



Recycling von Tantalelektrolytkondensatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Dipl.-Ing. Lena Spitzcok von Brisinski
Institut für Elektrochemie

24.01.2013



Gliederung

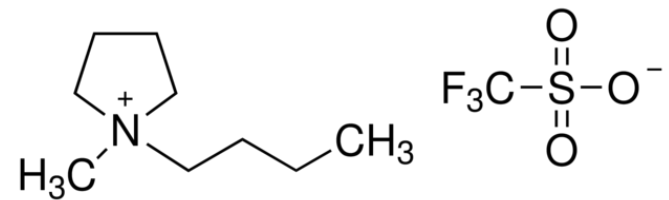
- Motivation
- Metallrecycling mit ionischen Flüssigkeiten
- Recycling von Tantalkondensatoren mit ionischen Flüssigkeiten
- Recycling der ionischen Flüssigkeit
- Weitere Verfahrensentwicklung

Motivation

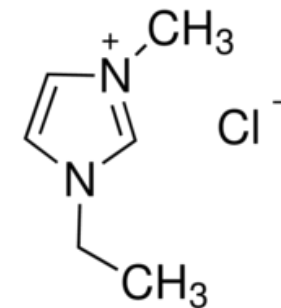
- Elektroschrott als Ressource:
 - kritische Rohstoffe wie Kobalt, Gallium, Germanium, Indium, Seltene Erden und Tantal werden in Elektrogeräten verwendet
- Problem:
 - Geringe Konzentrationen (Tantal: ca. 1,7 g je Notebook)
 - Nichterfassung in der Kupfer-/Edelmetallroute
 - relativ zu Edelmetallen (noch) geringe Preise (Tantal: Ende 2012 ~ 525 \$/kg min. 99,8 %)
- Anforderungen an neue Recyclingprozesse:
 - Rückgewinnung unedler Metalle
 - Wirtschaftlichkeit trotz geringer Konzentrationen
 - Umweltfreundlichkeit

Ionische Flüssigkeiten

- Große, asymmetrische organische Kationen und organische oder anorganische Anionen
- Schmelzpunkt unter 100 °C
- Dampfdrücke extrem gering
- Nicht brennbar
- Flüssig über großen Temperaturbereich
- Elektrochemisches Fenster von bis zu 6 V
- „Designer Solvents“:
 - Löse- und Extraktionseigenschaften
 - Mischbarkeit mit Wasser und anderen Lösemitteln
 - Schmelzpunkt
 - Viskosität
 - Dichte etc.



1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-trifluoromethylsulfonat [Py_{1,4}][TfO]



1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid [EMIm][Cl]

