

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1 von 2, FEM Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **IGF-Vorhaben-Nummer 16040N**

***Rückgewinnung seltener Metalle aus Elektronikschrott***

(Bewilligungszeitraum: 01.04.09 - 31.01.11)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Schwäbisch Gmünd den  
12.04.2011

Ort, Datum

Dr. M. Völker  
FEM  
Katharinenstr. 17  
D73525 Schwäbisch Gmünd

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 2 von 2 Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16040 N / 2**

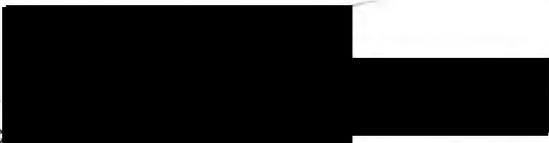
***Metallurgische Rückgewinnung von Indium, Gallium und Germanium aus Elektronikschrott  
und Entwicklung von Aufarbeitungsmethoden für die Verwertungsindustrie***

(Bewilligungszeitraum: 01.04.2009 - 31.01.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Duisburg, Datum 15.08.11  
Ort, Datum

Dipl.-Ing. Joe   
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Entwicklung der Zerlegeverfahren und der Fraktionierung .....</b>	<b>4</b>
2.1	Präambel.....	4
2.2	Praxisbedarfe und wissenschaftliche Probezerlegungen.....	4
2.3	Systematische Gerätezerlegung .....	5
2.3.1	Computermonitore .....	8
2.3.2	Fernsehgeräte .....	8
2.3.3	Laptops.....	9
2.3.4	Kleingeräte .....	9
2.4	Fraktionen und Mengenströme.....	10
2.4.1	Fraktionen der Computermonitordemontage .....	11
2.4.2	Fraktionen der Fernsehherdemontage .....	12
2.4.3	Fraktionen der Laptopdemontage .....	13
2.4.4	Mechanischer Aufschluss der Displays .....	15
<b>3</b>	<b>Vertiefte Untersuchungen zu Verwertungsmöglichkeiten.....</b>	<b>24</b>
3.1	Aktuelle Literatur und Einfluss auf die Konzeption der Untersuchungen.....	24
3.2	Materialien.....	27
3.3	Materialbeschaffenheit.....	30
3.3.1	Indium und Polymergehalt.....	30
3.3.2	Glas .....	31
3.3.3	REM/EDX-Untersuchungen der Glasbeschichtung .....	33
3.3.4	Polymerinventar .....	35
3.3.5	Gold.....	36
<b>4</b>	<b>Untersuchungen zur Indiumanreicherung .....</b>	<b>37</b>

4.1	Brechen.....	38
4.2	Abrasion.....	39
4.3	Thermische Vorbehandlung.....	40
4.3.1	Optimierung der Glühparameter.....	41
4.4	Optimierung der Abrasion.....	42
4.4.1	Gleitschleifen.....	43
4.4.2	Kugelmühle.....	44
4.5	Hydrometallurgie.....	46
4.6	Schmelzextraktion.....	47
<b>5</b>	<b>Glasrückstand.....</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>Betrachtung der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit.....</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>Veröffentlichungen und Transfermaßnahmen.....</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>Förderhinweis.....</b>	<b>56</b>
<b>9</b>	<b>Anhänge.....</b>	<b>57</b>
9.1	Arbeitsanweisungen zur gefahrenminimierten Zerlegung.....	57
9.2	Methodenanhang.....	61
9.2.1	Probenaufbereitung.....	61
9.2.2	Messmethoden.....	62
9.2.3	Indiumextraktion.....	63
9.2.4	Schmelzextraktion.....	63
9.2.5	Glasschaum.....	63
<b>10</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>64</b>

## 1 Zusammenfassung

Das Projekt „Metallurgische Rückgewinnung von Indium, Gallium und Germanium aus Elektronikschrott und Entwicklung von Aufarbeitungsmethoden für die Verwertungsindustrie“ gliedert sich in zwei voneinander praktisch unabhängige Untersuchungen: Zum einen betrifft es die Herstellung geeigneter und entsprechend eingenger Fraktionen aus dem Elektronikschrott, in denen das Zielmaterial möglichst angereichert enthalten ist und zum anderen aus der Extraktion und metallurgischen Aufarbeitung beziehungsweise Gewinnung.

Als aussichtsreiche Basis für die gesuchten Wertstoffe wurden LCD-Geräte für die Untersuchungen ausgewählt. Es wurden Arbeitsabläufe für deren Zerlegung entwickelt, die dabei erzeugten Materialfraktionen wurden definiert und die dafür geeigneten Verwertungsverfahren wurden aufgezeigt bzw. weitergehende Untersuchungen angestellt oder Lösungsvorschläge erarbeitet, wenn kein etabliertes Verfahren verfügbar war. Insgesamt wurden über 2.500 Geräte in einem nach 4. BImSchV genehmigten Fachbetrieb zerlegt. Die einzelnen Zerlegeschritte waren zwar stark an die gewerblichen Nutzbarkeit der Fraktionen orientiert, die Zerlegungstiefe orientierte sich jedoch an den sachlichen und wissenschaftlichen Erfordernissen des Projektes.

In den Displays wurden die seltenen Elemente und ihre Verbindungen analysiert und für ihre mechanische Abtrennung aus dem Verbund, ihre Fraktionierung, ihre Extraktion und Anreicherung wurden Verfahren entwickelt, die ein anschließendes Recycling der Stoffe möglich machen.

Wichtig waren vor allen Dingen die Voraussetzungen für eine optimale Ausbeute am Beispiel von Indium. In Hinblick auf eine mögliche Verwertung der angereicherten Fraktionen wurden versuchsweise Schmelzextraktionen durchgeführt. Sie zeigten, dass Indium mit Kupfer oder auch mit Blei angereichert werden kann. Alternativ wurde, wie in der Literatur vielfach vorgeschlagen, die Indiumabtrennung mit Säuren geprüft. Unter den gewählten (kostengünstigen) Bedingungen – i.e. Laugung mit verdünnter Schwefelsäure und langen Einwirkzeiten - können aus rohem Displayschrott 80 – 90 % des Indiums extrahiert werden. Als Rückstand der thermisch-mechanischen Indiumabtrennung verbleiben 65 – 75 % der Inputmasse in Form von Glasscherben. Sie können grundsätzlich als Zuschlagsstoff zur Herstellung von Glasschaum im Baubereich eingesetzt werden, wenn die gesetzlichen Anforderungen an die Eluierbarkeit von Schadstoffen mit Wasser erfüllt werden, hier insbesondere das leicht eluierbare Arsen.

Als Ergebnis des Projektes ergibt sich als aussichtsreiches Verfahren für die Rückgewinnung von Indium eine Kombination aus kurzem Vorglühen an Luft und mechanischer Abrasion. So können 80 – 99 % des ursprünglichen Indiuminventars in einer Feinfraktion angereichert werden.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

## **2 Entwicklung der Zerlegeverfahren und der Fraktionierung**

Die wesentlichen erzielten Ergebnisse mit Zuordnung zum verantwortlichen Projektpartner sind in einer Übersichtstabelle zusammengefasst (s. Anhang). Im Anschluss an eine kurze Präambel werden die FuE-Ergebnisse ausführlich dargestellt.

### **2.1 Präambel**

Um die Konkurrenzfähigkeit des Wirtschaftsstandortes Deutschland zu erhalten, werden zunehmend komplexere Produkte mit hoher Funktionalisierung und hoher Technisierung produziert. In diesen Produkten werden Materialien eingesetzt, für die keine natürlichen Vorkommen in Deutschland existieren. Seltene Erden und seltene Metalle, wie zum Beispiel Indium spielen dabei eine führende Rolle.

Für die Verfügbarkeit dieser wichtigen, strategischen Materialien steht zur Zeit nur der Import nach Deutschland zur Verfügung. Aus volkswirtschaftlicher Sicht ist deshalb auch die Rückgewinnung dieser Stoffe voranzutreiben. Sie verringert die Abhängigkeit von überseeischen Rohstofflieferungen aus politisch instabilen Regionen oder von Quasimonopolisten. Es gilt folglich, die Produkte mit den maßgeblichen Stoffgehalten zu identifizieren und innovative Recyclingtechnologien zur Trennung hoch komplexer Materialverbünde und Rückgewinnung der enthaltenen strategischen Metalle und Industriemineralien voranzutreiben. Aus heutiger Sicht sind dazu insbesondere die LCD-Geräte zu untersuchen.

Im Rahmen des IGF-Projektes galt es die prinzipiellen Wert- und Schadstoffgehalte von LCD-Geräten festzustellen, die einzelnen Gerätebestandteile zu charakterisieren und in definierte Materialströme aufzuteilen sowie die Verwertbarkeit der Displays unter Berücksichtigung der Rückgewinnung strategisch wichtiger Elemente zu untersuchen.

### **2.2 Praxisbedarfe und wissenschaftliche Probezerlegungen**

Im Rahmen der Projektarbeit sind zunächst mehrere Unternehmen der Entsorgungsbranche kontaktiert worden. Neben Besichtigungen der Behandlungsanlagen für die im Projekt interessierenden Geräte sind auf diesem Weg die Problemstellungen näher erörtert worden, welche in direktem Zusammenhang zwischen Praxis und Entwicklung zukünftiger Strategien stehen.

Die ersten Probleme für Entsorger ergeben sich bereits beim Umgang mit den Geräten, die eine quecksilberhaltige Hintergrundbeleuchtung enthalten. Damit haben sich IUTA und ein Unternehmen des Anlagenbaus intensiv beschäftigt und im Rahmen eines abgeschlossenen FuE-Projekt als Ergebnis eine Demontagewerkbank für die umweltneutrale Demontage der Geräte entwickelt. Die gekapselte Werkbank schützt den Bediener durch einen Luftvorhang und sowohl die Werkbank, als auch die Vorratsbehälter für die gesammelten quecksilberhaltigen Leuchten werden abgesaugt. Die abgesaugte Luft wird über einen Aktivkohlefilter mit chemischer

Quecksilbersenke abgereinigt. Ein Farbumschlag-indikator zeigt die Einsatzfähigkeit des Filters bzw. zeigt den Bedarf eines Filterwechsels an. Die Demontagewerkbank wurde bereits auf der Entsorgung der Öffentlichkeit vorgestellt und wird ab sofort vertrieben. Mit dem erfolgreich abgeschlossenen Projekt ist die Grundlage für die gefahrenminimierte und fachgerechte Demontage der Geräte durch die Entsorgungsunternehmen geschaffen worden.



**Abbildung 1: Sicherheitswerkbank**

Als Grundlage der IGF-Projektarbeit sind zunächst einzelne LCD-Geräte von wissenschaftlichen Mitarbeitern komplett zerlegt worden. Diese wurden hinsichtlich der Identifizierung, der Entnahmemöglichkeiten und der Separierung schadstoffhaltiger Komponenten und verwertbarer Bestandteile detailliert untersucht.

Um die weiteren, systematischen Untersuchungen zu ermöglichen, sind die LCD-Geräte in die Kategorien Fernseher, Computermonitore und Laptops unterteilt worden. Basierend auf dieser Einteilung sind kategoriespezifische, wie auch kategorieübergreifende Merkmale bezüglich des Geräteaufbaus identifiziert worden. Die Untersuchungsergebnisse bildeten die Basis für die Entwicklung von gerätespezifischen Demontagearbeitsanweisungen. Sie zeigen nacheinander durchzuführende Demontageschritte unter besonderer Berücksichtigung gesundheits- und umweltgefährdender Aspekte. Die Arbeitsanweisungen sind dem Anhang beigelegt.

### **2.3 Systematische Gerätezerlegung**

Die anschließenden Demontageprozesse sind in dem zertifizierten Entsorgungsfachbetrieb für Elektronik-Schrott des IUTA, unter Anweisung und Koordinierung des wissenschaftlichen Personals, durchgeführt worden. Die oben beschriebenen, präventiv erstellten Arbeitsanweisungen sind in diesem Zusammenhang angewendet und intensiv verifiziert worden. Sie ermöglichten die sichere Demontage von über 2.500 Geräten. Die Demontagetätigkeit verfolgte das Ziel sowohl Daten für Mengenbilanzen zu erheben, als auch die Wissensbasis für die später aufzubringenden wirtschaftlichen Aufwendungen zu ermitteln. Dazu ist die Demontage jedes Geräts umfangreich einzeln dokumentiert worden. Auf dieser Basis ist eine umfangreiche Datenbank erstellt worden, aus der zahlreiche Informationen bezüglich gerätespezifischer Eigenschaften sowie der Demontage entnommen werden können. Als Grundlage für weitere Projektarbeiten können aus der Datenbank weiterhin Aussagen zu anfallenden Mengen einzelner Wertstoffkomponenten abgeleitet werden. Darüber hinaus können aber auch gerätespezifische Aussagen bezüglich enthaltener Schadstoffkomponenten, wie z.B. der quecksilberhaltigen Hintergrundbeleuchtung, getroffen werden. Die Auswertung der Daten ist hinsichtlich

Informationen zu einzelnen Geräten aber auch zu Gerätekategorien bzw. -gruppen möglich.

Für die Zielsetzung des Forschungs- und Entwicklungsprojekts war insbesondere die anfallende Displayfraktion von Interesse. Auf Basis der dokumentierten Demontagedaten ist ermittelt worden, dass dieser interessierende Materialstrom im Durchschnitt aller Geräte 7% der bei der Demontage anfallenden Fraktionsmengen ausmacht.



**Abbildung 2: LCD-Panels**

Das indiumhaltige Display muss für weitere Behandlungsverfahren aus den LCD-Geräten separiert werden. Bedingt durch den Geräteaufbau ist auch bei späterer industrieller Verwertung der Geräte eine manuelle Demontage obligatorisch.

Die Entwicklung weiterer Kriterien für die Erzeugung der näher zu untersuchenden Displayfraktionen fokussierte sich deshalb insbesondere auf die Charakterisierung nachvollziehbarer Sortierkriterien, die auch für die Realbetriebe der Entsorgungswirtschaft anwendbar sind.

Als Zerlegewerkzeuge für die Untersuchungen sind diverse Kreuz- und Senkschlitzschraubendreher, Innensechskant- und Innesternschraubendreher, unterschiedliche gerade und angeschrägte Zangen sowie Kneifzangen und Seitenschneider gewählt worden.

Die Prioritäten der Zerlegung wurden wie folgt angeordnet:

- Arbeitsschutz,
- Emissionsschutz,
- Sortenreinheit,
- Reproduzierbarkeit,
- Nachvollziehbarkeit.

Für die Entwicklung geeigneter nachvollziehbarer Handhabungen bei der manuellen Demontage der anfallenden LCD-Alt-Geräte sind diese in die drei Kategorien Monitore, Fernsehgeräte und Laptops eingeteilt und entsprechend separat untersucht worden. Entscheidend hierbei war die Entwicklung von Handhabungs- und Demontagestrategien unter Berücksichtigung einer zerstörungsfreien Entnahme der quecksilberhaltigen Beleuchtungsröhren. Die Berücksichtigung des hersteller- und gerätespezifischen Konstruktionsaufbaus, insbesondere die Identifikation von Gemeinsamkeiten und Unterschieden ist obligatorisch für die Entwicklung gültiger Arbeitsanweisungen.

Für die Handhabung der Geräte ist bereits ihr Zustand nach der Anlieferung von Bedeutung. Der Transport erfolgt in der Regel in Gitterboxen.



**Abbildung 3: Transportschäden an LCD Geräten**

Dabei können die Geräte beschädigt und dadurch die Hintergrundbeleuchtung zerstört werden. Dieser Aspekt ist im Rahmen des Projektes nicht zu bearbeiten. Er hat aber für die spätere Umsetzung in die industrielle Praxis einen hohen Stellenwert für den Arbeitsschutz.

Zur Zeit finden Gespräche mit Herstellern von Flachbildschirmgeräten und auch entsprechende Praxistests statt, um die so verursachten Quecksilberemissionen zu charakterisieren und zu minimieren.

Im Rahmen der Projektstätigkeit verursachten die vorzerstörten Geräte keine Beeinträchtigung, da das eingesetzte Personal entsprechend geschult und sensibilisiert war. Zeitweise wurde zu den Projektarbeiten begleitend ein Quecksilbermonitor eingesetzt, um die maximale Arbeitsplatzbelastung kontinuierlich zu überwachen. Weiterhin konnte ein Prototyp der oben beschriebenen Sicherheitswerkbank eingesetzt werden.

Für die Demontage von LCD-Geräten lässt sich allgemein folgender Demontageplan zu Grunde legen:

1. Kabel entfernen
2. Standfuß lösen und zerlegen
3. Gerätegehäuse lösen und entfernen
4. Ausbau der Platinen
5. Displayeinheit demontieren
6. Display entfernen
7. Hintergrundbeleuchtung zerstörungsfrei entfernen
8. Entfernung von Kondensatoren

Die nachfolgenden Beschreibungen geben die Zerlegungen der unterschiedlichen LCD-Gerätetypen exemplarisch wieder.

### 2.3.1 Computermonitore

Bei der Demontage der Computermonitore sind im ersten Schritt vorhandene Kabel, danach der Standfuß sowie das Kunststoffgehäuse und die Metallrückwand des Monitors zu demontieren. Die Arbeitsschritte lassen sich leicht vollziehen. Eine direkte Gefahr für das Freisetzen von Quecksilber besteht bei diesen Arbeitsschritten nicht. Die an den Geräteteilen befindlichen Platineneinheiten lassen sich ebenfalls einfach demontieren. Nach diesen Arbeitsschritten können die Fraktionen Kunststoff, FE-Metall, Platinen und die eigentliche Displayeinheit gebildet werden.

Weitere Demontagearbeiten sind an der Displayeinheit auszuführen.



Abbildung 4: LCD-Monitor

An der Rückwand des Bauteils, genauer an dem oberen und unteren Rand, sind die Kabel der Hintergrundbeleuchtung sichtbar. Diese geben einen Anhaltspunkt für die Lage der Leuchtstoffröhren. Die Metallrückwand und der vordere Metallrahmen sind entsprechend vorsichtig zu lösen. In Folge dieser Arbeitsschritte wird die Hintergrundbeleuchtung freigelegt. Bei den Computermonitoren sind in der Regel als Hintergrundbeleuchtung zwischen zwei und

sechs Leuchtstoffröhren (Kapillare) enthalten. Diese Kapillare sind in Metallschienen eingefasst, die einen leichten Schutz vor Bruch der Kapillaren bieten. Die Röhren lassen sich aus der Konstruktion lösen und können separat fraktioniert werden.

### 2.3.2 Fernsehgeräte

Die Demontage eines LCD-Fernsehgeräts wird exemplarisch anhand eines Fernsehgeräts mit einer Bildschirmdiagonalen von 32" beschrieben. Andere Baugrößen unterscheiden sich in der Regel nur durch eine veränderte Leuchtstoffröhrenanzahl.

Die ersten Arbeitsschritte beziehen sich auf das Gehäuse des Geräts. Es müssen zuerst Kabel und der Standfuß demontiert werden. Die weiteren Arbeitsschritte beziehen sich auf die Demontage der Kunststoffrückwand. Anders als bei den Monitoren kann der vordere Kunststoffrahmen nicht direkt mit entfernt werden. Bei den Fernsehgeräten müssen im weiteren Schritt die auf der Rückseite des Geräts



Abbildung 5: LCD-Fernseher

befindlichen Platinen gelöst werden. Erst danach ist die Demontage des vorderen Kunststoffrahmens möglich. In diesem Demontagestadium sind die Anschlüsse der Hintergrundbeleuchtung sichtbar. Anhand dieser Anordnung kann die Lage der Leuchtstoffröhren identifiziert werden. Im Gegensatz zu den Monitoren sind die Röhren nicht nur an dem oberen und unteren Rand der Displayeinheit angeordnet, sondern flächig über den gesamten Bildschirm verteilt. Bei der Durchführung weiterer Demontageschritte ist die Gefahr eine oder mehrere Beleuchtungskapillaren zu

zerbrechen deutlich höher als bei den zuvor beschriebenen Monitoren. Sind die ersten oben beschriebenen Arbeitsschritte beendet, ist auch bei den LCD-Fernsehgeräten die Displayeinheit freigelegt. Bei diesen Einheiten gilt es zuerst den Metallrahmen zu lösen. In Folge kann das Display gelöst und abgehoben werden. Im weiteren Verlauf muss bei der Konstruktion ein weiterer Metallrahmen von hinten gelöst und von vorne abgehoben werden. Nach diesem Arbeitsschritt werden mehrere Kunststoffplatten freigelegt, die abgehoben werden können. Die Hintergrundbeleuchtung ist nach diesen Arbeitsschritten freigelegt und kann demontiert werden. Bei den Fernsehgeräten sind die Röhren nicht durch eine Metallschiene geschützt. Die Fixierung der Kapillare erfolgt jeweils an ca. fünf Punkten. An dem rechten und linken Bildschirmrand befinden sich Kunststoffschienen, an denen die Enden der Kapillare befestigt sind. Zur Stabilisierung der langen Beleuchtungsröhren sind diese zusätzlich mit ca. drei Kunststoffverbindungen mit der Rückwand des Geräts verbunden. Diese Klemmverbindungen lassen sich lösen; dabei muss jedoch bei der Demontage deutlich sorgfältiger vorgegangen werden, um eine Quecksilberfreisetzung durch Bruch zu verhindern.

### 2.3.3 Laptops

Die Gerätekategorie der Laptops unterscheidet sich bauartbedingt von den beiden anderen beschriebenen Geräteausführungen deutlich. Für die Durchführung der Demontage gilt es, zuerst das Display von der Tastatureinheit zu trennen. Die Tastatureinheit kann in Folge in einzelne Fraktionen separiert werden. Die Demontage der Displayeinheit beginnt mit dem Lösen und Abheben des Kunststoffgehäuses. Die dazu zu lösenden Schraubverbindungen differieren herstellerabhängig. Oftmals wird hier durch die Wahl außergewöhnlicher Schraubenköpfe die Demontage erschwert. Nach Anheben der Gehäuserückwand, wird die Displayeinheit sichtbar, deren Verschraubung nun gelöst werden kann. Von der Displayeinheit sind danach die Platineneinheiten zu demontieren. Wie bereits bei den anderen Gerätekategorien sind an der Rückwand dieser Einheit die Kabel der Beleuchtung sichtbar. Die Beleuchtungsröhren befinden sich an dem oberen Rand des Displays und sind, wie bei den Monitoren, durch eine Metallschiene geschützt. Wird diese Schiene entfernt, kann die Hintergrundbeleuchtung entnommen werden.



