentrat überführt werden. Das Metallkonzentrat bestand aus drei Phasen, einer silikonhaltigen, einer öligen und einer wässrigen. Das Indium lag in der wässrigen Phase ohne Verschmutzung durch Ölpartikel vor. Deshalb wird nach der Chlorierung im Halogenierungsreaktor ein hydrometallurgischer Ansatz für die Rückgewinnung von weiteren Hightech-Metallen im weiteren Projektverlauf untersucht.

Bei dem GFK mit TiO_2 und Kfz-Katalysator konnte kein Metallkonzentrat mit Titan bzw. Seltene Erde Metalle sowie Platingruppenmetalle gewonnen werden.

Bei den PV-Modulen konnte das metallische Silizium aus dem PV-Modul entfernt werden. Es bildete sich aufgrund der Versuchsbedingungen vermutlich das leichtflüchtige Trichlorsilan, allerdings reagierte es aufgrund seiner korrosiven Eigenschaften mit dem Stahl des Kühlers. Eine Durchführung der Versuche mit Kühler aus hochwertigen Stahl ist im Projekt nicht vorgesehen, da die dieser sehr teuer sind.

Bei den NiMH-Batterien konnten Kobalt oder die Seltene Erden Metalle nicht in ein flüssiges Metallkonzentrat überführt werden, da diese in einer Legierung vorliegen, welche aufgrund der Versuchsergebnisse gegenüber dem korrosiven HCl-Gas beständig ist (Krishnamurthy und Gupta 2015).

Glasfaserkabel wurden nicht im Halogenierungsreaktor getestet, da hier das Ziel ist, den Kunststoff von der Glasfaser zu entfernen. Aufgrund eines im Rahmen dieses Projektes ökonomisch und ökologisch besser entwickelten Alternativverfahrens wird dieses verwendet. Hierbei wurden die Glasfaserkabel in einer Kugelmühle vorbehandelt. Der Kunststoff wurde gequetscht und die Glasfasern freigelegt sowie weiter zerkleinert. Anschließend konnten durch Sieben ca. 75 Gewichtsprozent des Kunststoffes abgetrennt und voraussichtlich als Rezyklat werkstofflich wiederverwendet werden. Die Siebfraktion mit den Glasfasern kann gegläht werden und daraus könnte Germanium zurückgewonnen werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Rückgewinnung der kritischen Metalle aus LCD-Panels sowie LED-Stableuchten im Demonstrationsmaßstab verifiziert.

Der bei Fraunhofer UMSICHT konstruierte und gebaute Chlorierungsreaktor wurde in der vorhanden iCycle[®]-Anlage installiert.

Bei dem Hochheizen der Einsatzmaterialien wurden die benötigten thermischen Energien ermittelt. Bei den LCD-Panels betragen dieses 1.511 MJ je Tonne und bei LED-Leuchten 2.182 MJ je Tonne.



Abbildung 5: Chlorierungsreaktor während der Inbetriebnahme.

Bei den drei Demonstrationsversuchen mit Schredderrückständen und LED-Leuchten wurde der Pyrolysereaktor und Chlorierungsreaktor jeweils auf über 600 °C erhitzt. Bei den Schredderrückständen wurde bis zu 99 % des enthaltenen Chlors entfernt. Aus den LED-Leuchten konnte bis zu 81 % des enthaltenen Indiums entfernt werden. Dieses kondensierte bei den Vorversuchen im Übergangsstück aus. Durch eine verbesserte Isolierung des Übergangsstückes kann ein frühzeitiges Auskondensieren verhindert werden. In der Tabelle 11 sind die Gehalte an entferntem Chlor aus den Schredderrückständen und Indium aus den LED-Leuchten bei den drei Demonstrationsversuchen aufgeführt.

Tabelle 11: Gehalte an entferntem Chlor aus den Schredderrückständen und Indium aus den LED-Leuchten.

Demonstrationsversuch	Chlor aus dem Einsatzmaterial entfernt [Gew.-%]	Indium aus den LED-Leuchten entfernt [Gew.-%]
1	23,0	47,8
2	98,7	81,3
3	60,9	31,7

3.3 Metallrückgewinnung

Bei der Rückgewinnung von Indium aus den Metallkonzentraten der LCD-Panels wurde die ölige Schlacke entfernt. Durch zahlreiche Versuche konnte gezeigt werden, dass durch folgende Verfahrensschritte die Abtrennung realisiert werden konnte. Als erstes wurde das Metallkonzentrat mit destilliertem Wasser im Volumenverhältnis 1:1,75 gemischt. Um die schwarzen Partikel zu entfernen, wurde die Lösung im zweiten Schritt zweimal mit einem Papierfaltenfilter mit einer Porengröße von 2 µm filtriert. Bei der Filtration verbleibt etwa 1/3 des Indiums aus dem Metallkonzentrat im Filterkuchen. Als dritter Schritt wurde das Filtrat mit dem Indium destilliert, um Lösungsmittel zu gewinnen, die im Metallkonzentrat enthalten sind, um den Indiumgehalt für die Elektrolyse zu erhöhen.

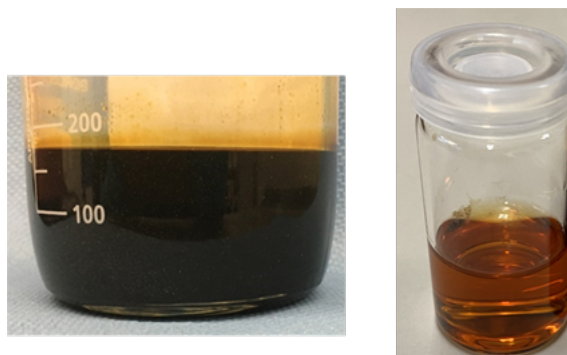


Abbildung 6: Metallkonzentrat (links) und Indiumelektrolytlösung (rechts) für die Indiumgewinnung mittels Elektrolyse

Für die Herstellung von gediegenem Indium wurde zuerst eine Modelllösung von 52 g Indium je Liter aus 4 g Indiumchlorid und 40 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure hergestellt, um die Eignung der Elektroden zu testen. Hierzu wurde eine Spannung von 5,2 Volt angelegt und nach 11 min nach erkennbarer Metallabscheidung beendet.

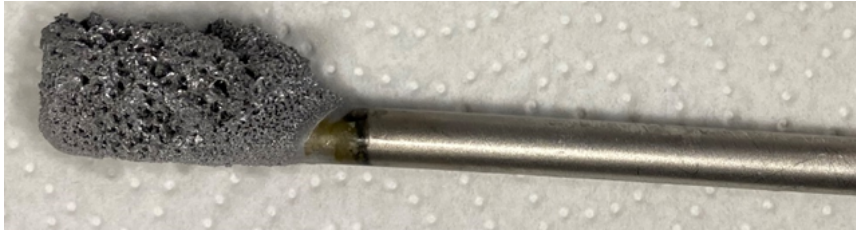


Abbildung 7: Abscheidung von Indium an der Elektrode aus der Modelllösung

Die Elektroden, aus platinieren Titan, sowie die Spannung wurde für die Gewinnung von Indium aus dem Metallkonzentrat von den LCD-Panels verwendet. Aus der Realprobe konnten aus dem Destillationssumpf 20 mg Indium abgeschieden werden. Dies entsprach etwa 57 % des Indiums vom ursprünglich flüssigen Metallkonzentrat. Ein Teil des Indiums verblieb in der Elektrolytlösung.

Somit wurde der „proof of concept“ für die Rückgewinnung von Indium aus LCD gezeigt.

Bei den LED-Leuchten liegt das Indium in der wässrigen Phase vor. Durch Abdampfen des Wassers und anschließender Elektrolyse kann daraus Indium zurückgewonnen werden.

Der feste Rückstand wurde einer zweistufigen Laugung unterzogen. In der ersten Laugung wurde mit 32%iger Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid Kupfer, Nickel, Cobalt und SEM gelöst. Mithilfe von statistischer Versuchsplanung wurden die optimalen Parameter Temperatur, Fest-Flüssig-Verhältnis und Laugungsdauer festgestellt. Die Laugungslösungen wurden mit der edRFA auch mithilfe eines UV-Vis-Spektrometers untersucht. Hierbei stellten sich als optimale Parameter eine Laugungsdauer von 2 Stunden, ein Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10 und Raumtemperatur für diesen Laugungsschritt heraus.

Damit die Metalle dem Wirtschaftskreislauf wieder zugeführt werden können, musste diese aus der Laugungslösung abgetrennt werden. Es stellte sich hierbei folgende Vorgehensweise als die zielführendste heraus: Zuerst wurde Kupfer mithilfe einer Gewinnungselektrolyse bei 3 V mit Platinelektroden gediegen abgeschieden. Als nächstes wurden die SEM mithilfe von 5 Vol.-% Tributylphosphat (TBP) in Octanol abgetrennt. Durch einen anschließenden Stripping-Schritt mit 25%iger Natronlauge konnten die SEM als Konzentrat ausgefällt werden. Nickel konnte aus der eingengten Laugungslösung anschließend elektrolytisch bei einer Kupferkathode und Platina-node bei 3.3 V und 70 °C abgeschieden werden. Kobalt wurde anschließend mit Natronlauge aus der verbleibenden Lösung ausgefällt. Die so erzeugten Konzentrate aus dem ersten Laugungsschritt können dem Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Bei der zweiten Laugung mit Königswasser wurden ebenfalls mithilfe von statistischer Versuchsplanung die optimalen Parameter Temperatur, Fest-Flüssig-Verhältnis und Laugungsdauer untersucht. Die Laugungslösungen wurden mit der edRFA analysiert. Hierbei stellten sich als optimale Parameter eine Laugungsdauer vom 2 Stunden, ein Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:10 und eine Temperatur von 70 °C heraus. Aus der Laugungslösung konnte durch die Zugabe von Eisen(II)chlorid Gold und anschließend durch Ammoniumchlorid Platin qualitativ ausgefällt werden.

3.4 Wiederverwertung von Haupt- und Nebenprodukten sowie ökologische und ökonomische Betrachtung des Prozesses

Überschüssiges HCl

Bei der Verwertung des überschüssigen HCl-Gases wurden verschiedene Verwertungswege aufgezeigt. Bei der Abscheidung des HCl-Gases aus dem Pyrolysegasstrom entsteht Salzsäure. Diese stellt an sich ein vermarktungsfähiges Produkt dar, allerdings wurde versucht daraus Eisen(III)chlorid herzustellen, um ein weiteres Wertprodukt zu erhalten. Es ist Stand der Technik aus Eisenschrott und Salzsäure Eisen(II)chlorid herzustellen. Anschließend wird mit Chlorgas Eisen(III)chlorid hergestellt. Im Rahmen dieses Projektes wurde versucht Eisenschrott durch eisenhaltige Gießerei-Stäube vom Teilprojekt 9 „Rohstoffsicherung und –erhalt durch Aufbereitung und Verwertung von Gießerei-Stäuben – Bayerisches Konsortium für Gießereistaub-Metall-Rückgewinnung - BGMR“ bei der Herstellung von Eisen(III)chlorid zu ersetzen.

