

Seltene technische Metalle in Fraktionen aus der maschinellen Aufbereitung von Elektro- und Elektronikaltgeräten



Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)
23.12.2013

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Abfall und Rohstoffe, CH-3003 Bern Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer: Empa, Abteilung Technologie und Gesellschaft.

Autor/Autorin: Patrick Wäger, Rolf Widmer, Eliette Restrepo und Melwyn Fernandes

Begleitung BAFU: Michael Hügi, Isabelle Baudin

Titelfoto: Immark AG, Regensdorf

Hinweis: Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Dieser Bericht ist wie folgt zu zitieren: Wäger, P., Widmer, R. Restrepo, E. und Fernandes, M. (2014) Seltene technische Metalle in Fraktionen aus der maschinellen Aufbereitung von WEEE. Bern: Bundesamt für Umwelt.

Zusammenfassung

Im Jahr 2004 wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) bei der Immark AG, Regensdorf, eine Stoffflussanalyse (SFA) durchgeführt, in deren Zentrum metallische und nichtmetallische Rohstoffe aus der maschinellen Aufbereitung von Elektro- und Elektronikaltgeräten (WEEE) standen. Knapp 7 Jahre später, im Jahr 2011, wurde die Stoffflussanalyse wiederholt, wobei im Rahmen eines Zusatzauftrags für ausgewählte Proben auch eine Auswahl seltener Metalle, d.h. Metalle mit einem durchschnittlichen Massenanteil in der Erdkruste von $< 0.01\%$, untersucht wurden.

Die zusätzlichen Untersuchungen, welche Gegenstand des vorliegenden Berichtes sind, umfassten die Bestimmung des Massenanteils und Massen von insgesamt 33 seltenen technischen Metallen (STM) in 16 Fraktionen aus der manuellen und mechanischen Verarbeitung bei der Immark AG, Regensdorf, sowie einem angeschlossenen Zerlegebetrieb. Zur Klärung der Frage, inwieweit STM auch als Oberflächenanhaftungen in die mengenmässig besonders relevanten sperrigen Eisen- und Nichteisenfraktionen gelangen, wurden dabei für 9 STM ergänzende Extraktionsversuche an separat beprobtem Material durchgeführt. Im Hinblick auf eine Diskussion der Möglichkeiten zur Optimierung der Rückgewinnung STM wurde die Zuordnung der Outputfraktionen zu den nachgelagerten Prozessen als lineares Zuordnungsproblem modelliert.

Wie die Ergebnisse der Bestimmung der Metallegehalte in den Feststoffproben zeigen, sind STM vor allem in den feinkörnigen Kunststoff- und Metallfraktionen sowie in den Feinstfraktionen zu finden. Die Gesamtmassen der an der Oberfläche der Aluminium- und Eisenfraktionen anhaftenden STM sind für die 9 berücksichtigten STM deutlich geringer als ihre Gesamtmassen in den als Feststoffe untersuchten Outputfraktionen, am höchsten noch bei Neodym, Praseodym und Dysprosium. Relevante Anteile an Neodym wurden in sogenannten "Knäueln", mit Eisen umhüllten Magneten, gefunden.

Die Modellierung verschiedener Zuordnungen der Outputfraktionen zu den nachgelagerten Prozessen ergab, dass die Anzahl zurückgewonnener STM durch Veränderung der Zuordnungen nur geringfügig erhöht werden können. In einem nächsten Schritt sollten deshalb zusätzliche Aufbereitungsverfahren und nachgelagerte Prozesse in die Optimierung mit einbezogen werden. Zudem sollte die Optimierungsmethode dahingehend ergänzt werden, dass neben der Anzahl Metalle auch die Metallausbeute und weitere Nachhaltigkeitskriterien berücksichtigt werden.

Résumé

En 2004, une analyse de flux de matière menée sur des matières premières métalliques et non métalliques issues du processus de traitement mécanique de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) a été réalisée chez l'entreprise Immark AG, installée à Regensdorf, sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). Sept ans plus tard, en 2011, la même analyse a été reconduite avec un mandat complémentaire portant sur des échantillons choisis, dans le cadre duquel une sélection de métaux rares utilisés dans la haute technologie, autrement dit de métaux dont la fraction massique représente moins de 0,01 % de la croûte terrestre, ont été analysés.

Les analyses supplémentaires, qui sont l'objet du présent rapport, ont notamment consisté à identifier la fraction massique et la masse de 33 types de métaux rares au total dans 16 fractions provenant de processus de traitement manuel et mécanique effectués par Immark AG et par un atelier de démontage affilié à l'entreprise. Afin de déterminer dans quelle mesure des métaux rares se retrouvent en adhérant à la surface des résidus de broyage dans les fractions ferreuses et non ferreuses volumineuses et particulièrement importantes quantitativement, des essais d'extraction complémentaires pour 9 métaux ont été réalisés sur du matériel échantillonné séparément. En vue d'une discussion sur les possibilités d'optimisation de la récupération des métaux rares, le problème de l'affectation des fractions sortantes aux processus en aval a été modélisé comme un problème d'affectation linéaire.

Comme le montrent les résultats de l'identification de ces métaux dans les échantillons solides, les métaux rares se retrouvent surtout dans les fractions plastiques et métalliques à grain fin ainsi que dans les fractions fines. Dans le cas des 9 métaux, les masses totales de ces métaux adhérant à la surface des résidus d'aluminium et de fer sont notablement moins grandes que leurs masses totales dans les fractions sortantes analysées. Les valeurs les plus élevées sont celles du néodyme, du praséodyme et du dysprosium. Le néodyme a été détecté en quantités importantes dans des aimants entourés de fragments de fer (pelotes).

La modélisation des différentes affectations des fractions sortantes aux processus en aval montre qu'en modifiant les affectations, le nombre de métaux récupérés ne peut être que légèrement augmenté. C'est pourquoi, dans une étape ultérieure, des procédés de traitement et des processus en aval supplémentaires devraient être inclus dans la phase d'optimisation. De plus, la méthode d'optimisation devrait être complétée et devrait prendre en compte, outre le nombre de métaux, le rendement métal ainsi que des critères de durabilité.

Riassunto

Nel 2004, su mandato dell'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM) un'analisi dei flussi di materiali focalizzata sulle materie prime metalliche e non metalliche provenienti dal trattamento meccanico dei rifiuti elettrici ed elettronici (WEEE) è stata effettuata nella società Immark di Regensdorf. La stessa analisi è stata ripetuta sette anni più tardi nel 2011 e ampliata con un mandato supplementare per campioni selezionati, nel quadro del quale è stata analizzata una serie di metalli tecnici rari, ossia metalli con una parte in massa media nella crosta terrestre inferiore allo 0,01 per cento in peso.

Le analisi supplementari, oggetto del presente rapporto, includevano la determinazione della parte in massa e delle masse di 33 metalli in 16 frazioni provenienti dal trattamento manuale e meccanico da parte della società Immark e di un'azienda di sezionamento affiliata. Per chiarire in che misura i metalli tecnici rari possono anche aderire sulle frazioni ferrose e non ferrose particolarmente voluminose in termini di quantità, per nove metalli si è proceduto a prove di estrazione complementari da materiale oggetto di campionamento separato. In vista di una discussione sulle possibilità di ottimizzare il recupero dei metalli tecnici rari, l'attribuzione delle frazioni in uscita ai processi successivi è stata modellizzata come un problema lineare.

Come si evince dai risultati della determinazione dei metalli nei campioni di materiale solido, i metalli tecnici rari si trovano soprattutto nelle frazioni plastiche e metalliche a struttura compatta e nelle frazioni più fini. Nel caso degli 9 metalli considerati, le masse complessive dei metalli aderenti alle superfici delle frazioni di alluminio e di ferro sono nettamente inferiori alle loro masse complessive nelle frazioni in uscita analizzate come materiali solidi. Le più elevate sono quelle di neodimio, praseodimio e disprosio. Parti importanti di neodimio sono state ritrovate in magneti ricoperti di ferro (cosiddetti «gomitoli»).

Dalla modellizzazione delle diverse attribuzioni delle frazioni in uscita ai processi successivi è risultato che la quantità di metalli recuperati può essere solo leggermente aumentata modificando le attribuzioni. In una fase ulteriore, all'ottimizzazione dovrebbero quindi essere integrate procedure di preparazione supplementari e processi successivi. Inoltre il metodo di ottimizzazione dovrebbe essere completato in modo che vengano considerati, oltre alla quantità di metalli, anche la loro resa e altri criteri di sostenibilità.

Summary

In 2004, a material flow analysis (MFA) commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN) was carried out at Immark AG in Regensdorf, which focused on the metallic and non-metallic raw materials that had been recovered from electrical and electronic equipment (WEEE) through mechanical processing. Around 7 years later, in 2011, the material flow analysis was repeated and involved additional analyses of selected samples, including a selection of rare metals, i.e. metals that occur in the Earth's crust at a mass fraction of less than 0.01 %.

The additional analyses, which are the subject of this report, determined the mass fractions and masses of a total of 33 rare technical metals (RTM) in 16 fractions recovered through manual and mechanical processing at Immark AG in Regensdorf and an affiliated disassembling facility. To clarify the question to what extent RTMs also occur as surface adhesions in the dominant iron and non-iron bulk fractions, for 9 RTMs additional digestion tests on separately sampled material were conducted. In view of a discussion on possibilities to optimise the recovery of RTMs, the allocation of output fractions to downstream processes was modelled as a linear allocation problem.

The results of the determination of metal contents in the solid samples show that RTMs can mostly be found in the fine-grained plastic and metal fractions as well as in the finest fractions. The total masses of the RTMs adhering to the surface of the aluminium and iron bulk fractions are significantly lower for the 9 studied RTMs than their total masses in the analysed solid output fractions; with the highest values for neodymium, praseodymium and dysprosium. Relevant massfractions of neodymium were found in so-called "clews" (iron-coated magnets).

The modelling of different allocations of output fractions to downstream processes revealed that the number of recovered RTMs increases only marginally by changing the allocations ever. Therefore, the next step should be to include additional processing techniques and downstream processes in the optimisation method. In addition, the optimisation method should be expanded to factor in metal yields and other sustainability criteria in addition to the number of RTMs.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Untersuchungsrahmen	2
3	Material & Methoden	3
3.1	Probenahme	3
3.2	Probenaufbereitung	7
3.3	Chemische Analysen.....	12
3.4	Auswertung der Messergebnisse.....	13
3.5	Optimierung der Allokation von STM aus der Aufbereitung von WEEE	14
4	Resultate & Diskussion	16
4.1	Metalle in den Feststoffproben.....	16
4.2	Anhaftende Metalle	22
4.3	Optimierung der Allokation von STM aus der Aufbereitung von WEEE	22
5	Schlussfolgerungen	24
5.1	Aus welchen Gerätekategorien bzw. - Komponenten könnten die gemessenen Elemente am ehesten stammen?	24
5.2	Welche Metalle liessen sich mit den heute zur Verfügung stehenden Verfahren zurückgewinnen, und welche gehen am ehesten verloren?	24
5.3	Wie liesse sich die Aufbereitung so anpassen, dass die Rückgewinnung maximiert würde?.....	24
6	Literatur	26

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Auf STM untersuchte Outputgüter bzw. zugehörige Fraktionen.....	6
Tabelle 2:	Fraktionen aus der Sortierung der beprobten Eisen- und Aluminiumfraktionen	8
Tabelle 3:	Massenanteile der Fraktionen aus der Sortierung der Aluminiumfraktion.....	9
Tabelle 4:	Massenanteil der Fraktionen aus der Sortierung der Eisenfraktion.....	10
Tabelle 5:	Massenanteile und Gesamtmassen der untersuchten Metalle.....	16
Tabelle 6:	Rangfolge der untersuchten Metalle nach Massenanteil und Gesamtmasse.....	19
Tabelle 7:	Gesamtmassen und Massenanteile in den sechs aggregierten Fraktionen.....	21
Tabelle 8:	Gesamtmassen seltener Metalle, welche den untersuchten Aluminium- und Eisenfraktionen anhaften	22

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Gegenüberstellung der geplanten und effektiven Versuchsmenge und -zusammensetzung.....	4
Abbildung 2:	Prozentuale Aufteilung des Inputs nach SENS- und Swico Kategorien	4
Abbildung 3:	Vereinfachtes System mit aggregierten Güterströmen (Abbildung aus Taverna et al. 2017)	5
Abbildung 4:	Transfer der EEKG - Eingangsmasse auf die aggregierten Outputfraktionen in Tonnen (Abbildung aus Taverna et al. 2017); der gesamte Massenstrom ist hier gerundet mit 220 kg angeben.....	5
Abbildung 5:	Vereinfachte Darstellung der Materialflüsse für die sperrigen Fraktionen in der Stoffflussanalyse 2011.....	7
Abbildung 6:	Bei der Sortierung der Eisenfraktion identifizierter "Knäuel"	11
Abbildung 7:	In den Feststoffproben untersuchte Metalle (rot umrandet); STM sind grau hinterlegt.....	12
Abbildung 8:	In den Extrakten untersuchte Metalle (rot umrandet); STM sind grau hinterlegt.....	13
Abbildung 9:	Vergleich der in den Extraktionsversuchen ermittelten Gesamtmassen für Au, Ag, Dy, In, Nd, Pr, Pd, und Ta mit den Gesamtmassen dieser Metalle in den als Feststoffe untersuchten Outputfraktionen	22

Abkürzungsverzeichnis

BAFU	Bundesamt für Umwelt
CCFL	Cold-Cathode Fluorescent Lamp (Kaltkathodenfluoreszenzlampe)
EEKG	Elektro- und Elektronikkleingeräte
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
ITO	Indiumzinnoxid (Indium Tin Oxide)
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
LCD	Liquid Crystal Display (Flüssigkristallanzeige)
LED	Leuchtdiode (Light Emitting Diode)
LSAP	Linear Sum Assignment Problem (lineares Zuordnungsproblem)
PMMA	Polymethylmethacrylat
STM	seltene technische Metalle
WEEE	Waste electrical and electronic equipment

1 Einleitung

Im Hinblick auf die Bestimmung der aus der Verarbeitung von Elektro- und Elektronikgeräten (Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE) resultierenden Massenflüsse an Wert- und Schadstoffen wurde in den Jahren 2003- 2004 im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) eine umfassende Stoffflussanalyse (SFA) in der Verarbeitungsanlage der Immark AG in Regensdorf durchgeführt (Morf and Taverna 2004, Morf et al. 2005, Morf et al. 2007).

