



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Auswirkungen der Pyrolyse auf die metallurgische Weiterverarbeitung von Elektronikschrotten



Ersteller:

Christoph Sorger, B.Sc.

Betreuer:

Dipl.-Ing. Philipp Stuhlpfarrer

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Oktober 2014

Auswirkungen der Pyrolyse auf die metallurgische Weiterverarbeitung von Elektronikschrotten

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Teilbereich der anfallenden Elektronikaltgeräte, nämlich Leiterplattenschrotte, einer geeigneten Aufarbeitungsmöglichkeit zu unterziehen. Auf Grund der umwelttechnischen Probleme, welche sich beim Recycling dieser Einsatzmaterialien ergeben, ist die Pyrolyse ein günstiger Prozess, um Schadstoffe verringern zu können. Weiters lassen sich Substanzen mittels dieser Methode entfernen, um Folgeschritte zu erleichtern. Aufgabe soll hierbei sein, diese Leiterplatten zuvor zu charakterisieren (vor allem in Hinblick auf die enthaltenen Metalle, wie Kupfer, Edelmetalle, etc.) und anschließend Pyrolyseversuche durchzuführen. Hierbei erfolgt die Beseitigung einer gewissen Menge an organischen Substanzen unter einer Inertgasatmosphäre, welche die Bildung von umwelt- und gesundheitsgefährdeten Abgasen unterdrückt. Anschließend kann der Rückstand aus diesen Versuchen (welcher verschiedene metallische Bestandteile enthält) mittels diverser metallurgischer Methoden weiterverarbeitet werden. In diesem Fall erfolgt die weitere Aufarbeitung auf dem pyrometallurgischem Wege, anhand von Schmelzversuchen unter reduzierenden Bedingungen. Damit soll eine Untersuchung von dieser Art der Aufarbeitung erfolgen und zeitgleich findet eine Analyse der unterschiedlichen Metalle und deren Konzentrationen in den Leiterplatten, welche verschmolzen wurden, statt. Anhand dieser Methoden können zum einen diverse Vorteile der Anwendung einer Pyrolyse analysiert werden und zum anderen erfolgt ein Einblick in die Vielfalt der enthaltenen Metalle. In weiterer Folge ermöglicht diese Vorgehensweise auch Rückschlüsse auf diverse weiterführende Recyclingverfahren, um die Metalle gewinnbringend und umweltschonend wiedergewinnen zu können.

Leoben, Oktober 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Christoph Sorger

DANKSAGUNG

Der Verfasser dieser Arbeit, Christoph Sorger, möchte sich bei seinen Betreuern vom Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Hrn. Dipl.-Ing. Philipp Stuhlpfarrer, Hrn. Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold und Hrn. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für ihre Unterstützung, ihr fachliches Wissen und die Korrektur dieser Arbeit bedanken, ohne die diese nicht zustande kommen hätte können.

Kurzfassung

Im Bereich der Nichteisenmetallurgie spielt die (Rück-)Gewinnung von Metallen aus sekundären Rohstoffen eine bedeutende Rolle. Hierbei nehmen Elektronikschrotte eine besondere Stellung auf dem Gebiet des Recyclings ein. Im Falle der beschriebenen Untersuchungen erfolgte die Betrachtung von Leiterplatten, welche einen hohen Anteil an metallischen Bestandteilen (durchschnittlich 45 %; Kupfer, Edelmetalle, Blei, Zinn, Zink, etc.) aufweisen. Auf Grund ihrer komplexen Zusammensetzung in Hinblick auf Struktur und enthaltene Elemente ist eine komplexe Aufarbeitung notwendig. Eine große Herausforderung bei der Verarbeitung von Elektroaltgeräten findet sich in der Verringerung bzw. Vermeidung von umwelttechnischen Schadstoffen. Bezüglich des Recyclings von Leiterplatten ergeben sich Probleme bei der direkten Verbrennung, da hierbei auf Grund der enthaltenen Chloride und Fluoride halogenierte Dioxine und Furane entstehen. Um dies zu vermeiden, wurde der Einsatz einer Pyrolyse untersucht, welche ein Abschwelen der organischen Bestandteile unter einer inerten Gasatmosphäre gewährleistet und somit eine Entstehung dieser schädlichen Abgase unterdrückt. Hierbei abgetrennte problematische Elemente sind vor allem Chlor, Fluor und Brom. In weiterer Folge kann der Rückstand aus diesem Verfahren, welcher die gesamte Menge an Metallen beinhaltet, einer weiterführenden metallurgischen Verwertung unterzogen werden. Bei einem Schmelzvorgang erfolgt die Herstellung einer Legierung unter Vorlage eines Sammelmetalls, wobei eine Analyse auf deren elementare Zusammensetzung stattfindet, welche eine Implementierung dieser Materialien in der Kupfermetallurgie erlaubt.