Beim ersten Ansatz wurde der Halogenierungsreaktor im Technikum anstelle von Abfällen mit Hightech-Metallen mit den Gießerei-Stäuben befüllt und ebenfalls auf über 600 °C erhitzt. Hierbei bildete sich das Eisen(II)chlorid, allerdings verflüchtigte es sich nicht. Bei diesem Versuch konnten im Pyrolysegas 46,5 Vol.-% Wasserstoff gemessen werden. Da das Eisen(II)chlorid im nächsten Schritt durch Wasser ausgewaschen werden müsste, ist ein Vorteil gegenüber einem hydrometallurgischen Ansatz, bei dem Salzsäure verwendet wird, nicht mehr vorhanden.

Deshalb wurde im zweiten Ansatz das Eisen aus den Gießereistäuben mit Salzsäure herausgelöst. Mithilfe von statistischer Versuchsplanung wurden die optimalen Parameter Temperatur, Fest-Flüssig-Verhältnis und Laugungsdauer untersucht. Die Laugungslösung wurde mit der edRFA untersucht und hierbei sollten möglichst wenig Verunreinigungen vorhanden sein. Wichtig für die Vermarktung ist die Reinheit von Eisen(III)chlorid. Die maximale Menge an Verunreinigungen ist 1 %. Auch bei den optimierten Bedingungen stellte sich heraus, dass der Gehalt an Verunreinigungen 1,8 % im Endprodukt beträgt. Eine Nutzung von eisenhaltigen Gießerei-Stäuben für die Herstellung von Eisen(III)chlorid in der geforderten Reinheit ist somit nicht darstellbar.

Dechlorierte Stoffströme

Der dechlorierte Stoffstrom der EAG Schredderrückstände kann in integrierten Kupferhütten zur Metallrückgewinnung verwendet werden. Der Metallgehalt in dem Rückstand der Schredderleichtfraktion vor allem an Eisen und Kupfer könnte ebenfalls in integrierten Kupferhütten verwendet werden. Das Eisen dient als Schlackenbildner, das Kupfer wird als Metall zurückgewonnen und der Kohlenstoff ersetzt Petrolkoks. Bei den restlichen Stoffströmen wird aufgrund der zahlreichen Additive im PVC, wie Blei, Zink oder Füllstoffe, eine Verwertung als Ersatzbrennstoff in Zementfabriken angestrebt. Diese dechlorierten Stoffströme haben nach der Pyrolyse teilweise einen zu hohen Chlorgehalt für eine direkte Verwendung. Durch zweimaliges Waschen mit destilliertem Wasser konnte der Chlorgehalt von ca. 32 % im Rückstand der Fensterprofile auf ca. 3,5 % reduziert werden, wodurch ein Einsatz in Zementfabriken laut den Werten in der Literatur möglich ist (Bauverlag B. V. GmbH 2015). Durch Soxhlet-Extraktion konnte festgestellt werden, dass ein unterer Chlorgehalt von 2,4 % erreicht werden kann.

Ökologische Bewertung des Prozesses

Bei der Ökologischen Bewertung des Prozesses werden je 2 PVC-haltige sowie Hightech-Metallhaltige Abfälle in Anlehnung an die Methodik zur Erstellung von Ökobilanzen nach DIN EN ISO 14040 / 14044 durchgeführt. Die Gutschriften bei den Prozessen beziehen sich auf die Wirkungsindikatorenwerte der Primärproduktion der jeweils zurückgewonnenen Materialien und Energien. Der Ausstoß bezieht sich auf die Wirkungsindikatorenwerte der benötigten Energien und Materialien bei den Prozessen. Die Differenz ist die Gutschrift von der der Ausstoß des jeweiligen Prozesses abgezogen ist. Die benötigten und erzeugten Mengen an Chemikalien, Stoffströme, elektrischen Stroms, Wärmeenergie stammen aus eigenen Daten. Deren Wirkungsindikatorenwerte sind aus der Datenbank Ecoinvent Version 3.7.1 entnommen. Für überschüssige sowie benötigte Wärme bei den Prozessen wird der Wirkungsindikatorenwert für thermische Energie durch Verbrennung von Erdgas verwendet. Hierbei wird je eine Tonne Abfall, der durch den im Rahmen des Projektes entwickelten Recyclingprozesses hinsichtlich drei Wirkungskategorien betrachtet. Beim Treibhauspotential wird der CO₂-Ausstoß betrachtet und damit der Einfluss auf die Erderwärmung. Bei der Erschöpfung abiotischer Ressourcen wird der Verbrauch an endlichen, nicht erneuerbaren Ressourcen bestimmt. Beim Landverbrauch wird betrachtet, wie viel Fläche durch den neuen Recyclingprozess verbraucht oder eingespart werden kann.

1. LCD-Panels

Bei der Aufarbeitung der LCD-Panels werden die in den Vorversuchen mittleren Massen an generierten Metallkonzentrat sowie überführten Indiums angenommen. Diese betragen je Tonne LCD-Panels 60 kg Metallkonzentrat mit einem Gehalt von 550 ppm. Als Einsatzstoffe werden 5 kWh Strom und 1.511 MJ thermische Energie betrachtet. Filtermaterial wird nicht mitbetrachtet. Der Filtrationsrückstand kann wieder in den Chlorierungsprozess zurückgeführt werden und konvertiert dort hauptsächlich zu Gas, welches verbrannt wird und somit wird dieser als CO₂-Ausstoß angesehen.

Eine Gutschrift der daraus erzeugten Wärme wird nicht mitbetrachtet, um einen Ausgleich zum nicht betrachteten Filtermaterial herzustellen. Die erzeugten Produkte Essigsäure (12 kg), Aceton (2,4 kg), Ethylacetat (2,4 kg), Essigsäuremethylester (9 kg) und Indium (18,7 g) gehen als Gutschrift zum Posten Einsparung ein, ebenso, wie die Einsparung an CO₂ gegenüber der Verbrennung der LCD-Panels (222,15 kg).

In der Abbildung 8 ist das Treibhauspotential je Tonne LCD-Panels aufgeführt. Hierbei kann in dem neu entwickelten Prozess der CO₂-Ausstoß bis zu 1/3 gegenüber der Verbrennung (222,15 kg) wie bei der aktuellen Verwertungsrouten eingespart und zusätzlich Indium wiedergewonnen werden. Bei einer aktuellen Ausbeute von etwa 28 % Indium aus den 1-3 Tonnen verfügbaren Indiums in Deutschland aus LCD-Panels ergeben sich 280 bis 840 kg rückgewinnbares Indium mit diesem aktuellen Verfahren [UBA 2018]. Dies reicht für die Herstellung von 26 bis 78 Mio. Smartphones [Bossardt et. al. 2020].

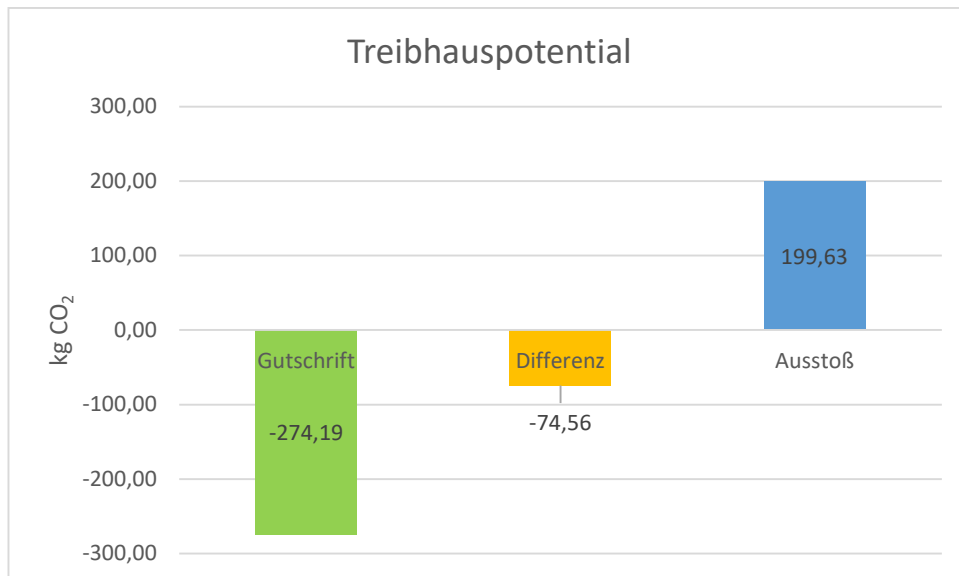


Abbildung 8: Treibhauspotential je Tonne LCD-Panels des Prozesses.

In der Abbildung 9 ist die Erschöpfung abiotischer Ressourcen aufgeführt.

Der Gesamtprozess verbraucht endliche Ressourcen, da hauptsächlich die thermische Energie aus Erdgas (1,00 kg von 1,01 kg) erzeugt wird. Bei einer Nutzung der thermischen Energie des erzeugten Pyrolysegases aus chlorhaltigen Abfällen, kann auch hier eine Einsparung im Prozess erfolgen.

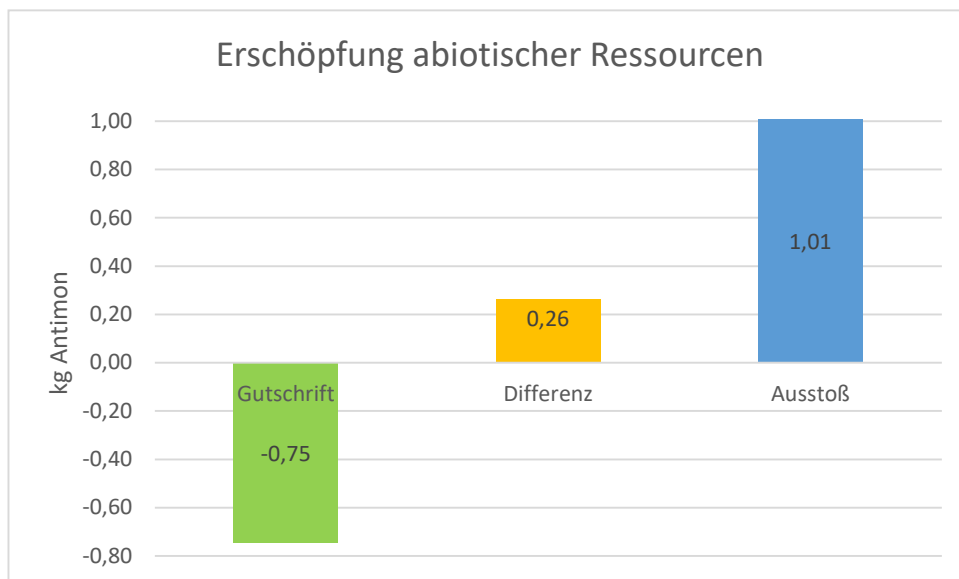


Abbildung 9: Erschöpfung abiotischer Ressourcen je Tonne LCD-Panels des Prozesses.