Abbildung 6: LCD-Laptop

### 2.3.4 Kleingeräte

Nach ElektroG müssen Geräte mit einer Bildschirmgröße bis 100 cm<sup>2</sup> nicht vorbehandelt werden, sondern können dem stofflichen Recycling direkt zugeführt werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die derzeitige gesetzliche Vorgabe,

bzw. die betriebliche Praxis der Zuführung zu einer stofflichen Verwertung kritisch hinterfragt. Für die Untersuchungen im Rahmen des Projektes wurden auch Displays aus Kleingeräten mit Bildschirmgrößen unterhalb von 100 cm<sup>2</sup> fraktioniert und untersucht.

## 2.4 Fraktionen und Mengenströme

Die LCD-Geräte fallen unter die Gesetzgebung für die Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten. Bei den in Kapitel 2.3 dargestellten Zerlegungen wurden die Geräte in Materialströme (Fraktionen) unterteilt, die bereits aus der Elektronikschrottdemontage herkömmlicher Altgeräte bekannt sind. Eine derartige Vorgehensweise stellt nicht nur für die Demontage eine praktikable, reproduzierbare Handhabung dar, sondern erleichtert die spätere Identifikation in der industriellen Umsetzung und somit die Einstufung und Bewertung der erzeugten Fraktionen auf dem Sekundärmaterialmarkt nach der Zerlegung.

Für die hier betrachtete Gruppe der LCD-Geräte lassen sich folgende anfallende Fraktionen auflisten. Die Zusammenstellung erfolgte anhand durchgeführter Zerlegeversuche. Bei den Versuchen wurden Geräte unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Hersteller repräsentativ untersucht und die darin vorkommenden Fraktionen katalogisiert. Die mengenmäßig größte Fraktion aus den Geräten bilden die FE-Metalle mit gesonderter Erfassung von Edelstählen. Weitere relevante Fraktionen bilden Kunststoff und Platinen sowie Kupfer/Kunststoffverbünde wie z.B. Kabel.

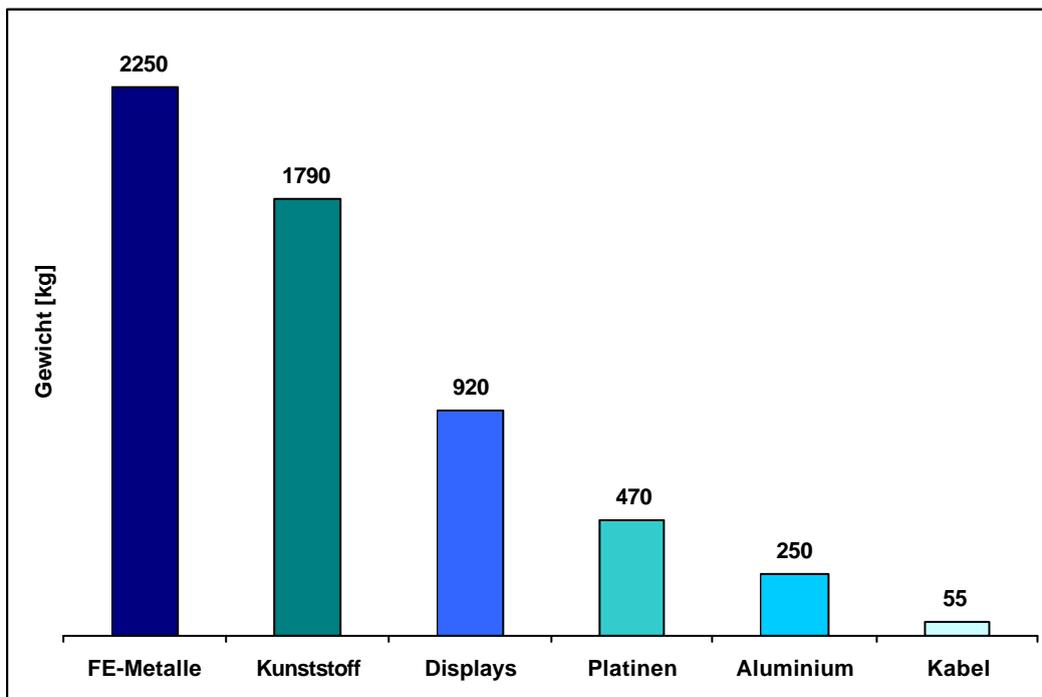


Abbildung 7: Hauptfraktionen der LCD-Gerätedemontage (2.500 Geräte)

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen exemplarisch die Materialzusammensetzungen und die Gewichtsverteilungen der untersuchten Gerätekategorien.

### 2.4.1 Fraktionen der Computermonitordemontage

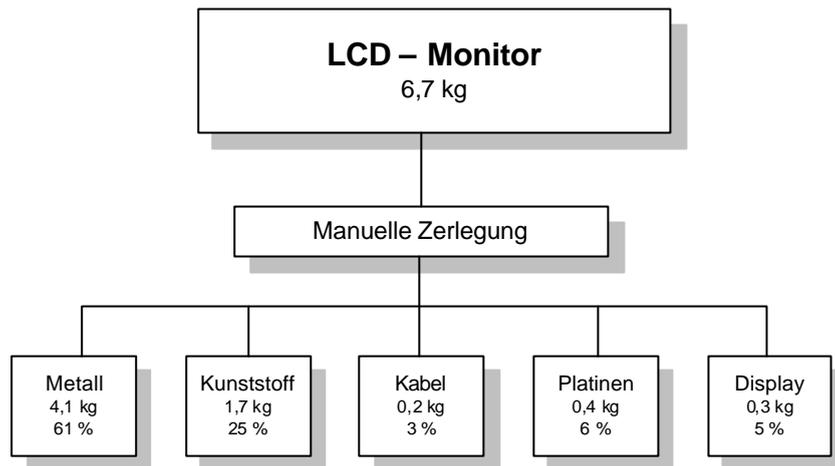
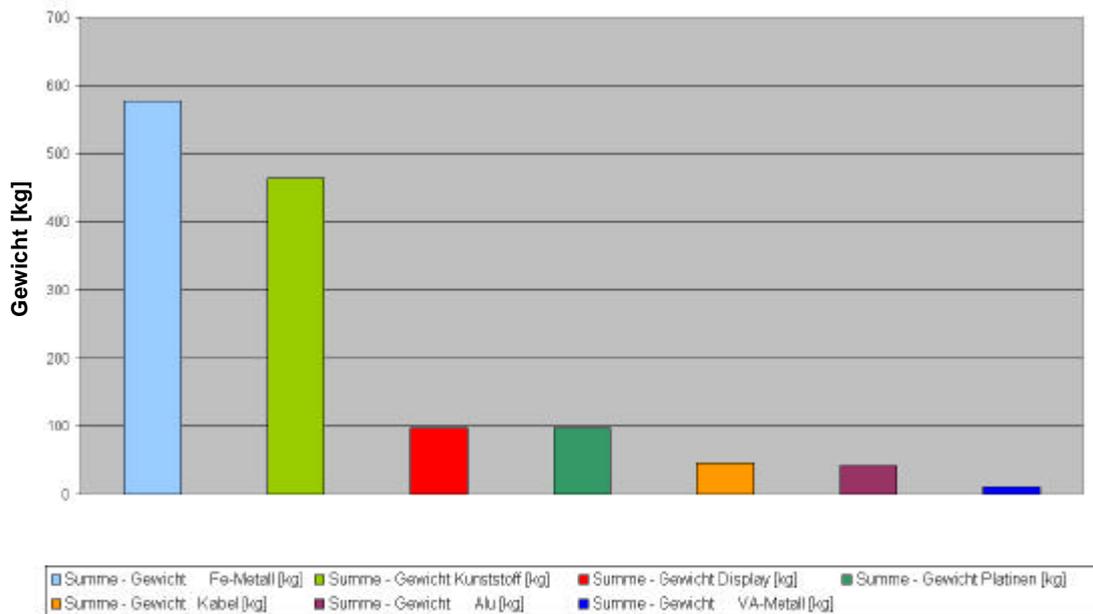


Abbildung 8: Exemplarische Fraktionsverteilung LCD-Monitor



Grundgesamtheit 300 Geräte

Abbildung 9: Fraktionsmenge nach Demontage

## 2.4.2 Fraktionen der Fernsehherdemontage

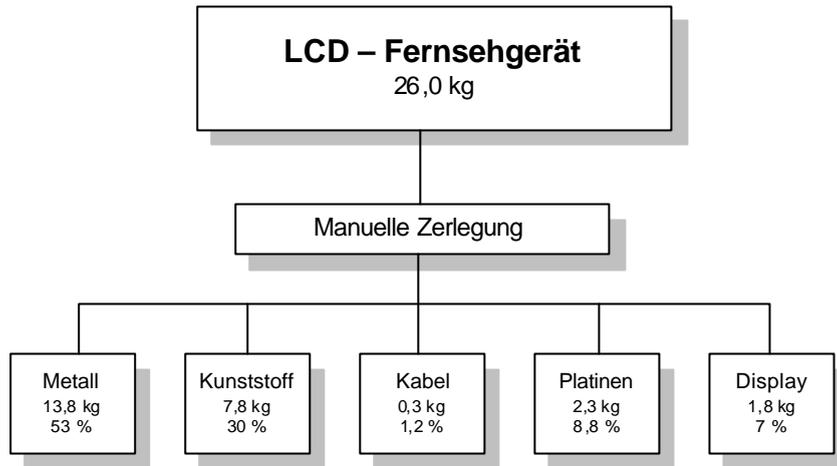


Abbildung 10: Exemplarische Fraktionsverteilung LCD-Fernsehgerät

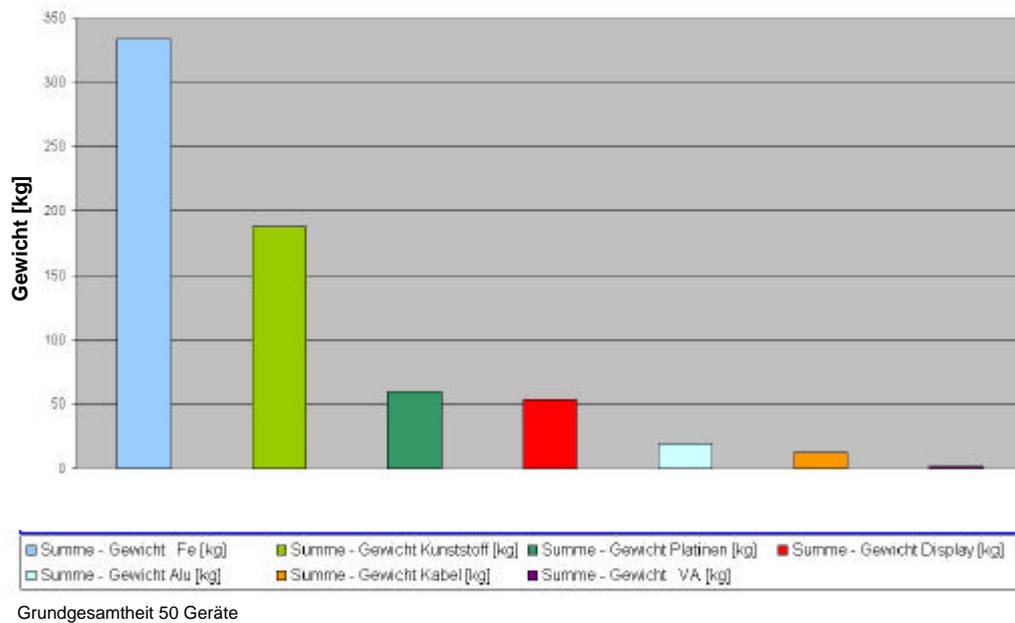


Abbildung 11: Fraktionen nach LCD-Fernsehderdemontage

Bei den demontierten Monitoren und Fernsehgeräten stellen die Metalle und die Kunststoffe prozentual die größten Fraktionen dar.

### 2.4.3 Fraktionen der Laptopdemontage

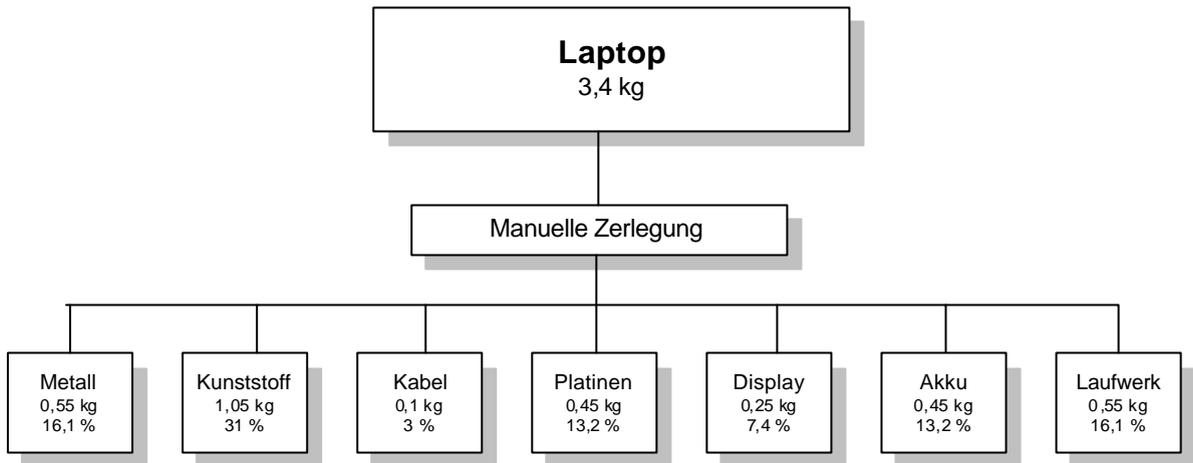
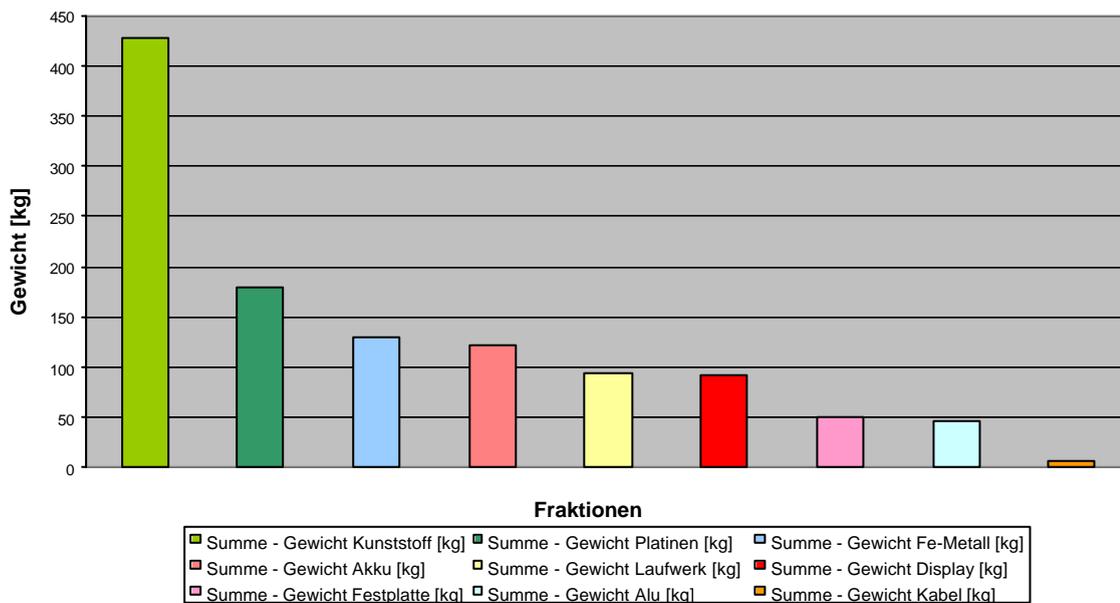


Abbildung 12: Exemplarische Fraktionsverteilung Laptop



Grundgesamtheit 451 Geräte

Abbildung 13: Fraktionen der Laptop-Demontage

Im Gegensatz zu den Gerätekategorien Monitore und Fernsehgeräte ist bei der Gewichtsverteilung der erzeugten Laptop-Fraktionen signifikant, dass der Metallanteil deutlich geringer ausfällt. Bei den Laptops bilden die Fraktionen „Akku(mulatoren)“ und „Laufwerk“ zusammen fast 30% des Gesamtgewichts.

Die bei der Demontage aller Geräte erzeugten Fraktionen können mehrheitlich als Wertstoffe in bereits etablierte Recyclingprozesse eingebracht werden. Wegen der Gefahr des Einsatzes von flammgeschützten Kunststoffen ist eine stoffliche Verwertung der Kunststofffraktion nicht ohne weitergehende Prüfung möglich. Ohne sichere Erfüllung der Auflagen der Chemikalienverbotsverordnung müssen die Kunststoffe einer gesonderten z. B. chemischen oder thermischen Verwertung zugeführt werden.

Die Datenbank der Zerlegeversuche ermöglicht Schlussfolgerungen auf die anfallenden Gesamtmengen der erlösbringenden Fraktionen. Aus der Gesamtheit aller demontierten 2.500 Geräte sind die folgenden direkt vermarktbar, werthaltigen Materialmengen angefallen:

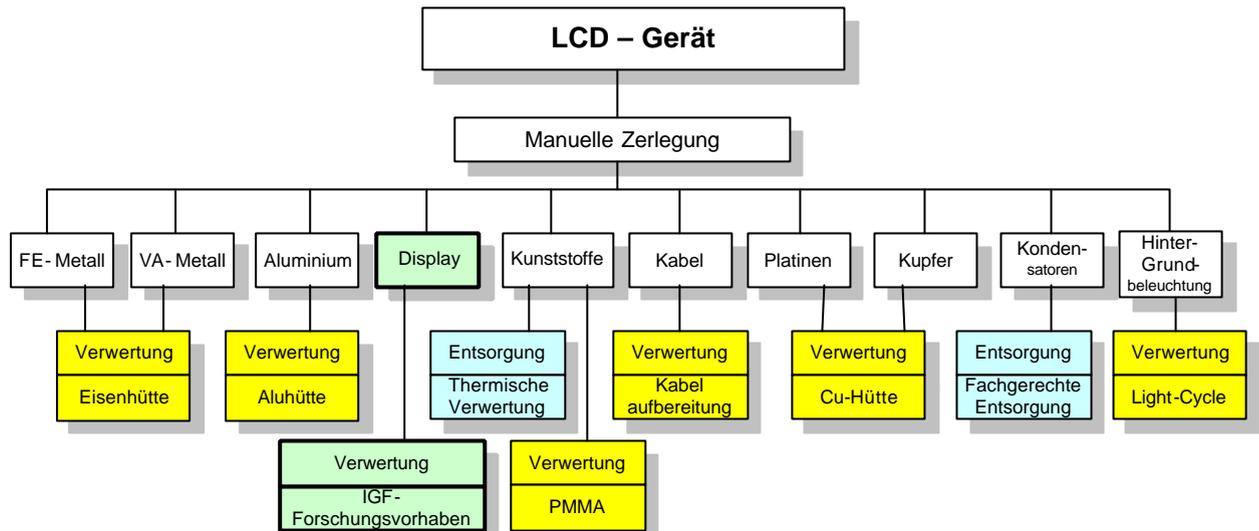
Fe-Metall	2.434 kg
Platinen	504 kg
Aluminium	271 kg
Kabel	65 kg

Zu den sicher identifizierten Schadstoffen zählen die Kondensatoren und die quecksilberhaltige Hintergrundbeleuchtung. Bei den Kondensatoren kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass diese immer frei von PCB sind. Gerade in jüngster Zeit werden verstärkt PCB-Kontaminationen in den Betrieben der elektronischschrotterarbeitenden Industrie festgestellt. Die Herkunft des PCB ist dabei noch nicht geklärt. Die potenziell gefährdeten Kondensatoren wurden bei den Probezerlegungen nur in den Fernsehgeräten und den Monitoren gefunden, nicht jedoch in Laptops. Ihre Anzahl pro Gerät schwankt stark.

In Abhängigkeit von den Bildschirmdiagonalen ist bei den drei Gerätekategorien eine unterschiedliche Anzahl von Beleuchtungsröhren verbaut. In der Regel werden in Laptops und Monitoren nur zwei Reihen mit bis zu jeweils zwei Röhren eingesetzt. Bei Fernsehern wurden bis zu 82 Kapillarröhren gefunden.

Eine umfangreiche betriebsorientierte Darstellung der fachgerechten Zerlegung und der zweckmäßigen Fraktionierung ist in einem Handbuch für die Entsorgungsindustrie zusammengestellt worden. Es enthält neben den Beschreibungen der Handhabungen auch die zugehörigen rechtlichen Grundlagen sowie eine allgemeine Beschreibung über LCD-Technologie und die aktuellen Verwertungsmöglichkeiten der erzeugten Fraktionen.

In der folgenden Abbildung werden die erzeugten Fraktionen und die entsprechenden Aufarbeitungs- und Verwertungswege exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 14: Fraktionierung und Aufarbeitung von LCD Geräten**

Für die Displays existiert kein etablierter Verwertungsweg. Er wird mit den nachfolgenden Projektarbeitsschritten aufgezeigt.

Die wichtigste Grundlage für eine wirtschaftlich tragfähige Verwertung der Displayfraktion ist die Rückgewinnung des enthaltenen strategischen Materials Indium. Diese ist nur möglich, wenn es gelingt eine Anreicherung des Indiums zu erzielen. Für eine direkte metallurgische Verwertung der Displays ist die enthaltene Konzentration an Indium zu gering.

Für die Entwicklung möglicher Verfahren für die Anreicherung des Indiums, galt es zunächst die mögliche Indiumausbeute aus den einzelnen Fraktionsmengen zu bestimmen.

Aus dieser Motivation heraus sind zunächst die erzeugten Displayfraktionsmengen nach Bildschirmdiagonalen in unterschiedliche Gruppen eingeteilt und differenziert untersucht worden. Die erzeugten Chargen sind mechanisch zerkleinert und für erste chemische Analysen zur Verfügung gestellt worden. Die Analysen zeigten, dass eine Sortierung nach Bildschirmdiagonale keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich der erreichbaren Indiumausbeute ergibt. Eine zusätzliche Separierung der Fraktion in unterschiedliche Displaygrößen ist deshalb nicht notwendig.