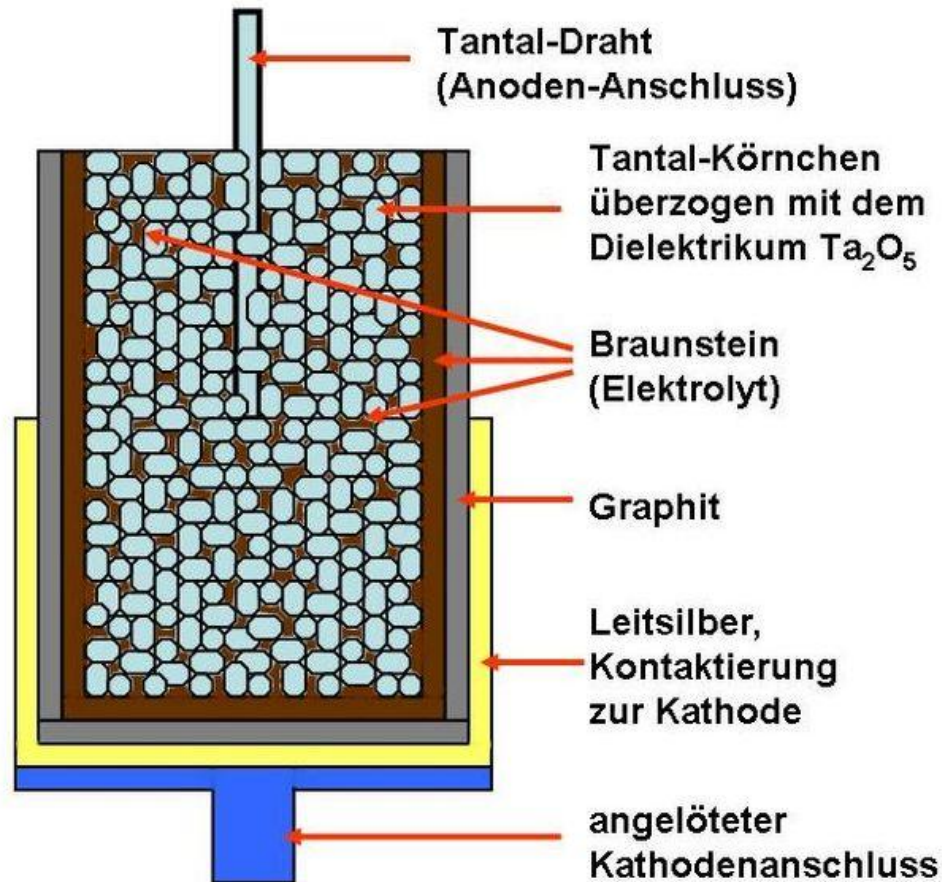
Metallrecycling mit ionischen Flüssigkeiten

- Hauptaugenmerk: Elektrochemische Abscheidung von Elementen, deren Standardpotential außerhalb des Stabilitätsbereichs von Wasser liegt, ist möglich (Bsp. Lithium)
- Im Vergleich zu Säuren und organischen Lösemitteln:
 - keine Luftverschmutzung
 - kein oder reduziertes Abwasserproblem
 - weniger aggressive Chemikalien
 - kein Problem mit Brennbarkeit
- Weiterer Vorteil: Einsatz von elektrischer Energie ermöglicht emissionsarmes Recycling
- Nachteil: derzeit noch relativ hoher Preis
→ Recycling der ionischen Flüssigkeit

Recycling von Tantalelektrolytkondensatoren

- Ca. 40 % der Tantalproduktion werden in Kondensatoren für Leiterplatten in PCs verwendet
- Stand der Technik:
 - kein industriell umgesetztes Verfahren zur Rückgewinnung von Tantal aus Elektroschrott
 - Probleme bestehen vor allem in der Trennung der Kondensatoren von den restlichen Bestandteilen der Leiterplatten
 - Für Rückläufe aus der Produktion: Prozess H.C. Starck (Goslar)
- Ideal: Recyclingprozess, der
 - Kondensatoren von den Leiterplatten trennt,
 - Tantal von den übrigen Teilen des Kondensators trennt und
 - dessen übrige Bestandteile ebenfalls recycelt.