Knapp sieben Jahre später, im Jahr 2011, wurde vom BAFU eine Neuauflage dieser Untersuchung in Auftrag gegeben (Taverna et al. 2017). Konkret wurden folgende Stoffe bzw. Elemente untersucht:

- Metalle: Al, Pb, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Hg, Zn und Sn;
- Halbmetall: Sb;
- Nichtmetalle: Br, Cl und P;
- organische Verbindungen: u.a. polychlorierte Biphenyle (PCBs), bromierte Flammschutzmittel (u.a. polybromierte Diphenylether (PBDE), Hexabromcyclododecan (HBCDD), Tetrabrombisphenol A, Decabrombiphenyl (DeBB)).

Seit der Erstauflage der Stoffflussanalyse sind geochemisch seltene technische Metalle¹ (STM) stärker in den Fokus der öffentlichen und wissenschaftlichen Aufmerksamkeit gerückt, da sie als Rohstoffe für sogenannte Zukunftstechnologien zunehmend relevant geworden sind und sich verschiedene Fragen hinsichtlich Sicherheit und Nachhaltigkeit der Versorgung mit diesen Rohstoffen stellen (s. u.a. (Angerer et al. 2009, European Commission 2010, Erdmann and Graedel 2011, Wäger et al. 2011, Wäger et al. 2012)). Das BAFU hat deshalb beschlossen, ausgewählte Proben aus der Neuauflage der SFA bei der Immark AG, Regensdorf, auch auf ihre Gehalte an STM untersuchen zu lassen, um daraus Erkenntnisse zur Möglichkeit einer verstärkten Rückgewinnung dieser Rohstoffe zu gewinnen.

¹ Als "geochemisch selten" werden Metalle bezeichnet, deren durchschnittlicher Massenanteil an der Erdkruste <0.01 % ist (Skinner 1979)

2 Zielsetzung und Untersuchungsrahmen

Die Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU Vertrag vom 25. Oktober 2011) durchgeführt und umfasste folgende Punkte:

1. Auswertung der Analysenresultate der von der Bachema AG analysierten Proben und Berichterstattung.
Die Analysen erfolgten an 16 E-Schrott-Fraktionen aus der Stoffflussanalyse (Taverna et al. 2017) bei der Immark AG in Regensdorf, beinhaltend jeweils jeweils 2 – 6 Proben, insgesamt 46 Proben. Folgende Elemente wurden dabei untersucht: Ba, Be, Co, Ga, Gd, Ge, Hf, In, Ir, Li, Mo, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Sc, Se, Sr, Ta, Tl, Te, V, Bi, W, Y, Zr sowie die Edelmetalle (Ag, Au, Os, Pd, Pt, Rh, und Ru).
2. Diskussion der ausgewerteten (qualitativen und quantitativen) Messergebnisse wie folgt:
 - a. Aufzeigen möglicher Zusammenhänge zwischen Inputzusammensetzung und Outputfraktionen (Aus welchen Gerätekategorien bzw. -komponenten könnten die gemessenen Elemente am ehesten stammen (Hinweis: Da die Inputzusammensetzung nur rudimentär bekannt ist, können hier lediglich Hypothesen aufgestellt werden)? Inwiefern decken sich die Messergebnisse mit bereits publizierten Daten, inwiefern weichen sie von Ihnen ab?);
 - b. Abschätzung der Bedeutung der Verteilung der seltenen Metalle auf die verschiedenen Fraktionen hinsichtlich Rückgewinnung bzw. Dissipation (Welche Metalle liessen sich mit den heute zur Verfügung stehenden Verfahren zurückgewinnen? Welche Metalle gehen verloren?);
 - c. Darlegung von Möglichkeiten zur Optimierung der Aufbereitung im Hinblick auf eine Maximierung der Rückgewinnungsquoten, unter Einbezug der Immark AG, Regensdorf und verschiedener Endverarbeiter der Fraktionen (Wie liesse sich die Aufbereitung allenfalls so anpassen, dass die Rückgewinnung maximiert würde? Welche Zielkonflikte (z.B. bezüglich der Rückgewinnung (anderer) Wertstoffe, der Entsorgung von Schadstoffen, der Wirtschaftlichkeit) könnten dabei auftreten?).
3. Erstellung eines zusammenfassenden Berichtes.

Mit dem Vertrag vom 13. September 2012 und Vertragsergänzung vom 14. Februar 2013 kamen folgende Punkte hinzu:

1. Erstellung eines Konzeptes für die repräsentative Beprobung von mengenmässig relevanten, sperrigen Fraktionen aus der mechanischen Verarbeitung von WEEE bezüglich seltener Metalle;
2. Umsetzung des Konzeptes bei der Immark AG zur Gewinnung erster Erkenntnisse zu ausgewählten STM, insbesondere Seltenerdelemente (v.a. Neodym);
3. Erstellung eines zusammenfassenden Berichtes.

Der vorliegende Schlussbericht deckt alle Punkte aus beiden Verträgen ab.

3 Material & Methoden

3.1 Probenahme

3.1.1 Proben für die Feststoffuntersuchungen

a) Generelle Rahmenbedingungen

Den Rahmen für die Auswahl der Proben bildete das Probenahmekonzept zur Neuauflage der Stoffflussanalyse im Jahre 2011. Dieses ist ausführlich im Schlussbericht zu diesem Projekt (Taverna et al. 2017) beschrieben, auf den an dieser Stelle verwiesen wird. Einige für das Verständnis der im vorliegenden Bericht zusammengefassten Untersuchungen zu STM wesentlichen Punkte sind nachfolgend zusammengefasst:

- Die Stoffflussanalyse 2011 umfasste Elektro- und Elektronik-Kleingeräte (EEKG) – Schrott mit einer vorgesehenen Gesamtmasse von 230 t (Soll-Wert); effektiv wurden rund 221 t verarbeitet (Ist-Wert).
- Die Mengen und der Gerätemix für den Versuch wurde möglichst exakt dem Swico-SENS-EEKG-Mix 2009 (Böni 2010) angeglichen (siehe Abbildung 1 und Abbildung 2).

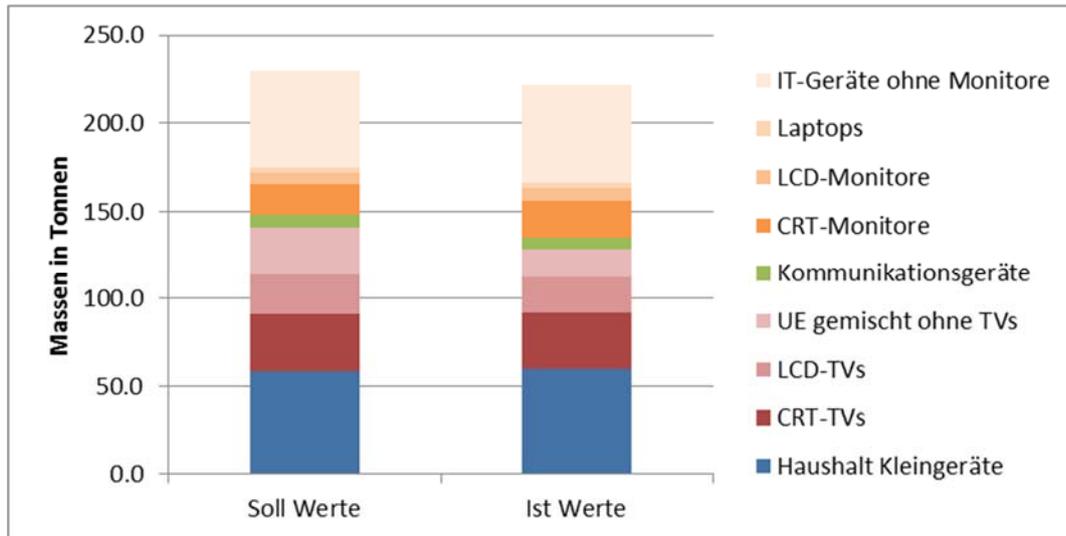


Abbildung 1: Gegenüberstellung der geplanten und effektiven Versuchsmenge und -zusammensetzung.

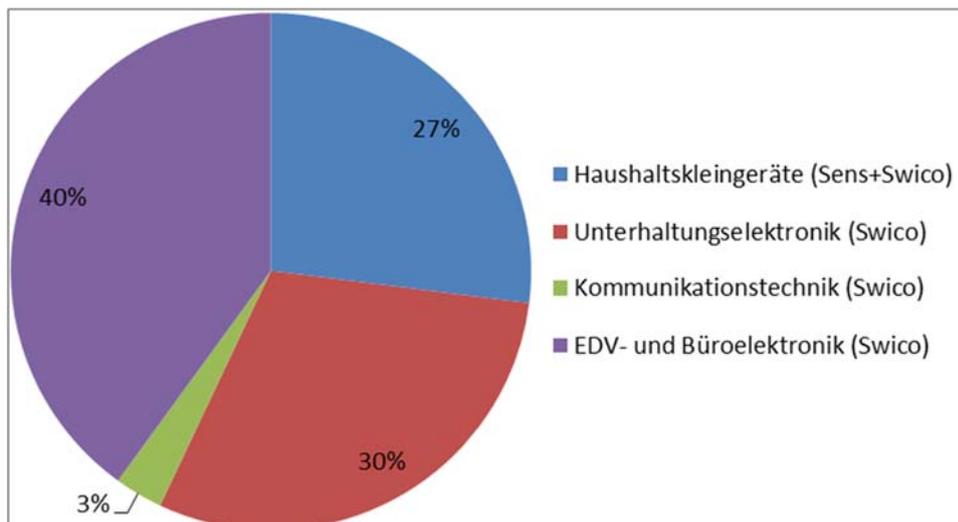


Abbildung 2: Prozentuale Aufteilung des Inputs nach SENS- und Swico Kategorien

- Gegenüber der Untersuchung von 2003/2004 sind die Fraktionen der Geräte Kategorien LCD-TV, LCD-PC und Notebooks hinzugekommen, welche in einem separaten Zerlegebetrieb aufgearbeitet wurden.
- Insgesamt wurden ca. 70 Einzelflüsse erfasst. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Stoffflussanalyse 2003/2004 und einfacheren Darstellbarkeit sind in Abbildung 3 die Outputfraktionen aggregiert dargestellt. Abbildung 4 zeigt die Verteilung der EEGK - Eingangsmasse auf die aggregierten Ausgangsfraktionen.