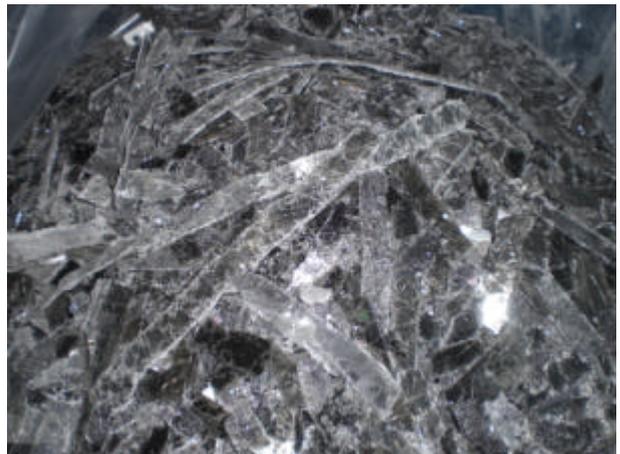
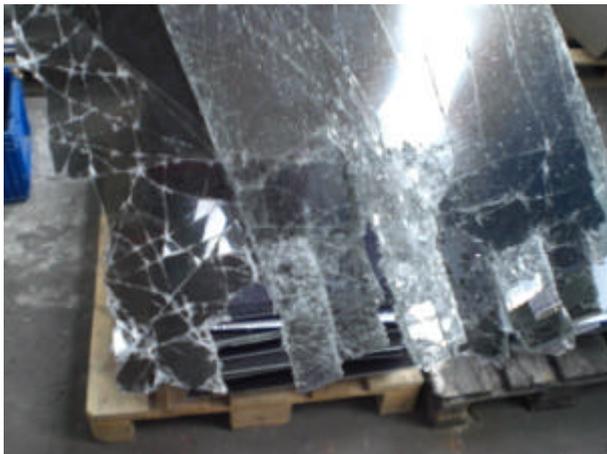
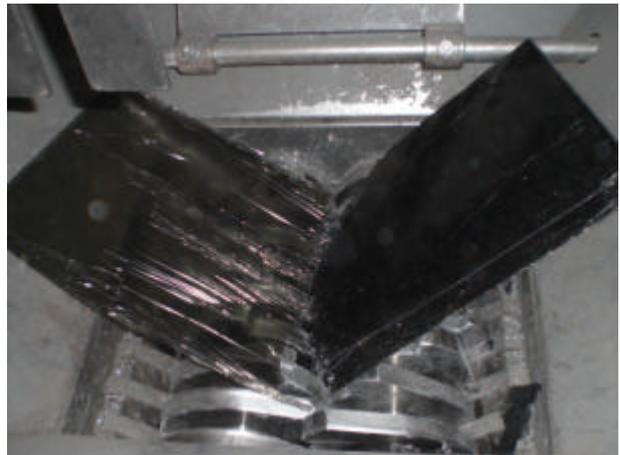
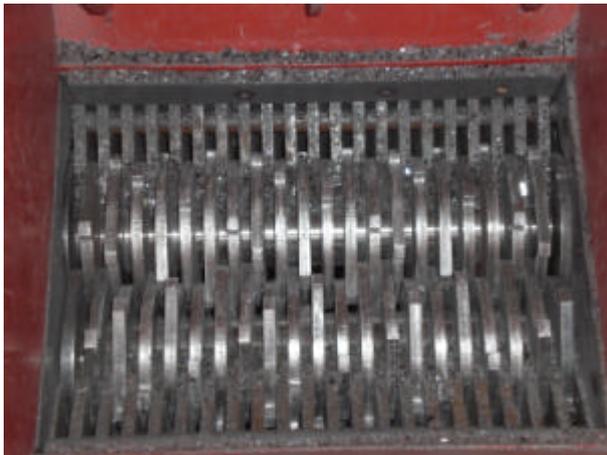
Auch für die weiteren Entwicklungsarbeiten bezüglich geeigneter mechanischer Aufbereitungsverfahren ist mit einer Mischfraktionen gearbeitet worden.

#### **2.4.4 Mechanischer Aufschluss der Displays**

Die anschließenden Arbeiten konzentrierten sich auf die Erprobung geeigneter erster Zerkleinerungsschritte sowie zugehöriger mechanischer Trennverfahren, um geeignete Materialchargen zusammenzustellen, die labortechnisch detailliert untersucht werden sollten. Die Displayfraktionen sind im Entsorgungsbetrieb des IUTA, sukzessiv in Abhängigkeit der Ergebnisse der Forschungsstelle FEM, den

nachfolgend aufgelisteten Zerkleinerungsprozessarten zugeführt und getrennt weiter aufgearbeitet worden.

- a) Zweiwellenshredder (langsam laufend, feste Drehzahl)
- b) Einwellenshredder (Hammermühle, feste Drehzahl, variables Sieb)
- c) Backenbrecher (variabler Backenabstand)
- d) Schneidmühle mit Wolframkarbidschneiden (variables Sieb)



**Abbildung 15: Brechwerke a) und b) und die Ergebnisse der Behandlung**

Nachfolgend wurden diverse Mühlen eingesetzt.



**Abbildung 16: Retschmühle links**

**Abbildung 17: Siebeinsätze der Fritschmühle rechts**

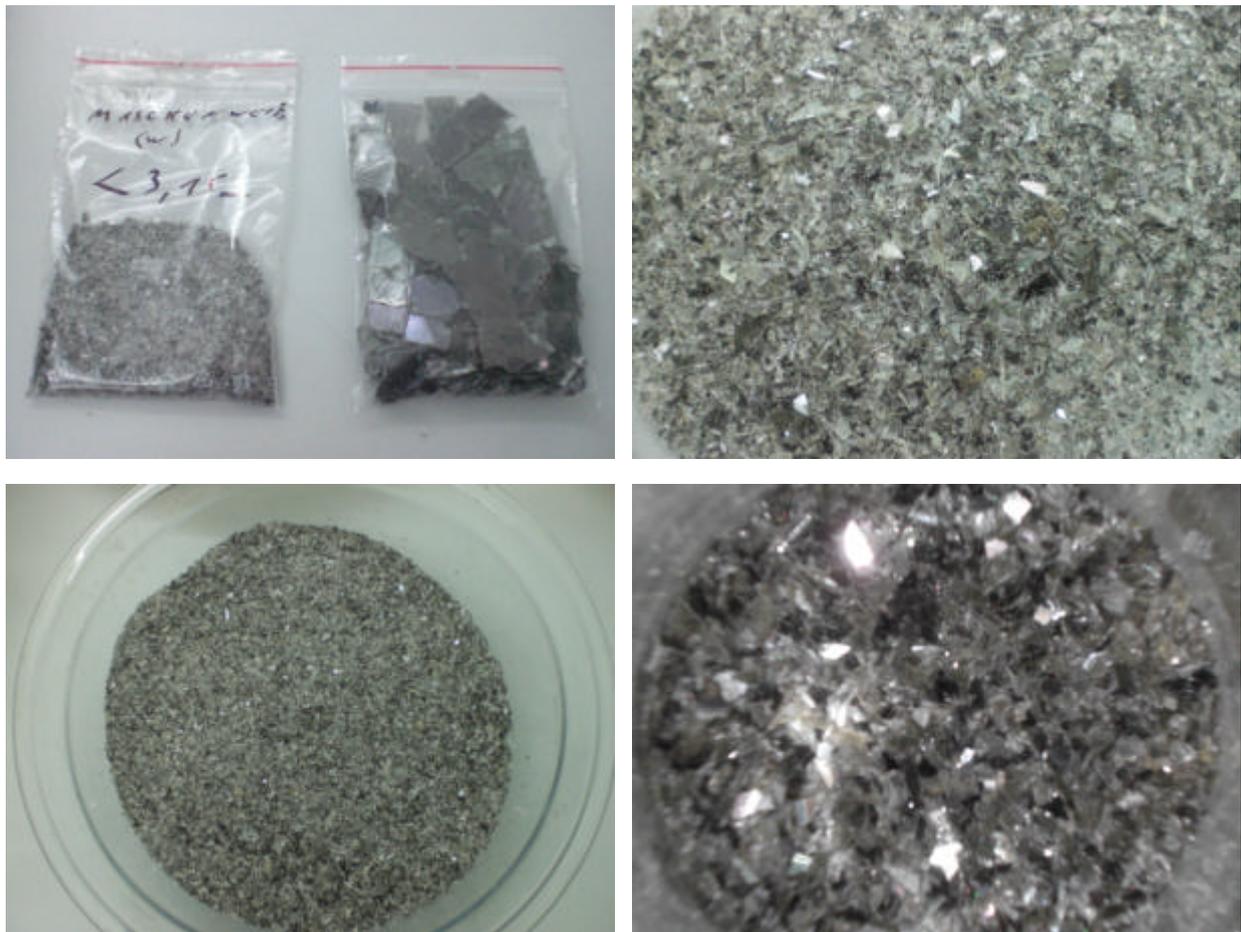




Im Anschluss an die mehrstufige Zerkleinerung wurden folgende Trennprozesse eingesetzt:

- a) Windsichter (feste Trenngeometrie, variabler Luftstrom)
- b) Siebung (variable Korngrößensiebung)

**Abbildung 18: Zick-Zack Windsicher 20 Trennstufen links**



**Abbildung 19: Exemplarische Darstellung der erzeugten Vorprodukte zur weiteren Ermittlung der potenziellen Rückgewinnungsmöglichkeiten für strategisch wichtige Materialien**

Für die Beurteilung der Wirksamkeit der Aufschluss- und Trenntechniken wurden alle Chargen auf den Gehalt an Indium analysiert. Folgende Systematik wurde angewendet:

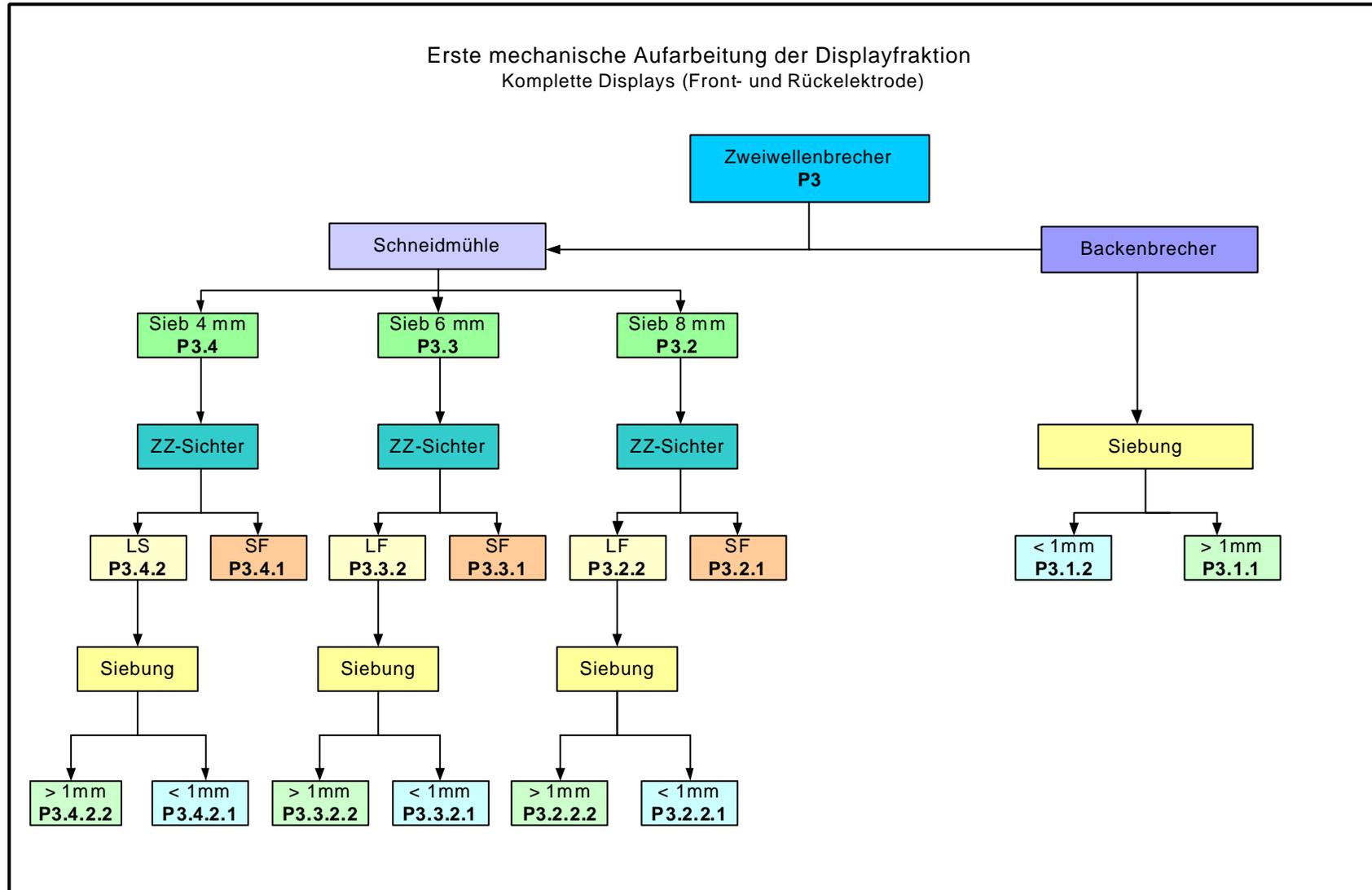


Abbildung 20: Schema der ersten Aufschluss- und Trennversuche; SF = Schwerfraktion, LF = Leichtfraktion

Probenbezeichnung	Indiumgehalt in Gew.%
P 3	0,0142
P 3.2	0,0153
P 3.3	0,0176
P 3.4	0,0185
P 3.1.1	0,0130
P 3.1.2	0,0231
P 3.2.1	0,0155
P 3.2.2	0,0140
P 3.3.1	0,0150
P 3.3.2	0,0151
P 3.4.1	0,0157
P 3.4.2	0,0158
P 3.2.2.1	0,0217
P 3.2.2.2	0,0095
P 3.3.2.1	0,0198
P 3.3.2.2	0,0116
P 3.4.2.1	0,0218
P 3.4.2.2	0,0106

**Tabelle 1: Ergebnisse der Analysen des Verbundsystems**

Zunächst zeigen die Analysenergebnisse auf, dass das in den Displays enthaltene Indium wieder gefunden werden kann.

Die ersten Zerkleinerungsschritte und die ersten Siebungen erzeugen jedoch keine signifikante An- oder Abreicherung der Zielgröße in den unterschiedlichen Teilströmen.

Nach der Sichtung und Trennung in Leicht- und Schwerfraktion kann nach einer weiteren Siebung in den kleinen Korngrößen eine Anreicherung festgestellt werden. Diese Anreicherung erscheint unabhängig von der Art der Zerkleinerung aufzutreten, da sowohl die Chargen, die durch die Schneidmühle, als auch die durch den Backenbrecher behandelt wurden, die erhöhten Konzentrationen aufweisen.

Die jeweiligen größeren Korngrößen sind entsprechend abgereichert und weisen geringere Konzentrationen auf.

Für die weiteren Untersuchungen wurden die Verbundsysteme manuell in Front- und Rückglas getrennt und separat weiter untersucht. Die Mengenverteilung ist dabei ungefähr gleich hoch, d.h. Front- und Rückglas teilen die Gesamtmasse in ungefähr gleich große Anteile.

Erste mechanische Aufarbeitung der Displayfraktion  
Nur Rückelektrode

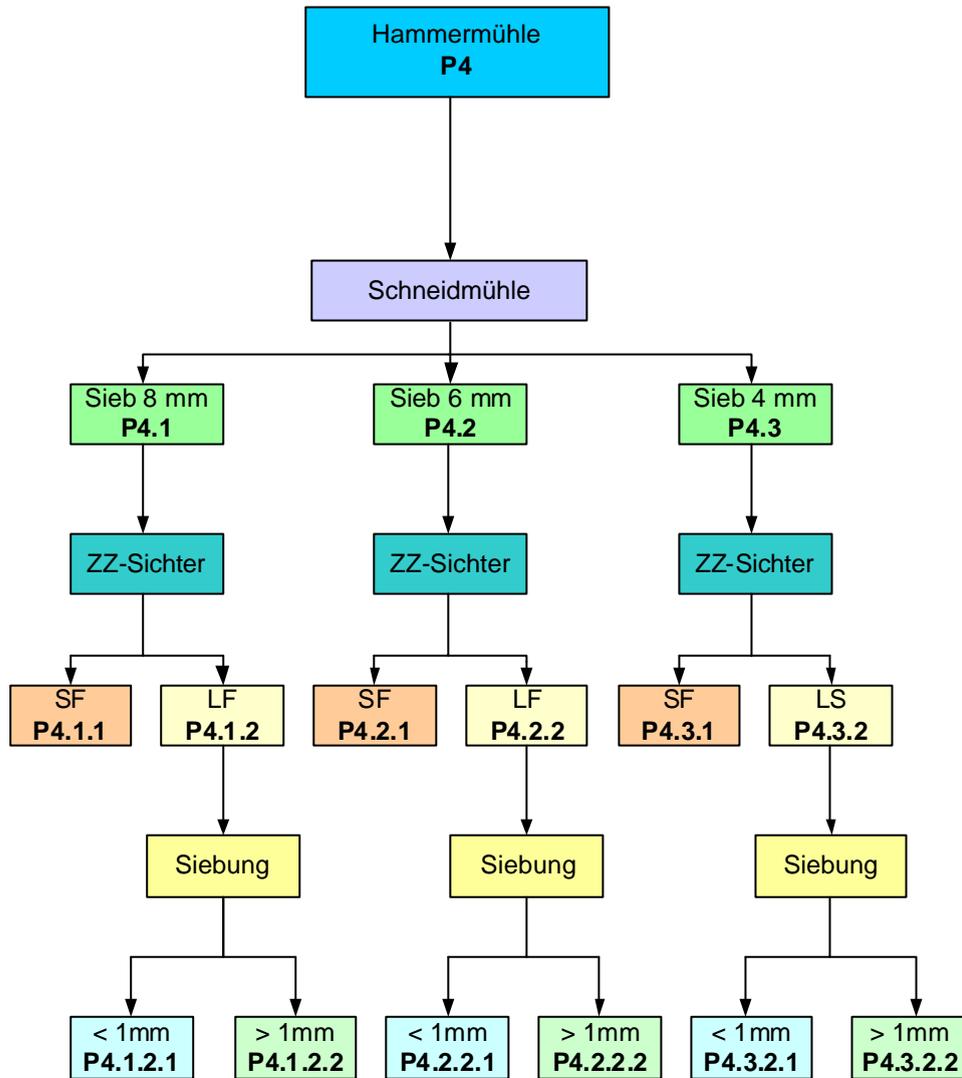


Abbildung 21: Schema der zweiten Aufschluss- und Trennversuche;  
SF = Schwerfraktion, LF = Leichtfraktion

Probenbezeichnung	Indiumgehalt in Gew.%
P 4	0,0052
P 4.1	0,0056
P 4.2	0,0054
P 4.3	0,0060
P 4.1.1	0,0074
P 4.1.2	0,0071
P 4.2.1	0,00069
P 4.2.2	0,0055
P 4.3.1	0,0065
P 4.3.2	0,0073
P 4.1.2.1	0,0096
P 4.1.2.2	0,0054
P 4.2.2.1	0,0108
P 4.2.2.2	0,0053
P 4.3.2.1	0,0108
P 4.3.2.2	0,0046

**Tabelle 2: Ergebnisse der Analysen der hinteren Scheibe**

Die Analysenergebnisse zeigen auf, dass an der Rückseite des Verbundsystems deutlich weniger Indiumfracht anhftet, als in der Gesamtheit des Verbundsystems.

Weiterhin wird bei der Betrachtung der Ergebnisse des weiteren Aufschlusses deutlich, dass erst nach mehrfacher Zerkleinerung, Sichtung und Siebung eine Anreicherung in den kleinen Korngrößen unterhalb von einem Millimeter deutlich wird.

Diese Anreicherung ist unabhängig vom Grad der Zwischenzerkleinerung.

Es werden allerdings geringere absolute Werte erreicht, als bei der Verarbeitung des Gesamtverbundes.

Erste mechanische Aufarbeitung der Displayfraktion  
Nur Frontelektrode

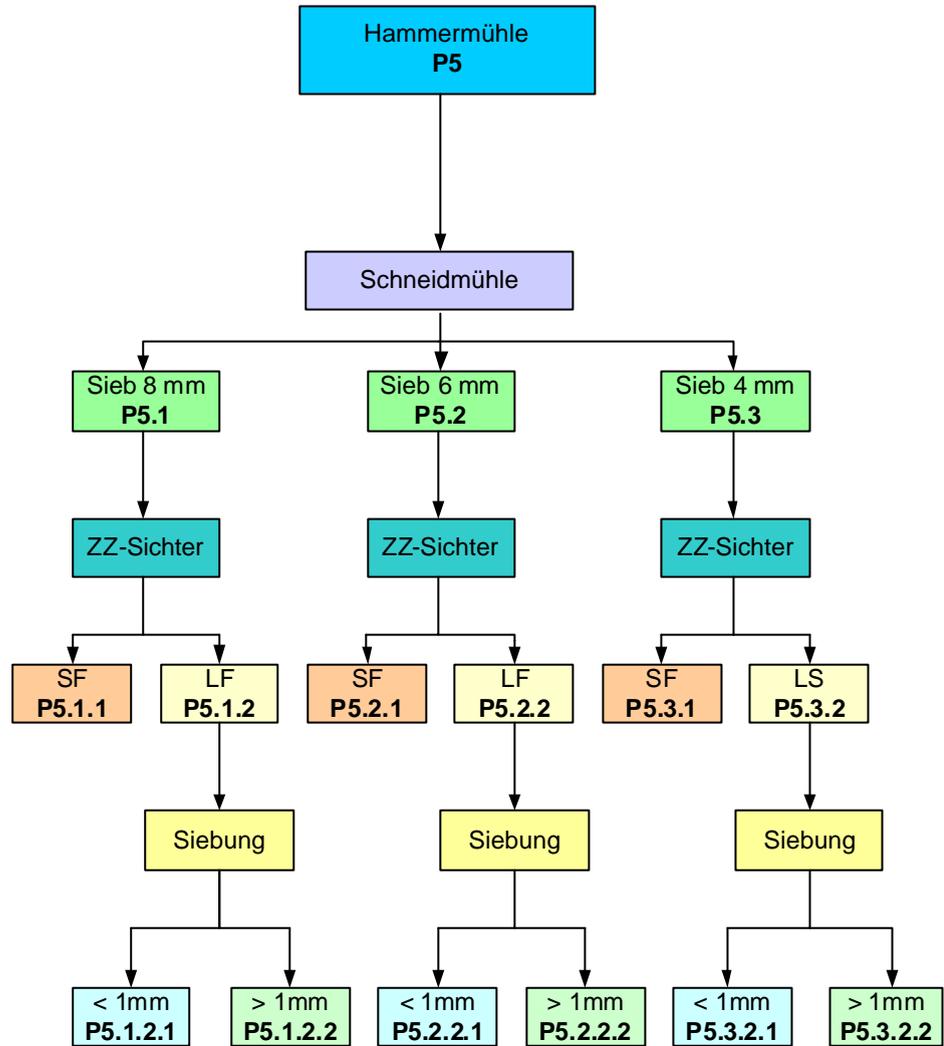


Abbildung 22: Schema der dritten Aufschluss- und Trennversuche;  
SF = Schwerfraktion, LF = Leichtfraktion

Probenbezeichnung	Indiumgehalt in Gew.%
P 5	0,0160
P 5.1	0,0139
P 5.2	0,0220
P 5.3	0,0209
P 5.1.1	0,0200
P 5.1.2	0,0167
P 5.2.1	0,0205
P 5.2.2	0,0133
P 5.3.1	0,0189
P 5.3.2	0,0163
P 5.1.2.1	0,0220
P 5.1.2.2	0,0205
P 5.2.2.1	0,0290
P 5.2.2.2	0,0110
P 5.3.2.1	0,0233
P 5.3.2.2	Defekt

**Tabelle 3: Ergebnisse der Analysen der Frontscheibe**

Die Analysen der unbehandelten Frontseite der Panels zeigen bereits höhere Konzentrationen an Indium auf, als der Verbund und insbesondere als die hintere Scheibe. Es kann folglich bereits eine Anreicherung durch die Trennung der beiden Scheiben erreicht werden.