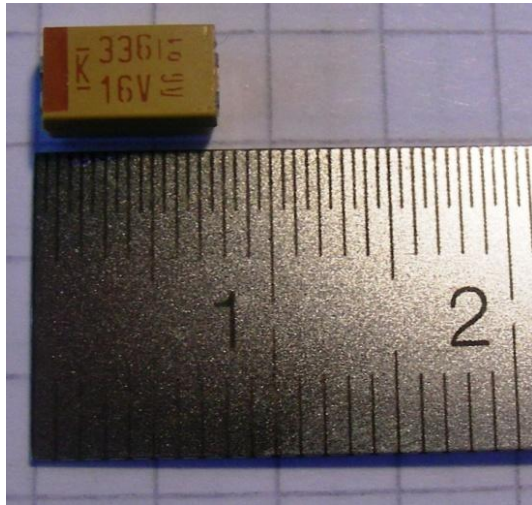
Tantalelektrolytkondensatoren



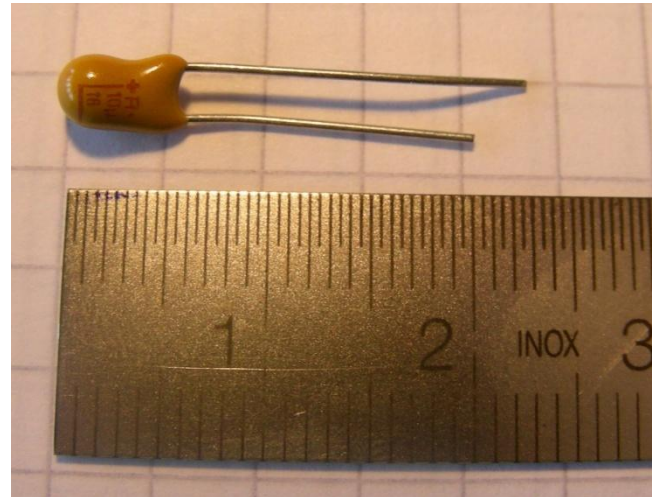
Quelle: Wikipedia

Tantalelektrolytkondensatoren - Bauformen

- Beginn der Versuche mit einzelnen Kondensatoren
- Orientierung auf Platinenschrotte durch Auswahl der Bauformen



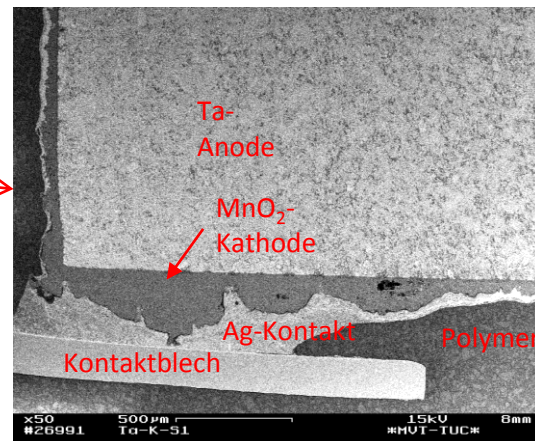
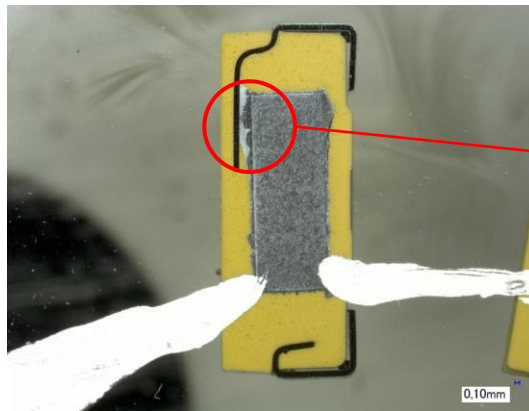
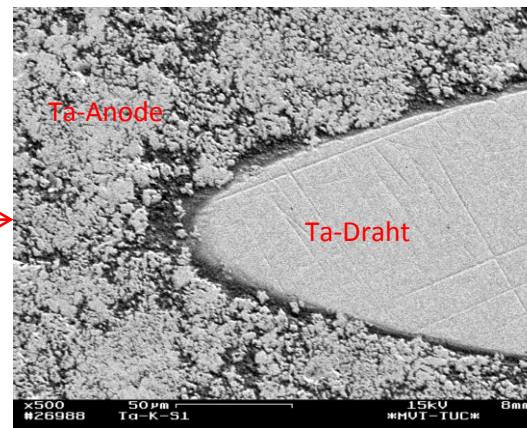
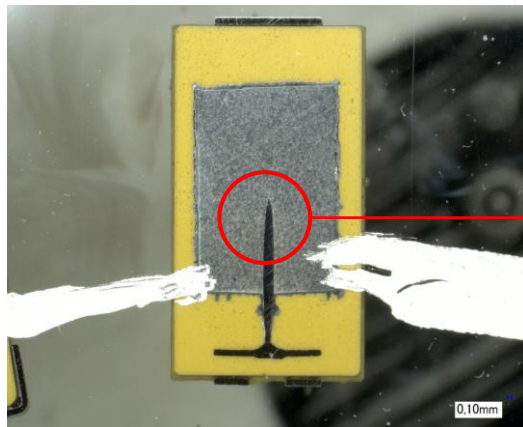
SMD-Kondensatoren
(Surface Mounted Device)