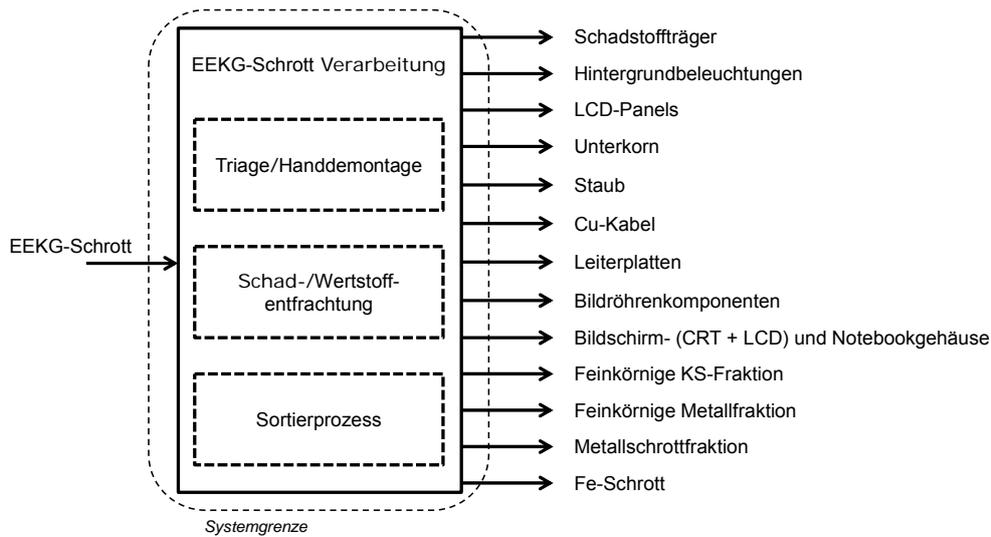


Abbildung 3: Vereinfachtes System mit aggregierten Güterströmen (Abbildung aus Taverna et al. 2017)

Massenströme 220 t

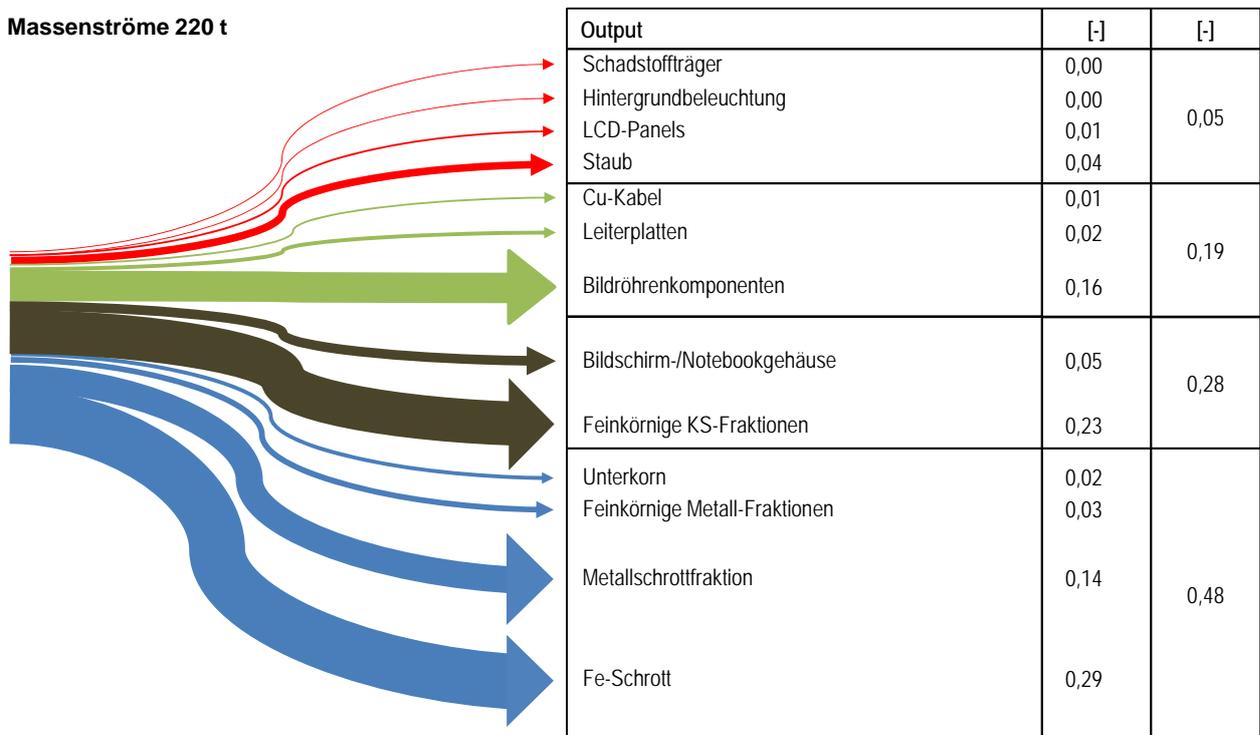


Abbildung 4: Transfer der EEGK - Eingangsmasse auf die aggregierten Outputfraktionen in Tonnen (Abbildung aus Taverna et al. 2017); der gesamte Massenstrom ist hier gerundet mit 220 kg angeben.

- Es wurden nur ausgewählte Flüsse beprobt, und davon wiederum nur ausgewählte Proben analysiert.
- Bei der Probenahme wurden je 120 Stichproben entnommen und daraus 6 Mischproben erstellt (Ausnahmen: Kaltkathodenfluoreszenzlampen (CCFL) der LCD-Monitore und Notebooks).

b) Spezifische Rahmenbedingungen

Im Hinblick auf die Auswertung und Diskussion der Messergebnisse für STM sind ferner folgende, für die Untersuchung der Outputfraktionen auf STM geltenden Punkte zu berücksichtigen:

Die Untersuchung der seltenen Metalle wurde auf "relevante" Outputfraktionen aus der Behandlung von EEGK – Schrott beschränkt. Die Auswahl dieser Fraktionen erfolgte durch das BAFU und orientierte sich u.a. an den überhaupt verfügbaren Proben sowie an den Kosten.

Tabelle 1 zeigt den Zusammenhang zwischen den, in der Stoffflussanalyse 2011 ausgewiesenen, aggregierten Outputgütern und den auf STM untersuchten Fraktionen.

Tabelle 1: Auf STM untersuchte Outputgüter bzw. zugehörige Fraktionen

Aggregierte Fraktion	Masse [kg]	untersucht	Masse der untersuchten Fraktionen[kg]
Kunststoffgehäuse ¹⁾	10'570	ja	10'570
Feinkörnige Kunststoff-Fraktion	50'510	ja	50'510
Feinkörnige Metall-Fraktion	6'765	teilweise	4'820
Feinstfraktionen ²⁾	13'075	ja	13'075
LCD Panels	2'430	ja	2'430
Leiterplatten	3'983	teilweise ³⁾	1'293
Bildröhrenkomponenten	35'847	nein	
Brennbare Abfälle	4'770	nein	
Cu-Kabel	1'397	nein	
Hintergrundbeleuchtung	194	nein	
Schadstoffträger	1'067	nein	
Metallschrottfraktion	26'774	nein	
Fe-Schrott	63'655	nein	
<i>Total</i>	<i>221'037</i>		<i>82'698</i>

¹⁾ entspricht Bildschirm (CRT- und LCD) und Notebook-Gehäuse in Abbildung 3

²⁾ neu eingeführt

³⁾ Leiterplattenbruch ohne händisch ausgebaute Leiterplatten

- Die grössten Massenanteile am Output entfallen auf Eisen- und Nichteisen-Schrott (ca. 64 t bzw. 27 t) sowie Bildschirmglas (35 t), welche im Rahmen der Untersuchung der Feststoffproben nicht beprobt wurden. Obwohl die Massenanteile seltener Metalle an diesen Fraktionen eher klein sein dürften, könnten sie wegen ihrer grossen Massenanteile und Oberflächen erhebliche Mengen an STM befördern, einerseits eingebettet (z.B. in Legierungen: in vielen Komponenten, welche in diesen Fraktionen enden, werden hochlegierte Metalle wie Stähle, Aluminium, Kupferkontakte oder Trafobleche verwendet) und andererseits als Anhaftungen (z.B. könnten Bruchstücke von Permanentmagneten via ferromagnetische Fraktionen ausgeschleust werden).
- Eine Abschätzung der Metallmassenanteile in den nicht beprobten Fraktionen wurde z.T. in der Stoffflussanalyse 2011 gemacht (Al, Sb, Pb, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Hg, Zn und Sn in Eisen- und Nichteisen-Schrott- sowie Bildschirmglasfraktion und Schadstoffträgern). Ausser für Pb gibt es dabei keine Überlappung mit den ausgewählten STM.

3.1.2 Proben für die Untersuchung der Extrakte

Wie in Abschnitt 3.1.1 angesprochen wurden die Fraktionen, welche den grössten Massenanteil am gesamten Output aufweisen (Eisen- und Nichteisen-Schrott, Bildschirmglas) nicht in diese Untersuchung einbezogen. Um erste Hinweise zu erhalten, ob relevante Massenanteile seltener Metalle die Aufbereitungsanlage der Immark AG in Regensdorf als Anhaftungen des sperrigen Eisen- und Nichteisen-Schrott verlassen würden, wurde deshalb die Eisen- sowie die Aluminiumfraktionen nachträglich zur Stoffflussanalyse beprobt und anschliessend extrahiert. In Abbildung 5 sind die Materialflüsse für die Fraktionen Aluminium, Eisen und Transformatoren in der Stoffflussanalyse 2011 dargestellt.

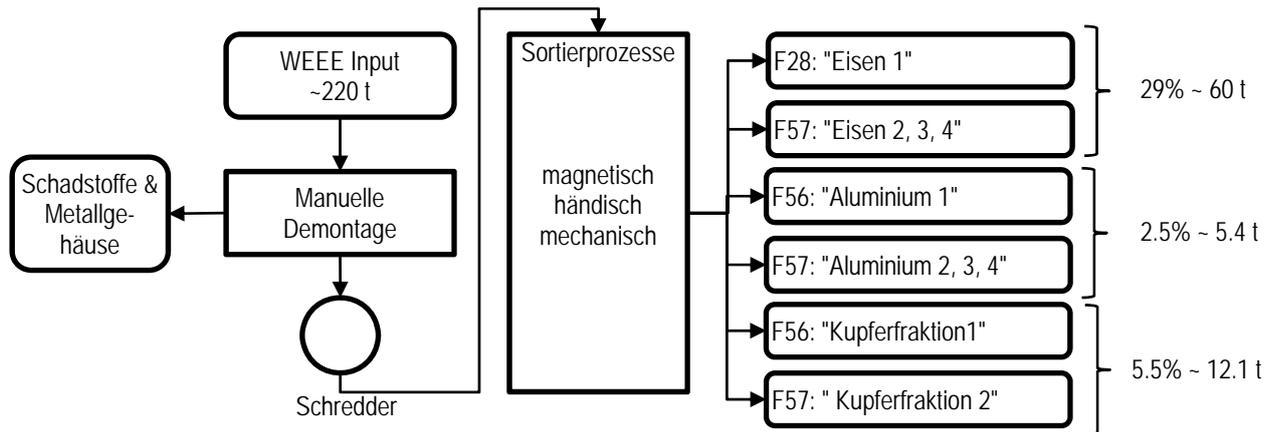


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der Materialflüsse für die sperrigen Fraktionen in der Stoffflussanalyse 2011

Die Proben wurden während des Normalbetriebs im Januar 2013 gezogen. Dazu wurde das jeweils zu beprobende Material mit Hilfe eines Schaufelbaggers auf einem sauberen Untergrund ausgebreitet und anschliessend mit einem Greifer durchmischt. Die Probenahme erfolgte mit Hilfe einer Schaufel, wobei im Hinblick auf eine möglichst repräsentative Beprobung darauf geachtet wurde, dass möglichst unterschiedlichen Stellen beprobt und Metallteile aller Grössen, Formen, Texturen und Farben berücksichtigt wurden. Tabelle AI-2 (s. Anhang I 'Probenahme') kann entnommen werden, welche Teile von der Beprobung ausgeschlossen wurden. Dabei handelt es sich einerseits um nicht korrekt geschredderte Verbundmaterialien wie z.B. DVD Player, Hard Disk Drives, Metallstücke mit Leiterplatten und andererseits um sehr grosse Metallstücke wie Lampenbefestigungen oder ganze PC-Gehäuse.

3.2 Probenaufbereitung

3.2.1 Aufbereitung der Feststoffproben

Bei der Aufbereitung der Feststoffproben wurde gemäss Methodenbeschrieb der Bachema AG, Schlieren (Bachema AG 2012) wie folgt vorgegangen: Aus den Labor-Mischproben wurden mittels Handsortierung, mechanischer Zerkleinerung und repräsentativer Probenteilung Analysenproben gewonnen. Für jede Outputfraktion wurde eine angepasste Aufbereitungstechnik eingesetzt, die wo nötig mit entsprechenden Vorversuchen getestet wurde. Im Prinzip wurden die beiden Hauptkomponenten Metalle und Kunststoffe soweit erforderlich vorgängig durch Handsortierung getrennt. Die so getrennten Fraktionen mit überwiegendem Anteil an Kunststoffen und anderen organischen Materialien wie Holz und Gummi wurden jeweils separat bis zu den für die Extraktion / den Aufschluss erforderlichen Korngrössen (Analysenproben, <0.5 mm bzw. <0.1 mm) mittels Schneidmühlen und Kryomühle zerkleinert. Die abgetrennten Fraktionen mit überwiegendem Metallanteil wurden mit verschiedenen anderen Mahlverfahren zerkleinert. Dabei wurde auch eine Rotormühle der Firma Jäckering (Hamm) eingesetzt, welche sich allerdings nur für grosse Probemengen eignet. Die vorzerkleinerten Metallfraktionen wurden anschliessend jeweils über Siebe aufgetrennt und die Siebfraktionen einzeln untersucht. Schliesslich wurden die so aufbereiteten, homogenisierten Analysenproben mit geeigneten Aufschlussverfahren in Messlösungen überführt.

Der Probenaufschluss erfolgte zunächst ausschliesslich mit Mikrowellenaufschluss (für Proben ohne elementare Metallpartikel) und offenem Königswasseraufschluss (für Proben, in denen elementare Metallpartikel vermutet wurden). Aufgrund der Erkenntnisse aus der Auswertung der Messresultate wurde zu einem späteren Zeitpunkt zusätzlich ein Mikrowellenaufschluss mit Flusssäure für die genaue Bestimmung von Tantal, Wolfram und Zirkonium durchgeführt.

a) Mikrowellendruckaufschluss von Proben ohne elementare Metallpartikel

Gemäss den Erfahrungen der Bachema AG werden Proben mit grossem Kunststoffanteil mit einem angepassten Aufschlussverfahren in vielen Fällen optimaler angeschlossen als im Königswasseraufschluss. Der Königswasseraufschluss ergibt aber für einzelne Schwermetalle trotzdem verlässlichere Werte.