Abstract

In the field of nonferrous metallurgy the recycling process of different scraps to recover several metals plays an important role. In this connection a huge area includes waste electrical and electronic equipment, e.g. printed circuit boards (PCB; average 45 % metals, such as copper, precious metals, lead, zinc, tin, etc.), which forms the feedstock of described investigations. However, their complex composition requires suitable processing and recycling steps to avoid environmental problems. In terms of PCB, a direct combustion would result in the formation of harmful off-gas, such as halogenated dioxins and furans due to contained chlorine and fluorine. In order to avoid this, the pyrolysis is an appropriate method that removes organic substances without generation of the latter, due to the usage of an inert gas atmosphere. The separated detrimental elements are particularly chlorine, fluorine and bromine. Subsequently the residue of this pyrolysis can be further processed, e.g. in a smelting process. Thereby an alloy is obtained by use of a collector metal, which is analysed to verify its implementation in the metallurgy of copper.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	ALLGEMEINES ZUM ELEKTRONIKSCHROTT UND DESSEN PYROLYSE	4
3.1	Gesetzliche Richtlinien	4
3.1.1	Richtlinie 2012/19/EU	4
3.1.2	Basler Übereinkommen	6
3.2	Umwelttechnische Probleme	6
3.3	Kupfer- und Edelmetallrecycling aus Elektronikschrott	7
3.4	Charakteristika von Leiterplatten	13
3.4.1	Allgemein.....	13
3.4.1.1	Wirtschaftliches	13
3.4.1.2	Anwendungsgebiete	16
3.4.2	Bestandteile der Leiterplatten.....	17
3.4.3	Aufbau der Leiterplatten	19
3.5	Pyrolyse von WEEE	21
3.5.1	Vorteile der Pyrolyse von Elektronikschrotten	22
3.5.2	Verfahren zur E-Schrottverwertung mittels Pyrolyse.....	23
3.5.2.1	Konventionelle Pyrolyse von Leiterplatten	23
3.5.2.2	Pyrocom-Prozess	25
3.5.2.3	Pyromaat-Verfahren	26
3.5.2.4	Fraktionierte Pyrolyse (Haloclean®).....	27
3.5.2.5	Vakuum-Pyrolyse	29
3.5.2.6	Wirbelbett-Pyrolyse	29
4	UNTERSUCHUNGEN ZUR BEHANDLUNG VON LEITERPLATTEN	31
4.1	Charakterisierung	31
4.2	Pyrolyse der Leiterplatten.....	34
4.2.1	Parameter der Versuchsdurchführung	34
4.2.2	Aufbau der Anlage.....	34

4.2.3	Durchführung der Pyrolyse.....	36
4.3	Sieben der Leiterplatten	37
4.4	Schmelzversuche	38
5	AUSWERTUNG	46
5.1	Charakterisierung (REM-Analyse).....	46
5.2	Ergebnisse der Pyrolyseversuche	49
5.2.1	Massenverlust der Pyrolyseversuche.....	49
5.2.2	Vergleich der pyrolysierten Leiterplattenrückstände bei unterschiedlichen Parametern.....	50
5.2.3	Vergleich der Leiterplatten vor und nach der Pyrolyse.....	52
5.2.4	Siebung der pyrolysierten Leiterplattenrückstände	57
5.2.5	Abwasseranalysen nach den Pyrolyseversuchen	62
5.3	Ergebnisse der Schmelzversuche	63
5.3.1	Ergebnisse der Metallgehalte	64
5.3.2	Analyse der Schlacke	73
6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	76
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	79
8	LITERATUR	82
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	87
10	TABELLENVERZEICHNIS	91
11	ANHANG.....	92

1 Einleitung

Auf Grund der vorherrschenden und steigenden Produktion an Elektro- und Elektronikgeräten fallen dahingehend weltweit beachtliche Mengen an Elektronikschrott an. Da eine Endlagerung dieser ausgedienten Geräte eine ökonomisch sowie auch ökologisch unbefriedigende Lösung darstellt, ist es von essentieller Bedeutung diese Schrotte einer Wiederaufarbeitung (Recycling) zukommen zu lassen. Doch die Vielfalt und Komplexität dieser ausrangierten Produkte verlangt nach wirtschaftlich lukrativen und vor allem auch umweltfreundlichen Verfahren, wobei die heutige Industrie sich diverser Herausforderungen stellt. Dies ist besonders in der Hinsicht schwierig, da umweltschonendere Prozesse oder Prozessschritte zu höhere Kosten bei der Wiedergewinnung der diversen Substanzen führen können.