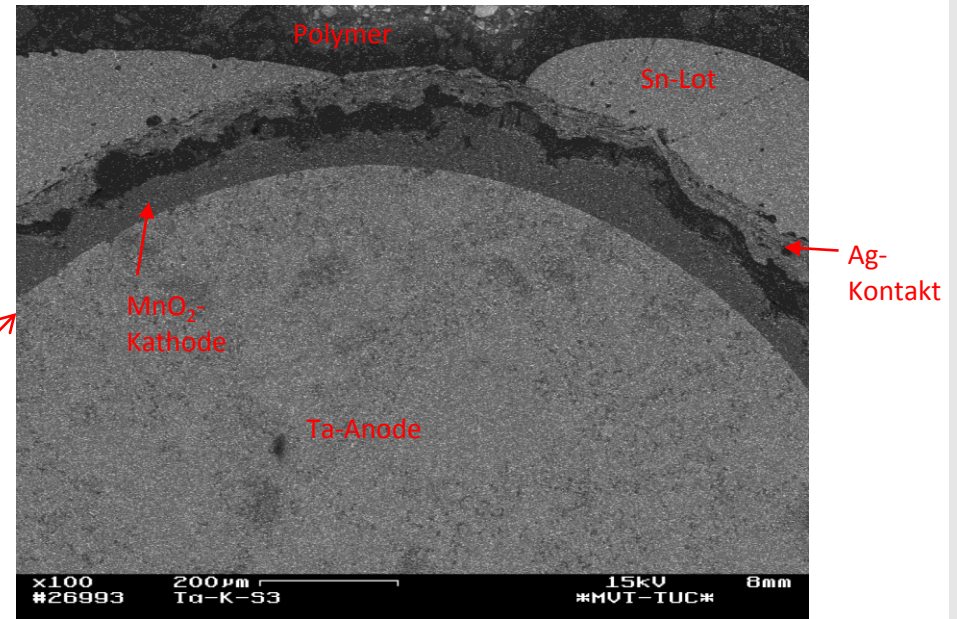
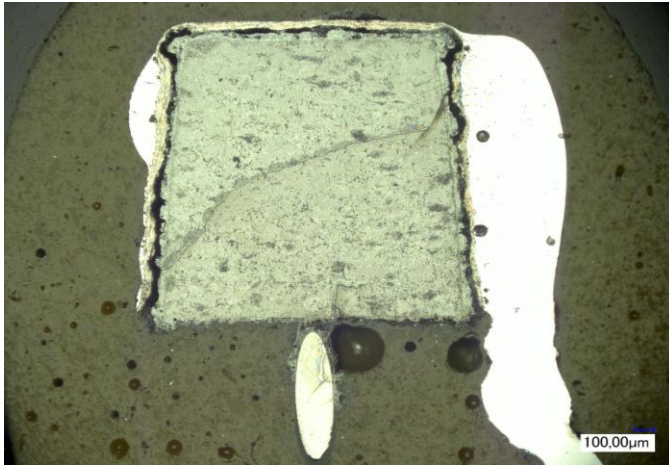
Tropfenkondensatoren
(Through Hole)

Aufbau SMD-Kondensatoren

- Anfertigung von Schliffen, Untersuchung mit REM und EDX



Aufbau Tropfenkondensatoren



Zusammensetzung der Kondensatoren

- Analyse der Wertmetallgehalte mit optischer Emissionsspektroskopie

Element	SMD	Tropfen
Tantal	44,21 %	14,42 %
Mangan	17,51 %	5,43 %
Silber	3,35 %	0,67 %
Zinn	0,27 %	2,83 %