In der Abbildung 10 ist der Landverbrauch des Prozesses aufgeführt. Eine Einsparung an 1,60 m² Fläche je Tonne LCD-Panels ist durch den neuentwickelten Recyclingprozess möglich. Dies liegt vor allem an der Nutzung der Lösungsmittel Essigsäuremethylester und Essigsäure bei der stofflichen Verwertung des gebildeten Metallkonzentrates.

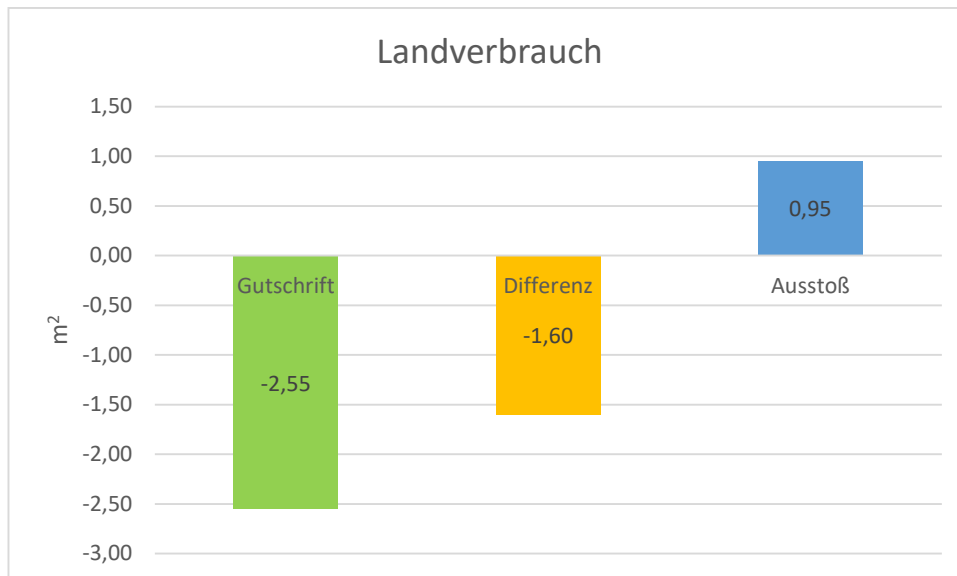


Abbildung 10: Landverbrauch je Tonne LCD-Panels des Prozesses.

2. LED-Leuchten

Bei der Aufarbeitung der LED-Leuchten werden die Daten aus dem Vorversuch für die Masse an flüssigen Metallkonzentrat sowie festen Rückstand verwendet. Ebenfalls wurde angenommen, dass 100% der nachfolgend betrachteten Metalle zurückgewonnen werden können. Je Tonne LED entstehen 38 kg Metallkonzentrat mit einem Gehalt von 1.000 ppm Indium sowie 865,8 kg fester Rückstand. Als Einsatzstoffe werden 30 kWh Strom, 2.182 MJ thermische Energie und der stöchiometrische Verbrauch der Chemikalien Schwefelsäure (79 kg), Salzsäure (59 kg), Salpetersäure (20 kg), Wasserstoffperoxid (26 kg) und Natronlauge (1 kg) betrachtet. Filtermaterial wird nicht mitbetrachtet. Die erzeugten Produkte Lutetiumoxid (167 g), Ceroxid (262 g), Yttriumoxid (14 g), Kupfer (26 kg), Nickel (154 g), Cobalhydroxid (100 g) und Indium (38 g) gehen als Gutschrift zum Posten Einsparung ein. Eine Gutschrift von Gold und Platin wird nicht mitbetrachtet, da hier bei der Menge der Fällungsreagenzien im Überschuss verwendet wurde und nicht mitbetrachtet werden. Außerdem werden Gold und Platin auf den bisherigen Verwertungsweg in integrierten Kupferhütten zurückgewonnen.

In der Abbildung 11 ist das Treibhauspotential je Tonne LED-Leuchten aufgeführt.

Hierbei können durch den neu entwickelten Prozess je Tonne LED im Vergleich zur Primärproduktion der zurückgewonnenen Metalle 535,19 kg CO₂ eingespart werden.

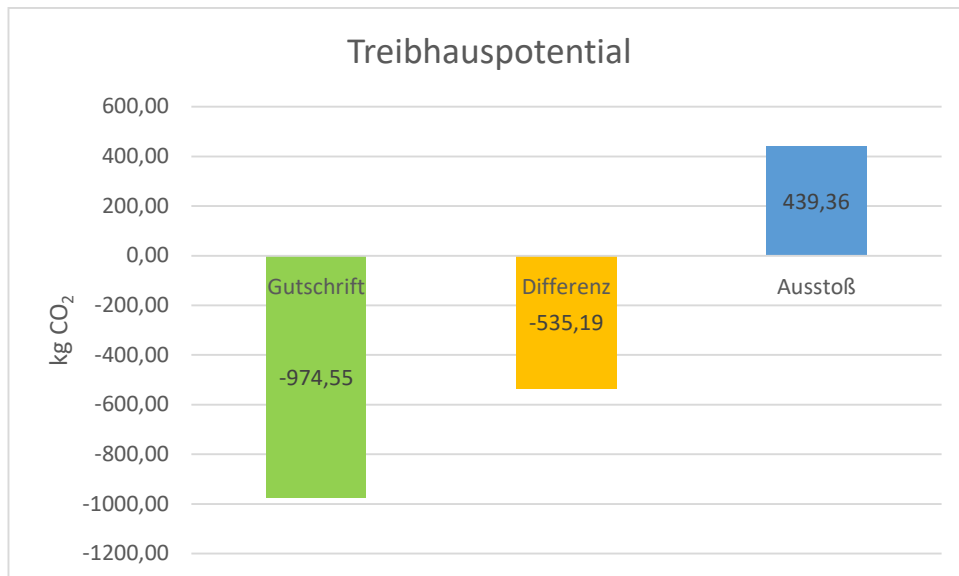


Abbildung 11: Treibhauspotential je Tonne LED des Prozesses.

In der Abbildung 12 ist die Erschöpfung abiotischer Ressourcen aufgeführt.

In dem neu entwickelten Prozess können je Tonne LED im Vergleich zur Primärproduktion der zurückgewonnenen Metalle endliche Ressourcen eingespart werden, die 2,61 kg Antimon entsprechen.

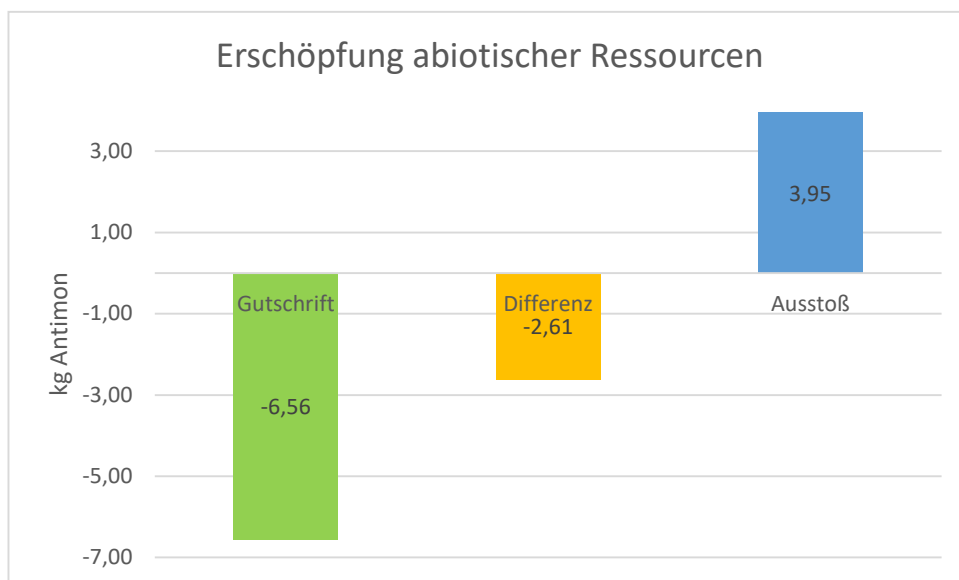


Abbildung 12: Erschöpfung abiotischer Ressourcen je Tonne LED des Prozesses.

In der Abbildung 13 ist der Landverbrauch je Tonne LED aufgeführt.

In dem neu entwickelten Prozess können je Tonne LED im Vergleich zur Primärproduktion der zurückgewonnenen Metalle Fläche eingespart werden, die 446,67 m² entsprechen.

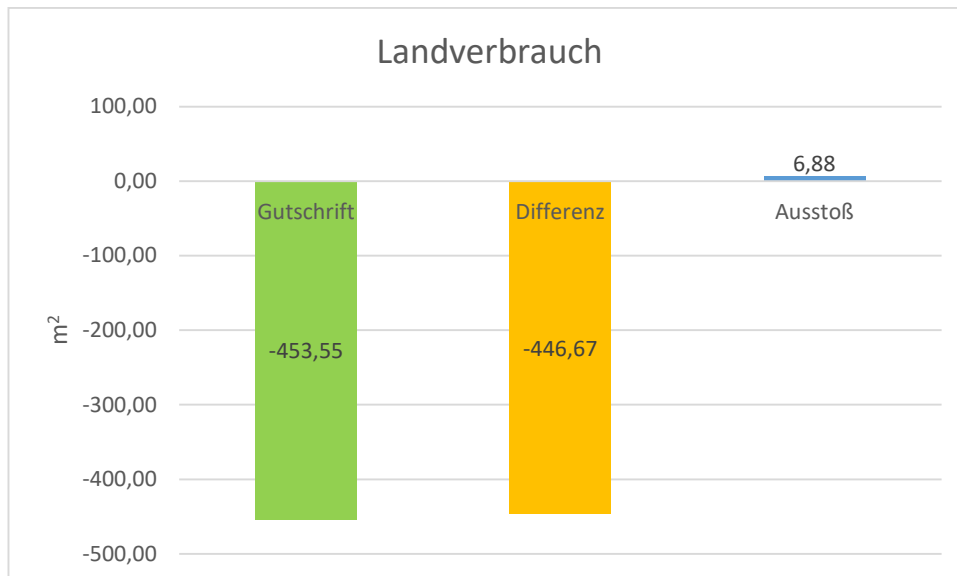


Abbildung 13: Landverbrauch je Tonne LED des Prozesses.