Durch den weiteren Aufschluss und die Trennung wird, wie bei den vorangegangenen Versuchen, das Indium in den kleinen Korngrößen angereichert.

Alle erzeugten Materialchargen wurden anschließend für vertiefte Versuchsreihen der Forschungsstelle FEM übergeben.

### 3 Vertiefte Untersuchungen zu Verwertungsmöglichkeiten

#### 3.1 Aktuelle Literatur und Einfluss auf die Konzeption der Untersuchungen

Seit der Antragstellung wurden mehrere für die eigenen Untersuchungen relevante Arbeiten zur Ressourcensituation und zur Verwertung von Displayschrott publiziert, die folgend referiert werden:

Eine Studie des Fraunhofer ISI [1] beschäftigt sich ausführlich mit dem Bedarf diverser metallischer Rohstoffe ausgewählter Zukunftstechnologien, darunter auch mit den in diesem Projekt ursprünglich ins Auge gefassten Elementen Indium, Gallium und Germanium. Danach wird bei einer Primärproduktion von 100 to Germanium in 2007 ein Anteil von 15 % im Bereich Elektronik und Photovoltaik verwendet. Somit kann von einem maximalen globalen Potential von maximal 15 to in allen binnen Jahresfrist hergestellten elektronischen Geräten ausgegangen werden. Realistisch kann angesichts allfälliger Verluste bei der Erfassung von Altgeräten ein globales Rohstoffpotential von maximal 10 to Germanium im jährlich anfallenden Elektronikschrott angenommen werden.

Gallium wird bei vergleichbarer Primärproduktion zu etwa 18 % für LED und 66 % für integrierte Schaltungen verwendet, woraus sich analog ein globales jährliches Potential in Elektronikschrott von ca. 58 to ergibt. Für Indium wird eine Jahresproduktion 2007 von 510 to angegeben [2]. Die Daten beziehen sich auf die Raffinerieproduktion. Bemerkenswert ist, dass in dieser Arbeit die Schätzung der verfügbaren Ressourcen im Vergleich zum Zeitpunkt der Antragstellung [4] um mehr als das 4fache erhöht wurde. Ein Grund für die Unsicherheit der Prognose sind vermutlich die bei der ITO-Beschichtung in Sputterprozessen durch Niederschläge auf den Wänden der Vakuumkammern und in Form verbrauchter Targets zwangsläufig in großen Mengen anfallenden hochkonzentrierten Indiumabfälle. Diese sind aus der Ressourcenperspektive statistisch schwer fassbar, unter anderem weil erhebliche Hortung unterstellt werden kann. Nach [3] entstammen in Japan inzwischen 70 % der Produktionsmenge raffinierten Indiums der Wiederaufarbeitung derartiger Abfälle. Der für die Herstellung von ITO – Schichten in Displays verbrauchte Anteil der gesamten Produktion nahm aufgrund des rasanten Absatzwachstums von 70 % 2005 [4] auf 84 % 2008 [2] zu. Zur Abschätzung des Potentials in Displayschrott ist zusätzlich der Wirkungsgrad der ITO - Beschichtung zu berücksichtigen. Dazu finden sich in der Literatur stark differierende Angaben. Es sollen zwischen 15 % [2] und 3 % [5] der in Form von Targets eingesetzten Indiummenge auf dem Produkt abgeschieden werden. Daraus kann die aus den 2007 produzierten Displays potentiell rückgewinnbare Indiummenge zu 13 bis 64 to abgeschätzt werden.

Matharu [6] beschreibt in einer aktuellen Monographie detailliert den Aufbau von Displays (vgl. Abbildung 23). Insbesondere der mehrschichtige Aufbau mit einer Unterlage aus Siliziumnitrid im Falle der Frontelektrode bzw. RGB-Farbstoffen im Fall der Rückelektrode unter der ITO - Schicht ist für die Trennung vom Glassubstrat von Bedeutung (vgl. Kapitel 3.3.3 und 4.3). Ferner werden Ansätze zur Rückgewinnung

und Aufbereitung der komplexen Flüssigkristallmischungen beschrieben. Sie basieren auf Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und sind durch den hohen Neupreis der Produkte (ca. 5000 \$ / kg) motiviert. In einer Displayeinheit sollen 0,1 Massen% Flüssigkristalle enthalten sein. Des Weiteren werden in der Patentliteratur eine Reihe (nicht übersetzter) japanischer und koreanischer Arbeiten zur Displayaufbereitung referiert. Die englischen Abstracts beschreiben aggressive chemische Laugung mit Salpetersäure [7, 8, 9, 10, 11] oder Fluorwasserstoffsäure [12]. Über ein von Sharp entwickeltes Verfahren, bei dem Indium durch chemische Laugung gewonnen wird, berichtet ohne Angabe technischer Details Kawaguchi [13]. Eine thermische Indiumabtrennung über flüchtige Chloride mittels Chlor beschreiben Takahashi et al. [14]. Als Substrat verwenden die Verfasser Displays aus Mobiltelefonen. Es wird mit 1400 g/to ein mehrfach höherer Indiumgehalt angegeben, als in der vorliegenden Arbeit in Displayschrott gefunden wurde! Sumoge beschreibt die Pyrolyse vollständiger Displays gefolgt von chemischer Laugung zur Indiumextraktion [15]. Schließlich wurde die Entschichtung durch Sandstrahlen [16] vorgeschlagen.

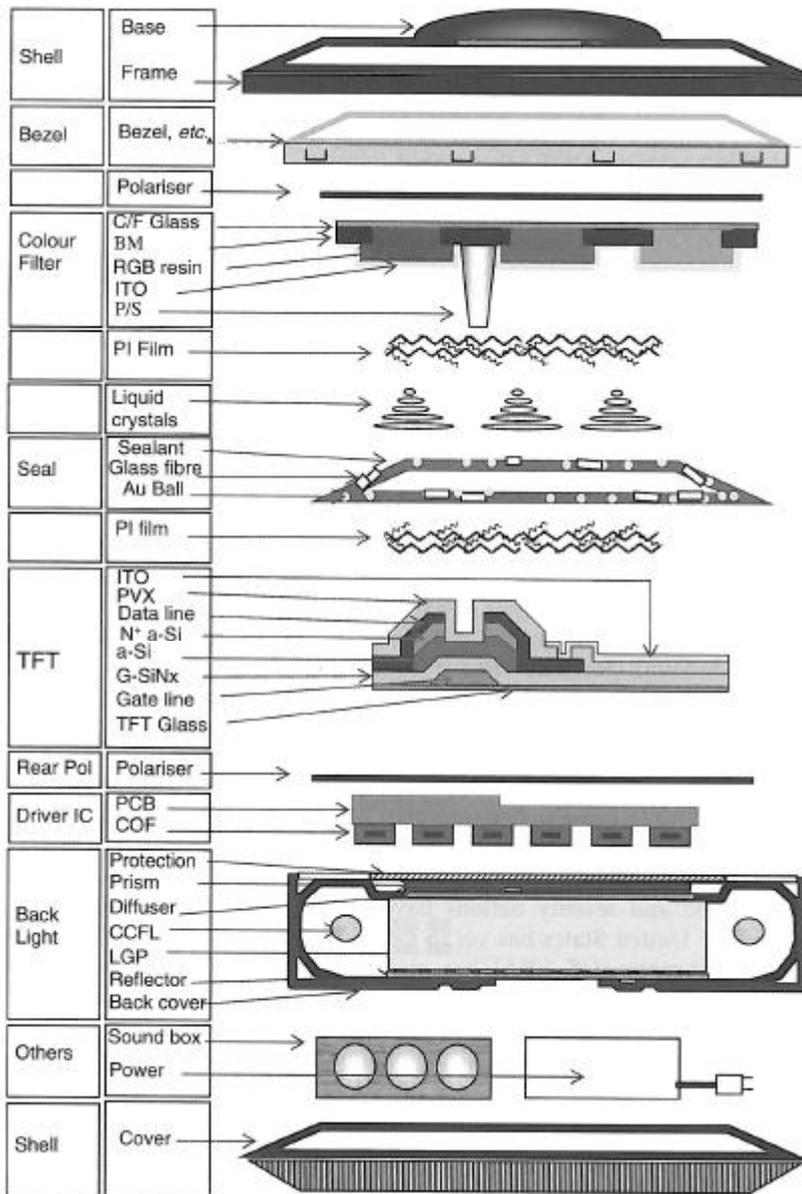


Abbildung 23: Aufbau von TFT – Displays

Eine weitere aktuelle Publikation [17] aus der Arbeitsgruppe von Matharu beschreibt den Aufbau der mit dem Glas verklebten Polarisationsfolien (die in der vorliegenden Arbeit untersuchten geschredderten Displays bestehen hauptsächlich aus Bruchstücken dieses Verbunds). Die Folien stellen ihrerseits einen Verbund aus zwei Cellulosetriacetatfolien dar, in die eine Zwischenschicht einer Einlagerungs-Verbindung von Jod (bzw.  $J_3^-$ ) in Polyvinylalkohol (PVA) eingebettet ist. Die Publikation beschreibt Eigenschaften des (relativ aufwendig) aus dem Verbund isolierten PVA Produkts im Hinblick auf eine mögliche Verwertbarkeit.

Aufgrund von Anregungen im Zuge der Begutachtung des Projektantrags und der vorgehend dargestellten neuen Veröffentlichungen wurde das ursprüngliche Konzept der Untersuchung modifiziert. Der Schwerpunkt wurde vorläufig auf mechanische Verfahren zur Anreicherung von Indium aus Displays verschoben.

Dieser Strategiewechsel war vor allem auf die Einschätzungen eines im Rahmen der Begutachtung konsultierten Experten für NE - Metallurgie gegründet, wonach aufgrund relativ geringer Indiumgehalte und ungünstiger Verteilung zwischen Metall- und Schlackenphase eine Mitverarbeitung von Displays in einem schmelzmetallurgischen Kupfer- oder Bleiprozess in der ursprünglich vorgestellten Form als wenig Erfolg versprechend eingeschätzt wird [18]. Die im Antrag beschriebenen Versuche mit Kupfer- beziehungsweise Bleiextraktion als Modelle für thermometallurgische Hüttenprozesse zur Gewinnung von Indium wurden deshalb nur mit Konzentraten durchgeführt, die mittels der folgend beschriebenen Trennprozesse aus den vorhandenen Displayschrott – Mustern gewonnen wurden.

Als Rückstand einer erfolgreichen Indium – Abtrennung / Anreicherung verbleibt eine große Restmenge von Glas bzw. Glas/Polymerverbund. Dieses Material soll hinsichtlich möglicher Verwertungsoptionen eingehender untersucht werden, als ursprünglich geplant.

Ebenfalls geplant war die Untersuchung von bisher nicht verwerteten Nebenprodukten der mechanischen Aufbereitung (Flugstäube und feine Siebfractionen). Dies sollte der Erkundung des Potentials von Indium, Gallium und Germanium aus Halbleitern in elektronischen Bauteilen wie LED, sonstigen Dioden oder Transistoren dienen. Aufgrund der Sprödigkeit der Halbleiter-Werkstoffe wird erwartet, dass sich durch die mechanischen Trennprozessen vorausgehende intensive Zerkleinerung mit Hammermühlen die Substanzen in den entsprechenden Fraktionen konzentrieren. Aus folgenden Gründen wird dieser Teil des Projektes nicht vertieft bearbeitet:

Das Mengenpotential wird als relativ klein eingeschätzt.

Anlässlich eines Besuchs einer mechanischen Aufbereitungsanlage für Elektronikschrott bei der Firma Elektrocycling Goslar wurden Stichproben der Schredderleichtfraktion genommen und untersucht. Die anorganischen Feinanteile dieser Proben enthielten vorwiegend Glasscherben und –fasern sowie Eisenoxide, die wahrscheinlich aus Ferrit-Magneten stammen. Relevante Gehalte von Gallium und Germanium konnten mit der Nachweisgenauigkeit eines Röntgenfluoreszenzscreenings nicht nachgewiesen werden.

Das sich abzeichnende Mengenaufkommen an gebrauchten Displays lässt eine Konzentration auf Lösungen für diese Abfallgruppe vordringlich erscheinen.

Displays fallen bei ordnungsgemäßer Demontage als Monofraktion an. Dies erhöht, unbeschadet ihres komplexen inneren Aufbaus, die Erfolgsaussichten, sinnvolle Verwertungswege zu identifizieren.

### **3.2 Materialien**

Für die nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurden die in Tabelle 4 dargestellten Materialien verwendet. Es handelt sich um Displayeinheiten aus der manuellen Demontage von Computermonitoren und Fernsehgeräten beim Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA). Die erste Demontagekampagne orientierte

sich zunächst an den rechtlichen Vorgaben, nach denen Displays als potentiell schadstoffhaltige Bauteile angesehen werden und ab einer Fläche von 100 cm<sup>2</sup> vor der weiteren Verwertung entnommen werden sollen. Kleindisplays, die bei der Demontage normalerweise nicht entnommen werden, wurden einmalig ausgebaut, um anhand dieser Stichprobe das Indiumpotential abzuschätzen, welches in diffuser Verteilung in die mechanische Aufbereitung gelangen könnte. Bei den weiteren Demontageversuchen wurden nur noch größere Bildschirme zerlegt, die nach Größe sortiert beprobt wurden.

Diese Displayeinheiten sind ein Verbund aus zwei Glasscheiben die außen eine aufgeklebte Polymerfolie tragen. Beide Scheiben sind am Rand miteinander verklebt und tragen zum Teil Bauelemente zur elektrischen Ansteuerung der Bildpunkt-Matrix (Abbildung 24). Zwischen den Scheiben befindet sich die Flüssigkristallschicht. Alle hier untersuchten Proben sind Mischproben a jeweils ca. 10 kg aus mit einer Rotorschere auf < 30 mm zerkleinert Displays. Der Verbund wird durch die Zerkleinerung soweit aufgebrochen, dass nur noch Bruchstücke aus einer Glasscheibe mit anhaftender Polymerfolie vorliegen (Abbildung 25).

Probe Nr.	Beschreibung
1	Displays > 100 cm <sup>2</sup> , unsortiert
2	Kleindisplays > 100 cm <sup>2</sup>
3	Displays = 15 Zoll
4	Displays 17-21 Zoll
5	Displays 22-32 Zoll
6	Displays 34-52 Zoll
7	Displays 82 Zoll

**Tabelle 4: Materialien**



**Abbildung 24: TFT – Display demontiert**



**Abbildung 25: TFT – Displays, geshreddert**

### 3.3 Materialbeschaffenheit

#### 3.3.1 Indium und Polymergehalt

Um eine repräsentative Entnahme von Teilmengen zur Untersuchung zu gewährleisten, wurden die bisher untersuchten Materialproben wie im Anhang beschrieben aufbereitet und nach Größenklassen getrennt untersucht. Von den nach Displaygröße sortierten Proben 3 – 7 standen unabhängige Teilproben a 10 Liter zur Verfügung, die einzeln untersucht wurden.

In Tabelle 5 sind die Massenkonzentration von Indium und der Glühverlust dargestellt. Sie wurden nach Massenanteil gewichtet aus den Konzentrationen in den einzelnen Siebfraktionen berechnet. Indium ist bezogen auf den gebrochenen Materialverbund im Originalzustand angegeben und wurde zusätzlich auf den anorganischen Anteil nach Glühen umgerechnet. Im Mittel ergeben sich ein Indiumgehalt von 174 g/to Originalmaterial bzw. 210 g/to geglühtes Material und ein Organikanteil von 17,0 %. Der Glührückstand ist im wesentlichen Displayglas.

In Kleindisplays < 100 cm<sup>2</sup> (Probe 2) wurde ein Indium - Gehalt von 0,006 % gefunden. Wegen der im Vergleich sehr niedrigen Konzentration wird dieses Material nicht mehr weiter betrachtet.

Probe	Indium Original		Glühverlust		Indium geglüht	
	%	%	%	%	%	%
1	0,015	-	20,5		0,019	-
3	0,021	0,025	18,0	16,4	0,026	0,029
4	0,014	0,016	16,8	15,9	0,017	0,019
5	0,017	0,021	15,5	14,9	0,020	0,025
6	0,012	0,015	13,7	15,8	0,014	0,017
7	0,017	0,018	20,7	18,6	0,021	0,023
Mittel	0,0174		17,0		0,0210	
StAbw	0,0037		2,2		0,0045	

**Tabelle 5: Indiumgehalt und Glühverlust**

Vertrauensintervalle (P 95 %) für Indium orig. / geglüht 0,0025 / 0,0030

Eine Korrelation von Inhaltsstoffen mit der Displaygröße ist, vom Sonderfall Kleindisplays abgesehen, nicht erkennbar. Da verschiedene Displaygrößen nach <sup>a</sup> und [6] durch Zuschnitt aus größeren Glasplatten hergestellt werden, war dies auch zu erwarten. Gründe für die Schwankung der gefundenen Indiumgehalte in den untersuchten Mustern sind daher wohl eher in wechselnden Anteilen verschiedener Technikgenerationen und (vermutlich kleineren) Unterschieden zwischen Herstellern zu suchen.

<sup>a</sup> [http://auo.com/auoDEV/content/technology/e\\_technology\\_tftprocess\\_popup.htm](http://auo.com/auoDEV/content/technology/e_technology_tftprocess_popup.htm)

### 3.3.2 Glas

Die in Tabelle 6 dargestellte Zusammensetzung gibt die durchschnittliche Zusammensetzung des Displayglases wieder. Insgesamt wurden 8 Proben aus verschiedenen Chargen der Proben 1, 3 – 7 der Fraktion < 2 mm untersucht, wie im Methodenanhang beschrieben. Es handelt sich um Alumoborosilikatglas, das sich im Vergleich zu konventionellem Flach- oder Behälterglas durch eine höhere Glasübergangstemperatur und Schmelzviskosität auszeichnet [19].

Gew%	Mittel	Median	min	max	SD
SiO <sub>2</sub>	58.28	57.72	56.29	61.67	1.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.81	15.06	14.01	15.23	0.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.08	0.06	0.70	0.22
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01
CaO	5.37	5.08	4.34	6.85	0.94
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.02	8.77	7.73	12.07	1.32
MgO	0.80	0.78	0.47	1.11	0.23
ZnO	0.05	0.04	0.01	0.17	0.05
BaO	4.20	5.09	0.18	7.76	3.23
SrO	2.66	2.59	1.55	3.85	0.89
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.05	0.04	0.01	0.10	0.03
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.02	0.05	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.01	0.09	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.03	0.08	0.02
GeO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.18	0.13	0.21	0.03
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01
SO <sub>2</sub>	0.07	0.05	0.02	0.15	0.04

**Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung des Displayglases**

Da die untersuchten Materialien Produkten unterschiedlicher Hersteller entstammen, ist davon auszugehen, dass im Untersuchungsmaterial eine zufällig zusammengesetzte Mischung marktgängiger Displayglassorten vorliegt. Die Heterogenität des Materials wurde mit einem halbquantitativen Screening willkürlich ausgewählter Scherben mit ED-RFA charakterisiert. Es zeigten sich erhebliche Unterschiede im Schwermetallinventar. Unerwartet wurden neben mit Arsen geläuterten auch arsenfreie Typen identifiziert. Die folgende Grafik gibt die Häufigkeit arsenhaltiger und arsenfreier Typen wieder. Sie wurde in zwei Durchgängen von je > 100 Individuen ermittelt.

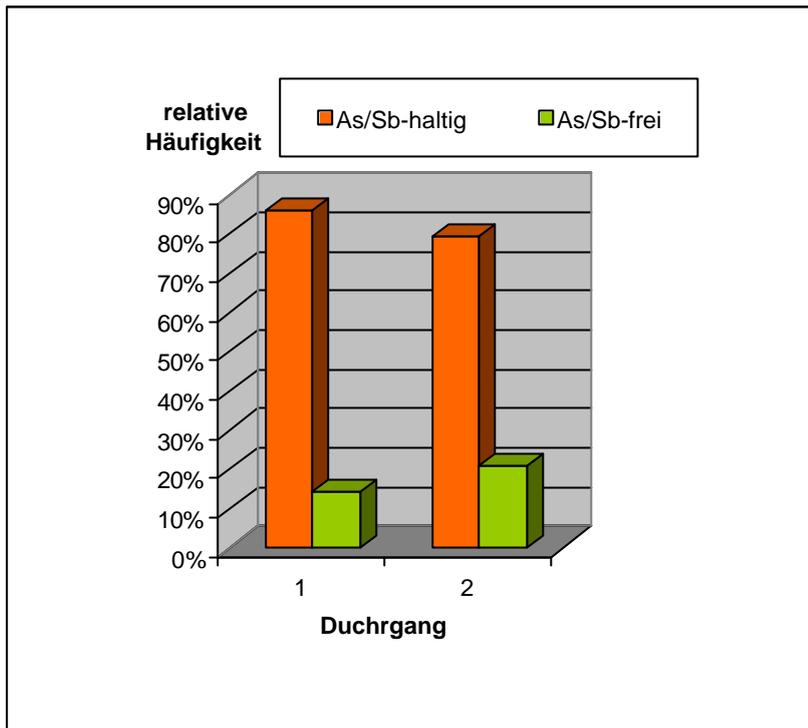


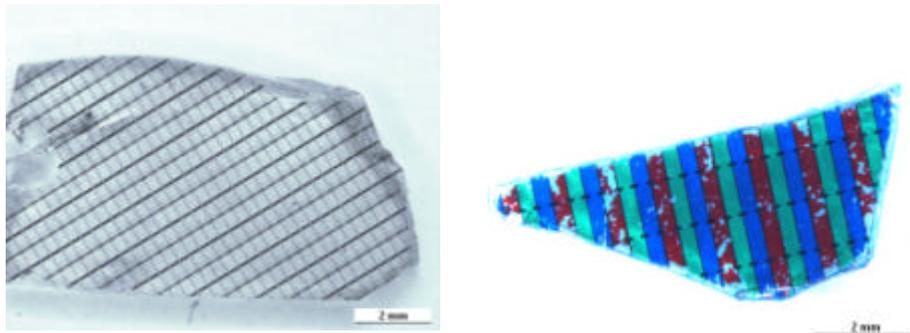
Abbildung 26: RFA-Screening Displayglas

### 3.3.3 REM/EDX-Untersuchungen der Glasbeschichtung

Vorab sei zum besseren Verständnis des Folgenden noch einmal kurz Aufbau und Funktionsweise von Flüssigkristalldisplays rekapituliert.