- Analyse der Polymere mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
 - SMD: Phenolharz
 - Tropfen: Epoxidharz

Löseversuche

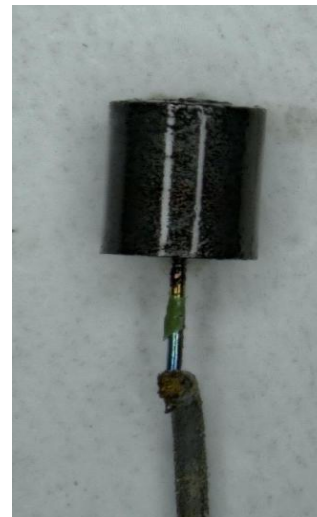
- Kondensatoren werden ohne weitere Behandlung in einer Mischung aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und Aluminiumchlorid AlCl_3 erhitzt
- SMD-Kondensatoren: kein Lösungsvorgang
- Tropfenkondensatoren: Polymer, Zinn, Silber und Mangandioxid gehen in der ionischen Flüssigkeit in Lösung, Tantal jedoch nicht
- Produkt: Tantalanode mit Resten des Mangandioxidelektrolyten



$[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$

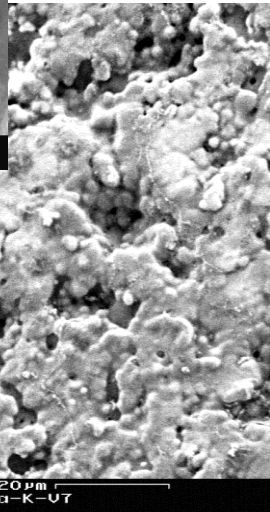
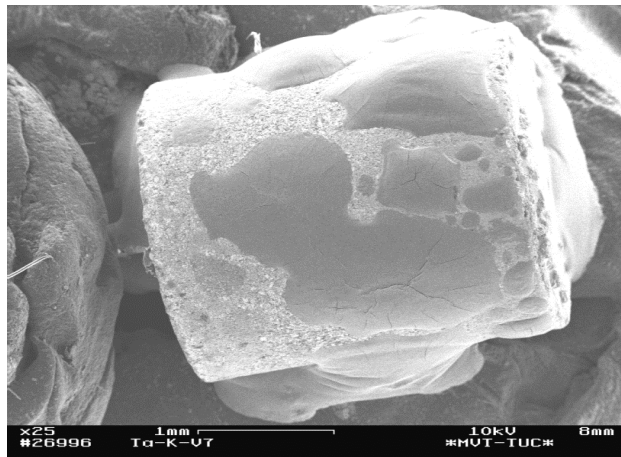


150 °C

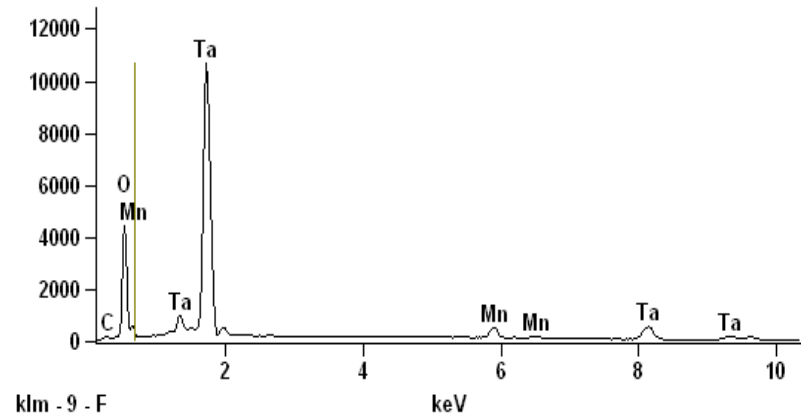


Löseversuche

- Die Tantalanode bleibt am Stück erhalten und hat einen Tantalgehalt von ca. 60 %
- Kann in etablierten thermischen Prozessen weiterverarbeitet werden