3. Thermochemische Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt (ca. 50 Gew.-% PVC)

Bei der thermochemischen Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt werden die Daten aus dem Vorversuch mit dem PVC-haltigen Stoffstrom PVC-Fensterprofile verwendet. Die benötigte thermische Energie wird mit 2.582 MJ/t angenommen. Der Bedarf an thermischer Energie wird mit der erzeugten Energie aus dem Pyrolysegas von 6.940 MJ/t verrechnet und somit ergibt sich ein Überschuss von 4.358 MJ, welcher als Gutschrift thermische Energie in die Betrachtung einfließt. Als weitere Gutschrift stehen die Vermeidung von 235 kg Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bei der stöchiometrischen Neutralisation bei der thermischen Verwertung, Vermeidung von der Deponierung der Salze bei der Rauchgasreinigung der thermischen Verwertung (350 kg), die Bereitstellung des dechlorierten gereinigten Kokes (167 kg) und Salzsäure (HCl 100%) (222 kg). Dem gegenüber steht ein Ausstoß bei der Deponierung von Salz (CaCl_2) aus dem Waschen des Kokes (137 kg), Abfall aus der Reinigung des Pyrolysegases zur Deponierung unter Tage (96 kg), Natronlauge (96 kg), Wasser zum Waschen des Kokes (178 kg) und Strom für den Betrieb der Pyrolyseanlage (5 kWh).

In der Abbildung 14 ist das Treibhauspotential je Tonne chlorhaltiger Abfall mit hohem PVC-Gehalt aufgeführt. Hierbei kann in dem neu entwickelten Prozess der CO_2 -Ausstoß bis zu 54 % gegenüber der Verbrennung (1.328,21 kg) aufgrund der Freisetzung des Kohlenstoffs bei der aktuellen Verwertungsrouten eingespart werden. Dies liegt neben der Gutschrift des CO_2 bei der Vermeidung von der thermischen Verwertung im Wesentlichen an der Vermeidung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Neutralisation des Chlors, der Vermeidung der Deponierung des gebildeten Salzes aus der Neutralisation und der stofflichen Nutzung von HCl aus der thermochemischen Konversion.

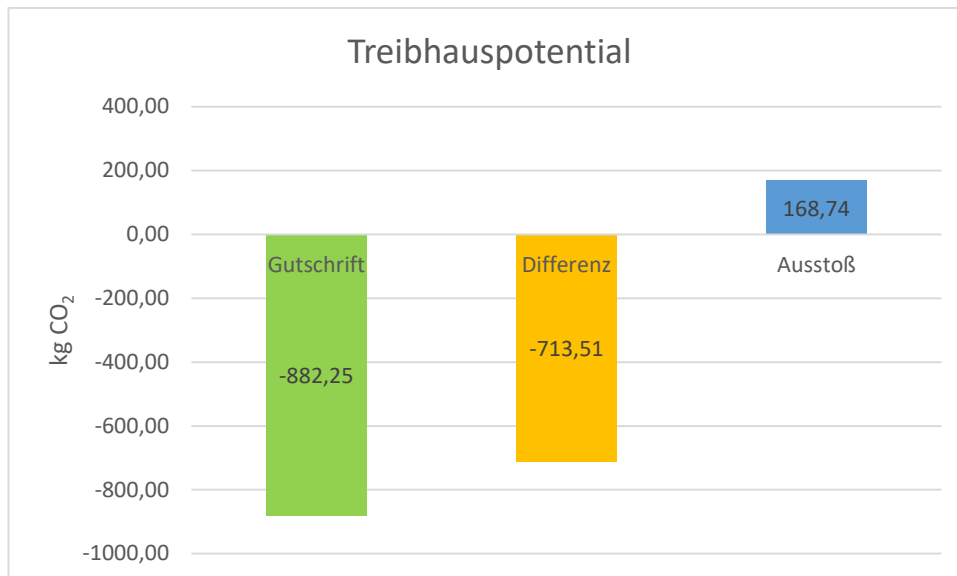


Abbildung 14: Treibhauspotential je Tonne chlorhaltiger Abfall mit hohem PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

In der Abbildung 15 ist die Erschöpfung abiotischer Ressourcen aufgeführt.

In dem neu entwickelten Prozess können je Tonne chlorhaltiger Abfall mit hohem PVC-Gehalt abiotische Ressourcen geschont werden im Wesentlichen zu Vergleich zur Primärproduktion von Wärme aus Erdgas sowie HCl, die 4,39 kg Antimonäquivalente entsprechen. Dies ist besonders in der Gutschrift der thermischen Energie gegenüber der thermischen Energie aus Erdgas (2,85 kg) zurückzuführen.

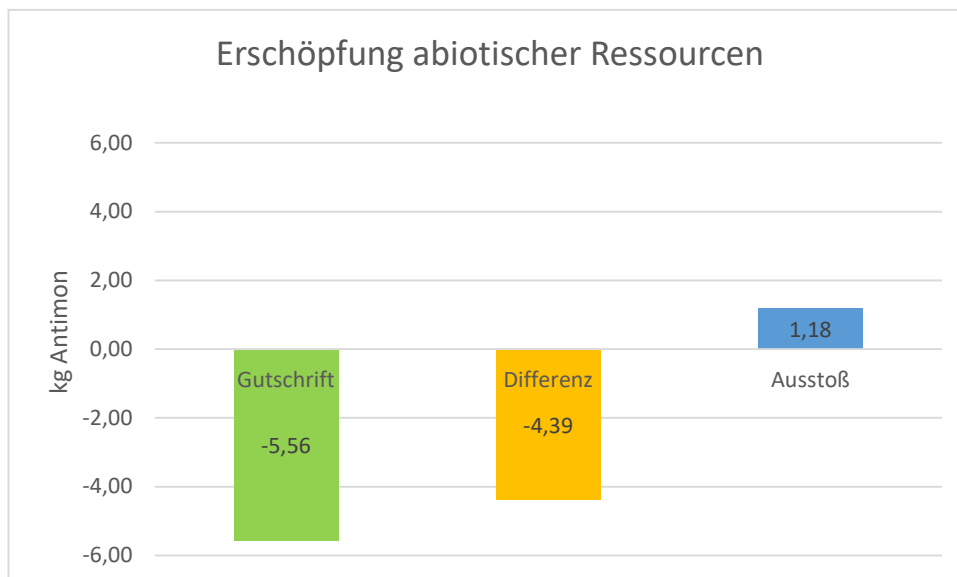


Abbildung 15: Erschöpfung abiotischer Ressourcen je Tonne chlorhaltigen Abfall mit hohem PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

In der Abbildung 16 ist der Landverbrauch je Tonne chlorhaltiger Abfall mit hohem PVC-Gehalten aufgeführt.

Der Gesamtprozess verbraucht weniger Land im Vergleich zur Primärproduktion von HCl (20,90 m²) und Vermeidung der Deponierung der Neutralisationsprodukte aus der Rauchgasreinigung (46,85 m²).

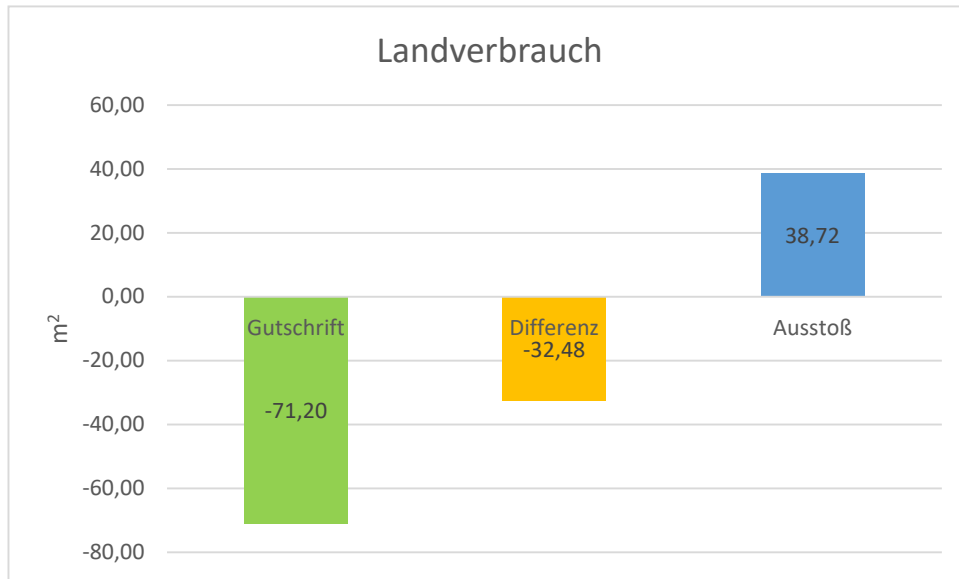


Abbildung 16: Landverbrauch je Tonne chlorhaltigen Abfall mit hohem PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

4. Thermochemische Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit geringeren PVC-Gehalt (ca. 1,6 Gew.-% PVC)

Bei der thermochemischen Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit geringeren PVC-Gehalt wird anhand der Konversion einer Tonne PVC-Fraktion aus dem gelben Sack als Beispiel verwendet. Die benötigte thermische Energie wird mit 2.582 MJ/t angenommen. Der Bedarf an thermischer Energie wird mit der erzeugten Energie aus dem Pyrolysegas von 13.271 MJ/t verrechnet und somit ergibt sich ein Überschuss von 10.689 MJ/t, welcher als Gutschrift thermische Energie in die Betrachtung einfließt. Als weitere Gutschrift stehen die Vermeidung von 0,96 kg Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bei der stöchiometrischen Neutralisation bei der thermischen Verwertung, Vermeidung von der Deponierung der Salze bei der Rauchgasreinigung der thermischen Verwertung (1,4 kg), die Bereitstellung des dechlorierten gereinigten Kokes (147 kg), Pyrolyseöl (346,7 kg) als Substitution von Rohöl und Salzsäure (HCl 100%) (7,8 kg). Dem gegenüber steht ein Ausstoß bei dem Abfall aus der Reinigung des Pyrolysegas zur Deponierung unter Tage (56,5 kg), Natronlauge (56,5 kg) und Strom für den Betrieb der Pyrolyseanlage (5 kWh).