Da die eigentliche Matrix (Art der Kunststoffzusammensetzung) bei den einzelnen Proben nicht bekannt ist, konnte das optimale Aufschlussverfahren jeweils nicht im Voraus ermittelt werden. Bachema AG hat daher für alle Proben mit vorwiegend Kunststoff als Matrix zwei Aufschlussverfahren gewählt und jeweils diejenigen Resultate verwendet, welche die höheren Werte ergaben:

- Königswasseraufschluss: 6 ml HCl und 2 ml HNO₃,
- Kunststoffaufschluss: 5 ml HNO₃ und 2 ml H₂O₂

Die Probenmenge des analysenfeinen (< 0.1 mm) Probengutes betrug jeweils 0.50 g bzw. 0.15 g.

c) Offener Königswasseraufschluss für Proben mit elementaren Metallpartikeln

Da grössere Metallpartikel sich durch Mikrowellenstrahlung stark erhitzen und somit die Teflongefässe zerstören würden, sind die Proben, bei welchen elementare Metallpartikel vermutet wurden, in einem Aufschlussblock der Firma Behr mit einem Säuregemisch aus Salzsäure und Salpetersäure (3:1; Königswasser) am Rückfluss während 2 Stunden aufgeschlossen worden. Pro Ansatz wurden jeweils ca. 3 g Probe aufgeschlossen.

d) Mikrowellen-Metallaufschluss mit HF

Für diesen Aufschluss wurden feingemahlene Proben (<0.1 mm) verwendet und ein dreistufiger Aufschluss durchgeführt. In einer ersten Stufe wurden maximal 0.5 g Probe mit einem Säuregemisch aus Salzsäure und Salpetersäure (3:1; Königswasser) während einer Stunde bei 180 °C aufgeschlossen, in einer zweiten Stufe wurde Flusssäure zugegeben und während einer Stunde auf 220 °C erhitzt. In der dritten Stufe wurde die freie Flusssäure mit gesättigter Borsäurelösung während einer Stunde bei 180 °C gebunden. In der Regel lieferte dieser neue Aufschluss mit den früheren Aufschlüssen vergleichbare Analysenresultate, ausser für Tantal, Wolfram und Zirkonium. Für diese drei Elemente ergab der neue Aufschluss teilweise signifikant höhere Messwerte.

3.2.2 Herstellung der Extrakte

Im Hinblick auf die Durchführung der Extraktionsversuche wurden die Proben aus den Eisen und Aluminiumfraktionen in grosse, mittlere und kleine Metallteile sortiert. Dieses Vorgehen war erforderlich, weil für die Extraktion nur Teile mit einem Durchmesser < 13 cm und einer Höhe < 18 cm verarbeitet werden konnten. In Tabelle 2 sind die aus der Sortierung der beprobten Eisen- und Aluminiumfraktionen resultierenden Fraktionen zusammengefasst.

Tabelle 2: Fraktionen aus der Sortierung der beprobten Eisen- und Aluminiumfraktionen

Fraktion	Beschreibung
XL	Alle Metallstücke grösser als 13 cm x 18 cm
L	Alle Metallstücke der Grösse von ca. 13 cm x 18cm
M	Alle Metallstücke ca. halb so gross wie 13 cm x 18 cm
S	Alle Metallstücke ca. 1/3 so gross wie 13 cm x 18 cm oder kleiner
Staub	Gesammelter Feinstaub von den Oberflächen der Metallstücke, welcher bei der Sortierung anfiel
Freaks	Gegenstände, welche nicht den sperrigen Metallfraktionen zugeordnet wurden, z.B. Kupferkabel, Kunststoffe, Papier.
Blöcke	Aluminiumblöcke, mit kleiner Oberfläche aber hoher Dichte, hauptsächlich aus Heizelementen bestehend.
Lamellen	Aluminiumlamellen mit grosser Oberfläche aber kleiner Dichte, hauptsächlich verwendet zur Kühlung/Wärmeableitung.
Knäuel	Mit Eisenteilen umhüllte Magneten
HDD	Hard Disk Drives

Die resultierenden Massenanteile für die sortierten Aluminium- und Eisenfraktionen können Tabelle 3 und

Tabelle 4 entnommen werden. In Abbildungen AI-3 und AI-4 (s. Anhang I 'Probenahme') sind die sortierten Fraktionen abgebildet.

Tabelle 3: Massenanteile der Fraktionen aus der Sortierung der Aluminiumfraktion

Fraktion	Masse [kg]	Massenanteil [%]	Extraktion	Probenbezeichnung
XL	13.85	12.1	nein	-
M/L	49.40	43.1	ja	Probe 1
Lamellen	21.45	18.8	ja	Probe 2
Blöcke	28.80	25.2	ja	Probe 3
Freaks	0.10	0.1	nein	-
Staub	0.05	0.05	ja	Probe 4
HDD	0.70	0.1	ja	Probe 10
Total	114.36			

Tabelle 4: Massenanteil der Fraktionen aus der Sortierung der Eisenfraktion

Fraktion	Masse [kg]	Massenanteil [%]	Extraktion	Probenbezeichnung
XL	27.80	19.9	nein	-
L	43.35	31.0	ja	Probe 5
M	45.50	32.5	ja	Probe 6
S	21.05	15.0	ja	Probe 7
Knäuel	0.81	0.6	ja	Probe 8
Freaks	1.12	0.8	nein	-
Staub	0.38	0.3	ja	Probe 9
Total	140.02			

Bei der Aluminiumfraktion wurden die Fraktionen M/L, Blöcke und Lamellen extrahiert, bei der Eisenfraktion die Fraktionen L, M und S. Zur Herstellung der Extrakte wurden jeweils ca. 200 g Material in einem 2-Liter Becherglas mit 800 ml 1% Salpetersäure (HNO₃) p.a. während 5 Minuten gekocht. Anschliessend wurden die Lösungen abgekühlt und in einen 1000 ml Messkolben überführt.

Für die Quantifizierung von Tantal wurde ein Aliquot (10 ml) des obigen Extraktes in der Mikrowelle bei 220 °C mit einer Mischung aus Königswasser und Flusssäure (HF) extrahiert. Im Anschluss wurde die Flusssäure mittels 40 ml gesättigter Borsäure gebunden und mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt.

Alle Extraktionslösungen wurden durch einen 0.45 µm Membranfilter filtriert, um auch die Metallgehalte in den ungelösten Anteilen bestimmen zu können.

3.2.3 Aufbereitung der Knäuel

Die bei der Sortierung der Eisenfraktion für die Extraktionsversuche isolierten "Knäuel", d.h. mit Eisenteilen umhüllte Permanentmagnetbruchstücke, wurden von Hand entwirrt, um die Magnete freizulegen und nach Magnettyp (FeNdB oder Ferrite) zu sortieren. Es wurde darauf geachtet möglichst alle Knäuel und alle Magnetbruchstücke zu finden. Danach wurden sie gewogen und daraus mit Hilfe des Nd-Anteils aus Literaturdaten die Nd-Masse der Probe bestimmt. Diese Masse wurde anschliessend auf die gesamte Fe-Schrott Fraktion hochgerechnet um abzuschätzen, wieviel Neodym die Anlage über diesen Weg verlässt.



Abbildung 6: Bei der Sortierung der Eisenfraktion identifizierter "Knäuel"

3.3 Chemische Analysen

3.3.1 Bestimmung der Metalle in den Feststoffproben

a) Berücksichtigte Metalle

Gemäss Auftrag (s. Kapitel 2) wurden bei der Untersuchung der Feststoffproben die in Abbildung 7 rot umrandeten Metalle berücksichtigt. Osmium, welches ursprünglich ebenfalls zur Analyse vorgesehen war, wurde wegen des analytischen Aufwandes nicht berücksichtigt.

	Ia																			VIIIa												
1 (K)	1H																				2He											
2 (L)	3Li	4Be																			10Ne											
3 (M)	11Na	12Mg																			18Ar											
4 (N)	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr														
5 (O)	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe														
6 (P)	55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
	Lanthanoide																															

Abbildung 7: In den Feststoffproben untersuchte Metalle (rot umrandet); STM sind grau hinterlegt.

Die ausgewählten Metalle beinhaltenen sowohl "kritische" Metalle im Sinne der Europäischen Kommission Industrie und Unternehmen² ((European Commission 2010)) als auch weitere, erwiesenermassen in EEKG vorkommende Elemente (Blaser et al. 2012). Von denen zu einem späteren Zeitpunkt zur Untersuchung vorgeschlagenen Seltenerdelemente, konnten nur Gadolinium und Praseodym berücksichtigt werden.

e) Massenanteile seltener Metalle in den Festproben

Die quantitative Bestimmung der Metalle in den aufgeschlossenen Proben erfolgte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), wofür ein Agilent 7500 ce Quadrupol – und ein hochauflösender Thermoelement 2 Massenspektrometer sowie ein Varian 735 ES Emissionsspektrometer eingesetzt wurden. Eine Beschreibung der Analysemethoden kann Tabellen AII-1 (s. Anhang II 'Analyse') entnommen werden. Die kombinierte Messunsicherheit für die chemische Analyse, einschliesslich Probenaufbereitung und Aufschluss, wird auf 12 – 24 % geschätzt. Für Werte nahe der Nachweisgrenze kann sie allerdings höher liegen.

3.3.2 Bestimmung der Metalle in den Extrakten

a) Berücksichtigte Metalle

Für die Bestimmung der Anhaftungen auf den Eisen- und Aluminiumfraktionen wurde die Anzahl zu berücksichtigenden Metalle aus Kosten- und Zeitgründen auf neun eingeschränkt (s. Abbildung 8).

² ein Material gilt als "kritisch", wenn das Versorgungsrisiko und die potentiellen Auswirkungen eines Versorgungsunterbruchs grösser als für die meisten anderen Materialien sind (European Commission 2010).

	Ia																			VIIIa						
1 (K)	¹ H																				IIa	He				
2 (L)	³ Li	⁴ Be																			IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	Ne
3 (M)	¹¹ Na	¹² Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 (N)	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr								
5 (O)	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe								
6 (P)	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn								
	Lanthanoide			⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu									

Abbildung 8: In den Extrakten untersuchte Metalle (rot umrandet); STM sind grau hinterlegt

b) Metallkonzentrationen im Extrakt

Die Bestimmung der Metallkonzentrationen der membranfiltrierten Extraktionslösungen erfolgte mittels Sektorfeld-Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Pt konnte nicht bestimmt werden, weil es in 1% HNO₃ nicht löslich ist.

c) Metallanteile im Filtrerrückstand

Zur Bestimmung der Metallanteile im Filtrerrückstand (ca. 100 mg -200 mg) aus der Membranfiltration (s. vorangehender Abschnitt) wurde dieser jeweils in einer Mischung aus Königswasser und Flusssäure im Mikrowellengerät bei 240 °C während 30 Minuten aufgeschlossen. Im Anschluss daran wurde die Flusssäure mittels 40 ml gesättigter Borsäure komplexiert und mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt. Ag, Dy, Nd, Pr und Pt konnten mit dieser Aufschlussmethode wegen partieller oder kompletter Ausfällungen nicht bestimmt werden. Die Quantifizierung der Metalle in den zuvor membranfiltrierten (0.45 µm) Lösungen erfolgte mittels Sektorfeld-Plasma-Massen-Spektrometrie (ICP-MS).

Als Qualitätssicherung dienten jeweils Blindlösungen und zertifizierte Standardreferenzmaterialien.

3.3.3 Bestimmung der Metalle in den Knäueln

Um die sogenannten Neodymmagnete händisch auszusortieren, wurde der Umstand genutzt, dass im Gegensatz zu den häufiger vorkommenden Ferritmagneten, die Neodymmagnete mit einem metallischen Korrosionsschutz versehen sind, der als glänzende Oberfläche leicht erkennbar ist (Ferritmagnete haben dagegen mattschwarze Oberflächen). Um den Nd Massenanteil zu bestimmen wurden die Bruchstücke gewogen und darauf das stöchiometrische Verhältnis der Legierung Nd₂Fe₁₄B angewendet.

3.4 Auswertung der Messergebnisse

3.4.1 Ermittlung der Massenanteile

a) Feststoffuntersuchungen

Im Rahmen der Feststoffuntersuchungen wurden 52 Analysen an 16 Fraktionen vorgenommen. In der Regel wurden dabei von jeder Fraktion 3 verschiedene Mischproben analysiert. Für Indium, Tantal, Wolfram und Zirkonium unterscheidet sich die Anzahl gemessener Proben bei den Fraktionen Leiterplattenbruch und Metalle <2 mm von den anderen Metallen, weil die Messungen aufgrund erwiesener Falschmessungen wiederholt werden mussten.

Aus den Messergebnissen wurden jeweils die Durchschnittswerte berechnet. Dabei wurden offensichtliche Ausreisser nicht berücksichtigt und Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze als Null-Werte behandelt. Dies hat zur Konsequenz, dass die Durchschnittswerte die tatsächlichen Massenanteile und Konzentrationen eher unter als überschätzen.

b) Extraktionsversuche

Ausgehend von den in den Lösungen gemessenen Metallkonzentrationen wurden die Massenanteile in den untersuchten Aluminium- und Eisenfraktionen jeweils durch Multiplikation mit dem Gesamtvolumen der Lösung und Division durch die Masse der extrahierten Aluminium- bzw. Eisenfraktionen bestimmt.