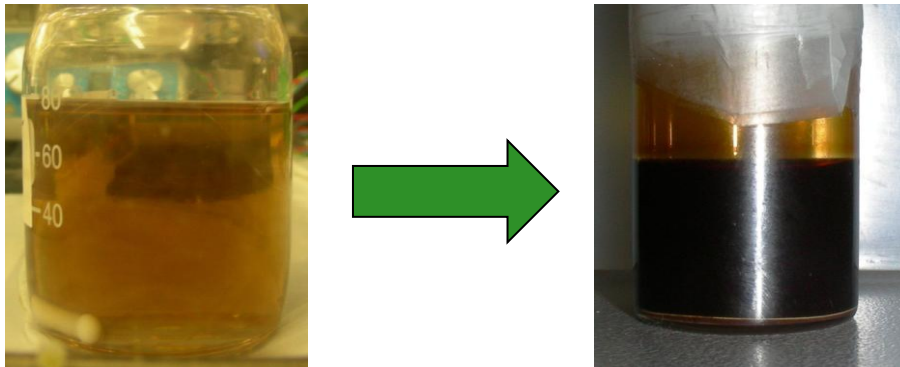


Skalierung, Counts: 10666 Ta-Kondensator V2(1)_pt1



Löseversuche

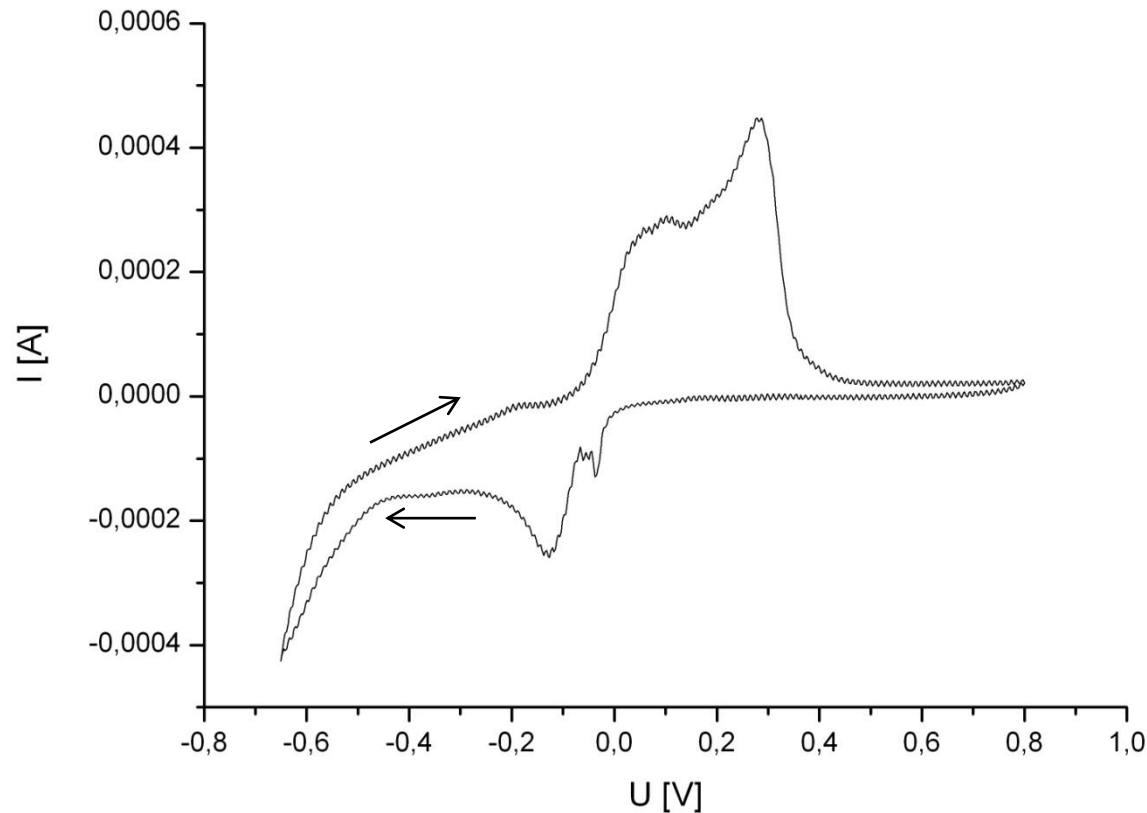
- Ionische Flüssigkeiten mit AlCl_3 sind bekannt dafür, Polymere aufzulösen
- Lösevorgang mit entstandenen Verbindungen bislang nicht verstanden



