

Autoren - Michael Peer, Peter Hense, Alexander Hofmann, Matthias Franke, Burkhard Berninger, Werner Kunz

Verwertung chlorhaltiger Kunststoffabfälle und Rückgewinnung kritischer Metalle

Abstract: *Durch die Verwertung von chlorhaltigen Kunststoffabfällen ist es möglich, eine ökonomische und ökologische Rückgewinnung von "Kritischen Metallen" durch eine innovative technische Lösung darzustellen. Chlorhaltige Kunststoffabfälle werden hierzu thermo-chemisch behandelt und dabei entstehendes HCl durch einen nachgeschalteten Reaktor geleitet, welcher den Stoffstrom mit kritischen Metallen enthält. Im Fall von LCD-Panels reagiert das als Indium-Zinn-Oxid vorliegende Indium auf diese Weise zu Indiumchlorid, verdampft und bildet in einer nachgeschalteten Kühlereinheit ein metallreiches Kondensat. Im Anschluss werden Extraktionsschritte durchgeführt und genutzte Lösungsmittel entfernt, so dass das Indium mittels Elektrolyse zurückgewonnen werden kann. Dieser neuartige, erfolgversprechende Ansatz soll im Projekt "Chlor-Plattform" nun auf weitere chlorhaltige Kunststoffabfälle und Stoffströme mit kritischen Metallen sowie TiO_2 übertragen werden.*

1 Einleitung

Die EU veröffentlichte 2017 eine Liste mit 27 Rohstoffen, die als versorgungskritisch eingestuft wurden. Bei diesen Rohstoffen existiert ein höheres Risiko gegenüber anderen Rohstoffen hinsichtlich eines Versorgungsengpasses und dessen Folgen für die Wirtschaft (Europäische Kommission 2017).

Um diese kritischen Metalle aus Abfallströmen zurückzugewinnen, wurden bisher verschiedene Behandlungen, meist hydrometallurgische Verfahren, angewendet. Am Beispiel der Rückgewinnung von Indium aus verschiedenen Quellen zeigten Vostal et al. 2017 auf, dass die von ihnen vorgestellten Verfahren unwirtschaftlich sind, da die Kosten der benötigten Chemikalien höher sind als mögliche Erlöse aus dem Verkauf des Indiums bzw. Indiumkonzentrats (Vostal 2017). Mangels wirtschaftlichem Interesse werden daher viele kritische Metalle wie Indium in LCD-Panels in gängigen Recyclingprozessen nicht wiedergewonnen, sodass sie dem Rohstoffkreislauf irreversibel verloren gehen.

Gleichzeitig betrug die Menge der Polyvinylchlorid- (PVC-)Abfälle im Jahr 2017 687.000 Mg, wobei 62 % davon energetisch verwertet wurden (Conversio 2018). Bei dieser Verwertung entstehen, selbst bei Abfällen mit geringen Chloranteilen, hohe Entsorgungskosten infolge der aufwändigen Abgasreinigung und der Schäden durch Korrosion. Eine weitere Möglichkeit neben einem werkstofflichen Recycling für vergleichsweise reine PVC-Abfälle oder der energetischen Verwertung ist die rohstoffliche Verwertung und Wiederverwendung von HCl.

Das Ziel des Projekts "Chlor-Plattform" ist es, für viele Hightech-Metalle erstmalig, eine ökonomische und ökologisch vorteilhafte Rückgewinnung durch eine neue technische Lösung zu ermöglichen. Hierbei wurden als Hightech-Metalle versorgungskritische Metalle sowie zusätzlich TiO_2 definiert. Die thermochemische Konversion von PVC-Abfällen ermöglicht die Herstellung von HCl, welches für die Chlorierung der Metalle genutzt wird. Diese Idee wurde von Park et al. 2009 erfolgreich im Labormaßstab demonstriert. Hier wurde das HCl, welches durch die thermochemische Konversion von reinem PVC entstand, zur Rückgewinnung

von Indium aus LCD-Panels genutzt (Park et al. 2009). Die Isolation der chlorierten Metalle ist unter wesentlich milderen Bedingungen als bei den elementaren Metallen und Oxiden möglich. Durch die Kombination der rohstofflichen Verwertung von PVC-Abfällen und der Rückgewinnung von kritischen Metallen könnte die Effizienz beider Prozesse drastisch erhöht werden. Dies zu verifizieren ist Gegenstand des Projektes "Chlor-Plattform".