3.4.2 Ermittlung der Metallmassen

a) Feststoffuntersuchungen

Die Gesamtmassen der in den Feststoffen untersuchten Metalle wurden durch Multiplikation der in den Fraktionen gemessenen Massenanteile mit der Masse der jeweiligen Fraktion ermittelt.

In der Stoffflussanalyse 2011 wurden einzelne Fraktionen in übergeordnete Kategorien zusammengefasst bzw. aggregiert. Die im Zuge der Berechnung der Gesamtmassen der untersuchten Metalle vorgenommene Überprüfung der Plausibilität hat jedoch gezeigt, dass die Massenbilanz nicht stimmig ist.

b) Extraktionsversuche

Zur Ermittlung der Massen seltener Metalle aus Anhaftungen an den Fraktionen Aluminium und Eisen wurden jeweils die Ergebnisse für die 3 Fraktionen L, M und S gemittelt.

3.5 Optimierung der Allokation von STM aus der Aufbereitung von WEEE

Die Optimierung wurde als lineares Zuordnungsproblem (linear sum assignment problem, LSAP) modelliert (Burkard et al. 2013). Ziel der Optimierung war es, die Rückgewinnung von STM (indexiert mit $k = 1, \dots, m$) durch optimale Zuordnung (Allokation) der Outputfraktionen (indexiert mit $i = 1, \dots, n$) aus der Aufbereitung zu möglichen nachgelagerten Rückgewinnungsprozessen (indexiert mit $j = 1, \dots, n$) zu maximieren und gleichzeitig deren Emissionen die zu minimieren. Die Rückgewinnung R und die Emission E wurden mit Hilfe von booleschen Verknüpfungen gemäss dem Vorkommen eines Metalls (0 „nicht vorhanden“ und 1 als „vorhanden“) in den Outputfraktionen der Aufbereitung sowie in den Produkten und Verlusten bestehender, nachgelagerter Rückgewinnungsverfahren wie folgt definiert:

$$R = \sum_{i,j=1}^n r_{ij} \quad (1) \quad E = \sum_{i,j=1}^n e_{ij} \quad (2)$$

mit

r_{ij} : Anzahl rückgewonnener Metalle aus der Zuordnung (i,j) ;

e_{ij} : Anzahl emittierter Metalle bei der Zuordnung (i,j) ;

Die folgenden Matrizen \mathbf{O} , \mathbf{P} , und \mathbf{V} der Grösse $n \times m$, bilden jeweils das Vorkommen der interessierenden Metalle in den Outputfraktionen aus der Aufbereitung, sowie in den Produkten und den Verlusten aus den nachgelagerten Prozessen ab.

$$r_{ij} = \sum_{k=1}^m o_{ik} p_{jk} \quad (3) \quad e_{ij} = \sum_{k=1}^m o_{ik} v_{jk} \quad (4)$$

wobei

$$\mathbf{O} = (o_{ik})_{i=1,\dots,n,k=1,\dots,m} \text{ mit } o_{ik} = \begin{cases} 1, & w_{ik} \geq \delta \\ 0, & w_{ik} < \delta \end{cases}$$

$$\mathbf{P} = (p_{jk})_{j=1,\dots,n,k=1,\dots,m} \text{ mit } p_{jk} = \begin{cases} 1, & SM_k \in \{\text{Produkt, Legierung}\} \\ 0, & SM_k \notin \{\text{Produkt, Legierung}\} \end{cases}$$

$$\mathbf{V} = (v_{jk})_{j=1,\dots,n,k=1,\dots,m} = air_{jk} \vee h2o_{jk} \vee soil_{jk} \text{ mit } air_{jk}, h2o_{jk}, soil_{jk} = \begin{cases} 1, & W_{a,h2o,s}^{SM_k} \geq g \\ 0, & W_{air,h2o,soil}^{SM_k} < g \end{cases}$$

D.h. o_{ik} ist 1 falls der Massenanteil w_{ik} des seltenen Metalls SM_k in der Fraktion i über der Nachweisgrenze δ liegt, andernfalls 0; p_{jk} ist 1 falls das Metall k ein *Produkt* oder eine *Legierung* von Nebenprodukten des Prozesses j ist, andernfalls 0; sowie $v_{jk} = air_{jk} \vee h2o_{jk} \vee soil_{jk}$, mit $a_{jk}, h2o_{jk}, soil_{jk} = 1$ wenn die Wahrscheinlichkeit W , dass das Metall k durch Verluste aus dem Prozess j in die Luft (a), die Gewässer ($h2o$) oder den Boden (s) gelangt grösser als der Grenzwert g ist, andernfalls 0. Informationen für die Produkte und Nebenprodukte der nachgelagerten Prozesse wurden den Websites der jeweiligen Betreiber von nachgelagerten Rückgewinnungsanlagen, Informationen betreffend Emissionen in Luft, Wasser und Boden wurden dem *European Pollutant Release and Transfer Register* (European Parliament and the Council 2012) für das Jahr 2011 (neueste Einträge in das Register) entnommen.

Mit diesen Definitionen wurde nach Einführung der binären Matrix $\mathbf{X} = (x_{ij})_{i=1,\dots,n,j=1,\dots,n}$ derart, dass

$$x_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{Fraktion } i \text{ gelangt in Prozess } j \\ 0 & \text{Fraktion } i \text{ gelangt nicht in Prozess } j \end{cases}$$

die Optimierung folgendermassen modelliert:

$$\begin{aligned} \max \quad & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n r_{ij} x_{ij} & (5) \\ \text{s. t.} \quad & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n e_{ij} x_{ij} = \varepsilon, & \sum_{i=1}^n x_{ij} = 1, & \sum_{j=1}^n x_{ij} = 1 \end{aligned}$$

ε : erlaubte Anzahl emittierter Metalle

In der vorliegenden Anwendung, wurde das Problem mit einem, in der Software GAMS (<http://www.gams.com/>) eingebauten, Algorithmus für $m = 25$ Metalle sowie für $n = 9$ Outputfraktionen und $n = 3$ nachgelagerte Prozesse gelöst. Da GAMS $n \times n$ Matrizen verlangt d.h. Anzahl Outputfraktionen gleich Anzahl nachgelagerte Prozesse, werden in unserem Fall die 3 nachgelagerten Prozesse auf 9 mit "0" Elementen ergänzt.

4 Resultate & Diskussion

4.1 Metalle in den Feststoffproben

In Tabelle 5 ist für jedes der in den Feststoffproben untersuchten seltenen Metalle der durchschnittliche Massenanteil \overline{w}_k , der maximale Massenanteil \widehat{w}_k , die Gesamtmasse $m^{total\ SM}$, und die maximale Masse \widehat{m}_k in einer Fraktion zusammengestellt. In Abbildungen AIII-1 und AIII-2 (s. Anhang III 'Resultate') sind die Massenanteile und Gesamtmassen graphisch dargestellt.

Tabelle 5: Massenanteile und Gesamtmassen der untersuchten Metalle

Metall	Massenanteile			Massen		
	\overline{w}_k ¹⁾ [ppm]	\widehat{w}_k ²⁾ [ppm]	Fraktion mit \widehat{w}_k	$m^{total\ SM}$ ³⁾ [g]	\widehat{m}_k ⁴⁾ [g]	Fraktion mit \widehat{m}_k ⁵⁾
Barium	1'389.1	4'648.3	Leiterplatten	114'879.1	52 644.9	Feinkörnige KS
Beryllium	1.9	20.8	Feinkörnige Metalle	160.8	100.3	Feinkörnige Metalle
Bismut	22.5	87.0	Feinstfraktionen	1'857.3	360.2	Feinkörnige Metalle
Blei	4'719.5	18'125.5	Feinkörnige Metalle	390'295.9	87 365.1	Feinkörnige Metalle
Gadolinium	0.9	7.0	Leiterplatten	70.6	9.0	Leiterplatten
Gallium	5.1	31.0	Feinkörnige Metalle	422.1	182.9	Feinkörnige KS
Germanium	0.1	0.6	Feinkörnige Metalle	6.4	3.0	Feinkörnige Metalle
Edelmetalle	122.9	712.4	Feinkörnige Metalle	10'160.5	3 433.7	Feinkörnige Metalle
Hafnium	0.3	1.9	Leiterplatten	25.0	2.5	Leiterplatten
Indium	9.7	264.0	LCD-Panels	702.4	641.5	LCD-Panels
Kobalt	86.8	427.4	Feinstfraktionen	7'181.0	675.1	Feinkörnige Metalle
Lithium	15.1	59.9	Feinstfraktionen	1'246.5	401.2	Feinkörnige KS
Molybdän	38.6	379.1	Feinkörnige Metalle	3'190.8	1 827.4	Feinkörnige Metalle
Neodym	62.8	349.1	Feinstfraktionen	5'194.3	257.2	Feinkörnige KS
Niob	1.9	8.5	Feinstfraktionen	153.9	18.0	Feinkörnige KS
Praseodym	6.0	33.5	Feinstfraktionen	500.0	27.1	Feinkörnige KS
Rubidium	1.9	6.3	Feinstfraktionen	153.6	65.3	Feinkörnige KS
Scandium	0.2	1.9	Leiterplatten	14.4	5.9	Feinkörnige KS
Selen	2.7	3.5	Feinkörnige Metalle	223.8	168.4	Feinkörnige KS
Strontium	432.3	4 470.0	LCD-Panels	35'752.1	10 862.1	LCD-Panels
Tantal	75.6	377.0	Leiterplatten	5'449.4	1 027.1	Feinkörnige KS
Tellur	0.4	2.6	Feinstfraktionen	36.7	2.9	Feinkörnige Metalle
Thallium	0.2	1.2	Feinstfraktionen	18.5	2.2	Feinkörnige Metalle
Vanadium	7.8	59.7	Feinkörnige Metalle	649.0	287.9	Feinkörnige Metalle
Wolfram	24.3	156.0	Feinkörnige Metalle	1 755.4	751.9	Feinkörnige Metalle
Yttrium	4.9	24.5	Feinstfraktionen	406.3	53.0	Feinkörnige KS
Zirkonium	326.8	1 254.2	Feinstfraktionen	23 574.7	6 823.6	Feinkörnige KS

¹⁾ Durchschnittlicher Massenanteil des seltenen Metalls k in allen untersuchten n Fraktionen:

$$\overline{w}_k = \frac{m_k^{total\ SM}}{m^{total\ Frakt}}$$

Hier entspricht dies dem Verhältnis der Gesamtmasse $m^{total\ SM}$ des seltenen Metalls k aller untersuchten n Fraktionen zur Gesamtmasse $m^{total\ Frakt}$ aller untersuchten Fraktionen. Dabei ist $m^{total\ Frakt} = 82'698$ kg für alle Metalle ausser für In, Ta W und Zr; für diese ist $m^{total\ Frakt} = 72'128$ kg, da die händisch zerlegten Kunststoffe nicht auf diese Metalle untersucht wurden.

²⁾ Massenanteil w_{ik} des seltenen Metalls k derjenigen Fraktion i , welche von allen untersuchten n Fraktionen den höchsten Massenanteil des seltenen Metalls k hat:

$$\widehat{w}_k = \max(w_{1k}, w_{2k}, \dots, w_{nk})$$

³⁾ Gesamtmasse $m^{total\ SM}$ des seltenen Metalls k in den Massen m_i aller untersuchten n Fraktionen.

$$m_k^{\text{total SM}} = \sum_{i=1}^n w_{ik} m_i$$

4) die grösste Masse m_k des seltenen Metalls k , die in den untersuchten n Fraktionen ermittelt wurde

$$\widehat{m}_k = \max(m_{1k}, m_{2k}, \dots, m_{nk})$$

grau hinterlegt: Edelmetalle (weil Gruppe und nicht Einzelelement)

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass Blei, Barium, Strontium und Zirkonium in dieser Reihenfolge die häufigsten Elemente nach Gesamtmasse, gefolgt von den Edelmetallen, Kobalt, Tantal und Neodym. Blei ist dabei um rund einen Faktor 75 massereicher als Neodym;

Tabelle 6: Rangfolge der untersuchten Metalle nach Massenanteil und Gesamtmasse

Rang	Ø Massenanteil [g/t]		Max. Massenanteil [ppm]		Gesamtmasse [g]		Max. Masse [g]	
1	Blei	4'719.5	Blei	38 033.3	Blei	390'295.9	Blei	79'950.0
2	Barium	1'389.1	Barium	5 275.0	Barium	114'879.1	Barium	28'901.0
3	Strontium	432.3	Strontium	4 470.0	Strontium	35'752.1	Strontium	10'862.1
4	Zirkonium	326.8	Zirkonium	1 390.0	Zirkonium	23'574.7	Zirkonium	6'762.4
5	Edelmetalle	122.9	Edelmetalle	1 295.7	Edelmetalle	10'160.5	Kobalt	4'670.4
6	Kobalt	86.8	Kobalt	960.0	Kobalt	7'181.0	Neodym	3'330.1
7	Tantal	75.6	Neodym	684.5	Tantal	5'449.4	Edelmetalle	2'371.1
8	Neodym	62.8	Tantal	580.5	Neodym	5'194.3	Tantal	1'946.0
9	Molybdän	38.6	Molybdän	537.7	Molybdän	3'190.8	Molybdän	983.9
10	Wolfram	24.3	Wolfram	324.3	Bismut	1'857.3	Indium	641.5