In der Abbildung 17 ist das Treibhauspotential je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalt aufgeführt. Hierbei kann in dem neu entwickelten Prozess der CO_2 -Ausstoß bis zu den 47 % gegenüber der Freisetzung des Kohlenstoffs in der Verbrennung bei der aktuellen Verwertungsrouten eingespart werden. Bei einer in **Bayern** anfallenden Menge von 202.400 t entspricht dies einer **Einsparung** von insgesamt ca. **232.338 t CO_2** gegenüber der thermischen Verwertung [Dehoust et. al. 2016]. Dies liegt im Wesentlichen an der Gutschrift der Substitution von fossilen Rohöl durch das Pyrolyseöl und Erdgas bei der thermischen Energie.

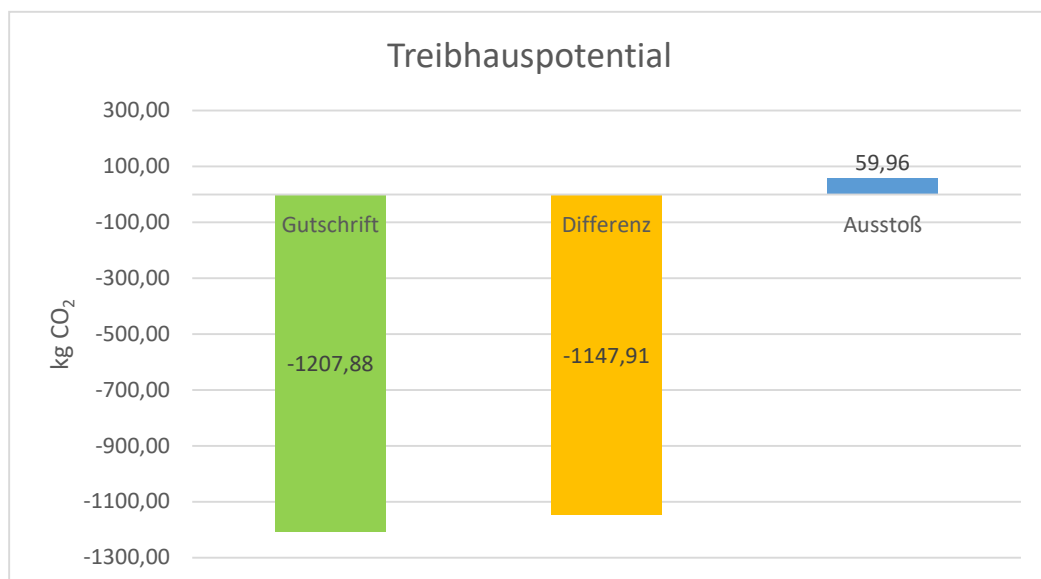


Abbildung 17: Treibhauspotential je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

In der Abbildung 18 ist die Erschöpfung abiotischer Ressourcen aufgeführt.

In dem neu entwickelten Prozess können je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalt abiotische Ressourcen geschont werden, welche durch die Substitution der thermischen Energie gegenüber der thermischen Energie aus Erdgas (6,99 kg) und von Rohöl durch das Pyrolyseöl (9,79 kg) zurückzuführen ist.

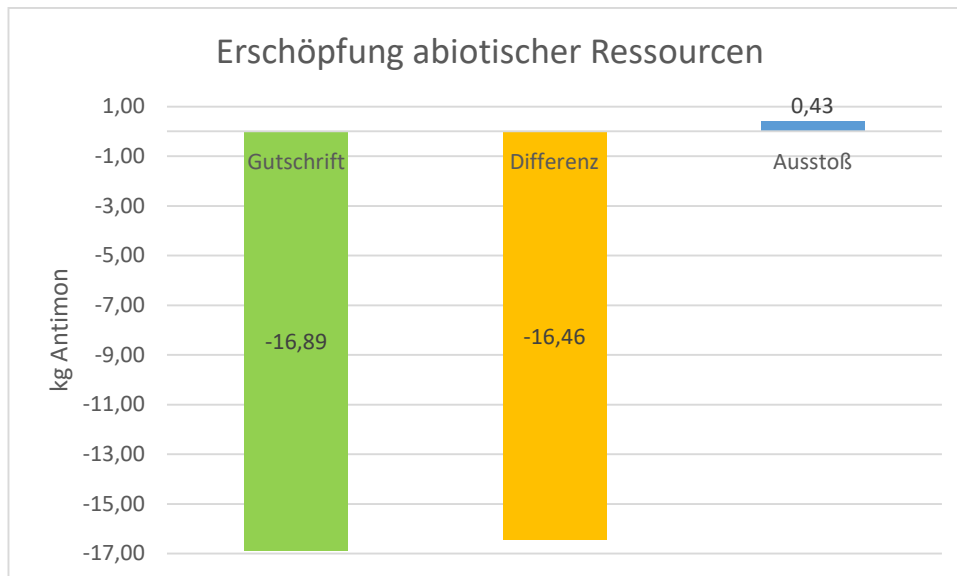


Abbildung 18: Erschöpfung abiotischer Ressourcen je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

In der Abbildung 19 ist der Landverbrauch je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalten aufgeführt.

Im Gesamtprozess wird durch die Deponierung der gebildeten Abfälle ($7,56 \text{ m}^2$) sowie den Bedarf an Natronlauge durch Neutralisation ($4,46 \text{ m}^2$) mehr Land verbraucht als durch die Substitution der thermischen Energie gegenüber der thermischen Energie aus Erdgas ($5,64 \text{ m}^2$) sowie von Rohöl durch das Pyrolyseöl ($3,69 \text{ m}^2$) eingespart wird. Durch Wechsel des Neutralisationsreagenz Natronlauge zu Calciumhydroxid kann der Landverbrauch um $4,2 \text{ m}^2$ reduziert werden.

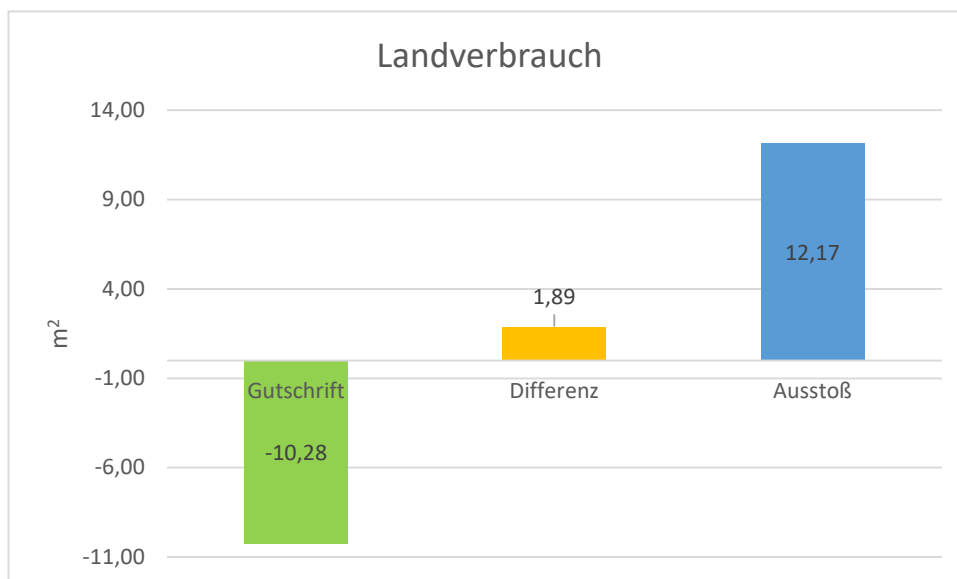


Abbildung 19: Landverbrauch je Tonne chlorhaltigen Abfall mit geringeren PVC-Gehalt bei der thermochemischen Behandlung.

Ökonomische Bewertung des Prozesses

Bei der Ökonomischen Bewertung des Prozesses werden dieselben 4 Abfälle wie in der Ökologischen Betrachtung verwendet. Hierbei sind die Quellen der Werte der Kosten je Einheit in Anlage 2 angefügt. Ein Abgleich der generierten Daten wurde mit den wirtschaftlichen Daten etablierter Prozesse durchgeführt. Hierbei wurden die laufenden Kosten je Tonne abgeschätzt. Die Kosten für den Kauf und Bau der Anlagenteile und Flächenbedarf wurden nicht berücksichtigt. Ebenfalls können sich hier aufgrund des frühen Stadiums einer ersten Kostenabschätzung der hier aufgeführten Kosten Abweichungen von $\pm 30\%$ ergeben (Adams 2016).

1. LCD-Panels

Bei den LCD-Panels ergeben sich je Tonne prozessiertem Material nach ersten Abschätzungen Mehreinnahmen von etwa 53,03 € generiert werden im Vergleich zu 200 € Entsorgungskosten bei der bisherigen thermischen Verwertung.

Tabelle 12: Abschätzung der Kosten je Tonne LCD-Panels.

Position	Menge	Einheit	Einnahmen	Ausgaben	Kosten je Einheit	
LCD-Panels	1	t	200,00		200	€/t
LCD-Rückstand-Deponierungskosten	0,900	t		56,73	63,03	€/t
Erdgas	0,420	MWh		41,98	100,00	€/MWh
Essigsäure 60%ig	0,021	t	34,89		1695,00	€/t
Aceton	2,417	kg	5,75		2,38	€/kg
Ethylacetat	2,417	kg	10,05		4,16	€/kg
Essigsäuremethylester	0,009	t	3,56		395,24	€/t
Indium	0,019	kg	4,54		242,79	€/kg
Strom-Industrie	5,007	kWh		1,05	0,21	€/kWh
Personal	2	h		56,00	28	€/h
Sonstige Kosten				50,00		
Gesamt			258,79	205,76		

2. LED-Leuchten

Bei den LED-Leuchten ergeben sich je Tonne prozessiertem Material nach ersten Abschätzungen Mehreinnahmen von etwa 599,52 € generiert werden. Dies entspricht 30 % höhere Einnahmen im Vergleich zur bisherigen Verwertung in integrierten Kupferhütten bei einer Vergütung von etwa 1982,46 €.

Tabelle 13: Abschätzung der Kosten je Tonne LED-Leuchten.