- Die Metalle Zinn und Silber sowie das Oxid MnO_2 lösen sich ebenfalls
- Auch dieser Lösemechanismus ist bislang nicht verstanden
- Trotz der starken Verunreinigung ist die ionische Flüssigkeit noch elektrochemisch aktiv

Zyklovoltammetrie

- Zyklovoltammogramm aufgenommen mit Aluminium-Referenzelektrode



Elektrochemische Abscheidung

- Zinn und Silber können ohne weitere Behandlung aus der verunreinigten ionischen Flüssigkeit durch Abscheidung zurückgewonnen werden

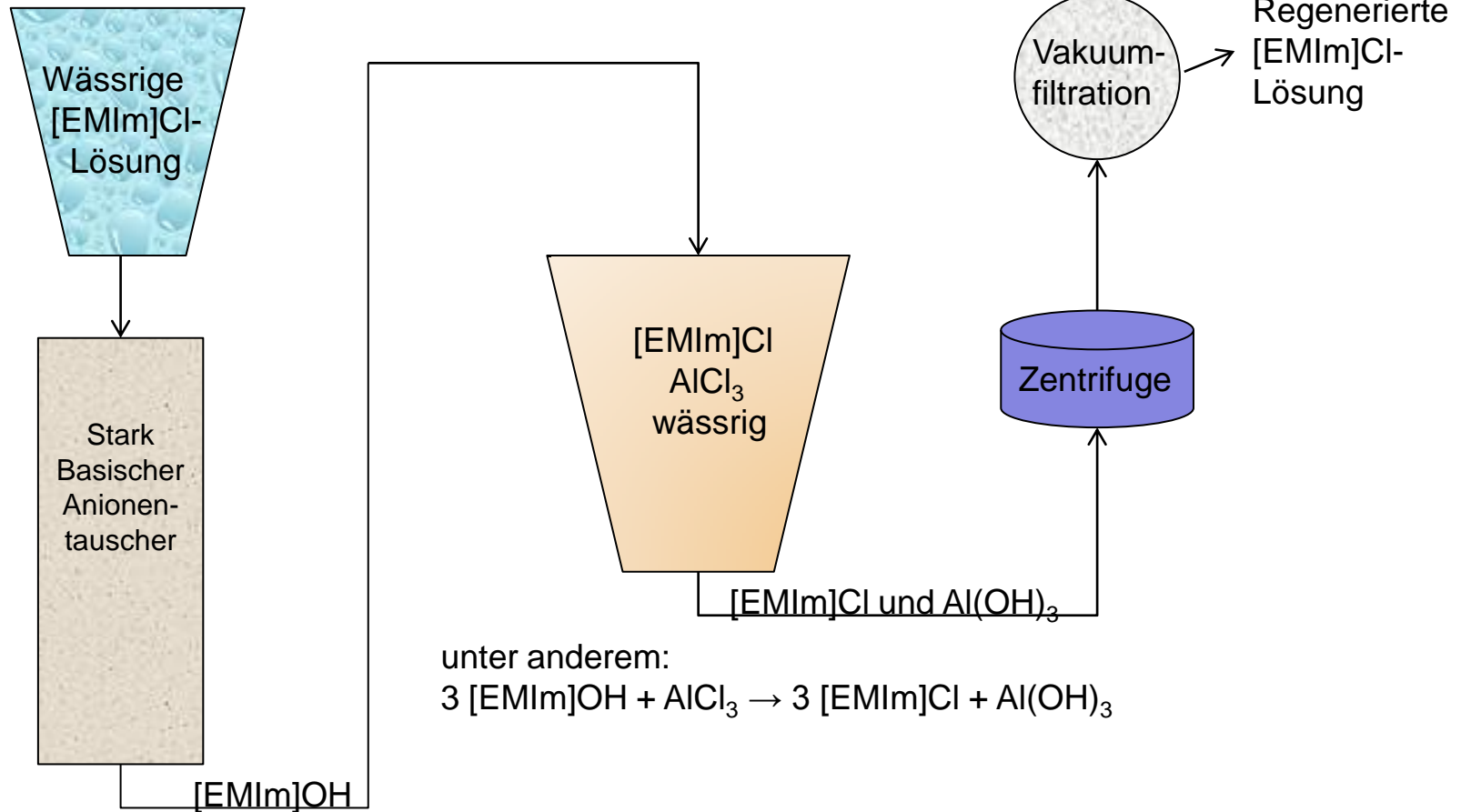


Partikel aus Silber, Zinn und Kupfer

mit Zinn überzogene
Glaspartikel (Füllstoff)

Recycling der ionischen Flüssigkeit

- Machbarkeitsstudie am Institut für Elektrochemie



Recycling der ionischen Flüssigkeit

- Reinigung der ionischen Flüssigkeit von Fremdmetallen durch elektrochemische Abscheidung dieser
- Zinn, Silber: Rückgewinnung durch gemeinsame Abscheidung
- Mangan: eventuell Legierungsabscheidung mit Aluminium
- Regeneration der ionischen Flüssigkeit durch Anionenaustausch und Fest-Flüssig-Trennung
- Problem: organische Überreste des Epoxidharzes

Zusammenfassung

- Auflösen der Tropfenkondensatoren:
 - Auflösung des Epoxidharzes
 - Auflösung von Zinn- und Silberschicht
 - Auflösung eines Teils des enthaltenen Mangandioxids
 - Tantalnode bleibt ohne Verluste bestehen
- Abtrennung der Tantalnode durch einfaches Sieben möglich