¹⁾ Die Bezeichnungen der Spalten entsprechen denen aus Tabelle 5: Ø Massenanteil entspricht \overline{w}_k ; Max. Massenanteil entspricht \widehat{w}_k ; Gesamtmasse entspricht $m^{\text{total SM}}$; Max. Masse entspricht \widehat{m}_k

zeigt die gleichen Indikatoren wie Tabelle 5, jedoch jeweils in absteigender Rangfolge sortiert. Wie Tabelle 6: Rangfolge der untersuchten Metalle nach Massenanteil und Gesamtmasse

Rang	Ø Massenanteil [g/t]		Max. Massenanteil [ppm]		Gesamtmasse [g]		Max. Masse [g]	
1	Blei	4'719.5	Blei	38 033.3	Blei	390'295.9	Blei	79'950.0
2	Barium	1'389.1	Barium	5 275.0	Barium	114'879.1	Barium	28'901.0
3	Strontium	432.3	Strontium	4 470.0	Strontium	35'752.1	Strontium	10'862.1
4	Zirkonium	326.8	Zirkonium	1 390.0	Zirkonium	23'574.7	Zirkonium	6'762.4
5	Edelmetalle	122.9	Edelmetalle	1 295.7	Edelmetalle	10'160.5	Kobalt	4'670.4
6	Kobalt	86.8	Kobalt	960.0	Kobalt	7'181.0	Neodym	3'330.1
7	Tantal	75.6	Neodym	684.5	Tantal	5'449.4	Edelmetalle	2'371.1
8	Neodym	62.8	Tantal	580.5	Neodym	5'194.3	Tantal	1'946.0
9	Molybdän	38.6	Molybdän	537.7	Molybdän	3'190.8	Molybdän	983.9
10	Wolfram	24.3	Wolfram	324.3	Bismut	1'857.3	Indium	641.5

¹⁾ Die Bezeichnungen der Spalten entsprechen denen aus Tabelle 5: Ø Massenanteil entspricht \bar{w}_k ; Max. Massenanteil entspricht \widehat{w}_k ; Gesamtmasse entspricht $m^{total SM}$; Max. Masse entspricht \widehat{m}_k

entnommen werden kann, sind für alle Indikatoren die ersten vier Ränge dieselben (Blei, Barium, Strontium und Zirkonium). Die folgenden sechs Ränge werden mit leichten Verschiebungen von den Edelmetallen, Kobalt, Molybdän, Tantal, Neodym und Wolfram bzw. Bismut und Indium eingenommen.

Tabelle 6: Rangfolge der untersuchten Metalle nach Massenanteil und Gesamtmasse

Rang	Ø Massenanteil [g/t]		Max. Massenanteil [ppm]		Gesamtmasse [g]		Max. Masse [g]	
1	Blei	4'719.5	Blei	38 033.3	Blei	390'295.9	Blei	79'950.0
2	Barium	1'389.1	Barium	5 275.0	Barium	114'879.1	Barium	28'901.0
3	Strontium	432.3	Strontium	4 470.0	Strontium	35'752.1	Strontium	10'862.1
4	Zirkonium	326.8	Zirkonium	1 390.0	Zirkonium	23'574.7	Zirkonium	6'762.4
5	Edelmetalle	122.9	Edelmetalle	1 295.7	Edelmetalle	10'160.5	Kobalt	4'670.4
6	Kobalt	86.8	Kobalt	960.0	Kobalt	7'181.0	Neodym	3'330.1
7	Tantal	75.6	Neodym	684.5	Tantal	5'449.4	Edelmetalle	2'371.1
8	Neodym	62.8	Tantal	580.5	Neodym	5'194.3	Tantal	1'946.0
9	Molybdän	38.6	Molybdän	537.7	Molybdän	3'190.8	Molybdän	983.9
10	Wolfram	24.3	Wolfram	324.3	Bismut	1'857.3	Indium	641.5

¹⁾ Die Bezeichnungen der Spalten entsprechen denen aus Tabelle 5: Ø Massenanteil entspricht \overline{w}_k ; Max. Massenanteil entspricht \widehat{w}_k ; Gesamtmasse entspricht $m^{total SM}$; Max. Masse entspricht \widehat{m}_k

Blei, Barium, Strontium und Zirkonium deuten auf den ersten Blick auf das Vorhandensein von Bildschirmglas hin, in dem alle vier Metalle vorkommen (Diederich and Daniel 2007). Im Verarbeitungsprozess der Immark AG gelangen die Bildröhren jedoch nicht in die mechanische Aufbereitung, womit sie die vergleichsweise hohen Massenanteile und Gesamtmassen nicht erklären können. Weitere mögliche Quellen für diese Elemente in elektrischen und elektronischen Produkten sind beispielsweise bleihaltige Lote für Blei (Behrendt et al. 2007) oder Toner für Blei, Strontium und Zirkonium (Koller et al. 2013).

Kobalt kommt neben Legierungen v.a. in modernen Lithium-Batterien vor. Letztere werden jedoch im Verarbeitungsprozess vor der Prallmühle ausgebaut, womit sie die Gesamtmasse in den Feinstfraktionen nicht erklären können.

Tantal wird zur Herstellung von Kondensatoren verwendet, welche besonders geeignet für mikroelektronische Anwendungen sind (Angerer et al. 2009).

Neodym ist wesentlicher Bestandteil von Neodym-Eisen-Bor-Legierungen, aus denen sogenannte Permanentmagneten gemacht werden, welche u.a. auch in der Elektronik (z.B. Festplattenlaufwerke) eingesetzt werden (Angerer et al. 2009, Buchert et al. 2012). Da für die Stoffflussanalyse keine solchen Komponenten vorab manuell entfernt wurden, werden diese als Quelle vermutet.

Molybdän findet in elektronischen Bauteilen Verwendung in oberflächenmontierten Dioden (Behrendt et al. 2007).

Tabelle 7 zeigt die Gesamtmassen und Massenanteile seltener Metalle in den sechs aggregierten Fraktionen, d.h. "Feinstfraktionen", "feinkörnige Metalle", "Leiterplatten" (Leiterplattenbruch), "LCD-Panels" (beinhaltend die LCD-Module aus TV, PC und Laptops), "feinkörnige Kunststoffe" und "Kunststoff-Gehäuse" (siehe auch Abbildungen AIII-1 und AIII-2 im Anhang III 'Resultate'). Dabei fällt u.a. Folgendes auf:

- **Gallium** findet sich zum grössten Teil in den feinkörniger Kunststoffen, wo es ohne entsprechende Behandlung verloren geht (in KVA oder beim Recycling);
- **Indium** findet sich wie erwartet am häufigsten in den LCD Modulen (knapp 90%); eine Rückgewinnung aus dieser Fraktion ist derzeit nicht möglich;
- Alle untersuchten **Seltenerdelemente (Gadolinium, Neodym, Praseodym, Scandium und Yttrium)** finden sich vorwiegend in den Feinstfraktionen. Werden aus diesen Fraktionen Edelmetalle wie z.B. Gold zurückgewonnen, gehen derzeit die Seltenerdelemente verloren. Der Zielkonflikt zwischen der Rückgewinnung von Edelmetallen und der Rückgewinnung von Seltenerdelementen wird derzeit vom Markt entschieden.

Tabelle 7: Gesamtmassen und Massenanteile in den sechs aggregierten Fraktionen.

Elemente	Feinstfraktionen		Feinkörnige Metalle		Leiterplatten		LCD-Panels		Feinkörnige Kunststoffe		Kunststoff-Ge-häuse	
	\bar{w}_k ¹⁾ [g]	m_k ²⁾ [g]	\bar{w}_k [g]	m_k [g]	\bar{w}_k [g]	m_k [g]	\bar{w}_k [g]	m_k [g]	\bar{w}_k [g]	m_k [g]	\bar{w}_k [g]	m_k [g]
Barium	3'800.2	49'687.1	218.2	1'051.8	4 648.3	6'010.3	737.5	1'792.2	1'042.3	52'644.9	349.4	3'692.8
Beryllium	1.3	16.9	20.8	100.3	3.0	3.9	n.n.	n.n.	0.8	39.8	n.n.	n.n.
Bismut	87.0	1 137.7	74.7	360.2	69.3	89.5	n.n.	n.n.	4.9	248.9	1.4	20.9
Blei	16'676.3	218'042.3	18'125.5	87'365.1	10'078.3	13'031.3	5.3	13.0	1'357.5	68'567.1	285.2	3 277.2
Edelmetalle	344.7	4'506.6	712.4	3'433.7	445.2	575.6	3.3	8.1	26.7	1'347.4	28.3	289.0
Gadolinium	4.2	55.4	0.1	0.4	7.0	9.0	n.n.	n.n.	0.1	4.5	0.2	1.3
Gallium	5.3	69.3	31.0	149.6	11.2	14.5	1.9	4.5	3.6	182.9	0.3	1.2
Germanium	0.2	3.2	0.6	3.0	0.2	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Hafnium	1.5	19.5	0.1	0.4	1.9	2.5	0.1	0.3	0.0	2.0	0.0	0.3
Indium	2.2	29.4	1.4	6.7	19.1	24.7	264.0	641.5	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.
Kobalt	427.4	5 587.8	140.1	675.1	170.5	220.4	4.0	9.8	11.9	601.3	10.1	86.5
Lithium	59.9	782.9	0.9	4.4	19.7	25.4	1.4	3.3	7.9	401.2	3.0	29.2
Molybdän	52.6	688.3	379.1	1'827.4	91.2	117.9	83.4	202.7	6.7	338.8	1.4	15.8
Neodym	349.1	4 564.9	15.0	72.1	183.2	236.9	1.0	2.3	5.1	257.2	7.9	60.8
Niob	8.5	110.9	3.0	14.4	3.4	4.4	0.2	0.6	0.4	18.0	0.6	5.6
Praseodym	33.5	437.6	2.0	9.4	14.3	18.5	n.n.	n.n.	0.5	27.1	1.2	7.4
Rubidium	6.3	82.4	n.n.	n.n.	1.7	2.2	n.n.	n.n.	1.3	65.3	1.0	3.8
Scandium	0.5	5.9	0.0	0.1	1.9	2.4	n.n.	n.n.	0.1	5.9	0.0	0.0
Selen	2.2	29.1	3.5	16.7	0.8	1.0	0.8	2.0	3.3	168.4	0.7	6.6
Strontium	1'354.9	17'715.9	35.8	172.5	462.0	597.4	4'470.0	10'862.1	117.2	5 919.3	46.1	484.9
Tantal	258.7	3'382.1	114.7	552.8	377.0	487.5	n.n.	n.n.	20.3	1'027.1	n.b.	n.n.
Tellur	2.6	33.8	0.6	2.9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Thallium	1.2	15.2	0.4	2.2	0.2	0.2	n.n.	n.n.	0.0	0.4	0.1	0.6
Vanadium	12.8	167.7	59.7	287.9	17.9	23.1	2.0	4.9	3.2	163.8	0.4	1.6
Wolfram	59.5	777.5	156.0	751.9	53.2	68.8	n.n.	n.n.	3.1	157.2	n.b.	n.n.
Yttrium	24.5	319.9	0.8	3.7	11.9	15.3	0.5	1.3	1.1	53.0	1.4	13.1
Zirkonium	1'254.2	16'398.1	23.7	114.2	184.7	238.8	n.n.	n.n.	135.1	6'823.6	n.b.	n.n.

¹⁾ Durchschnittlicher Massenanteil des seltenen Metalls k in den untersuchten n Fraktionen

²⁾ Gesamtmasse $m^{total SM}$ des seltenen Metalls k in den Massen m_i der untersuchten n Fraktionen

n.n. = nicht nachgewiesen

n.b. = nicht bestimmt

4.2 Anhaftende Metalle

In Tabelle 8 sind die Gesamtmassen der den untersuchten Aluminium- und Eisenfraktionen anhaftenden Metalle zusammengefasst. Aus

Tabelle 8 kann entnommen werden, dass die Massen für Neodym, Praseodym und Dysprosium am höchsten sind.

Tabelle 8: Gesamtmassen seltener Metalle, welche den untersuchten Aluminium- und Eisenfraktionen anhaften

	Anhaftungen Al [g]	Anhaftungen Fe [g]	Summe [g]
Edelmetalle ¹⁾	0.26	0.09	0.35
Indium	0.027	0.081	0.11
Neodym ¹⁾	12.03	126.5	138.5
Praseodym ¹⁾	1.39	13.75	15.14
Tantal	n.n.	n.n.	n.n.
Dysprosium ¹⁾	0.38	2.78	3.17

¹⁾ Minimalwert, da Massenanteile in Filtrückstand nicht bestimmt werden konnten
n.n.: nicht nachgewiesen

Wie Abbildung 9 zeigt, sind die in den Extraktionsversuchen ermittelten Gesamtmassen im Vergleich zu den Gesamtmassen für dieselben Metalle in den als Feststoffen untersuchten Outputfraktionen letztlich unbedeutend.