Position	Menge	Einheit	Einnahmen	Ausgaben	Kosten je Einheit	
geschätzte Kosten für LEDs	1,0000	t		1982,46	1982,46	€/t
Erdgas	1,3468	MWh		134,68	100,00	€/MWh
Strom-Industrie	29,8547	kWh		6,25	0,21	€/kWh
Yttriumoxid	0,0139	kg	0,20		14,46	€/kg
Ceroxid	0,0003	t	0,36		1357,46	€/t
Lutetiumoxid	0,1671	kg	124,13		742,91	€/kg
Abzug als REE-Konzentrat				82,29		
Indium	0,0380	kg	9,23		242,79	€/kg
Cobalthydroxid / Cobalt Konzentrat	0,2228	lb	6,73		30,22	€/lb
Nickel	0,0002	t	5,03		32610,56	€/t
Platin	0,0078	kg	229,32		29430,49	€/kg
Gold	0,0487	kg	2798,27		57410,03	€/kg
Kupfer	0,0263	t	251,67		9562,35	€/t
HCl 31%	0,1910	t		155,49	814,00	€/t
H ₂ SO ₄	0,0790	t		65,22	826,00	€/t
HNO ₃ 53%	0,0395	t		42,28	1071,00	€/t
H ₂ O ₂ 35%	0,0752	t		122,72	1632,00	€/t
Personal	3	h		84,00	28	€/h
Sonstige Kosten				150,00		
Gesamt			3424,93	2825,41		

3. Thermochemische Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt

Bei der thermochemischen Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt ergeben sich je Tonne prozessiertem Material nach ersten Abschätzungen Mehreinnahmen von etwa 228,61 € im Vergleich zu etwa 450 € Entsorgungskosten.

Tabelle 14: Abschätzung der Kosten je Tonne chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt.

Position	Menge	Einheit	Einnahmen	Ausgaben	Kosten je Einheit	
Annahmegebühren	1,000	t	450,00		450	€/t
gewaschener Koks-EBS	0,167	t		8,35	50	€/t
Salz	0,137	t		7,81	57	€/t
Wasser	0,178	t		0,89	5	€/t
HCl 31%	0,716	t	78,43		109,52	€/t
Natronlauge 50%ig	0,191	t		158,86	830,00	€/t
Abfall deponierung (NaOH-Wäscher)	0,096	t		23,93	250	€/t
Strom	5	kWh		1,05	0,21	€/kWh
Wärme Überschuss	1,211	MWh	63,06		52,09	MWh
Personal	4	h		112,00	28	€/h
Sonstiges				50		
Gesamt			591,49	362,88		

4. Thermochemische Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit geringeren PVC-Gehalt

Bei der thermochemischen Behandlung von chlorhaltigen Abfällen mit geringeren PVC-Gehalt ergeben sich je Tonne prozessiertem Material nach ersten Abschätzungen Mehreinnahmen von etwa 377,82 € im Vergleich zu 230 € Entsorgungskosten bei der thermischen Verwertung.

Tabelle 15: Abschätzung der Kosten je Tonne chlorhaltigen Abfällen mit hohem PVC-Gehalt.

Position	Menge	Einheit	Einnahmen	Ausgaben	Kosten je Einheit	
Annahmegebühren	1,000	t	230,00		230,00	€/t
Koks-EBS	0,142	t		7,10	50,00	€/t
HCl 31%ig	0,025	t	2,76		109,52	€/t
Öl	0,347	t	268,47		774,37	€/t
Natronlauge 50%ig	0,113	t		93,79	830,00	€/t
Abfall deponierung (NaOH-Wäscher)	0,057	t		14,13	250,00	€/t
Strom	5	kWh		1,05	0,21	€/kWh
Wärme Überschuss	2,969	MWh	154,66		52,09	€/MWh
Personal	4	h		112,00	28,00	€/h
Sonstiges				50,00		
Gesamt			655,89	278,06		

4 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit Wirtschaftspartnern

Es wurden als mengenmäßig relevante chlorhaltige Abfallströme PVC-haltige Fraktionen aus dem gelben Sack sowie Sortierreste aus der Verarbeitung von Leichtverpackungen identifiziert. Durch die thermochemische Verwertung dieser Stoffströme können zum einen die Müllverbrennungsanlagen aufgrund des geringeren Verschleißes durch die vermiedenen korrosiven Abfälle und aufgrund eines geringeren Aufwandes in der Rauchgasreinigung durch verringerte Dioxin- sowie Furanbildung ihre Kosten verringern. Zum anderen kann das Chlor in Form von HCl stofflich genutzt werden, um Salzsäure zu generieren und zusätzlich Hightech-Metalle wie beispielsweise Indium aus LCD-Panels oder LED-Leuchten zurückzugewinnen. Diese Kombination der Verwertung von chlorhaltigen Abfällen und der Rückgewinnung von Hightech-Metallen stellt als gleichzeitige Lösung von 2 relevanten abfallwirtschaftlichen Problemen in der praktischen Anwendung einen weitgehend neuen Ansatz dar.

Für den Aufbau von Anlagen zur thermochemischen Behandlung der chlorhaltigen und hightech-metallhaltigen Abfällen bieten sich zum einen idealerweise Recyclingbetriebe an, da hier die Stoffströme anfallen und somit ohne Transportweg weiterverarbeitet werden können. Zum anderen sind Anlagen bei Müllverbrennungsanlagen auch geeignet, da die chlorhaltigen und hightech-metallhaltigen Stoffströme zu den MVA transportiert werden und anstelle einer thermischen der thermochemischen Verwertung zugeführt werden können. Durch den neuen Recyclingweg können wie im Abschnitt 3 ausgeführt zusätzliche Einnahmen generiert, der CO₂-Ausstoß erheblich reduziert und Hightech-Metalle zu aktuellen Marktpreisen vermarktet werden.

Die in den Anlagen erzeugten flüssigen als auch festen Metallkonzentrate können an einem zentralen Standort in Bayern weiter raffiniert werden. Die daraus gewonnenen Hightech-Metalle stehen der bayerischen Wirtschaft zur Verfügung.

Die SKH GmbH entwickelt neue Materialien, Produkte und Prozesse mit einem Schwerpunkt auf umweltschonende Prozesse und nachhaltiger Chemie. Das Unternehmen besitzt Erfahrung und ein umfangreiches Portfolio mit Prozessen zur Wiederaufarbeitung von Abfallstoffen und der Rückgewinnung wertvoller Metalle. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes unterstützte die SKH GmbH bei der Auswahl geeigneter Extraktionsmittel für die Aufkonzentrierung und Aufbereitung der Hightech-Metalle in den enthaltenen Flüssigkeiten.

Die generierten Ergebnisse der De-/Chlorierung im Demonstrationsmaßstab im Batch-Betrieb für wenige Stunden können im nächsten Schritt im kontinuierlichen-Betrieb in beispielsweise einem 24 h Test überprüft werden. Aus den erzeugten flüssigen sowie festen Metallkonzentraten kann dann im Technikumsmaßstab die Rückgewinnung der Hightech-Metalle als nächstes Scale-up umgesetzt werden. Dadurch können Risiken für eine spätere industrielle Umsetzung minimiert werden.

5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

„Verwertung chlorhaltiger Kunststoffabfälle und Rückgewinnung kritischer Metalle“, 10. Wissenschaftskongress der DGAW, Dresden (Online-Konferenz), 09.10.2020

„Chlor-Plattform-Verwertung chlorhaltiger Kunststoffabfälle und Rückgewinnung kritischer Metalle“, Recy&DepoTech, Leoben (Online-Konferenz), 19.11.2020

„Chlor-Plattform – Verwertung von Chlorabfällen und Recycling kritischer Metalle“, Forschungsbericht 2021, der Ostbayerischen Technischen Hochschule (OTH) Amberg-Weiden, März 2021

„Thermochemische Verwertung von chlorhaltigen Kunststoffabfällen“, 11. Wissenschaftskongress der DGAW, Dresden, 17.03.2022

6 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund

Das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie (Leitung: Prof. Dr. Werner Kunz) der Universität Regensburg forscht seit Jahren an Ionischen Flüssigkeiten zum Herauslösen verschiedenster Stoffe aus unterschiedlichen Matrices. Während des gesamten Projektes wurde dem wissenschaftlichen Mitarbeiter Zugang zum Institut für Physikalische und Theoretische Chemie gewährt, um die unterschiedlichen Infrastrukturen im Rahmen des interdisziplinären Ansatzes bestmöglich zu nutzen. Ebenfalls wurde im Rahmen von regelmäßigen Besprechungen der Projektfortschritt dargelegt und bei Problemen frühzeitig die bestmögliche Lösung gefunden.

Seit 1990 erarbeitet Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg wirtschaftsnahe Konzepte und Verfahren zu Energie, Rohstoffen und Materialien. Im Institut sind durch seine Mitarbeiter weitreichende Erfahrungen bezüglich der thermochemischen Konversion biomasse-, metall- und polymerhaltiger Abfälle sowie der Nutzung dabei entstehender Öle und Gase vorhanden. In der Abteilung Kreislaufwirtschaft wurde das iCycle[®]-Verfahren entwickelt, das als eine Anlagenkomponente auch in diesem Projekt verwendet wurde. Dem wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden weitreichender Zugang zum Institutsteil Sulzbach-Rosenbach und seiner Labor- sowie Infrastruktur gewährt.

Die SKH GmbH entwickelt neue Materialien, Produkte und Prozesse mit einem Schwerpunkt auf umweltschonende Prozesse und nachhaltiger Chemie. Das Unternehmen besitzt Erfahrung und ein umfangreiches Portfolio mit Prozessen zur Wiederaufarbeitung von Abfallstoffen und der Rückgewinnung wertvoller Metalle. Es unterstützte bei der Auswahl geeigneter Extraktionsmittel für die Aufkonzentrierung und Aufbereitung der Hightech-Metalle in den enthaltenen Flüssigkeiten.

In Austausch mit dem Teilprojekt 9 „Rohstoffsicherung und –erhalt durch Aufbereitung und Verwertung von Gießerei-Stäuben – Bayerisches Konsortium für Gießereistaub-Metall-Rückgewinnung - BGMR“ wurde versucht Eisenschrott durch eisenhaltige Gießerei-Stäube bei der Herstellung von Eisen(II)chlorid aus überschüssigem HCl der chlorhaltigen Abfälle zu ersetzen. Anschließend war eine Umsetzung zu Eisen(III)chlorid vorgesehen, bei dem höchstes 1 % Verunreinigungen vorhanden sind. Hierzu wurde bei Fraunhofer UMSICHT die Chlorierung von Eisen ähnlich zu den Hightech-Metallen und bei der Universität Regensburg ein hydrometallurgischer Weg getestet. Für eine potentielle Vermarktung befanden sich im Zielprodukt mit 1,8 % zu viele Verunreinigungen.