2 Methodik

2.1 Lösungsansatz zur Verwertung von chlorhaltigen Kunststoffabfällen und Rückgewinnung von kritischen Metallen

Mittels Pyrolyse der PVC-Abfälle und der Nutzung des halogenhaltigen Dampfes zur Chlorierung der kritischen Metalle in einem nachgeschalteten Reaktor, wird ein metallreiches Kondensat gebildet, aus dem die kritischen Metalle zurückgewonnen werden. Hierbei wurden beispielsweise PVC-Fensterstöcke thermochemisch behandelt, um Indium aus LCD-Panels zurückzugewinnen. Durch anschließende Extraktionsschritte und dem Eindampfen des Lösungsmittels wurde eine Indium-reiche Lösung erzeugt, die über eine Elektrolyse schließlich die Rückgewinnung von elementarem Indium ermöglichte. Die chlorarmen Fraktionen und die von kritischen Metallen befreiten Fraktionen können dem Wirtschaftskreislauf wieder zur Verfügung gestellt werden. Dieser Lösungsansatz wird im Rahmen des Projekts "Chlor-Plattform" auf weitere PVC-Abfälle und Abfälle mit weiteren kritischen Metallen sowie TiO_2 angewendet. Dieser Ansatz ist in der Abbildung 1 schematisch stark vereinfacht dargestellt.

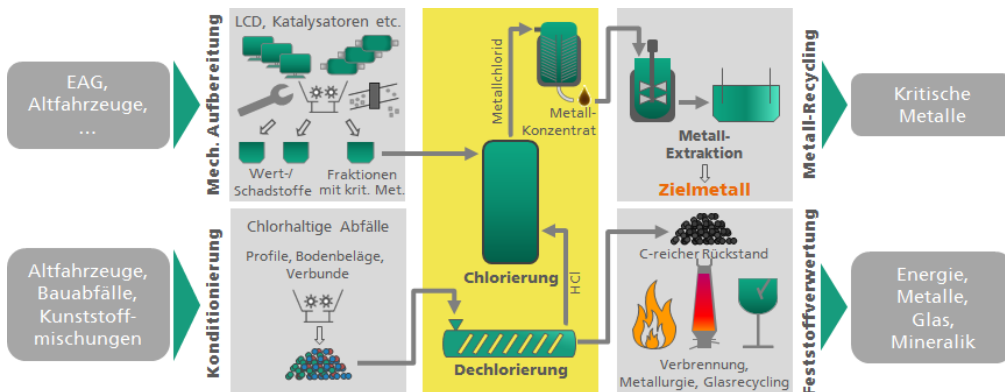


Abbildung 1: Lösungsansatz zur Verwertung von chlorhaltigen Kunststoffabfällen und Recycling kritischer Metalle.

2.2 Beispiel: Rückgewinnung von Indium aus LCD-Panels und alten Fensterstöcken

Für die Rückgewinnung von Indium aus LCD-Panels wurden zunächst PVC-Fensterstöcke als chlorhaltiger Abfall in einer Schneidmühle auf <10 mm Korngröße zerkleinert und der Feinanteil <1 mm abgesiebt. Das zerkleinerte PVC-Material wurde in sechs Chargen zu je 125 g bei etwa 330 °C in einem semikontinuierlichen Batch-Reaktor pyrolysiert. Der HCl-haltige Dampf wurde dabei in einen Halogenierungsreaktor geleitet, der mit LCD-Panels gefüllt war und bei ca. 650 °C betrieben wurde. Das in

Form von Indium-Zinn-Oxid vorliegende Indium reagiert unter diesen Bedingungen zu Indiumchlorid, welches aufgrund seines vergleichsweise geringen Siedepunkts zu über 90 % verdampft werden konnte. In einer nachgeschalteten Kühleinheit kondensierte das Metallkonzentrat aus. Der dazugehörige Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 dargestellt.

Da das kondensierte, flüssige Metallkonzentrat noch stark mit organischen Bestandteilen aus der Zersetzung der Folien aus den LCD-Panels verunreinigt war, wurde das Indiumchlorid durch das Mischen mit Wasser und einem organischen Lösungsmittel zu 70 % in eine kohlenstoffarme, flüssige Phase überführt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels konnte das Indium aus der Lösung mittels Elektrolyse abgeschieden werden. Der feste Rückstand aus den Fensterstöcken kann beispielsweise zur Rückgewinnung von Blei in einer Bleihütte genutzt werden. Die von Indium sowie Organik befreiten LCD-Panels könnten für die Herstellung von neuen LCD-Panels verwendet werden. Das abgedampfte Lösungsmittel kann aufgereinigt und wiederverwendet werden. Die Proben wurden mittels energiedisperser Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) mit dem Röntgenspektrometer Epsilon 3^{XLE} (PANalytical, Kassel) vermessen, das eine Analyse der Elemente Natrium bis Americium erlaubt. Die Auswertung der Daten wurde mit der Epsilon Benchtop Software des gleichen Herstellers durchgeführt. Eine Übersicht der wichtigsten Elemente Chlor, Indium und Blei in entsprechenden Proben ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Konzentrationen von Cl, In und Pb in den untersuchten Proben (in ppm).