LCD-Displays sind passive Anzeigeelemente. Sie bestehen aus zwei rückseitig mit einer Polarisationsfolie kaschierten Glasscheiben, zwischen denen sich eine Flüssigkristallschicht befindet. Ein Bild wird erzeugt, indem Licht einer Hintergrundbeleuchtung vermittelt über die Pixelweise elektrisch schaltbare Lichtdurchlässigkeit der Flüssigkristallschicht helle oder dunkle Bildpunkte ergibt. Die einzelnen Pixel bestehen bei Farbdisplays im RGB-Farbsystem aus drei Subpixeln in den Grundfarben, die als Farbstoffschichten auf das Glas gedruckt werden. Angesteuert und geschaltet werden die Pixel über gitterförmige metallische Leiterbahnen und die zugleich transparente und elektrisch leitende ITO-Schicht auf dem Glas. Bei den zurzeit dominierenden ThinFilmTransistor-Displays werden die elektrischen Steuerimpulse durch einen kleinen direkt auf dem Glas erzeugten Transistor verstärkt.

Bruchstücke der Displays lassen im Lichtmikroskop die RGB-Pixelstruktur auf der Rückelektrode und die Matrix aus Leiterbahnen mit dem *Thin-Film-Transistor* der Frontelektrode erkennen.



**Abbildung 27: Bruchstücke von Front- und Rückelektrode**

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden an Bruchstücken der Frontelektrode durchgeführt, um zusätzlichen Komplikationen durch die Farbstoffschicht auf der Rückelektrode zu entgehen. Der Detailaufbau zeigt im REM eine Struktur aus Leiterbahnen und rechteckigen Zellen, die die eigentlichen optischen Schalter des Displays darstellen (Abbildung 28). In den Zellen ist im EDX Indiumzinnoxid (ITO) nachzuweisen. Die Leiterbahnen bestehen dagegen aus Titan und Aluminium. Titan wird in der PVD-Beschichtung verbreitet als haftvermittelnde Zwischenschicht benutzt, weshalb ein Ti/Al-Zweischichtaufbau angenommen wird. An einer mit  $\text{HNO}_3$  geätzten Probe ist in der Pixel-Zelle kein ITO mehr nachweisbar, wohl aber Stickstoff und Silizium. Dies lässt darauf schließen, dass die Glassoberfläche mit Siliziumnitrid *grundiert* wurde, bevor ITO bzw. Leiterbahnen aufgebracht wurden. Dieser Aufbau ist in [6] gleicher Weise beschrieben. Die Zusammensetzung der Leiterbahn zeigt sich nach dem Ätzen praktisch unverändert. Dies ist durch die bekannte Passivierung von Titan und Aluminium in oxidierenden

Säuren erklärlich. Bei einer mit Schwefelsäure geätzten Probe finden sich im EDX-Spektrum auf der Leiterbahn nur noch Signale von Silizium und Stickstoff.

An einer mit einem Keramikschnneider angeritzten Oberfläche ist in der Bildmitte von Abbildung 29 am Rand des charakteristischen muscheligen Glasbruchs in den Schicht - Abplatzungen der Zweischichtaufbau aus ITO und Si-Nitrid visuell erkennbar.

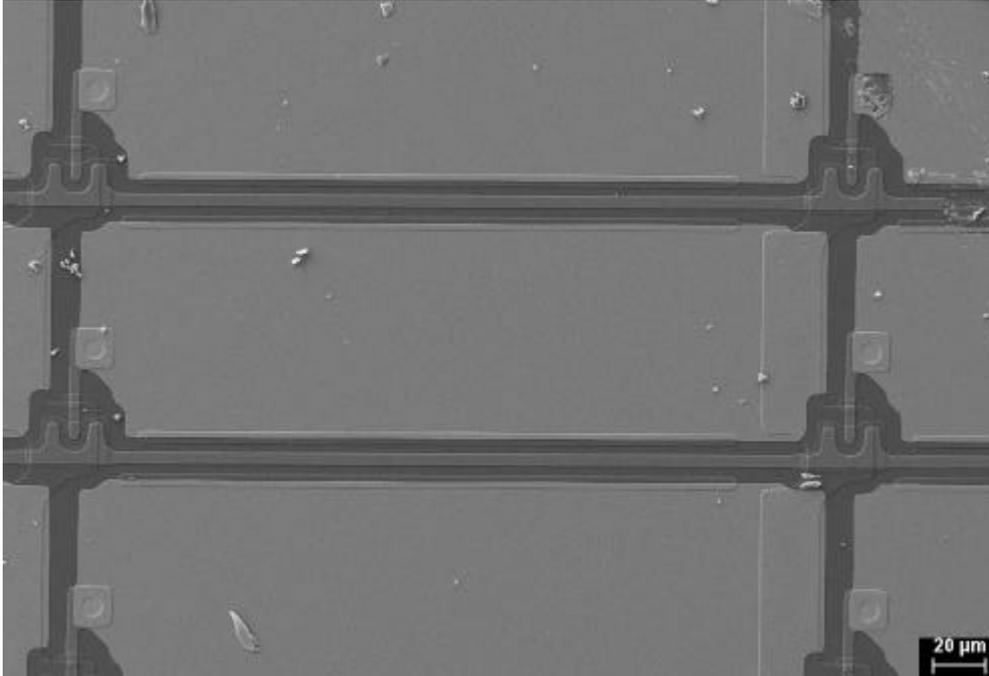


Abbildung 28: Detailaufbau Displayglas

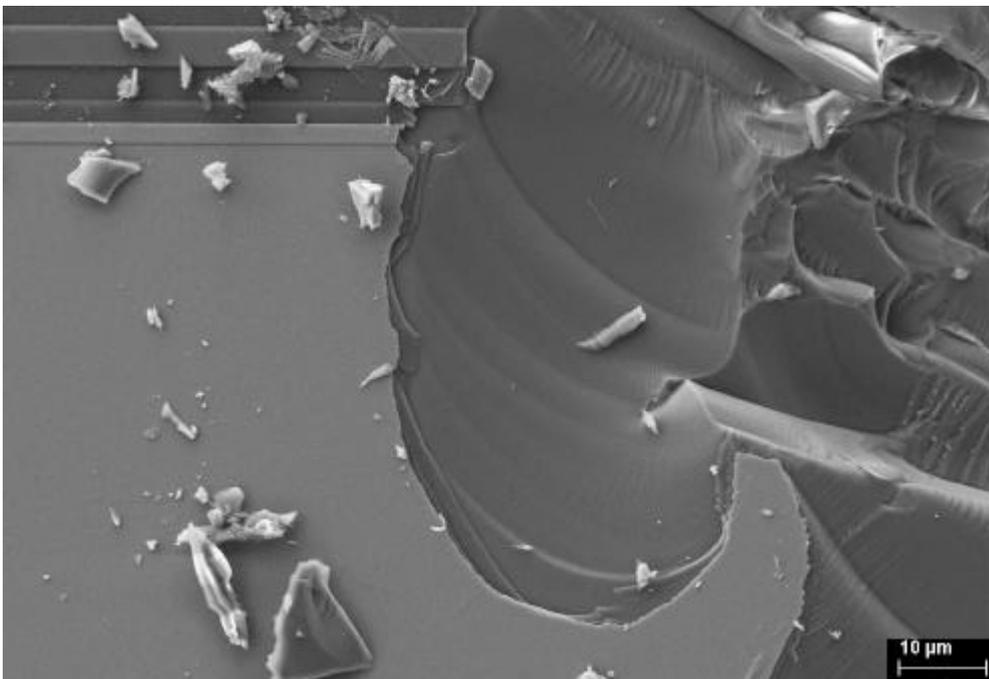


Abbildung 29: Detailaufbau Displayglas, Ritz

### 3.3.4 Polymerinventar

Zur Überprüfung der eingangs referierten Literaturangaben wurden aus zwei verschiedenen intakten Displayeinheiten Proben der mit dem Glas verklebten Polarisationsfolien entnommen und mit IR charakterisiert.

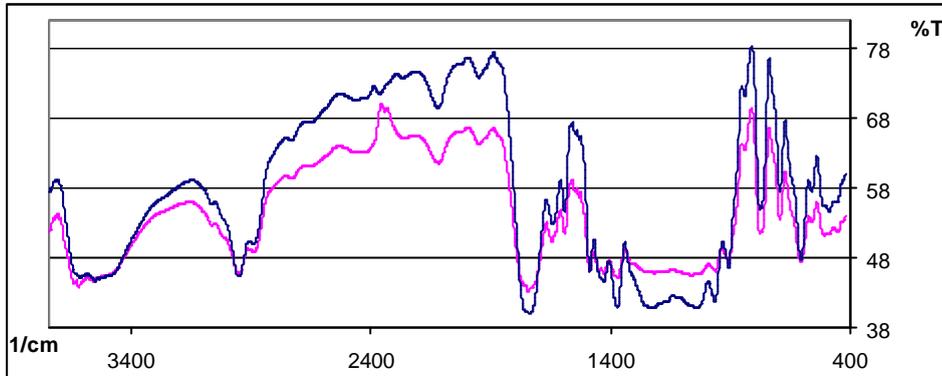


Abbildung 30: Polarisationsfolie aus Glas/Polymerverbund

Die praktisch identischen Spektren beider Proben sind in der Abbildung überlagert. Nach Vergleichen mit einer Spektrenbibliothek handelt es sich in Übereinstimmung mit [6, S. 203 und 17] wahrscheinlich um Celluloseacetat. Der Jodgehalt ist an der Grenze der Nachweisbarkeit mit EDRFA und wurde mittels Standardaddition = 0,05 % abgeschätzt.

Die Polarisationsfolien stellen die Hauptmasse der Polymerfraktion. Daneben kommen in den Proben noch zwei andersartige Materialien vor. Probe 6 enthielt in größerer Menge eine dünne farblose Folie (Abbildung 31), die wahrscheinlich aus einem Polyester besteht. In allen Proben wurden Folienstücke gefunden die als Teile der elektrischen Anschlüsse angesprochen wurden. Im IR-Spektrum (Abbildung 32) ist eine Bande oberhalb der CH-Absorption bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die auf Amidgruppen deutet. Möglicherweise handelt es sich um ein Polyamid.

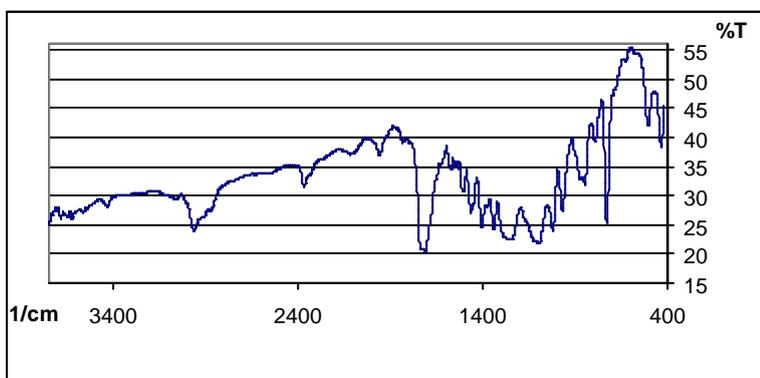
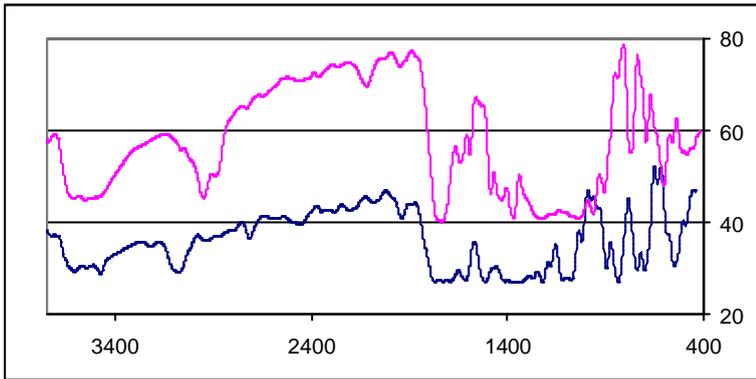


Abbildung 31: Folie Fraktion 6



**Abbildung 32: Polymer Elektrischer Anschluss (oben: Vergleichsspektrum Polarisationsfolie)**

Wenn über weitergehende Aufbereitung von Displayschrott nachgedacht wird, könnte dabei auch eine Kunststofffraktion erzeugt werden. Aufgrund der obigen Befunde und dem in der Einführung dargestellten Aufbau der Polarisationsfolien wird aber, selbst wenn eine befriedigende Glasabtrennung realisiert werden kann, ein Gemisch unterschiedlicher Polymere anfallen, welches nur aufwändig weiter aufgetrennt werden kann und als solches schlecht vermarktbar sein dürfte.

### 3.3.5 Gold

In Abbildung 24 erkennt man an der eigentlichen Displayeinheit hängende Folienanschlüsse. Im RFA-Screening erwiesen sie sich als goldhaltig. Der Goldgehalt dieser Baugruppen wurde mit einem Königswasserauszug veraschter Teile zu 0,103 % bestimmt. Bezieht man den Goldgehalt auf die Masse der Displayeinheit ergibt sich eine Konzentration von 8 mg/kg wenn alle Folienanschlüsse am Display bleiben. Bei genauerer Untersuchung erwiesen sich diese Anschlüsse als Übergänge zu einer Ansteuerungsplatine (Abbildung 33). Sie wird bei der Demontage händisch entnommen, wobei Folienbauteile teilweise an der Displayeinheit bleiben können und dadurch der Goldrückgewinnung verloren gehen oder in die Feinfraktion der Indiumabtrennung gelangen. Dort wurde an 10 Stichproben ein Goldgehalt von < 0,3 bis 14 g/to ermittelt (Mittel = Standardabweichung = 4 g/to).

Die Hauptmasse des Goldes findet sich in den unten abgebildeten Platinenstreifen, in denen ein Goldgehalt von 220 mg/kg bestimmt wurde, sie sind also vergleichbar hochwertig wie PC – Hauptplatinen. Aus der Massenbilanz der Demontageversuche bei IUTA ist zu entnehmen, dass die Massenanteile von demontierten Platinen und Displayeinheiten etwa gleich groß sind [20]. Man kann daher den oben für das Glasdisplay errechneten Goldgehalt direkt mit dem der Platinen vergleichen. Somit können bei nachlässiger Demontage bis zu 4 % des ursprünglich vorhandenen Goldinventars mit dem Display verloren gehen, wenn alle Folienanschlüsse dort haften blieben.

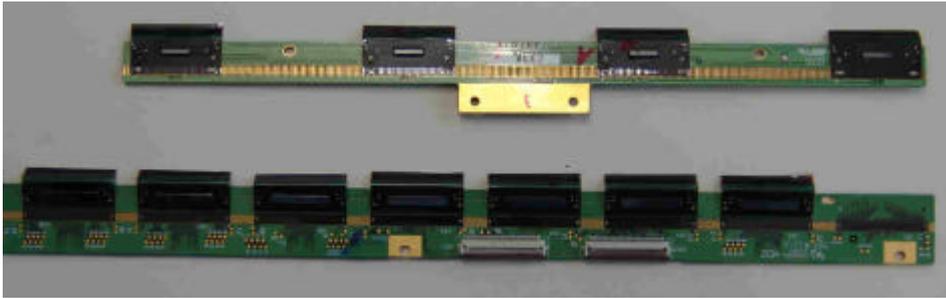


Abbildung 33: Ansteuerungseinheiten

#### 4 Untersuchungen zur Indiumanreicherung

Geschredderte Displayeinheiten stellen ein relativ inhomogenes Substrat dar und wurden zur Entnahme repräsentativer Teilmengen zunächst mittels Siebung in Fraktionen einheitlicherer Korngröße aufgetrennt. Bei der Untersuchung der Siebfractionen fiel auf, dass Indium in der Feinfraction deutlich angereichert ist. Der Glühverlust steigt dagegen in den größeren Fraktionen an.

Probe		Siebfraction		
		<0,125mm	<2mm	>2mm
1	Massenanteil %	1.3	17.8	80.9
	Indiumgehalt %	0.130	0.030	0.010
	In-Anteil ges. Inventar %	11.4	35.3	53.3
		<0,25mm	<2mm	>2mm
3	Massenanteil %	3.2	21.7	75.1
	Indiumgehalt %	0.116	0.0306	0.0143
	In-Anteil ges. Inventar %	17.6	31.5	50.9
4	Massenanteil %	2.4	20	77.6
	Indiumgehalt %	0.079	0.0176	0.0111
	In-Anteil ges. Inventar %	13.6	25.1	61.4
5	Massenanteil %	2.3	19.2	78.4
	Indiumgehalt %	0.106	0.0242	0.0128
	In-Anteil ges. Inventar %	14.2	27.2	58.7
6	Massenanteil %	3.1	23.6	73.3
	Indiumgehalt %	0.054	0.0145	0.00949
	In-Anteil ges. Inventar %	13.9	28.4	57.7
7	Massenanteil %	2.9	28.4	68.7
	Indiumgehalt %	0.087	0.024	0.0112
	In-Anteil ges. Inventar %	14.8	40.0	45.2

Tabelle 7: Indium in Siebfractionen Rohmaterial

Indium ist in der Feinfraction im Mittel etwa um den Faktor 5 gegenüber dem Ausgangsmaterial angereichert, allerdings schwanken die Anreicherungs-faktoren in den einzelnen Proben ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Ausgangskonzentration erheblich. Bezogen auf das gesamte im Inputmaterial vorhandene Indiuminventar sind in den Proben 3 – 7 durchschnittlich knapp 15 % in einer Feinfraction mit einen Massenanteil von 2,8 % konzentriert.

Die Ursache dieses Effekts dürfte in den beträchtlichen Eigenspannungen von PVD - Schichten wie ITO zu suchen sein [21, 22].

Um dies für eine Trennung bzw. Anreicherung von Indium aus dem Material zu nutzen, wurde zunächst versucht den Effekt durch mechanische Beanspruchung zu forcieren. Nach einer Recherche zu Aggregaten, die im Hinblick auf eine Aufbereitung im technischen Maßstab in Frage kommen, wurden verschiedene Ansätze als prüfenswert identifiziert. In Klammern sind jeweils Laboraggregate mit vergleichbarer Beanspruchungscharakteristik genannt, die für die Versuche verwendet wurden.

Verschärftes Brechen mit einer Rotorschere

(Quetschvorrichtung aus zwei gegenläufig rotierenden Walzen)

Gleitschleifen, Abrasion in einem Rollfass

(axial angetriebener Plastikcontainer)

Gleitschleifen, Abrasion in einem Trogvibrator

(Siebmaschine, feinmechanischer Polierapparat)

Abrasion in einer Einrohr-Schwingmühle [23]

(Planetenkugelmühle)

Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse ist zu beachten, dass die Experimente mit abgeseibter Grobfraction > 2mm durchgeführt wurden. Dieses Substrat besitzt eine geringere Ausgangskonzentration als das Originalmaterial.

#### 4.1 Brechen

Der Spalt zwischen den Walzen der Quetschvorrichtung war kleiner als die Dicke der Polymer-Glas-Verbundteilchen. Dadurch wurde das Glas meistens zerbrochen, teilweise auch in die Polymerfolie eingedrückt. In den Feinfraktionen wurden Glühverluste von 0,2 – 1,1 % festgestellt, im Überkorn > 2 mm 46 – 47 %. Es findet somit eine unscharfe Trennung von anorganischen und organischen Komponenten statt. Folgende Indiumgehalte wurden in den Siebfraktionen gemessen:

	<0,125mm	<0,25mm	<2mm
<b>V1 0,0215 % In im Ausgangsmaterial</b>			
Massenanteil %	16,1	13,4	31,6
Indiumgehalt %	0,0446	0,0278	0,0186
In-Anteil vom ges. Inventar %	33,3	17,3	27,3
<b>V2 0,0215 % In im Ausgangsmaterial</b>			
Massenanteil %	17,2	14,6	27,6
Indiumgehalt %	0,053	0,0226	0,0188
In-Anteil vom ges. Inventar %	42,4	15,3	24,1
<b>V3 0,0111 % In im Ausgangsmaterial</b>			
Massenanteil %	20,6	12,1	23,3
Indiumgehalt %	0,0219	0,0096	0,0086
In-Anteil vom ges. Inventar %	40,6	10,5	18

**Tabelle 8: Ergebnisse der Brechversuche**

Eine Anreicherung in den Feianteilen < 0,25 mm ist zwar feststellbar, jedoch wird bei grob 50 % des Indiuminventars in ? der Inputmasse eine unbefriedigende

Ausbeute und Anreicherung erzielt. Die Wiederfindung von Indium in der Summe der Fraktionen beträgt nur etwa 70 % des Inputs, was durch experimentell bedingte Verstaubungsverluste bedingt sein dürfte. Auch wenn die Bilanzverluste der Feinfraktion zugeschlagen würden, können die Ergebnisse dahingehend interpretiert werden, dass eine starke mechanische Beanspruchung einen zunehmenden Glasanteil in der Feinfraktion bewirkt. Dies konterkariert die bezweckte Anreicherung von Indium. In einem Projekt zur Abtrennung der photoelektrisch aktiven Beschichtung von Dünnschichtsolarmodulen wurde ein vergleichbarer Ansatz untersucht [24]. Die Abrasion erfolgte im halbertechnischen Maßstab in einem Eirich-Intensivmischer, in dem durch Einbauten in einer drehenden Trommel eine intensive Materialbeanspruchung erzielt wird. Auch hier wurde eine schlechte Anreicherung der Zielkomponenten festgestellt. Eine nach geschaltete Konzentrierung der Wertstoffe durch Flotation konnte demonstriert werden. Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens betrug etwa 70 %. Abgesehen von einer weiteren Abnahme des Gesamtwirkungsgrades durch die Verluste bei der Flotation erscheint dieser Ansatz unter Berücksichtigung der in Tabelle 8 dargestellten Ergebnisse für die hier behandelte Problemstellung nicht erfolversprechend, da angesichts des relativ geringen Wertstoffpotentials der ITO-Beschichtung Mehrkosten für einen zusätzlichen Prozessschritt ökonomisch kaum darstellbar sind. Der Ansatz wurde nicht weiterverfolgt.

## 4.2 Abrasion

In einer weiteren Versuchsreihe wurde mit verschiedenen Aggregaten eine Selbstabrasion von Displayscherben untersucht. Nachstehend ist wieder die Indium - Ausbringung in der nach Behandlung abgeseibten Feinfraktion < 0,25 mm bezogen auf das Gesamtinventar des Inputs dargestellt. Die Kugelmühle erwies sich im Vergleich zu einem Rollfass als wirksamer. Beim Rollfass ist der Eintrag von kinetischer Energie durch die Zentrifugalkraft begrenzt, die bewirkt, dass oberhalb einer kritischen Drehzahl der axial angetriebenen Trommel das Behandlungsgut an der Wand haftet.