Für die Erstellung eines neuen Ökobilanzmodells vom Dachprojekt wurden Versuchsdaten zur Verfügung gestellt.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurden 10 chlorhaltige Abfälle (Schredderleichtfraktion (SLF), Sortierreste aus dem Verpackungsrecycling, Schredderrückstände aus der Elektro- und Elektronikaltgeräteaufarbeitung, Fensterkanten, Kabelummantelungen, Rolladen, Kanalgrundrohre, Tapeten, Fensterprofile und PVC-Fraktionen aus dem gelben Sack) hinsichtlich deren Eignung zur stofflichen Verwertung und Rückgewinnung von kritischen Metallen untersucht. Ebenfalls wurden 7 Abfälle mit Hightech-Metallen (LCD-Panel, NiMH-Batterie, LED-Stableuchten, GFK mit TiO₂, PV-Modul, Kfz-Autoabgaskatalysator und Glasfaserkabel) ausgewählt, aus denen die Abtrennung der Metalle untersucht wurde. Durch die stoffliche Nutzung chlorhaltiger Abfälle mithilfe thermochemischer Behandlung konnten aus LED-Leuchten und LCD-Panels durch Chlorierung und Verdampfung im Technikumsmaßstab Indium in ein flüssiges Metallkonzentrat überführt werden. Bei den LED-Leuchten konnte zusätzliche ein fester Rückstand mit weiteren Hightech-Metallen zur Rückgewinnung erzeugt werden.

Die Ergebnisse bei den LED-Leuchten konnten vom Technikumsmaßstab in einen Demonstrationsmaßstab erfolgreich übertragen werden. Somit konnte ein Scale-up Faktor von 50 erreicht werden.

Aus den flüssigen und festen Metallkonzentraten konnten die Metalle Indium, Kupfer, Gold, Platin, SEM, Nickel und Kobalt mithilfe von Flüssig-Flüssig-Extraktion, Destillation, Gewinnungselektrolyse und Fällungen erzeugt werden. Im Rahmen eines „proof of concept“ wurden 20 mg Indium gediegen aus LCD-Panels hergestellt.

Aus der thermochemischen Behandlung der chlorhaltigen Abfälle entstanden Gas und je nach Stoffstrom Pyrolyseöl, die energetisch verwertet werden können. Zusätzlich wurde ein dechlorierter fester Rückstand und HCl gewonnen. Der dechlorierte Rückstand kann je nach Stoffstrom im Falle der EAG-Schredderrückstände und SLF in integrierten Kupferhütten oder in Zementwerken als Ersatzbrennstoff verwertet werden. Chlorhaltige Salze im Ersatzbrennstoff können vor der energetischen Nutzung mit Wasser herausgelöst werden. Überschüssiges HCl kann mithilfe von Wasser als Salzsäure oder einer anschließenden Weiterverarbeitung mit Eisenschrott und Chlorgas als Eisen(III)chlorid vermarktet werden.

Anhand einer ersten ökologischen und ökonomischen Abschätzung können durch die Behandlung chlorhaltiger Abfälle der CO₂-Ausstoß sowie Entsorgungskosten gesenkt werden und Hightech-Metalle zu üblichen Marktpreisen aus bisher ungenutzten Abfällen in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Aus den LCD-Panels, die in Deutschland anfallen, könnte mit dem erprobten Verfahren Indium für die Herstellung von bis zu 78 Mio. Smartphones zurückgewonnen werden. Der CO₂-Ausstoß bei einer thermochemischen Verwertung der 202.400 t PVC-haltige Fraktionen aus der LVP-Sortierung in Bayern könnte um ca. 232.338 t CO₂ im Vergleich zu den aktuellen Entsorgungswegen reduziert werden.

8 Ausblick

Anhand der vielversprechenden Ergebnisse bei der thermochemischen Behandlung von chlorhaltigen Abfällen und deren stofflichen Nutzung zur Rückgewinnung von Hightech-Metallen aus Abfällen sind in Hinblick auf eine spätere industrielle Umsetzung ein Scale-up erforderlich, um Risiken zu Minimieren. Hierzu sind folgende entscheidende Schritte notwendig.

Zunächst sind apparative Anpassungen in der vorhandenen Demonstrationsanlage erforderlich. Der Chlorierungsreaktor sollte automatisiert über Förderschnecken mit LCD bzw. LED beschickt und der feste Rückstand nach der Behandlung ausgetragen werden. Der Austrag sollte mit einem Kühlsystem versehen werden, um die Bildung von Dioxinen zu vermeiden. Dadurch können die De-/Chlorierungsschritte kontinuierlich erfolgen. In einem beispielsweise 24 h Testbetrieb können die dort generierten Ergebnisse mit denen im Rahmen dieses Projektes erzeugten Ergebnisse verglichen werden.

Zusätzlich sollte wie im Technikum auch die Demonstrationsanlage um einen zusätzlichen Wäscher ergänzt werden, um überschüssiges HCl aus der Gasphase zu entfernen und Salzsäure als zusätzliches Wertprodukt zu generieren. Dadurch wird das Pyrolysegas gereinigt, bevor es verbrannt wird. Dadurch verringern sich die Kosten bei der Rauchgasreinigung aufgrund geringerer Korrosion und auch durch eine verringerte Dioxin- sowie Furanbildung.

Weiterhin ist eine Skalierung der Aufarbeitung der flüssigen und festen Metallkonzentrate vom Labormaßstab hin zum Technikumsmaßstab notwendig.

Bei den flüssigen Metallkonzentraten verbleibt im Labormaßstab beispielsweise bei der elektrolytischen Abscheidung von Indium eine Elektrolytlösung. Hier könnten anschließend weitere Chemikalien für eine Vermarktung generiert werden, die in einer weiteren Destillation aufgetrennt werden könnten.

Bei den festen Metallkonzentraten sind Laugungsversuche in Rührkesselreaktoren notwendig, um den Chemikalienverbrauch zu verringern. Bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen sind mehrere Wiederholungen vorgesehen, um diese auf Verunreinigungen zu testen, welche die Extraktionsleistung verringern. So ist auch zu testen, Wasserstoffperoxid durch das Einblasen von Luft zu ersetzen und dabei die Begasungszahl als Dimensionslose Kennzahl für eine industrielle Umsetzung zu ermitteln.

Literaturverzeichnis

Adams, Mike D. 2016

Adams Mike D. 2016, Elsevier (Hrsg.), Gold Ore Processing – Project Development and Operations, 2nd Edition

Bauverlag B.V. GmbH 2015

Bauverlag B. V. GmbH (2015): ZKG Handbuch Zementanlagenbau 2015/2016. Leitfaden für Einsteiger in die Zementindustrie. 1. Auflage. Gütersloh: Bauverlag BV GmbH.

Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie 2014

Materialeffizienz und versorgungskritische Materialien in der produzierenden Wirtschaft Bayerns. Hg. v. bifa Umweltinstitut. Online verfügbar unter http://www.bifa.de/fileadmin/std_project/content_data/Publikationen/Weitere_Publikationen/Materialeffizienz_in_Bayern_Broschuere_bifa.pdf, zuletzt geprüft am 03.07.2018.

Bossardt, B.; Bär, C. 2020

Rohstoffsituation der bayerischen Wirtschaft, Studie der Vereinigung der Bayerischen Wirtschaft e.V. und der deutschen Wirtschaft Köln Consult GmbH, Stand Dezember 2020.

Breil, C.; Vian, M. A.; Zemb, T.; Kunz, W.; Chemat F. 2017

“Bligh & Dyer” and Folch methods for solid-liquid-liquid extraction of lipids from microorganisms. Comprehension of solvation mechanisms and towards substitution with alternative solvents. In: International Journal of Molecular Sciences 18, 708-728.

Chen, Wei-Sheng; Chang, Bi-Cheng; Chiu, Kai-Lun 2017

Recovery of germanium from waste Optical Fibers by hydrometallurgical method. In: Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (5), S. 5215–5221. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.048.

Conversio 2018

Analyse der PVC-Produktion, Verarbeitungs-, Abfall- und Verwertungsströme in Deutschland 2017

Cui, Jirang; Zhang, Lifeng 2008

Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. In: Journal of hazardous materials 158 (2-3), S. 228–256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.

Dehoust, G.; Möck, A.; Merz, C.; Gebhardt, P. 2016

Umweltpotentiale der getrennten Erfassung und des Recyclings von Wertstoffen im Dualen System - Bilanz der Umweltwirkungen. Öko-Institut e.V., 21.09.2016, Berlin.

DERA 2016

Rohstoffinformationen – Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2016

DERA 2014

Rohstoffrisikobewertung - Platingruppenmetalle

European Commission MEMO 2014

The European Critical Raw Materials review. Online verfügbar unter http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-14-377_en.htm, zuletzt geprüft am 03.07.2018.

-
- Feil, M.; Rüttinger, L. 2010
Rohstoffkonflikte nachhaltig vermeiden (Teilbericht 3.4), im Auftrag des Umweltbundesamtes, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 370819 102, UBA - FB 001478/3.4.
- Fröhlich, Hannes; Rasenack, Kai 2014
InAccess, 2014.
- Hiebel, M.; Bertling, J.; Nühlen, J.; Pflaum, H.; Somborn-Schulz, A.; Franke, M.; Reh, K.; Kroop, S. 2017
Studie zur Circular Economy im Hinblick auf die chemische Industrie; Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (Hrsg.), Studie im Auftrag des Verbands der Chemischen Industrie e.V., Landesverband NRW; Oberhausen, März 2017.
- Hofmann, R. 2021
Hofmann, R. (2021): Preisliste Abfälle. Online verfügbar unter http://hofmannentsorgung.de/wp-content/uploads/hofmann_preisliste_entsorgung.pdf, 01. Januar 2021, Rastatt.
- Hofmann, R. 2018
Hofmann, R. (2018): Preisliste Abfälle. Online verfügbar unter http://hofmann-entsorgung.de/wp-content/uploads/hofmann_preisliste_entsorgung.pdf, 23. August 2018, Rastatt.
- Hüser, Tobias 2016
Synthesegas aus Kunststoffabfall. In: PROCESS, 6 (2016), S. 26-27
- KEMA NEDERLAND BV 2011
L-FIRE Report Summary. Online verfügbar unter https://cordis.europa.eu/result/rcn/52081_en.html, zuletzt aktualisiert am 14.04.2011, zuletzt geprüft am 04.07.2018.
- Krishnamurthy und Gupta 2015
Krishnamurthy, Nagaiyar; Gupta, Chiranjib Kumar (2015): Extractive Metallurgy of Rare Earths, Second Edition. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, S. 672.
- Lim, Seong-Rin; Kang, Daniel; Ogunseitán, Oladele A.; Schoenung, Julie M. 2013
Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and light-emitting diode (LED) bulbs. In: Environmental science & technology 47 (2), S. 1040–1047. DOI: 10.1021/es302886m.
- Lim, Seong-Rin; Kang, Daniel; Ogunseitán, Oladele A.; Schoenung, Julie M. 2011
Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs): metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification. In: Environmental science & technology 45 (1), S. 320–327. DOI: 10.1021/es101052q.
- Lindner, C. 2014
Analyse der PVC Produktion, Verarbeitungs-, Abfall- und Verwertungsströme in Deutschland 2013. Studie der Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH im Auftrag von Plastics Europe, AGPU und BKV.
- Lorenz, Tom; Fröhlich, Peter; Bertau, Martin 2017
Rückgewinnung Seltener Erden aus FeNdB-Dauermagneten mittels Feststoffchlorierung. In: Chemie Ingenieur Technik 89 (9), S. 1210–1219. DOI: 10.1002/cite.201600171.
- Lorenz, Tom; Golon, Katja; Fröhlich, Peter; Bertau, Martin 2015
Rückgewinnung Seltener Erden aus quecksilberbelasteten Leuchtstoffen mittels Feststoffchlorierung. In: Chemie Ingenieur Technik 87 (10), S. 1373–1382. DOI: 10.1002/cite.201400181.