Element [ppm]	Cl	In	Pb
LCD-Panels	708	93	Nicht detektiert
Fester Rückstand der LCD-Panels	112.730	0	Nicht detektiert
PVC-Fensterstöcke	498.460	Nicht detektiert	12.017
Fester Rückstand der PVC-Fensterstöcke	78.260	Nicht detektiert	27.070

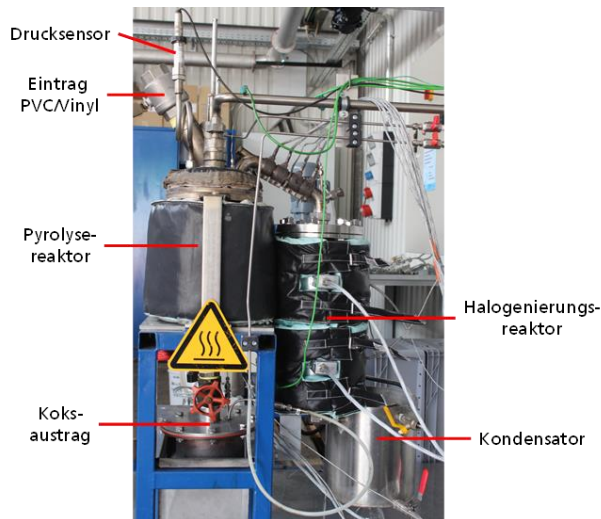


Abbildung 2: Aufbau eines Dechlorierungsreaktors für chlorhaltige Kunststoffabfälle und Chlorierungsreaktors gefüllt mit LCD-Panels und anschließender Kühleinheit im Technikumsmaßstab.

3 Ausblick

Weitere chlorhaltige Kunststoffabfälle, die im Rahmen des Projekts "Chlor-Plattform" für die Rückgewinnung von Hightech-Metallen untersucht werden, sind beispielsweise Schredderrückstände aus der Aufbereitung von Altfahrzeugen und Elektro-/Elektronikaltgeräten, PVC-Fractionen aus der Sortierung von Leichtverpackungen oder aus dem Bausektor (z.B. Kanalgrundrohre). Weiterhin wird versucht, Germanium aus Glasfaserkabeln, metallisches Silizium aus Photovoltaikmodulen, Metalle der seltenen Erden aus LED-Stableuchten und Kobalt aus NiMH-Batterien zurückzugewinnen.

Hierzu werden zunächst Versuche im bisherigen Technikumsmaßstab durchgeführt, bevor ein Halogenierungsreaktor mit einer Leistung von 10 kg/h LCD-Panels im kontinuierlichen Betrieb aufgebaut und die Rückgewinnung im Demonstrationsmaßstab erprobt wird. Im Anschluss werden geeignete Extraktionsverfahren zur Rückgewinnung der Metalle aus den Konzentraten untersucht und angepasst. Die komplette Verfahrenskette von den Abfällen bis hin zu den vermarktungsfähigen Metallspezies sowie den dabei erzeugten Nebenprodukten wird auf Wirtschaftlichkeit und Umweltauswirkung hin untersucht werden.

Danksagung

Das Projekt "Chlor-Plattform" wird finanziert durch das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz im Rahmen des Projektverbunds "ForCYCLE II".

Literatur/Quellen

Conversio Market & Strategy GmbH (2018): Analyse der PVC-Produktion, Verarbeitungs-, Abfall- und Verwertungsströme in Deutschland 2017. Online verfügbar unter: https://newsroom.kunststoffverpackungen.de/wp-content/uploads/2018/10/PVC_Analyse_D_2017_Kurzfassung.pdf, zuletzt geprüft am 14.12.2019.

Europäische Kommission (2017): Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017. Online verfügbar unter: <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/DE/COM-2017-490-F1-DE-MAIN-PART-1.PDF>, zuletzt geprüft am 14.12.2019.

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.

Vostal, Radek; Šingliar, Ute; Fröhlich, Peter (2017): Gewinnung von Indium aus extrem verdünnten Lösungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (1-2), S. 135–143.

Kontakt

M. Sc., Michael Peer, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Ostbayerische Technische Hochschule Amberg-Weiden
Tel.-Nr. 09621/482-3337
E-Mail: m.peer@oth-aw.de
Homepage: www.oth-aw.de