Behandlung	Input	Feinanteil nach Behandlung		In-Anteil ges. Inventar %
	Indiumgehalt %	Massenanteil %	Indiumgehalt %	
Kugelmühle 40 min 600 upm	0,0299	2,2	0,2170	16,0
dto mit Mahlkugel	0,0099	1,5	0,1650	24,9
Rollfass rund 1h 30 min 100 upm	0,0095	0,6	0,0935	6,1

**Tabelle 9: Abtrennung durch Selbstabrasion**

Mit Blick auf eine technische Aufbereitung ist eine der eingeführten Varianten des Gleitschleifens im Vergleich zu einer Schwingmühle die kostengünstigere Lösung. Deshalb wurden Versuche unternommen, die unbefriedigende Ausbeute zu steigern. Am Rollfass wurde mit einer exzentrisch angebrachten Masse Unwucht erzeugt. Wie beim Gleitschleifen wurden dem Displayschrott 50 % keramische Schleifkörper zugegeben. Neben der durch einen elektromagnetischen Z-Schwinger angetriebenen

Siebmaschine wurde bei diesen Versuchen ein von einem Unwuchtmotor angetriebener Trogvibrator eingesetzt, der in der feinmechanischen Industrie zum Entgraten und Polieren verwendet wird.

Behandlung	Input	Feinanteil nach Behandlung		In-Anteil ges. Inventar %
	Indiumgehalt %	Massenanteil %	Indiumgehalt %	
Rollfass 1h 30 min 100 upm	0,010	0,80	0,098	7,9
Rollfass Exzenter 1h 30 min 180 upm	0,013	1,73	0,101	14,0
Trogvibrator Z-Hub 30 min 90 % Max-Leistung	0,010	0,51	0,356	18,4
Trogvibrator Z-Hub 30 min 40% Max-Leistung	0,009	0,49	0,115	5,9
Trogvibrator Z-Hub 30 min 40% Max-Leistung	0,009	0,28	0,181	5,3
Trogvibrator Unwucht 24 h	0,013	1,25	0,095	9,4

**Tabelle 10: Abrasion mit Schleifkörpern**

Insgesamt werden die Indiumausbeuten der dargestellten Versuche als so unbefriedigend angesehen, dass weitere Optimierungsversuche auch im Zusammenhang mit dem im vorangehenden Abschnitt angesprochenen Dilemma der Glaszerkleinerung nicht zielführend erscheinen.

### 4.3 Thermische Vorbehandlung

Ein weiterer Ansatzpunkt zur ITO - Abtrennung besteht in der Schwächung der Schichthaftung durch Wärmebehandlung. In einem Tastversuch wurden Materialproben in dünner Schicht für wenige Minuten bei 700 – 800 °C gegläht. Dabei brennt die Polymerkaschierung ab, was mit Blick auf eine mögliche Verwertung des Glases erwünscht ist [25]<sup>b</sup>. Das wärmebehandelte Material wurde anschließend im Exzenter - Rollfass unter gleichen Bedingungen wie in Tabelle 10 behandelt. Die Indiumausbringung stieg auf 50,7 %.

Schichtenthaftung kann einerseits durch Rekristallisationsvorgänge entstehen, zu der amorph bis nanokristallin abgeschiedene dünne Schichten grundsätzlich neigen. Im REM (Abbildung 34) zeigt sich die ITO-Schicht einer wärmebehandelten Scherbe blasig aufgeworfen und teils abgeplatzt. Das Erscheinungsbild lässt als alternativen oder zusätzlichen Enthaftungsmechanismus an eine Oxidation der unterliegenden Siliziumnitridschicht durch die in Dünnschichten in der Regel vorhandenen Poren denken.

<sup>b</sup> (Produktspezifikationen für Behälterglas - Recyclat enthalten wegen der nachteiligen Auswirkung reduzierender Bedingungen in Glasschmelzwannen auf das Produkt strenge Anforderungen für organische Stoffe (max. 0,1 %))

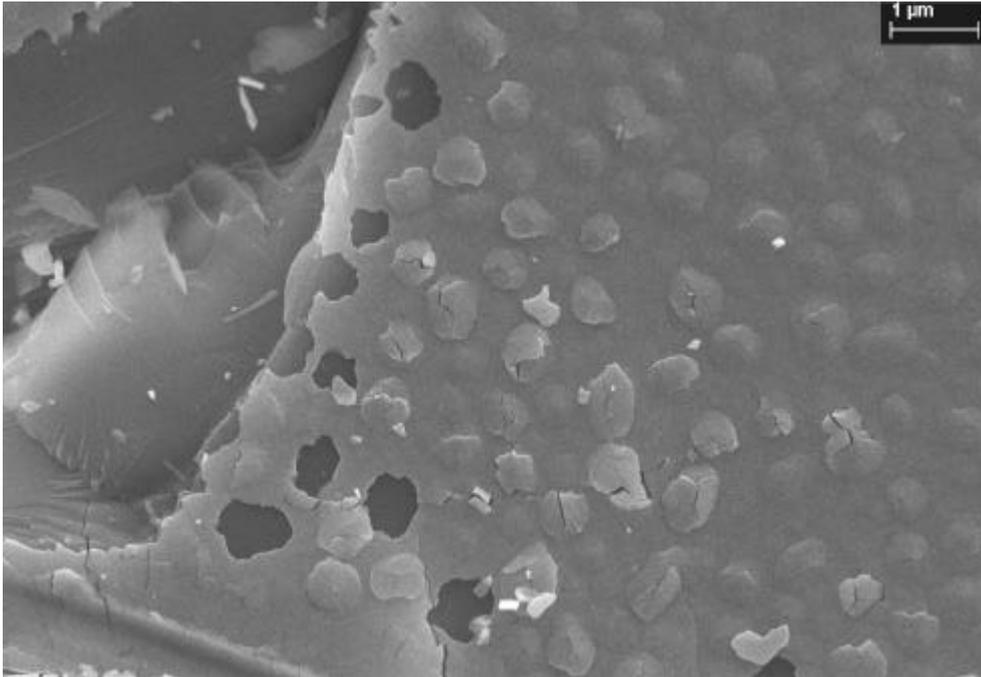


Abbildung 34: wärmebehandeltes Displayglas

#### 4.3.1 Optimierung der Glühparameter

Abbildung 35 gibt die Indiumausbeute in der Feinfraktion nach Abrasion in der Kugelmühle bei systematischer Variation der Behandlungstemperatur und 5 Minuten Glühdauer wieder. Wie ersichtlich existiert ein optimales Prozess-Fenster zwischen 700 und 800 °C.

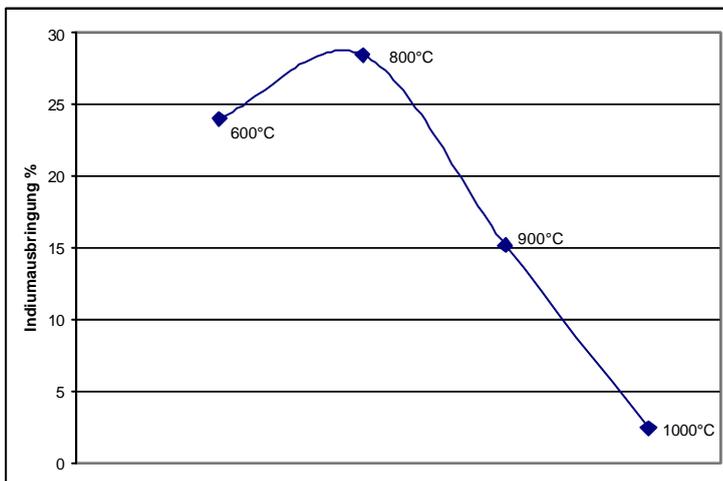


Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Indiumausbeute

Dieses Optimum ist im Zusammenhang mit der beginnenden Erweichung des Glases zu sehen. Visuell erkennbar ist dies an nach der Wärmebehandlung zusammenklebenden Scherben. Mit Hilfe eines Pyrometers wurde überdies festgestellt, dass das Glas bei der anfänglich gewählten Behandlungszeit die Ofentemperatur noch nicht angenommen hatte (Bias 100 – 150 °C). Empirisch wurde der Erweichungspunkt anhand des beobachteten Verklebens der Scherben durch

Temperaturerhöhung in 50° - Schritten bei 15 Minuten Glühzeit ermittelt. Es wurde ein Erweichungsbereich von 750 – 800 °C gefunden. Messungen mit Differentialthermoanalyse an einer geglähten und durch Ätzen von Beschichtungen befreiten Scherbe lieferten eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 749 °C. Dieser Wert entspricht nicht exakt dem Erweichungspunkt des realen Materials, bei dem es sich, wie bereits dargelegt, um ein Gemisch unterschiedlicher Glassorten handelt. Untersuchungen von gemischten Glasproben lieferten keine auswertbaren DTA-Kurven.

Mit Rücksicht auf diese Unsicherheiten und den relativ dramatischen Einbruch der Ausbeute bei überhöhter Temperatur wurden weitere Versuche nur noch im Intervall 600 – 700 °C durchgeführt.

Die Variation der Behandlungszeit lieferte folgende Änderungen der Indiumausbeute (Fehlerindikator: zweifache Standardabweichung).

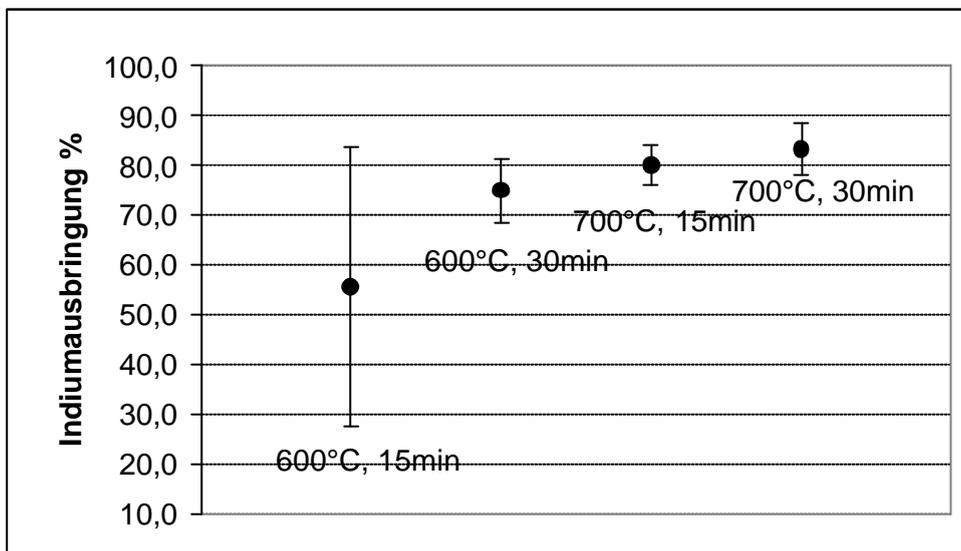


Abbildung 36: Indiumausbeute versus Temperatur und Verweilzeit

Für alle weiteren Versuche wurde eine Glühdauer von 30 Minuten bei 700 °C gewählt.

#### 4.4 Optimierung der Abrasion

Bisher dargestellte Versuche wurden auf Basis einer unabhängig ermittelten Indiumkonzentration des Inputmaterials bilanziert. Dies belastet die Beurteilung der Ergebnisse mit Unsicherheiten hinsichtlich praktisch kaum vermeidbarer Verstaubungsverluste. Für die folgenden Versuche wurde darum auf Basis von gemessenen Indiumkonzentrationen der Grob- und Feinfraktion aus dem jeweils eingesetzten Versuchsmaterial bilanziert.

#### 4.4.1 Gleitschleifen

Eine wesentliche Einflussgröße des Gleitschleifprozesses bildet der Druck auf die im Gutbett aneinander abgleitenden Objekte. Dieser kann durch die Schütthöhe des bewegten Gutes variiert werden [26]. Vor diesem Hintergrund wurden bei den thermisch behandelten Scherben Versuche in der Siebmaschine mit höherer Einsatzmenge und verlängerter Behandlungsdauer ohne Zusatz von Schleifkörpern durchgeführt, die in Tabelle 11 dargestellt sind.

	Massenant. vom Input	Indiumkonz.	Ausbringung
	%	%	%
V1, 1,35 kg , 4 h			
Fein-A	1,07	0,832	36,5
Fein-B	6,78	0,105	29,1
<b>Fein-gesamt</b>	<b>7,85</b>	<b>0,20</b>	<b>65,6</b>
V2, 1,54 kg			
Fein n. 2h	6,19	0,127	56,6
Fein n. 4 h	0,37	0,113	3,1
Fein n. 6 h	0,21	0,120	1,8
<b>Fein-gesamt</b>	<b>6,77</b>	<b>0,13</b>	<b>61,5</b>

Tabelle 11:

In Versuch 1 war die abgetrennte Feinfraktion im Siebboden in zwei visuell deutlich unterschiedene Fraktionen separiert, die getrennt untersucht wurden. Fein A war ein graues Pulver, das sich im Lichtmikroskop sehr feinkörnig und unstrukturiert darstellt. Dagegen besteht Fein B mikroskopisch aus feinen Glassplittern mit an den charakteristischen Interferenzfarben erkennbarer Beschichtung. Die Indiumverteilung zwischen diesen Fraktionen lässt für eine weitergehende Konzentrierung von Indium aus der Feinfraktion auf mechanischem Weg oder durch Flotation schlechte Ausbeuten erwarten. Eine längere Behandlung in Versuch 2 ergibt ebenfalls nur eine mäßige Ausbeutesteigerung. In einem weiteren Versuch wurde die eingesetzte Materialmenge auf 3 kg erhöht, worauf sich die Ausbeute deutlich verschlechterte. Nach unserer Einschätzung markiert dies die Grenze des gegebenen Apparats. Ob eine weitere Ausbeuteoptimierung erzielbar ist, kann daher nur durch Versuche im halbertechnischen Maßstab geklärt werden. Dazu ist auch eine (aktuell nicht verfügbare) Einrichtung zur Wärmebehandlung größerer Materialmengen erforderlich.

Für die hier dargestellten Versuche wurde aus experimentellen Gründen ein Inputmaterial mit einer Körnung < 2,5 mm verwendet, während in den Vorversuchen die Siebfraktion > 20 mm verwendet wurde. Da die stärkere Zerkleinerung bereits höhere Feinanteile im Inputmaterial bedingt, ist wiederum von einem Verdünnungseffekt durch feines Glas auszugehen, weshalb bei Versuchen in größerem Maßstab auch der Zerkleinerungsgrad berücksichtigt werden sollte.

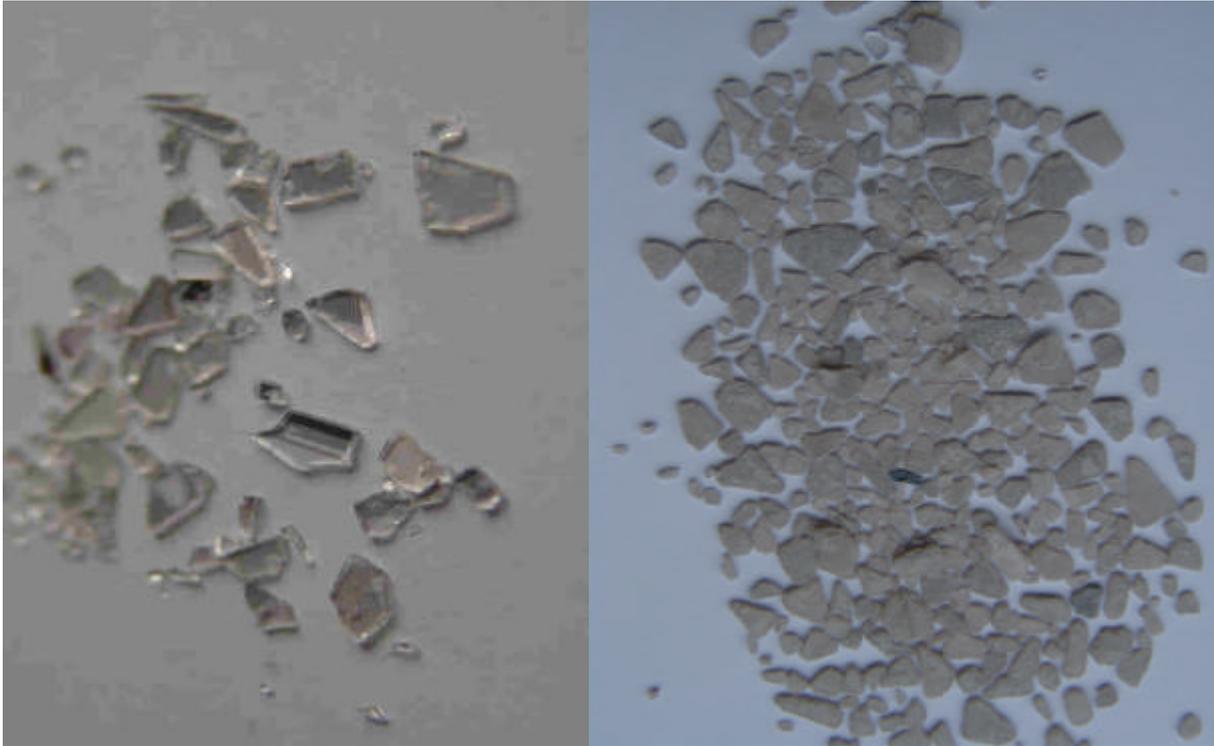
#### 4.4.2 Kugelmühle

In dieser Versuchsreihe wurde bei fester Drehzahl (600 UPM) die Mahlzeit variiert. Denkbare Verluste durch an der Grobfraction nach der Siebung haftendes Feinmaterial wurden geprüft, indem diese nass nachgeseibt wurde. In einem Versuch wurden dem Mahlgut schon vor der Abrasion 10 Gew. % Wasser zugefügt und nass geseibt. Nasssiebung steigert ebenso wie verdoppelte Mahlzeit die Indiumausbeute nur moderat (Tabelle 12). Deutlich besser ist die Ausbeute bei durchgehend nasser Aufbereitung (C). Wie infolge des höheren Energieeintrags zu erwarten ist der Massenanteil der Feinfraction größer und die Indiumkonzentration kleiner als bei den Gleitschleifexperimenten, was sich besonders ausgeprägt bei der Nassaufbereitung zeigt.

Versuch	Mahlzeit	Massenanteil		Indiumkonz.			Indiumausbringung	
		Feinfraction	Trocken-Siebung	Trocken-Siebung	Nachs. Nass	ges.		
A	40min	12,9%	0,11%	84,4%	2,1%	86,5%		
B	40min	12,7%	0,10%	81,8%	2,2%	83,9%		
C	40min Nass	21,7%	0,07%	99,4%		99,4%		
D	80min	14,1%	0,09%	85,5%	1,9%	87,4%		
E	80min	13,5%	0,10%	85,3%	1,6%	86,9%		

**Tabelle 12:**

Im Verlauf der Versuche fiel auf, dass die Glasscherben nach der Behandlung nach wie vor die charakteristischen Interferenzfarben dünner Schichten zeigten, wenn das Material nach dem Glühen direkt der Abrasionsbehandlung unterworfen wurde (Abbildung 37 links). Im Gegensatz dazu zeigten Scherben, bei denen der Feinanteil nach dem Glühen und nach der Abrasion abgesiebt wurde ein mattes Erscheinungsbild (Abbildung 37 rechts).



**Abbildung 37: Glas nach Abrasionbehandlung**

Die Ausbeute ist im direkten Vergleich von zwei weiteren Versuchen je Variante in der Tat deutlich höher, wenn vor der Behandlung ebenfalls gesiebt wird (Tabelle 13). Offenbar wirkt bereits vorhandenes Feinmaterial im Prozess ähnlich wie ein Schmierstoff. Im Einklang mit dem bisherigen Interpretationsmuster steigt der Massenanteil des Konzentrats bei Vorsiebung an.

	Ausbringung		Massenanteil	
	nicht Vorgesiebt	85,4%	81,9%	10,3%
Vorgesiebt	99,7%	99,0%	21,2%	24,8%

**Tabelle 13:**

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die ITO-Beschichtung nach thermischer Vorbehandlung bei hinreichend starker mechanischer Beanspruchung praktisch vollständig vom Glas getrennt werden kann. Wegen des wiederholt festgestellten Zusammenhanges zwischen steigender Ausbeute und abnehmender Indiumkonzentration des Konzentrats muss allerdings abgewogen werden, ob eine geringere Ausbeute bei der Gleitschleifvariante in Kauf zu nehmen ist, wenn durch den Einsatz günstigerer und energiesparenderer Aggregate die Aufbereitungskosten gesenkt, und das erzeugte Konzentrat bei höherem Wertstoffgehalt vorteilhafter weiterverarbeitet werden kann. Weil in den Laborversuchen für die Ausbeute wesentliche Faktoren nicht vollständig abgebildet wurden, sind im Lichte der dargestellten Befunde ergänzende Versuche im halbtechnischen Maßstab wünschenswert. Dies betrifft den Zerkleinerungsgrad des Rohmaterials, die Bewegung des Materials bei der Glühung in einem Drehrohr und eine (stärkere)

Abrasions-Beanspruchung durch das Eigengewicht des Gutbetts, wenn größere Mengen behandelt werden. Diese Faktoren könnten sowohl die Ausbeute als auch die Anreicherung verbessern.

#### 4.5 Hydrometallurgie

In der eingangs referierten Literatur wird wiederholt eine hydrometallurgische Extraktion zur Rückgewinnung von Indium (und Gold) vorgeschlagen. Eine aktuelle Veröffentlichung eines Metallherstellers nennt als Schwellenwert für eine wirtschaftlich tragfähige hydrometallurgische Aufarbeitung von indiumhaltigen Rückständen zum Metall eine Konzentration von 8 % [27]. Eine Konzentrierung aus Materialien geringerer Gehalte kann auf dem Weg einer sauren Laugung und anschließende Hydroxidfällung erreicht werden. Im Hinblick auf das relativ kleine Wertstoffinventar in Displayschrott kommen zu diesem Zweck nur kostengünstige Ansätze mit geringst möglichem Chemikalien- und Energieeinsatz in Frage. Konkret wurde vor diesem Hintergrund nur Laugung mit verdünnter Schwefelsäure geprüft, wie sie für das Heap-Leaching armer Primärerze eingesetzt wird. Die weitere Verarbeitung / Konzentrierung resultierender Extrakte kann mit bekannten Verfahren analog der Behandlung von Nebenströmen der Zinkgewinnung geschehen [28] und wird hier nicht betrachtet.