-
- Martens, Hans; Goldmann, Daniel 2016
Recyclingtechnik. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Martins, Thiago R.; Tanabe, Eduardo H.; Bertuol, Daniel A. 2020
Innovative method for the recycling of end-of-life LED bulbs by mechanical processing. In: *Resources, Conservation and Recycling* 161, S. 104875. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104875.
- Mizanur Rahman, S. M.; Kim, Junbeum; Lerondel, Gilles; Bouzidi, Youcef; Clerget, Laure 2019
Value Retention Options in Circular Economy: Issues and Challenges of LED Lamp Preprocessing. In: *Sustainability* 11 (17), S. 4723. DOI: 10.3390/su11174723.
- Mizanur Rahman, S. M.; Kim, Junbeum; Lerondel, Gilles; Bouzidi, Youcef; Nomenyo, Komla; Clerget, Laure 2017
Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. In: *Resources, Conservation and Recycling* 127, S. 256–258. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.04.013.
- Murakami, Hironori; Nishihama, Syouhei; Yoshizuka, Kazuharu 2015
Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method. In: *Hydrometallurgy* 157, S. 194–198. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.08.014.
- Park, K.-S.; Sato, W.; Grause, G.; Kameda, T.; Yoshioka, T. 2009
Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. In: *Thermochimica Acta*, 493 (1-2), S. 105 - 108.
- Pourhossein, Fatemeh; Mousavi, Seyyed Mohammad 2019
A novel step-wise indirect bioleaching using biogenic ferric agent for enhancement recovery of valuable metals from waste light emitting diode (WLED). In: *Journal of hazardous materials* 378, S. 120648. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.041.
- Pourhossein, Fatemeh; Mousavi, Seyyed Mohammad 2018
Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 79, S. 98–108. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.07.010.
- Rasenack, Kai; Goldmann, Daniel 2014
Herausforderungen des Indium-Recyclings aus LCD-Bildschirmen und Lösungsansätze, S. 205–215.
- ReStra 2016
Ermittlung von Substitutionspotenzialen von primären strategischen Metallen durch Sekundärmaterialien (Kurztitel: Recyclingpotenzial strategischer Metalle) - ReStra - Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3711 93 339, Umweltbundesamt Dessau Juni 2016
- Rocchetti, Laura; Amato, Alessia; Beolchini, Francesca 2016
Recovery of indium from liquid crystal displays. In: *Journal of Cleaner Production* 116, S. 299–305. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.12.080.
- Rocchetti, Laura; Amato, Alessia; Fonti, Viviana; Ubaldini, Stefano; Michelis, Ida de; Kopacek, Bernd et al. 2015
Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 42, S. 180–187. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.04.035.

-
- Ruiz-Mercado, Gerardo J.; Gonzalez, Michael A.; Smith, Raymond L.; Meyer, David E.
A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu, and Y from LED flat panel displays. In: *Resources, Conservation and Recycling* 126, S. 42–49. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.07.009.
- Seltene Erden – Daten & Fakten, Öko-Institut Berlin 2011.
- Schu, R.; Niedstroj J. 2008
Chlor – unterschätzte Kostenexplosion in der EBSVerbrennung. Ecoenergy GmbH, Göttingen.
- Silveira, A. V. M.; Fuchs, M. S.; Pinheiro, D. K.; Tanabe, E. H.; Bertuol, D. A. 2015
Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 45, S. 334–342. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.04.007.
- Steinlechner, Stefan; Antrekowitsch, Jürgen 2015
Potential of a Hydrometallurgical Recycling Process for Catalysts to Cover the Demand for Critical Metals, Like PGMs and Cerium. In: *JOM* 67 (2), S. 406–411. DOI: 10.1007/s11837-014-1263-x.
- Swain, Basudev; Mishra, Chinmayee; Kang, Leeseung; Park, Kyung-Soo; Lee, Chan Gi; Hong, Hyun Seon 2015
Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. In: *Environmental research* 138, S. 401–408. DOI: 10.1016/j.envres.2015.02.027.
- Taylor, P.R.; Putra, T.A.R. 2014
Pyrometallurgical Processing Technologies for Treating High Arsenic Copper Concentrates. In: Mackey P.J., Grimsey E.J., Jones R.T., Brooks G.A. (Hrsg.) *Celebrating the Megascale*. Springer, Cham.
- UBA 2018
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewahlter-abfallarten/altbatterien#textpart-1>, zuletzt aufgerufen am 26.09.2019
- UBA 2018
Behandlung von Elektroaltgeräten (EAG) unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3716 333 22, Umweltbundesamt Dessau Januar 2018
- Vostal, Radek; Šingliar, Ute; Fröhlich, Peter 2017
Gewinnung von Indium aus extrem verdünnten Lösungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (1-2), S. 135–143. DOI: 10.1002/cite.201600117.
- Zamprogno Rebello, Rafaela; Weitzel Dias Carneiro Lima, Maria Tereza; Yamane, Luciana Harue; Ribeiro Siman, Renato 2020
Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements. In: *Resources, Conservation and Recycling* 153, S. 104557. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104557
- Zhan, Lu; Wang, Zhengyu; Zhang, Yongliang; Xu, Zhenming 2020
Recycling of metals (Ga, In, As and Ag) from waste light-emitting diodes in sub/supercritical ethanol. In: *Resources, Conservation and Recycling* 155, S. 104695. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104695.

-
- Zhan, Lu; Xia, Fafa; Ye, Qiuyu; Xiang, Xishu; Xie, Bing 2015
Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes. In: Journal of hazardous materials 299, S. 388–394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.029.
- Zhang, Lingen; Xu, Zhenming 2016
An environmentally-friendly vacuum reduction metallurgical process to recover germanium from coal fly ash. In: Journal of hazardous materials 312, S. 28–36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.025.
- Zhou, Jiazhi; Zhu, Nengwu; Liu, Huangrui; Wu, Pingxiao; Zhang, Xiaoping; Zhong, Zuqi 2019
Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching. In: Resources, Conservation and Recycling 146, S. 366–372. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.04.002.

Anhang

Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
€	Euro
h	Stunde
T	Tonne
As	Arsen
Ag	Silber
Au	Gold
ca.	circa
Cu	Kupfer
EAG	Elektro- und Elektronikaltgeräte
edRFA	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EoL	End-of-Life
Ga	Gallium
GaN	Galliumnitrid
Ge	Germanium
HCl	Salzsäure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
In	Indium
LCD	Liquid Crystal Display
LED	light-emitting diode
Ma.-%	Massenprozent
mg	Milligramm
min	Minute
MVA	Müllverbrennungsanlage
NaOH	Natronlauge
PGM	Platingruppenmetalle
PVC	Polyvinylchlorid
SEM	Seltene Erden Metalle
TBP	Tributylphosphat
µm	Mikrometer

Anlage 2: Preise für die Ökonomische Betrachtung

Ware	Reinheit	Einheit	Preis €	Quelle	Datum
Erdgas		MWh	100,00	Versorger erhöhen Preise: Gas ab 2022 erheblich teurer tagesschau.de	07.05.2022
Essigsäure	60%	t	1695,00	Essigsäure 60% techn. Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
Aceton		kg	2,38	Aceton Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
Ethylacetat		kg	4,16	Ethylacetat Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
Indium	99,995	kg	242,79	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Strom-Industrie		kWh	0,21	Ihr Industriestrom 2022: Preisvergleich für Unternehmen EON	07.05.2022
Cobalhydroxid / Cobalt Konzentrat	20-30%	lb Cobalt	30,22	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Nickel	99,96	t	32610,56	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Kupfer	99	t	9562,35	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Yttriumoxid	99,999	kg	14,46	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Ceroxid	99,9	t	1357,46	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Lutetiumoxid	99,99	kg	742,91	https://ise-metal-quotes.com	07.05.2022
Gold		kg	57410,03	Goldpreis aktuell in Euro und Dollar Gold Goldkurs finanzen.net	07.05.2022
Platin		kg	29430,49	Platinpreis aktuell in Euro und Dollar Platin Platinkurs finanzen.net	07.05.2022
Wärme Überschuss		MWh	52,09	Preise für Fernwärme in Heidelberg (swhd.de)	07.05.2022
H ₂ SO ₄	96%	t	826,00	Schwefelssäure 96% techn. Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
HCl	31%	t	814,00	Salzssäure 31% techn. Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
HNO ₃	53%ig	t	1071,00	Salpetersäure 53% techn. Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022

Ware	Reinheit	Einheit	Preis €	Quelle	Datum
H ₂ O ₂	35%	t	1632,00	Wasserstoffperoxid 35% Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
NaOH 50%ig		t	830,00	Natronlauge 50% Chemikalien, Chemie, Lösemittel, Benzine, Säuren, Laugen, Kühlsole (chemikalienportal.de)	07.05.2022
Glasabfall		t	63,03	https://kkagmbh.de/wp-content/uploads/2021/04/Pauschalpreisinfo_kurz.pdf	07.05.2022
		t		https://kkagmbh.de/wp-content/uploads/2021/01/Preisliste-V-I-2021.pdf	07.05.2022

	Einheit	Preis \$	Quelle	Datum	Preis €
Wechselkurs €		1,05	DOLLARKURS Euro Dollar Wechselkurs EUR/USD aktueller Kurs finanzen.net	07.05.2022	1
Essigsäuremethylacetat	t	415	Acetic Acid Methyl Ester-Acetic Acid Methyl Ester Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.comOrganic Intermediate	07.05.2022	395,24
HCl 31%ig	t	115	Salzsäure Preise, Preis, Preise, Nachrichten Chem Analyst Deutschland (analystgermany.com)	07.05.2022	109,52
Erdöl	t	813,09	Ölpreis WTI Brent Öl Ölkurs Öl Spot finanzen.net	07.05.2022	774,37

Anlage 3: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft

SKH GmbH
17, 94496 Ortenburg