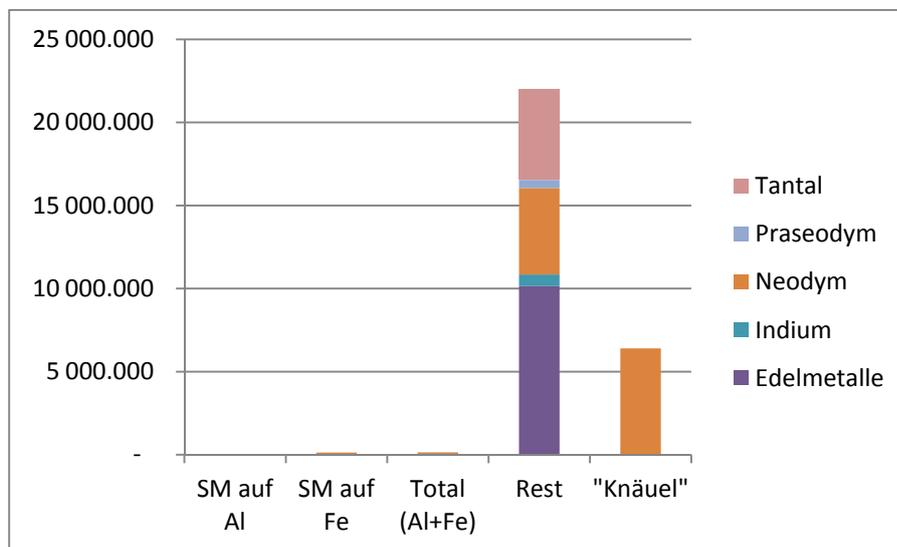


Abbildung 9: Vergleich der in den Extraktionsversuchen ermittelten Gesamtmassen für Au, Ag, Dy, In, Nd, Pr, Pd, und Ta mit den Gesamtmassen dieser Metalle in den als Feststoffe untersuchten Outputfraktionen

Aus den untersuchten "Knäueln" ergibt sich ein geschätzter Massenteil in der Fe-Schrott Fraktion von 0.58% und daraus eine Masse von ca. 6.4 kg Nd. Dies ist zu vergleichen mit 0.13 kg die auf der Fe-Schrott Oberfläche anhaftet und den 5.2 kg im "Rest" (v.a. Feinstfraktionen).

4.3 Optimierung der Allokation von STM aus der Aufbereitung von WEEE

Ausgangspunkt der Optimierung war der hypothetische Fall, dass die Outputfraktionen Staub, feinkörnige Metall-Fraktionen und Leiterplatten einem integrierten europäischen Schmelzwerk zugeführt werden (Prozess A). Das Schmelzwerk produziert Ag, Au, Cu, Pb, Pd, Pt und Zn, mit Se, Cu₂Te, NiS, ZnO und H₂SO₄ als Nebenprodukte, und emittiert CO₂, Fluoride, Stickoxide, Dioxine, Furane, Schwefeloxide, Verbindungen von As, Cd, C, Hg,

Ni, Pb und Zn in Luft und Wasser. Ferner wurde davon ausgegangen, dass die feinkörnigen Kunststoffe sowie die Kunststoffgehäuse einem Kunststoffrecycler in Europa und die LCD-Panels in eine schweizerische Kehrichtverbrennungsanlage (KVA) geliefert werden. Für beide Prozesse werden vom *European Pollutant Release and Transfer Register* (European Parliament, 2012) keine Emissionen angegeben. Durch Berechnung von r und e (Gleichungen (1) und (2)) kann gezeigt werden, dass mit dieser Allokation der Fraktionen nur 3 der 25 berücksichtigten Metalle (Pb, Se, Te) zurückgewonnen und 8 davon (Co, Ga, In, Sc, Se, Ta, Te, W) in Luft und Wasser emittiert werden.

Für die Optimierung wurden zwei weitere nachgelagerte Prozesse als Alternativen zum integrierten Schmelzwerk berücksichtigt:

- Prozess B: integriertes europäisches Schmelzwerk, welches Ag, Au, As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Se und Te produziert und dieselben Verbindungen wie Prozesse A in die Luft emittiert, Chloride, Fluoride, halogenierte organische Verbindungen und Verbindungen mit Ni, As und Cd in Wasser emittiert.
- Prozess C: integriertes europäisches Schmelzwerk, welches Ag, Au, Cu, Pd und Pt sowie-Pb Legierungen, Pb-Bi Legierungen, NiS und As- sowie Te-Konzentrate als Nebenprodukte herstellt und dieselben Verbindungen wie Prozess A in Luft emittiert. Wasseremissionen sind keine ausgewiesen.

Die Lösung des Optimierungsmodells (Gleichung (5)) zeigt, dass im Hinblick auf eine maximale Rückgewinnung alle Fraktionen ausser der feinkörnigen Kunststofffraktionen und der händisch abgetrennten Kunststoffgehäuse Prozess B anstelle von Prozess A zugeordnet werden sollten. Mit dieser Allokation würde die Anzahl der zurückgewonnen Metalle von 3 (Pb, Se, Te) auf 5 (Bi, In, Pb, Se, Te) zunehmen und die Anzahl emittierter Metalle in Wasser von 8 (Co, Ga, In, Sc, Se, Ta, Te, W) auf 4 (Ga, In, Te, W) abnehmen. Die Anzahl in die Luft emittierter Metalle hingegen bliebe gleich. Für eine Reduktion der Anzahl emittierter Metalle sollten alle Fraktionen ausser feinkörnige Kunststoffe und Kunststoffgehäuse Prozess C zugeordnet werden. Dadurch liessen sich 3 Metalle (Bi, Pb, Te) zurückgewinnen; die Anzahl in Wasser emittierter Metalle würde sich auf 0 belaufen, die Emissionen in die Luft blieben unverändert. Für ein besseres Verhältnis zwischen Rückgewinnung und Emissionen sollten die Staubfraktionen Prozess B und die Leiterplatten sowie die feinkörnige Metall-Fraktionen Prozess C zugeordnet werden. Dadurch könnten 5 Metalle (Bi, In, Pb, Se, Te) zurückgewonnen werden; die Anzahl emittierter Metalle würde sich auf 4 Metalle in Wasser (Ga, In, Te, W) und 8 Metalle in Luft (Co, Ga, In, Sc, Se, Ta, Te, W) belaufen.

5 Schlussfolgerungen

Aufgrund der Versuchsanordnung der Stoffflussanalyse 2011 konnten die eingangs gestellten Fragen nur teilweise beantwortet werden. Insbesondere wurde der Input nicht analysiert und nur ein Teil der Fraktionen überhaupt beprobt. Zudem erfolgte die Auswahl der Proben vor allem im Hinblick auf eine schadstofforientierte Betrachtung.

Der Versuch einer Beantwortung der Fragen unter diesen Rahmenbedingungen hat dennoch zu einer Reihe von Erkenntnissen geführt. U.a. wurde gezeigt, dass STM vor allem in den feinkörnigen Kunststoff- und Metallfraktionen sowie in den Feinstfraktionen zu finden sind. Mindestens im Falle der feinkörnigen Kunststoffe deutet dies darauf hin, dass eine Verschleppung durch Anhaftungen stattfindet.

Ferner wurde gezeigt, dass die Massen seltener Metalle, insbesondere Nd, welche den untersuchten sperrigen Aluminium- und Eisenfraktionen anhaften, im Vergleich zu den Gesamtmassen in den als untersuchten Outputfraktionen unbedeutend sind.

Abschliessend wird noch einmal gezielt auf die drei in umformulierten Leitfragen und im Auftrag des BAFU definierten Diskussionsschwerpunkte (s. Kapitel 2) eingegangen.

5.1 Aus welchen Gerätekategorien bzw. - Komponenten könnten die gemessenen Elemente am ehesten stammen?

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, für die beprobten Fraktionen auf der Grundlage von Literaturdaten qualitative Zusammenhänge zwischen Inputs und Outputs ausgewählter, vorwiegend seltener Metalle herzustellen. Während für einzelne Metalle (wie z.B. Blei, Strontium) eine solche Zuordnung möglich war, konnten für andere (z.B. Barium) keine eindeutigen Zusammenhänge hergestellt werden. Für eine eindeutigere Zuordnung müssten die Inputfraktionen gemessen werden.

Die Versuchsanordnung erlaubt es nicht, für die untersuchten Metalle eine umfassende Stoffflussbilanz mit allen zugehörigen Transferkoeffizienten zu erstellen. Zwar haben die ergänzenden Untersuchungen betreffend möglicher Anhaftungen von STM wertvolle zusätzliche Hinweise zu Vorkommen und Verteilung von STM auf die Outputfraktionen gegeben; die vorliegenden Literaturdaten zu STM sowohl in EEGK und ihren Komponenten als auch in den Fraktionen aus der mechanischen Aufbereitung reichen jedoch nicht aus, um die bestehenden Datenlücken zu schliessen.

5.2 Welche Metalle liessen sich mit den heute zur Verfügung stehenden Verfahren zurückgewinnen, und welche gehen am ehesten verloren?

Die Immark AG stimmt laufend ihre Output-Fraktionen und die zugehörigen Gesamtmassen seltener Metalle mit den bestehenden Rückgewinnungstechnologien ab, um eine aus ökonomischer Sicht optimale Rückgewinnung dieser Metalle zu gewährleisten. Eine Optimierungsmöglichkeit würde insbesondere darin bestehen, die Verschleppung von STM auf Fraktionen, aus denen sie nicht zurückgewonnen werden können (z.B. Edelmetalle in einer Kunststoff-Fraktion zur Verbrennung oder zur stofflichen Verwertung) durch bessere Prozesssteuerung zu verhindern bzw. diese in die geeignete Fraktion zu lenken. Dabei müsste der Fokus auf Kopplungen von STM mit dem jeweiligen Träger sowie mit anderen STM gelegt werden, welche die jeweiligen Rückgewinnungsquoten wesentlich mitbestimmen.

5.3 Wie liesse sich die Aufbereitung so anpassen, dass die Rückgewinnung maximiert würde?

Grundsätzlich sind Prozessoptimierungen in bei der Vorzerlegung, durch Nutzung von Trägermaterialien (Gettern) oder eine bessere Zuordnung von Outputfraktionen zu nachgelagerten Prozessen möglich.

5.3.1 Vorzerlegung

Eine (manuelle) Vorzerlegung ermöglicht es, Fraktionen mit bestimmten STM selektiv auszuschleusen und damit mögliche Verschleppungen bei einer mechanischen Aufbereitung zu verhindern. U.a. müsste dabei die im

Hinblick auf eine Rückgewinnung von STM optimale Vorzerlegetiefe systematisch untersucht werden, z.B. mit Hilfe des QWERTY-Konzeptes (Huisman 2003).

5.3.2 Nutzung von Trägermaterialien

Als Trägermaterialien für STM wurden je nach Metall bzw. Metallfamilie unterschiedliche Fraktionen ermittelt. Die Seltenerdelemente (Gadolinium, Neodym, Praseodym, Yttrium) konnten vorwiegend in den Feinstfraktionen oder, wie im Falle des Neodyms, in den "Knäueln" wiedergefunden werden. Hier stellt sich die Frage, inwieweit sich mit der Zuführung neuer Träger- bzw. Gettermaterialien, welche STM selektiver anziehen, Zielkonflikte bei der Rückgewinnung seltener Metalle vermeiden liessen.

5.3.3 Bessere Zuordnung von Outputfraktionen zu nachgelagerten Prozessen

Das Potential einer besseren Zuordnung von Outputfraktionen zu nachgelagerten Prozessen wurde im Rahmen einer Modellierung untersucht (s. Abschnitte 3.5 und 4.3). Diese ergab, dass die Anzahl zurückgewonnener Metalle durch Veränderung der Zuordnungen nur geringfügig erhöht werden können. In einem nächsten Schritt sollten deshalb zusätzliche Aufbereitungsverfahren und nachgelagerte Prozesse in die Optimierung mit einbezogen werden. Zudem sollte die Optimierungsmethode dahingehend ergänzt werden, dass neben der Anzahl Metalle auch die Metallausbeute und weitere Nachhaltigkeitskriterien berücksichtigt werden. Dies erfordert jedoch nicht zuletzt auch mehr Informationen u.a. zu den Transferkoeffizienten in den nachgelagerten Prozessen.