Die in Abbildung 38 dargestellte Versuchsreihe wurde mit gemahlenem Material mit Schwefelsäure bei Variation von Säurestärke, Temperatur und Einwirkungszeit durchgeführt. Als Bezugspunkt dient wiederum der Salpetersäureextrakt. Untersucht wurden gemahlene Proben der Fraktionen 0,25 - 2 mm sowie > 2 mm des rohen Displayschrotts. Sie unterscheiden sich vor allem hinsichtlich des Polymeranteils (1,9 bzw. 23,3 % Glühverlust), der als potentieller Störstoff eingeschätzt wurde und des Indiumgehalts (0,031 bzw 0,014 %).

Laugungsversuch mit gemahlene Proben				
Ausbringung bezogen auf HNO <sub>3</sub> Extrakt				
	1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	<2mm	>2mm	<2mm	>2mm
20°C 2h	13,5%	6,1%	37,4%	45,1%
20°C 4h	22,0%	10,5%	53,0%	62,0%
50°C 2h	92,2%	54,7%	95,5%	90,1%
50°C 4h	97,3%	86,6%	92,7%	85,7%
100°C 2h	98,1%	95,9%	93,9%	98,1%
100°C 4h	96,4%	97,4%	92,5%	101,3%

Tabelle 14:

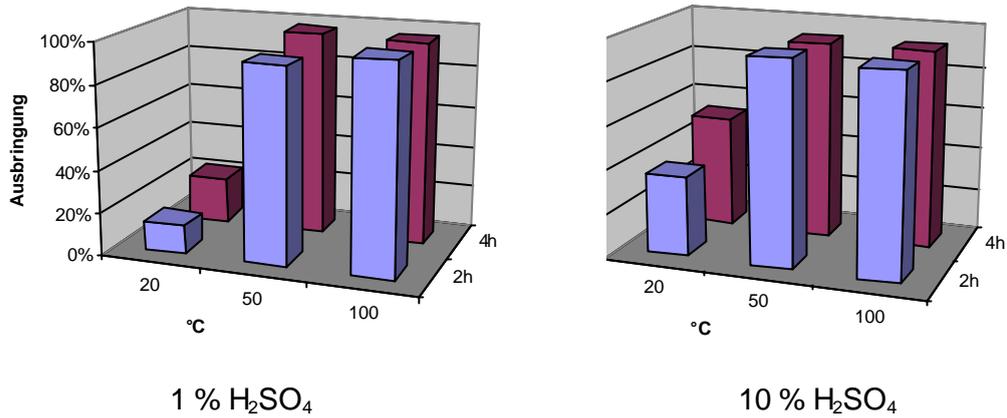


Abbildung 38: Laugungsausbeute Fraktion < 2mm

Wie ersichtlich ergeben höhere Säurekonzentrationen bei Raumtemperatur höhere Ausbeuten. Bei erhöhter Temperatur und Einwirkungszeit egalisieren sich die Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit. Weitere Versuche wurden bei Raumtemperatur mit verlängerten Reaktionszeiten unternommen. Die Laugung wurde entweder auf einem Schüttler bewerkstelligt, oder indem die Säure kontinuierlich über in eine mit Material gefüllte Glassäule umgepumpt wurde.

Abbildung 39 stellt die Ausbeuten dieser Versuche mit verschiedenen Fraktionen aus Rohmaterialproben über die Zeit dar. Bei Einwirkungszeiten von 4 – 7 Tagen kann unter milden Bedingungen 80 – 90 % des Indiuminventars extrahiert werden. Zwei weitere Versuche wurden mit geglühtem Material (850°C) unternommen. In diesem Fall ergeben sich deutlich geringere Ausbeuten.

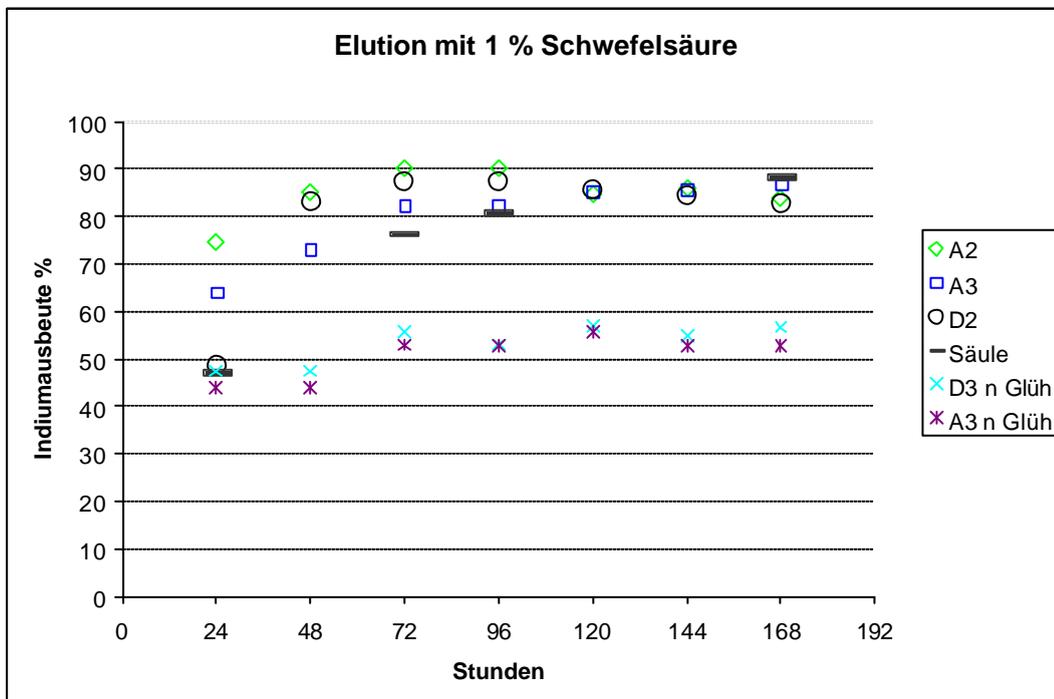


Abbildung 39:

#### 4.6 Schmelzextraktion

Analog zu anderen gering konzentrierten Wertmetallen in komplexen NE-Metallerzen oder Recyclinggütern, die sich bei der Raffination eines Hauptmetalls in

Nebenprodukten wie Schlacken oder Anodenschlamm anreichern, wurden für die Feinfraktion Optionen einer Mitverarbeitung in Hüttenprozessen geprüft.

Als Modelle für thermometallurgische Kupfer- oder Bleiprozesse dienen bewährte Schmelzextraktionsverfahren aus der Analyse komplexer Erzproben auf Edelmetalle [z.B.: 29, 30]. Das Grundprinzip dieser Verfahren besteht im Einschmelzen eines Gemischs aus Untersuchungsgut, Metalloxid, Reduktionsmittel und Flussmitteln. Dabei werden in situ Metalltröpfchen gebildet, die andere Metalle aus der Schmelze extrahieren, durch Sedimentation von der Schlacke separieren und schließlich als massiver Metallregulus untersucht werden können.

#### Kupfer

Die angewendete Methode orientiert sich an einem Verfahren zur Bestimmung von Platinmetallen in Autoabgaskatalysatoren (AAK) und ähnlichen keramischen Matrices [31]. Mögliche Wechselwirkungen mit der Sammlung von Edelmetallen wurden geprüft indem der in einem Autoabgaskatalysator (AAK) enthaltene Platinmetallgehalt einmal aus dem gemahlene Katalysator allein und einmal unter Zugabe einer etwa gleich großen Menge Feinfraktion bestimmt wurde. Die beiden Konzentrationen werden zueinander ins Verhältnis gesetzt.

#### Blei

Unter den waltenden reduzierenden Bedingungen ist die Bildung von Speisen (Metallarseniden) aus dem im Displayglas enthaltenen Arsen nicht auszuschließen. Ob dies die Verteilung von Indium zwischen Schlacke und Sammlermetall beeinflusst wurde in einem zusätzlichen Versuch überprüft.

Visuell war bei der Trennung von Metall und Schlacke keine dritte Phase wahrnehmbar. Da nicht klar ist, ob unter den experimentellen Bedingungen eine segregierte Speise gebildet werden kann, oder gegebenenfalls fein verteilte Tröpfchen in der Schlacke zurückbleiben, wurden einer Bleiextraktion gezielt Natriumarsenit und Kupferoxid im Verhältnis  $\text{Cu}_3\text{As}$  zugegeben. In diesen Versuchen bildete sich visuell deutlich erkennbar eine dritte Phase. Wegen möglicher Verluste des spröden Materials wurde sie nicht vom Blei getrennt sondern gemeinsam mit ihm zur Indiumbestimmung aufgeschlossen.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zusammengefasst. Eingesetzt wurden indiumangereicherte Feinfraktionen aus vorangehenden Versuchen. Die Indiumextraktion wird mit dem Gehalt der eingesetzten Feinfraktion gegen denjenigen in der metallischen Phase der Schmelzextraktion bilanziert.

<b>Kupfer / Indium</b>			
Wiederfindung Indium		97,6%	
RSD		3,3%	
n=4			
<b>Wiederfindung Platinmetalle AAK</b>			
Bezug Kupferextraktion ohne In-Konzentrat			
n=2 x 3	Pt	Pd	Rh
Wiederfindung	99,1%	101,5%	99,2%
RSD	0,2%	1,1%	0,7%
<b>Blei / Indium</b>			
Wiederfindung Indium		90,2%	
RSD		13,1%	
n=2			
<b>Blei + Speise / Indium</b>			
Wiederfindung Indium		89,7%	
RSD		2,5%	
n=2			

Tabelle 15:

Auf Basis der in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass Indium aus dem erzeugten Konzentrat sowohl in Blei als auch in Kupfer mit zufrieden stellender Ausbeute gesammelt werden kann und keine nachteiligen Einflüsse auf die Sammlung von Edelmetallen oder durch den Arsengehalt des Glases identifiziert werden konnten.

## 5 Glasrückstand

Nach thermischer Behandlung und Abtrennung des Indiumkonzentrates bleiben 80 - 90 % des Glasanteils bzw. bereinigt um den Glühverlust 65 – 75 % des Inputs als Rückstand. Im analogen Fall des Glases aus Kathodenstrahlröhren (CRT) werden aktuell 80 % des in Front und Konusglas getrennten CRT-Glases in die Bildröhrenproduktion zurückgeführt, was durch die rückläufige Produktion zunehmend erschwert wird. Die analoge Wiederverwendung von Displayglas für die Herstellung optischer Gläser wird aufgrund der hohen Anforderungen an Farbe und Transparenz als wenig Erfolg versprechend eingeschätzt. Von den in Kapitel 3.3.3 und 3.3.5 beschriebenen Bestandteilen der Displayeinheiten sind Rückstände der Beschichtung (Siliziumnitrid), der Leiterbahnen (Ti, Al) und von nicht vollständig entfernten Ansteuerungseinheiten (Cu, Au) als kritisch anzusehen, weil sie in Glasschmelzen nicht oder nur langsam löslich sind. Dies kann Trübung oder unerwünschte Farben hervorrufen. Eine Vermischung mit Flach- oder Behälterglas ist wegen der wesentlich unterschiedenen verarbeitungstechnischen Eigenschaften von Borosilikatgläsern (v.a. höhere Schmelzviskosität) ebenfalls problematisch.

Für CRT-Glas wurden alternative Einsatzfelder in [32] untersucht (Abbildung 40). Eine weitere in [33] untersuchte Option ist die Herstellung puzzolanischer Bindemittel

aus Glasmehl. Sie wurde im Rahmen dieser Untersuchung aus Kapazitätsgründen nicht betrachtet.

Von den dargestellten Optionen wurden nur diejenigen in Betracht gezogen, für die ein mengenmäßig aufnahmefähiger Markt unterstellt werden kann. Die Herstellung von Glasschaum erscheint interessant, weil für dieses Produkt optische Eigenschaften nicht relevant sind. Die technische Eignung von CRT-Glas zur Glasschaumherstellung wurde bereits demonstriert [34]. Gemahlene Displayglas wurde in eigenen Versuchen und bei einem Hersteller von Glasschaum geprüft. Übereinstimmend wurde gefunden, dass Displayglasmehl allein unter den üblichen Prozessbedingungen nicht geschäumt werden kann. Im Gemisch mit 90 % Behälterglas konnte dagegen ein zufrieden stellender Glasschaum erzeugt werden.

Zu klären bleibt die Bewertung der Umwelteigenschaften bezüglich der im Glas enthaltenen Metalle, insbesondere des Arsens. Eine Studie zur Aufnahme weiterer Stoffe in die Verbotsliste der ROHS-Richtlinie schätzt die Verwendung Arsen-geläuterter Gläser wegen der festen Einbindung in die Glasmatrix als unbedenklich ein [35]. Für den Einsatz als Baustoff ist nach dem Bauprodukte-Gesetz aber eine Zulassung erforderlich, für die nach einer Richtlinie des zuständigen Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBT) [36] die Schadstoffmobilisierbarkeit in Wasser beschrieben werden muss. Im Einzelfall kann für ein zu bewertendes Material auf der Basis der in Eluatens bestimmten Schadstoffkonzentrationen eine Freisetzungsrates abgeleitet und in einem Anwendungsszenario die Auswirkung auf das Grundwasser untersucht werden. Als Beurteilungsmaßstab dienen Geringfügigkeitsschwellenwerte [37]. Sie sind als noch tolerierbare Grundwasserkonzentrationen konzipiert und ähneln den Vorgaben der Trinkwasserverordnung.

Gegenstand anhaltender Debatten ist in diesem Zusammenhang die Elutionsmethode. Das im Abfallbereich nach wie vor standardmäßig eingesetzte Schüttelverfahren DIN EN 12457-4 wurde wegen seiner eingeschränkten Prognosefähigkeit bezüglich der Zusammensetzung von Sickerwasser inzwischen durch Methoden ergänzt, die natürliche Transportvorgänge besser abzubilden beanspruchen. Für die eigenen Untersuchungen wurde nach den Empfehlungen der DIBT-Richtlinie ein Trogeluat gewählt. Die Proben werden bei einem Flüssigkeits / Feststoffverhältnis von 10 ruhend in gerührtem Wasser ausgezogen. Über den üblichen Untersuchungsumfang hinausgehend, wurde analog der Prüfung von Beton- Formkörpern eine mehrfache Elution durchgeführt, bei der das Wasser nach festen Zeitintervallen ausgetauscht wird, um auch die bei Glas typischerweise langsamen Hydrolysevorgänge zu erfassen.

Option	Input*	spezielle Anforderungen	Grenzwerte für kritische Stoffe	geschätzte Kapazität in Deutschland pro Jahr	Bewertung
Baumaterial	F	feine Körnung	0,1 mg/l Blei im Eluat 700 mg/kg im Feststoff (LAGA M20, Z2/Länder-spezifische Anforderungen an die Verwertung von Bauschutt)	keine konkreten Zahlen vorhanden, Kapazitäten theoretisch jedoch ausreichend hoch	starker Wettbewerb
Leichtbeton	F	Negativ-Test auf Alkali-Kieselsäure-Reaktion gemäß Alkali-Richtlinie des DAfStb**	siehe Baumaterial	keine konkreten Zahlen vorhanden, Kapazitäten theoretisch jedoch ausreichend hoch	technische Anwendungsmöglichkeiten müssen geprüft werden
Zuschlagstoff für Schwerbeton (Strahlenschutzbeton)	F, K	Negativ-Test auf Alkali-Kieselsäure-Reaktion gemäß Alkali-Richtlinie des DAfStb*	Ba und Pb weniger kritisch, da hier Substitution von Mineralen wie Baryt (Ba- $SO_4$ ) oder Schlacke aus Bleihütten erfolgt	bei Schwerbeton zum Strahlenschutz begrenzt, keine kontinuierliche Abnahme, da projektbezogene Nachfrage	technische Anwendungsmöglichkeiten müssen geprüft werden
Strahlenschutzglas	K			unbedeutend	Nischenmarkt
Kapselung von radioaktiven Abfällen	K		–	< 1.000 t	Nischenmarkt, Absorptionsfähigkeit von CRT-Glas geringer als das gegenwärtig verwendete Material
Schaumglas	F		siehe Baumaterial	8.000 – 15.000 t	steigender Markt, kaum Erfahrungen mit CRT-Glas, technische Anwendungsmöglichkeit zu prüfen
Keramikindustrie	–		immer mehr bleifreies Material gefordert	keine	technische und umweltbezogene Einschränkungen
Verwertung in Sekundärbleihütte	K	Bleigehalt > 50 %	–		Einsatz nur nach Aufkonzentration des Bleianteils möglich
Mineral- bzw. Glasfaserproduktion	F		siehe Baumaterial	20.000 – 40.000 t	kaum Erfahrungen mit CRT-Glas, technische Anwendungsmöglichkeit zu prüfen
Behälterglasindustrie	F	nur hochwertiges Frontglas	Schwermetalle (Summe Pb, Cd, Hg) 100 ppm, Flaschenglas 250 ppm	theoretisch sehr hoch (Aufkommen an Frontglas entspricht etwa 3 % der jährlichen Sekundärglasmenge für Behälterglas)	Glasersteller zurückhaltend, deutscher Markt rückläufig, starker Wettbewerb
Flachglasproduktion	–		siehe Baumaterial	keine	zu hohe Qualitätsstandards, technische Einschränkungen
Glasbausteine	F	nur hochwertiges Frontglas	siehe Baumaterial	3.000 – 10.000 t	kaum Erfahrungen mit CRT-Glas, technische Anwendungsmöglichkeit zu prüfen
Schleifmittel	F			sehr gering	
Glasstaub als Lackzusatz	F			sehr gering	
Kristallglas	F			sehr gering	
Straßenbau	F	hohe Kornstabilität	siehe Baumaterial	Kapazitäten theoretisch jedoch ausreichend hoch	

\* F: Frontglas, K: Korusglas

\*\* DAfStb: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

Abbildung 40: Verwertungsoptionen für CRT-Glas nach [32]

Zunächst wurde der geglühte stückige Glasrückstand geprüft. Wie die folgend dargestellten Ergebnisse zeigen, ist das Ausgangsmaterial hinsichtlich der Schadstoffmobilisierbarkeit relativ unkritisch. Zum Vergleich sind die erwähnten Geringfügigkeitsschwellenwerte und die Anforderungen für verunreinigte Böden [8] bei einem Einbau ohne freien Zutritt von Regen oder Grundwasser dargestellt.

[µg/l]	Sb	As	Ba	B
Tag				
1	4	10	98	450
3	1	4	84	127
8	1	4	114	244
16	<1	3	114	323
LAGA M20 Z2	-	60*	-	-
Geringfügigkeits-Schwelle	5	10	340	740

\* bei natürlichen Böden in Ausnahmefällen 120

**Tabelle 16: Eluat von geglühtem Displayglas**

Als solche können Glasscherben aber nur für relativ geringwertige Anwendungen in Konkurrenz mit anderen mineralischen Massenabfällen etwa im Wege- oder Deponiebau eingesetzt werden [39].

Aus Glasschaumproben aus einem 95/5 Behälterglas/Displayglas - Gemisch wird mehr Arsen mobilisiert als aus dem Rohglas (Tabelle 17). Im zweiten Teil der Tabelle wurden die gemessenen Eluatkonzentrationen in die pro Zeiteinheit mobilisierte Stoffmenge umgerechnet. Die abnehmende Tendenz kann im Einklang mit bekannten Vorstellungen zur Glaskorrosion [40] im Sinne einer oberflächlichen Austauschreaktion von Glasbestandteilen gegen  $H^+$  oder  $OH^-$  Ionen interpretiert werden. Im Ergebnis entsteht eine Kieselsäure-Gel-Schicht, die eine weitere Mobilisierung von Glasbestandteilen behindert. Über die Gründe der erhöhten Löslichkeit von Arsen und der verringerten Löslichkeit der in mehrfach höherer Konzentration vorhandenen Hauptkomponenten Barium und Bor existieren bislang nur Hypothesen im Zusammenhang mit einem unausgewogenen Verhältnis der Netzwerkbildner und Netzwerkwandler im Glas. Zur Aufklärung des Sachverhalts und zur Minimierung der Arsenlöslichkeit bedarf es weiterer Untersuchungen.

[µg/l]	Sb	As	Ba	B
Tag	Eluatkonzentration			
1	<1	25	<10	68
8	<1	45	21	49
16	<1	36	19	28
	Abgabe / Tag			
1		25		68
- 8		6	3	7
- 16		5	3	4

**Tabelle 17: Glasschaumeluat**

Die Verwertung von Displayglas wird gegenwärtig durch den dominierenden Anteil Arsen-geläuterter Gläser erschwert. Obwohl die Glasrückstände grundsätzlich als Zuschlag für die Herstellung von Glasschaum eingesetzt werden können, beschränkt die Mobilisierbarkeit von Arsen auf dem bisherigen Stand den Einsatz entsprechender Produkte auf Felder, in denen kein Transfer in Grundwasser stattfinden kann. Auf mittlere Sicht wird diese Einschränkung an Bedeutung verlieren, sofern die von der Elektronikindustrie ausgerufenen Initiativen „Green IT“ und „Green Electronics“ zur flächendeckenden Verwendung Arsen- und Antimon-freier Gläser führen sollte.

## 6 Betrachtung der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit

Displays werden aufgrund ihres Organikgehalts auf heutigem Stand in der Hausmüllverbrennung entsorgt. Dies gälte gleichermaßen für den Rückstand nach einer hydrochemischen Indiumextraktion. Daher müssten die Kosten einer Rückgewinnung auf diesem Weg durch den Wert des enthaltenen Indiums gedeckt werden können. In den letzten Jahren schwankte der Preis für marktgängiges 99,99 % Indium, von kürzeren spekulativen Ausschlägen abgesehen, um 500 €/kg. Bei dem ermittelten mittleren Indiumgehalt und einer konservativ angesetzten Extraktionsausbeute von 80 % steht für die gesamte Aufbereitungskette aus hydrochemischer Indium-Extraktion, Indium-Anreicherung durch Hydroxidfällung und Indium-Raffination ein Budget von knapp 70 €/to Displayschrott zur Verfügung. Für die Raffination wird in der Literatur ein Schwellenwert von 8 % Indium für die wirtschaftliche Aufbereitung von indiumhaltigen Rückständen zu marktfähigem Metall mit 99,99 % Reinheit genannt. Mit oben genanntem Indiumpreis können Raffinationskosten von 40 €/kg abgeschätzt werden. Reines Indiumhydroxid enthält rechnerisch 69 % Indium. Für ein Produkt aus der Laugung der Feinfraktion muss realistisch mit Verunreinigungen durch Kupfer, Aluminium und Titan aus den Leiterbahnen, geringen Mengen Arsen und Antimon aus dem Glassubstrat und einem Wassergehalt von mindestens 50 % gerechnet werden. Wird somit die aus einer Tonne Displays extrahierte Menge Hydroxid konservativ mit 1 kg angesetzt, verbleibt für die Laugung von rohem Displayschrott und die Hydroxidfällung ein Budget von 30 €/to. Auch unter günstigen Voraussetzungen erscheint es wenig aussichtsreich einen Prozess zu diesen Kosten zu realisieren.