 - weitere Verarbeitung in etablierten thermischen Prozessen
- Rückgewinnung von Silber und Zinn durch elektrochemische Abscheidung
- Rückgewinnung von Mangan grundsätzlich durch Legierungsabscheidung mit Aluminium aus dieser ionischen Flüssigkeit möglich
- Reinigung der ionischen Flüssigkeit von Fremdmetallen durch elektrochemische Abscheidung
- Weitere Aufreinigung durch Anionenaustausch und Fest-Flüssig-Trennung

Weitere Verfahrensentwicklung

- Problem organische Epoxidharzreste
 - Bestimmung der entstehenden Verbindungen
 - Möglichkeiten zur Entsorgung
- Problem SMD-Kondensatoren
 - Alternative Verfahrensführung, um Polymer zu entfernen
 - Vorschläge: thermische Entfernung oder Plasmabehandlung
- Problem Metallauflösung
 - Reaktionsmechanismus verstehen: Beitrag des Mangandioxids und der organischen Epoxidharzreste
 - Bei vorheriger Entfernung der Polymere: anodische Auflösung
 - Andere ionische Flüssigkeit zum gezielten Lösen des MnO_2
- Problem Leiterplattenschrotte
 - Entfernung der Kondensatoren von den Leiterplatten chemisch, thermisch oder durch Plasmabehandlung



Danksagung

- Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres, IEC, TU Clausthal
- Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann, IFAD, TU Clausthal
- Hauke Rode (Recycling der ionischen Flüssigkeit)



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!