6 Literatur

- Angerer, G., L. Erdmann, F. Marscheider-Weidemann, M. Scharp, A. Lüllmann, V. Handke, and M. Marwede. Rohstoffe für Zukunftstechnologien Karlsruhe, 2009, pp. 383.
- Bachema AG. Methodenbeschrieb Bachema. Schlieren, 2012, pp.
- Behrendt, S., W. Kahlenborn, M. Feil, C. Dereje, R. Bleischwitz, and R. Delzeit. Seltene Metalle. Massnahmen und Konzept zur Lösung des Problems konfliktverschärfender Rohstoffausbeutung am Beispiel Coltan. Umweltbundesamt Texte. Dessau, 2007, pp.
- Blaser, F., S. Castelanelli, P. Wäger, and R. Widmer. Seltene Metalle in Elektro- und Elektronikaltgeräten – Vorkommen und Rückgewinnungstechnologien. Bundesamt für Umwelt. Bern, 2012, pp.
- Böni, H. 2010. Schriftliche Mitteilung an R. Taverna, GEO Partner, Zürich-Oerlikon.
- Buchert, M., A. Manhart, D. Bleher, and D. Pingel. Recycling kritischer Rohstoffe aus Elektronik-Altgeräten LANUV-Fachbericht 38. Recklinghausen, 2012, pp.
- Burkard, R., Dell'Amico M., and M. S. 2013. Home Page of the Assignment Problem - Revised Reprint.
- Diederich, D. and J. Daniel. 2007. Verwertungsmöglichkeiten von aufbereiteten Bildröhrengläsern.
- Erdmann, L. and T. E. Graedel. 2011. The Criticality of Non-Fuel Minerals: A Review of Major Approaches and Analyses. *Environmental Science & Technology* 45:7620-7630.
- European Commission. Critical Raw Materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials., 2010, pp.
- European Parliament and the Council. 2012. European Pollutant Release and Transfer Register.
- Huisman, J. 2003. The QWERTY/EE Concept Quantifying Recyclability and Eco-Efficiency for End-of-Life Treatment of Consumer Electronic Products. Delft University of Technology, Delft.
- Koller, M., I. Kunz, and M. Jost. 2013. Gesundheitsgefährdung durch Laserdrucker, Kopiergeräte und Toner. suva.
- Morf, L. and R. Taverna. Metallische und nichtmetallische Stoffe im Elektronikschrott. Stoffflussanalyse Schriftenreihe Umwelt Nr. 374, 2004, pp.
- Morf, L. S., J. Tremp, R. Gloor, Y. Huber, M. Stengele, and M. Zennegg. 2005. Brominated Flame Retardants in Waste Electrical and Electronic Equipment: Substance Flows in a Recycling Plant. *Environ. Sci. Technol.* 39:8691–8699.
- Morf, L. S., J. Tremp, R. Gloor, F. Schuppisser, M. Stengele, and R. Taverna. 2007. Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste - Actual levels in Switzerland. *Waste Management* 27:1306-1316.
- Skinner, B. 1979. Earth Resources. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 76:4212-4217.
- Taverna, R., R. Gloor, U. Maier, M. Zennegg, R. Figi, und E. Birchler. Stoffflüsse im Schweizer Elektronikschrott. Metalle, Nichtmetalle, Flammschutzmittel und polychlorierte Biphenyle in elektrischen und elektronischen Kleingeräten. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern. *Umwelt-Zustand*. 2017, pp. 164.
- Wäger, P. A., D. J. Lang, D. Wittmer, R. Bleischwitz, and C. Hagelüken. 2012. Towards a more sustainable use of scarce metals. A review of intervention options along the metals life cycle. *GAIA* 21:300-309.
- Wäger, P. A., R. Widmer, and S. A. Scarce technology metals - applications, criticalities and intervention options. Federal Office for the Environment. Bern, 2011, pp.

Anhang

I. Probenahme



AI-3: Aussortierte Aluminium- und Eisenfraktionen für die Extraktionsversuche



AI-4: Nicht beprobte Aluminium- (linke Abbildung) und Eisenteile (rechte Abbildung)

II. Analysen

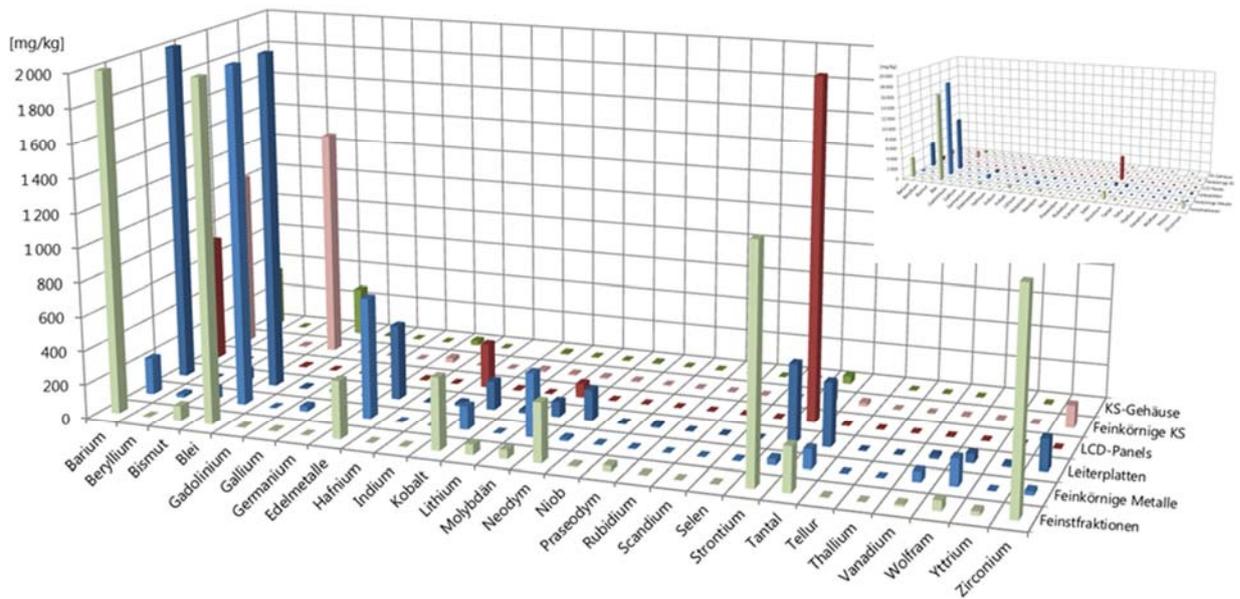
All-1: Übersicht über die bei den Feststoffuntersuchungen verwendeten Aufschluss- und Analysenmethoden

	Aufschluss	ICP-OES Varian 735 ES [nm]	ICP-MS Agi- lent 7500 ce (Quadro-pol) [m/z]	ICP-MS Thermo Element 2 (hoch- auf-lösend) [m/z]	Bemerkungen
Ag	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Königswasserdruckaufschluss		107	106.905	Keine Störeinflüsse erkennbar --> Mittelwerte von beiden ICP-MS
Au	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Königswasserdruckaufschluss		197		Gold setzt sich in Peristatikpumpschläuchen des Probenzufuhrsystems fest und verschleppt in andere Proben. Die Analyse wurde mit Hilfe des diskreten Probenzufuhrsystems (ISIS) durchgeführt. Dadurch gerät die Probe nicht mit Pumpschläuchen in Kontakt.
Ba	Metalle: offener Königswasseraufschluss ; Proben Unterkorn und LCD-Module: Königswasserdruckaufschluss; Übrige Proben: Kunststoffaufschluss			136.906	Diverse Störer wie z.B. Antimonoxid, kann nur mit dem hochauflösenden ICP-MS bestimmt werden.
Be	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			9.012	
Bi	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			208.98	
Co	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Königswasserdruckaufschluss	228.615		58.933	Je nach Probenbeschaffenheit starke Störeinflüsse auf dem ICP-OES. Bei Proben mit Störeinflüssen: nur Daten von hochauflösendem ICP-MS, sonst: Mittelwerte von ICP-OES und hochauflösendem ICP-MS
Ga	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss		69	70.925	Die Masse 69 wird mit dem Quadropol-ICP-MS durch Ba ²⁺ gestört und kann somit nur mit dem hochauflösenden ICP-MS verwendet werden.
Gd	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			156.924	
Ge	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			71.922	Eisenoxid als starker Störeinfluss, kann nur mit hochauflösendem ICP-MS bestimmt werden.
Hf	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			177.944	

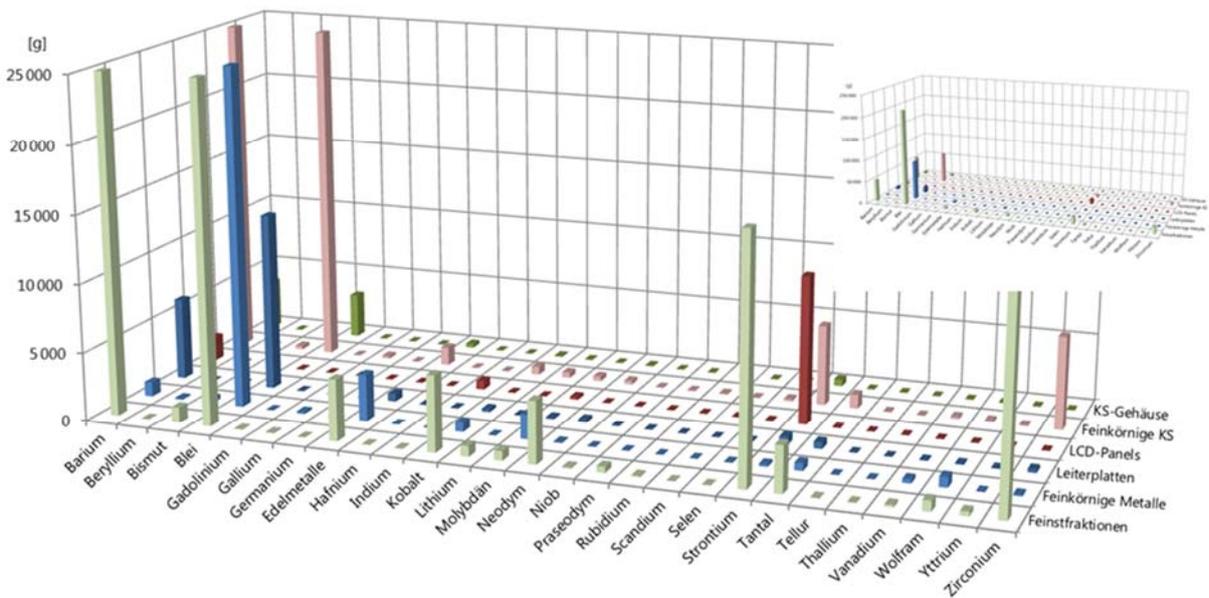
	Aufschluss	ICP-OES Varian 735 ES [nm]	ICP-MS Agi- lent 7500 ce (Quadro-pol) [m/z]	ICP-MS Thermo Element 2 (hoch- auf-lösend) [m/z]	Bemerkungen
In	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Königwasserdruckaufschluss			114.904	
Ir	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königwasserdruck- und Kunststoffaufschluss		193	192.963	Keine Störeinflüsse erkennbar --> Mittelwerte von beiden ICP-MS
Li	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Kunststoffaufschluss			7.016	
Mo	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Proben CRT-PC Gehäuse: Kunststoffaufschlüsse; Übrige Proben: Königwasserdruckaufschluss			94.906	
Nb	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Königwasserdruckaufschluss			92.906	
	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus				
Nd	Königwasserdruck- und Kunststoffaufschluss			145.913	
Os					Osmium reagiert sehr einfach zu Osmiumtetroxid (OsO ₄), das sehr flüchtig ist und dadurch zu einem vermutlich grossen Anteil beim Aufschluss verloren geht. --> Os wurde nicht bestimmt!
Pb	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Königwasserdruckaufschluss	220.353		207.977	Keine Störeinflüsse erkennbar --> Mittelwerte von beiden ICP-MS
Pd	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königwasserdruck- und Kunststoffaufschluss			104.905	Die Palladiumisotope mit den Massen 106, 108 und 110 werden durch die jeweiligen Cadmiumisotope mit den selben Massen beeinflusst. Pd 105 hat eine sehr starke Yttriumstörung die auch mit dem hochauflösenden ICP-MS nicht abgetrennt werden kann. Pd 104 wird durch das Isotop Ru 104 gestört. --> hohe Bestimmungsgrenzen!
Pr	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königwasserdruck- und Kunststoffaufschluss			140.907	
Pt	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Königwasserdruckaufschluss			193.963	Hafniumoxid als starker Störeinfluss, kann nur mit hochauflösendem ICP-MS bestimmt werden.
Rb	Metalle: offener Königwasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königwasserdruck- und Kunststoffaufschluss			84.912	

	Aufschluss	ICP-OES Varian 735 ES [nm]	ICP-MS Agi- lent 7500 ce (Quadro-pol) [m/z]	ICP-MS Thermo Element 2 (hoch- auf-lösend) [m/z]	Bemerkungen
Rh	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			102.906	Pb2+ als Störeinfluss, kann nur mit hochauflösendem ICP-MS bestimmt werden.
Ru	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			98.906	
Sc	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			44.956	
Se	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			77.917	
Sr	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Proben von Gehäuse, Kunststoffe und Leiterplatten: Kunststoffaufschlüsse; LCD-Module, Sieb Unterkorn und Staub-Proben: Königswasserdruckaufschluss			87.906	Diverse Störer, kann nur mit hochauflösendem ICP-MS bestimmt werden.
Ta	Mikrowellen-Metallaufschluss mit HF			180.948	
Te	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			127.904	Cadmiumoxidstörung, kann nur mit hochauflösendem ICP-MS bestimmt werden.
Tl	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Kunststoffaufschluss			204.974	
V	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Proben von Gehäuse und Kunststoffe: Kunststoffaufschlüsse; Proben von LCD-Modulen, Unterkorn, Staub-Proben und Leiterplatten: Königswasserdruckaufschluss			50.944	
W	Mikrowellen-Metallaufschluss mit HF			181.948	
Y	Metalle: offener Königswasseraufschluss; Übrige Proben: Durchschnitt aus Königswasserdruck- und Kunststoffaufschluss			88.906	
Zr	Mikrowellen-Metallaufschluss mit HF			89.905	

III. Resultate



AIII-1: Metallmassenanteile in den untersuchten Fraktionen aus der Verarbeitung von WEEE



AIII-2: Metallgesamtmassen in den untersuchten Fraktionen aus der Verarbeitung von WEEE