Betrachtet man den thermisch/mechanischen Ansatz als Modifikation einer ohnehin erfolgenden thermischen Behandlung eines Abfalls, bei der ein indiumhaltiges Nebenprodukt erzeugt wird, ergibt sich eine günstigere Ausgangslage. In diesem Fall können einerseits die Kosten der Hausmüllverbrennung als Gutschrift behandelt werden. Andererseits müssen nur noch etwa 10 % des Inputs hydrochemisch extrahiert und durch Hydroxidfällung auf ein für die Anforderungen der finalen Metallerzeugung erforderliches Niveau konzentriert werden. Aufgrund dieser Überlegungen kann nach unserer Einschätzung eine Indium-Rückgewinnung aus Displaymaterial gegen eine Zuzahlung in Höhe der Entsorgungskosten realisiert werden.

## 7 Veröffentlichungen und Transfermaßnahmen

E. Walter, Fehlende Vorschriften, Recycling Technology (Februar 2010)

M. Völker, E. Walter, Präsentation: Conference: „ICT Remarketing & Recycling – Renewed Products for a Sustainable Economy“; Thursday, 4th March 2010 – CeBIT green IT, Hannover

J.Schiemann, Metallurgische Rückgewinnung von Indium, Gallium und Germanium aus Elektronikschrott und Entwicklung von Aufarbeitungsmethoden für die Verwertungsindustrie, (September 2010), RPG Tage Bremen

A. Bihlmayer, M. Völker, Thermo-mechanische Anreicherung von Indiumzinnoxid aus Displayeinheiten gebrauchter Flachbildschirme, World of Metallurgy - ERZMETALL Heft 2/2011 im Druck

A. Bihlmayer, M. Völker, Thermo-mechanische Anreicherung von Indiumzinnoxid aus Displayeinheiten gebrauchter Flachbildschirme, Zusammenfassung auf der Homepage des FEM, voraussichtlich März 2011: <http://www.fem-online.de/#forsch>

Zusätzlich zu den ursprünglich geplanten Transfermaßnahmen ist ein weiterer Aufsatz in Vorbereitung:

A. Bihlmayer, M. Völker, WEEE – Display glass residues for the production off foamglass, technical suitability and metal release in water; Glass Science and Technology

E. Walter, regaining indium from e-waste – study results, 10th International Electronics Recycling Congress, Austria, (Jan 2011)

J.Schiemann, Metallurgische Rückgewinnung von Indium, Gallium und Germanium aus Elektronikschrott und Entwicklung von Aufarbeitungsmethoden für die Verwertungsindustrie, (März 2010), Jahrestagung QVKE

Tätigkeitsbericht 2010, Institut für Energie- und Umwelttechnik, IUTA (Mai 2011)

Zusammenfassung auf der Homepage des IUTA, voraussichtlich Mai 2011: <http://www.IUTA.de/>

Die Transfermaßnahmen werden auch nach Abschluss des Projektes weitergeführt.

Die Projektergebnisse und insbesondere das Handbuch für die Entsorgungsindustrie werden auf den Internetseiten der Projektpartner zur Verfügung gestellt.

Zusätzlich werden die Ergebnisse auf weiteren Workshops vorgestellt. Entsprechende Vorgespräche finden bereits statt.

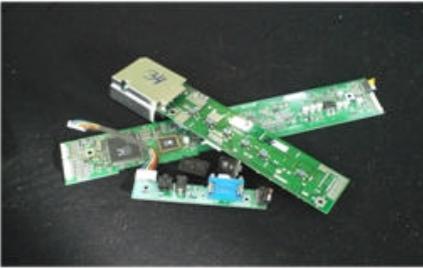
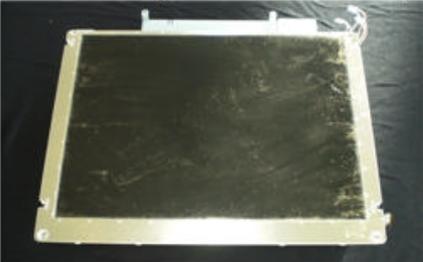
Für die industrielle Umsetzung interessiert sich ein mittelständisches Unternehmen, das eine Anlage zum Aufschluss und zur Trennung der Displays bauen möchte. Ein Entwicklungsprojekt ist bereits formuliert und die Arbeiten werden voraussichtlich Mitte 2011 beginnen. Die Anlagen sollen an die KMU der Verwertungsindustrie verkauft werden. Damit werden die Projektergebnisse unmittelbar von der Zielgruppe genutzt und umgesetzt.

## **8 Förderhinweis**

Das Forschungsvorhaben IGF 16040 N der Forschungsvereinigung VEU e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesminister für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## 9 Anhänge

### 9.1 Arbeitsanweisungen zur gefahrenminimierten Zerlegung

<b>Arbeitsanweisung Monitordemontage</b>	
<p><b>1. Arbeitsschritt</b> Kabel entfernen</p> 	<p><b>2. Arbeitsschritt</b> Verschraubungen lösen und Standfuß entfernen</p> 
<p><b>3. Arbeitsschritt</b> Verschraubungen lösen und Kunststoffrückwand entfernen</p> 	<p><b>4. Arbeitsschritt</b> Verschraubungen lösen und Kunststoffrahmen entfernen</p> 
<p><b>5. Arbeitsschritt</b> Verschraubungen lösen und Platinen entfernen</p> 	<p><b>6. Arbeitsschritt</b> Kondensatoren entfernen</p> 
<p><b>7. Arbeitsschritt</b> Verschraubungen lösen und Metallrückwand entfernen</p> 	<p><b>8. Arbeitsschritt</b> TFT-Einheit weiterer Demontage zuführen siehe Arbeitsanweisung TFT-Panel-Demontage</p> 

## Arbeitsanweisung Fernsehgerätedemontage

### 1. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Standfuß entfernen



### 2. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Kunststoffrückwand entfernen



### 3. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinenabdeckung entfernen



### 4. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinen entfernen



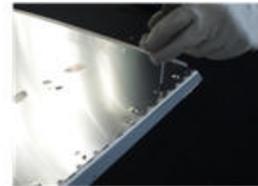
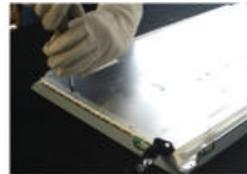
### 5. Arbeitsschritt

Kabelverbindungen trennen



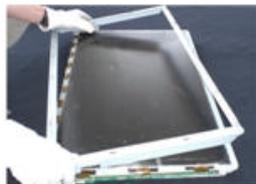
### 6. Arbeitsschritt

Verschraubungen der Metallrückwand lösen



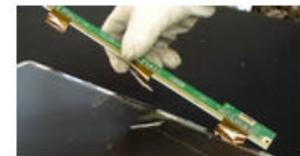
### 7. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Metallrahmen entfernen



### 8. Arbeitsschritt

Verschraubungen lösen und Platinen entfernen



weitere Demontage des TFT-Panels, siehe TFT-Panel-Demonatage

## Arbeitsanweisung Laptopdemontage

### 1. Arbeitsschritt

Akku entfernen



### 2. Arbeitsschritt

Displayeinheit von der Rechneinheit trennen



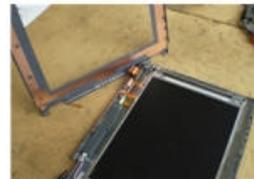
### 3. Arbeitsschritt

Entfernen der Rechnerkomponenten: Platinen, Festplatte, Laufwerke, Tastatur, usw.



### 4. Arbeitsschritt

Entfernung des Kunststoffgehäuses von der Displayeinheit



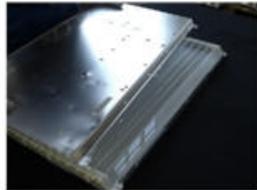
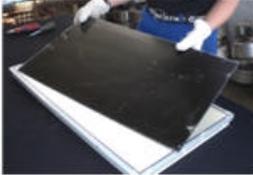
weitere Demontage des Displays, siehe Arbeitsanweisung TFT-Panel-Demontage

## Arbeitsanweisung TFT-Panel-Demontage

Aufgrund der möglichen Gefährdung durch Quecksilberdampf dürfen die folgenden Arbeitsschritte nur in einer speziellen Sicherheitswerkbank durchgeführt werden.

### 1. Arbeitsschritt

Entfernen des Displays bei Fernsehgeräten und Abheben der Metallrückwand



### 2. Arbeitsschritt

Lösen der Lampenbefestigungen



### 3 a. Arbeitsschritt

bei Fernsehgeräten:  
Hintergrundbeleuchtung von der Rückseite entfernen



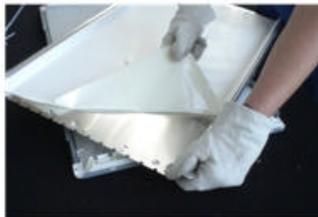
### 3 b. Arbeitsschritt

bei Monitoren und Laptopdisplays:  
Hintergrundbeleuchtung aus der seitlichen Halterung entfernen



### 4. Arbeitsschritt

Folien entfernen



### 5. Arbeitsschritt

Kunststoffplatten entfernen



## 9.2 Methodenanhang

### 9.2.1 Probenaufbereitung

Die zerkleinerten Displays sind aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von Glas und Polymerkomponenten erkennbar heterogen. Eine repräsentative Entnahme von Teilmengen für die weitergehende Aufbereitung auf Analysenfeinheit ( $< 0,1$  mm) ist deshalb problematisch. Zunächst wurden je ca. 10 l Rohproben deshalb im Ganzen mit Hilfe einer Siebmaschine in eine Fraktion  $< 2$  mm und eine Fraktion  $> 2$  mm aufgetrennt. 100 g Teilmengen der Fraktion  $> 2$  mm wurden zusätzlich einer weiteren Vorzerkleinerung mit einer Schneidmühle unterworfen. Aliquote von ca. 20 g dieser Materialien wurden mit einer Planetenkugelmühle analysenfein gemahlen. Im Verlauf der Untersuchung wurde aus der Fraktion  $< 2$  mm zusätzlich noch ein Feinanteil  $< 0,125$  mm bzw.  $< 0,250$  mm abgetrennt und ohne weitere Zerkleinerung untersucht. Die aus diesem Procedere resultierende Unsicherheit wurde anhand der Reproduzierbarkeit des mit Säure extrahierbaren Indium - Massenanteils bewertet.

Überprüfung der Probenaufbereitung

Bestimmung des Indiumgehalts nach Auskochen von Aliquoten mehrerer unabhängig aufbereiteter Analysenproben in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  mit ICP-OES. Die Fraktion  $< 0,125$  mm wurde nachträglich aus der Fraktion  $< 2$  mm abgesiebt und ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Homogenitätsprüfung (Probe Nr. 1)			
		In (Mittel)	SD
Fraktion	n	Massen%	Massen%
$>2$ mm (2 *100 g homog. * 3 a 10-20g)	6	0,0099	0,0006
$<2$ mm ( 3 a 10 - 20 g)	3	0,0336	0,0007
$<0,125$ mm nicht gemahlen	3	0,1272	0,0012

**Tabelle 18:**

Die Streuung ist praktisch unabhängig vom Indiumgehalt der Fraktionen und der Korngröße. Der Einfluss der Materialinhomogenität kann durch die gewählte Probenaufbereitung folglich in einem akzeptablen Rahmen gehalten und für die verschiedenen Fraktionen hinsichtlich der Messunsicherheit vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

### 9.2.2 Messmethoden

Die Bestimmung von Metallen erfolgte überwiegend mit ICP-OES gegen matrixangepasste Standards bzw. mit Flammen - AAS.

Der organische Anteil wurde anhand des Glühverlusts bei 550 °C ermittelt.

Die Untersuchung der Glasbestandteile erfolgte nach in der Literatur beschriebenen Standardverfahren [41, 42, 43]. Geglühtes und gemahlenes\* Glas aus Siebfractionen < 2 mm wurde mit Soda im Platintiegel aufgeschlossen. Im sauren Auszug des Schmelzaufschlusses wurden zunächst mit ICP-OES-Screening die Bestandteile ermittelt und anschließend quantitativ bestimmt. Für die Bestimmung von Natrium und Kalium wurde ein separater Lithiummetaborataufschluss durchgeführt. Silizium wird gravimetrisch aus der bei Aufarbeitung der Schmelzaufschlüsse anfallenden Kieselsäure zuzüglich dem im sauren Aufschluss gemessenen gelösten Anteil bestimmt. Zur Methodenoptimierung und Kontrolle wurde ein zertifiziertes Borosilikat-Referenzmaterial (NCS DC61104, Firma Fluxana) verwendet.

\* Es wurde Mahlwerkzeug aus Zirkonoxid verwendet

Screening - Untersuchungen zur Typklassifizierung von Displaygläsern erfolgten mit ED-RFA (Fischer XAN). Das Gerät misst an Luft, weshalb keine Erfassung der leichten matrixbestimmenden Glasbestandteile Silizium, Aluminium, Natrium und Bor möglich ist. Die Unterschiede hinsichtlich der erfassbaren Schwermetalle erlauben aber eine Selektion unterschiedlicher Glastypen in den geschredderten Displaymustern.

Die qualitativen Untersuchungen zum Aufbau der Pixel – Arrays auf dem Displayglas erfolgten mit REM-EDX. Die Untersuchungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt, um eine möglichst hohe Oberflächensensitivität der EDX-Messung bei der Charakterisierung der dünnen Beschichtungen zu erreichen.

Infrarot – Transmissionsspektren von Folienmaterialien wurden akquiriert, nachdem Proben durch vorsichtiges Schleifen soweit gedünnt wurden, dass sie direkt durchstrahlt werden konnten. Im Fall der ursprünglich graublauen Polarisationsfolien waren die gedünnten Stücke farblos. Dies lässt vermuten, dass die PVA – Zwischenlage mit der gefärbten Trijodidverbindung durch die Präparation entfernt wurde.

Die Untersuchung zum Jodgehalt in den Polarisatorfolien wurde ebenfalls mit ED-RDF vorgenommen. Er wurde durch Intensitätsvergleich des Fluoreszenzpeaks einer auf die Folie aufgetragenen bekannten Menge Jodid im Vergleich zu einer undotierten Folie abgeschätzt.

### 9.2.3 Indiumextraktion

Wegen der zentralen Bedeutung des Indiumgehalts der untersuchten Substrate für diese Studie wurde dessen Extraktionseffizienz bei unterschiedlicher Einwirkungsintensität (Temperatur, Konzentration) und mit verschiedenen Säuren untersucht. Damit sollte zum einen die Vollständigkeit der Extraktion abgesichert werden. Darüber hinaus ist die Wahl der Säure nicht zuletzt unter Kostengesichtspunkten für eine hydrometallurgische Aufbereitung von Interesse. Als Bewertungsmaßstab wurde die mit  $\text{HNO}_3$  extrahierte Indiummenge gewählt.

Vergleich der Extraktionseffizienz unterschiedlicher Säuren nach jeweils 1 h Extraktion in der Siedehitze					
	n	Mittel	SD	RSD	von $\text{HNO}_3$
		Masse %	Masse %	%	%
$\text{HNO}_3$ halbkonzentriert	3	0,0336	0,0007	2,2	
$\text{HNO}_3$ halbkonzentriert Druckaufschluss	2	0,0316	0,0012	3,6	94,0
$\text{HCl}$ halbkonzentriert	6	0,0330	0,0006	2,0	98,3
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 10 %	3	0,0330	0,0007	2,1	98,3

Tabelle 19:

Abgesehen von der unerwartet geringeren Ausbeute im Mikrowellendruckaufschluss liegen die Unterschiede im Bereich der Fehlerstreuung.

Die Vollständigkeit der  $\text{HNO}_3$ -Extraktion wurde mittels Schmelzaufschluss abgesichert. Im Vergleich ergab eine Indiumbestimmung aus dem Schmelzaufschluss der Glasanalyse einen Gehalt von 0,044 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Die direkte Extraktion des gleichen Materials mit halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  ergab 0,045 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 9.2.4 Schmelzextraktion

Schmelzextraktionen wurden mit Mischungen aus den untersuchten Konzentraten und der Problemstellung angepassten Flussmitteln, Metalloxiden und Reduktionsmitteln in Schamottetiegeln im Muffelofen aufgeschlossen. Nach dem Erkalten werden die Tiegel zerschlagen und das Metall von der Schlacke getrennt. Indium im Metall wird nach Lösen in Säure gegen matrixangepasste Standards mit ICP-OES bestimmt.

### 9.2.5 Glasschaum

Glasschaumprüfkörper wurden analog [34] hergestellt. Behälterglas und geglähtes Displayglas wurden in der Kugelmühle gemahlen. Eine 95+5 Mischung beider Glassorten plus 5 % Calciumkarbonat werden zur Homogenisierung nochmals 30 Minuten in der Kugelmühle gemahlen. Aus dem Gemisch werden mit einer hydraulischen Presse Formkörper hergestellt und bei 950 °C im Muffelofen aufgeschäumt.

## 10 Literatur

---

- 1 Angerer, G. et al.; Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die künftige Rohstoffnachfrage Fraunhofer Verlag, Stuttgart (2009)
- 2 Tolcin, A. C.; Indium – USGS Mineral Commodity Summary 2008 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2008-indiu.pdf>
- 3 Kawamoto, H; Science and Technology Trends Quarterly review 27 (April), 57-75 (2008)
- 4 George, M. W., Indium – USGS Mineral Commodity Summary 2005, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiummcs05.pdf>
- 5 Niederschlag, E.; Stelter, M.; Erzmetall 62(1), 17 (2009)
- 6 Matharu, A. S.; Wu, Y.; Liquid Crystal Displays: from Devices to Recycling In Hester, R.E.; Harrison, R.M. (Eds.) Issues in Environmental Science and Technology **27**: Electronic Waste Management Seite 180 ff; RSC Publishing, Cambridge 2009
- 7 Muratani, T.; Honma, T.; WO2006115105A1, 02.11.2006, engl. Abstract (2006)
- 8 Yano, A. et al.; JP2009185389, 20.08.2009, engl. Abstract (2009)
- 9 Muratani, T. et al. (2008); KR20080031661, 10.04.2008 engl. Abstract
- 10 Lee Jeong Ju, KR100886684, 03.03.2009, engl. Abstract (2009)
- 11 Kim Soon Dong, et al., KR100640204, 24.10.2006, engl. Abstract (2006)
- 12 Homma, T.; Ubusawa, T. et Al., EP2241381, 25.12.2008 (2008)
- 13 Kawaguchi, Y. 6th Int. Electronics Recycling Congress 17 – 19. Jan. 2007 Hamburg, Germany, 2-10 (2007)
- 14 Takahashi, K. et al. Met. and Mat. Trans. A 40A (April) 891 - 900 (2009)
- 15 Sumoge, I.; Hiruma, F.; J. Technol. and Edu. 12(2), 33-38 (2005) Japanisch, <http://sciencelinks.jp/j-east/article /200605/000020060506A0119207.php>
- 16 Sumimoya, Y., JP2008255387, 23.10.2008, engl. Abstract (2008)
- 17 Hunt, A.J.; et al.; Green Chemistry 11, 1332 – 1336 (2009)
- 18 Konsultation Prof. Stelter, TU Freiberg 15.10.08, Nachtrag zum Projektantrag AiF N 12640/07,
- 19 De Jong, B.; Beerkens, R.; van Nijnatten, P.; Ullman Encycl. Ind. Chem. (6thEd.) Vol 15, 537f, Weinheim 2003
- 20 E. Walter, IUTA Duisburg, persönliche Mitteilung
- 21 Suzuki, S. et al.; J. Adhesion Sci. Technol. 8(3), 261 – 271 (1994)
- 22 Kaune, G. Diplomarbeit, Chemnitz (2005)
- 23 Gock, E, Kurrer, K-H; Erzmetall 49(7/8), 434 – 442 (1996)
- 24 Berger, W.; Weimann, K.; RESOLVED, TECHNICAL FINAL REPORT LIFE Projekt Nummer LIFE04 ENV/D/000047 vom 31.12.2007
- 25 bvse-Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V., Produktspezifikation für Altglas, Ausgabe 2002, GGA-str/31.10.02

- 
- 26 pers. Mitteilung, M. Geng, Fa Walter Trowal Weelabrator OFT GmbH, Köln
  - 27 Kammer, U. Recycling von seltenen Metallen und deren Verbindungen, S. 552 – 558 in Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg); Recycling und Rohstoffe Bd. 3; Neuruppin (2010)
  - 28 Noel, F; Ullman Encyl. Ind. Chem. (6thEd.) Vol 17, 681f, Weinheim 2003
  - 29 Chemikerausschuss der Gesellschaft deutscher Metallhütten und Bergleute e.V. (Hrsg.); Edelmetallanalyse, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1964)
  - 30 Smith, E.A.; The sampling and assay of precious metals, 2nd Ed. 1947; Reprint Boulder, Colorado, USA 1987
  - 31 Lüscho, H.-M.; Edelmetallanalytik, Clausthal-Zellerfeld (1993)
  - 32 Grieger, S.; Schließen von Materialkreisläufen beim Elektronikrecycling aus Sicht eines Herstellers, S. 609 - 623 in Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg); Recycling und Rohstoffe Bd. 3; Neuruppin (2010)
  - 33 Remarque, W., Dissertation Technische Hochschule Aachen 2004, Aachen (2005)
  - 34 Hreglich, S.; Glass Sci. Technol 78(11), 7 – 11 (2005)
  - 35 Groß, R. et al.; Öko-Institut e.V.; Study on Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, Not Regulated by the RoHS Directive Abschnitt 3.15; EU Contract No. 070307/2007/476836/MAR/G4; Freiburg Oktober 2008
  - 36 Deutsches Institut für Bautechnik, Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser, Berlin (2009)
  - 37 Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ableitung von Geringfügigkeits-schwellenwerten für das Grundwasser, Düsseldorf, Dezember 2004
  - 38 Anonym: Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20 Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln, Überarbeitung Endfassung vom 06.11.2003
  - 39 Meyer, N.; Emersleben, A.; Einsatzmöglichkeiten von recyceltem Altglas im Verkehrswegebau; S. 441 – 450 in Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg); Recycling und Rohstoffe Bd. 3; Neuruppin (2010)
  - 40 Scholze, H.; J. of non-cryst. Solids 102, 1-10 (1988)
  - 41 Lange, J. ; Chemische Analyse glasiger Systeme, Leipzig [1991]
  - 42 Heinrichs, H.; Herrmann, A.; Praktikum der analytischen Geochemie; Berlin Heidenheim New York [1990]
  - 43 Schroll, E. ; Analytische Geochemie; Stuttgart [1975]