Im Bereich der Metallurgie sind es die enthaltenen Metalle in den Schrotten, welche große Bedeutung haben. Neben dem hoch elektrisch leitenden Kupfer enthalten diese weiters Edelmetalle und diverse andere Buntmetalle, welche einen Recyclingprozess rentabel und interessant machen. Auch das Vorhandensein von etwaigen Sondermetallen (Refraktär- und Sondermetalle sowie Seltene Erden) muss hierbei berücksichtigt werden. Der übliche Weg hierbei führt über den Recyclingprozess der pyrometallurgischen Kupferroute.

Ein großes Problem bei dieser Art der Aufarbeitung sind enthaltene Schadstoffe oder solche Substanzen, welche bei den jeweiligen Prozessschritten zu umweltgefährdeten Abgasen, Abwässer, etc. führen könnten. In vielen Ländern geschieht das Recycling der Elektronikschrotte noch auf sehr einfachem Weg, wo vorab das gesamte Material einer Verbrennung zugeführt wird oder eine aufwändige manuelle Demontage erfolgt, wobei die Arbeit hier ohne Rücksicht auf die Umweltverschmutzung und die Gesundheit der Menschen stattfindet. Deshalb versuchen einige Nationen, wie z.B. China, einen Fortschritt in diesen Aspekten zu erlangen. Möglichkeiten eröffnen sich hierbei im pyro- wie auch im hydrometallurgischen Bereich.

Einen kleinen aber lukrativen Teil der Elektro- und Elektronik-Altgeräte (EAG) nehmen z.B. Leiterplattenschrotte ein. Der Aufbau und die Zusammensetzung dieser ausrangierten Materialien weist neben einer Vielfalt an Metallen auch Elemente auf, wie z.B. Chlor, Fluor und Brom, welche schädliche Verbindungen bilden können. Deshalb sollte eine in Frage kommende Aufarbeitungsmethode gut überlegt sein. Eine sinnvolle Möglichkeit eines vorhergehenden Prozessschrittes ist der einer Pyrolyse. Hierbei erfolgt ein Abschwelen organischer Bestandteile (Kunststoff) unter einer inerten Gasatmosphäre, was die Bildung von schädlichen Abgasen, wie Dioxine und Furane, unterdrückt. Weiters lässt sich mittels eines Waschschrattes, z.B. Brom im Abwasser anreichern, welches auch wieder

aufgearbeitet werden kann. Eine Weiterverarbeitung der übriggebliebenen Bestandteile kann somit ohne weitere, grobe umweltschädigende Begleiterscheinungen erfolgen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Pyrolyse von Leiterplatten und dessen Produkte als möglichen Recyclingschritt für diese Art von Elektronikschrott. Hierbei sind neben diesem Teilprozess noch eine zusätzliche Charakterisierung sowie auch mögliche Folgemaßnahmen zu berücksichtigen, welche eine Weiterverarbeitung sinnvoll erscheinen lassen. Abbildung 1-1 gibt nochmals eine Impression über die Vielfalt und Komplexität von Leiterplatten und den daraus entstehenden Schrott wieder.

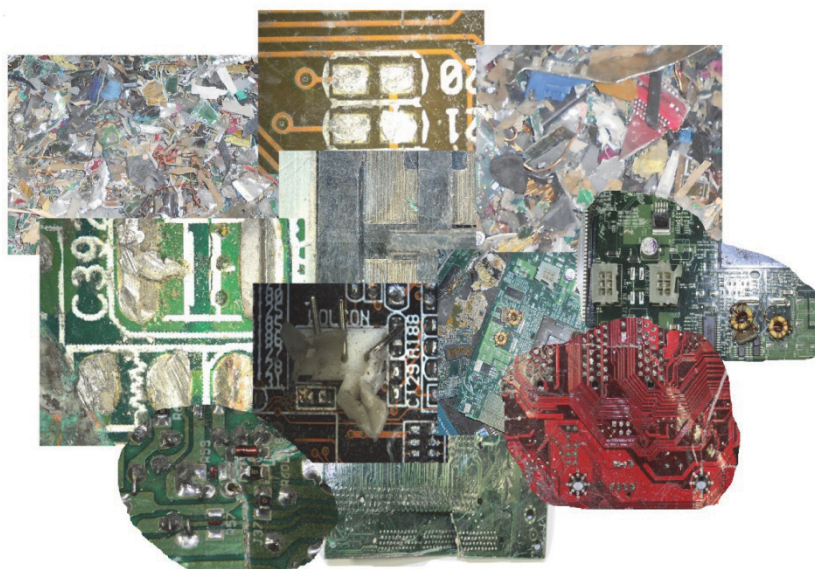


Abbildung 1-1: Allgemeiner Leiterplattenschrott

2 Aufgabenstellung

Probleme des Recyclings von Elektronikaltgeräten stellen sich in Hinblick auf deren komplexe Zusammensetzungen und den daraus folgenden umweltschädlichen Nebeneffekten bei deren Aufarbeitung. Der übliche Weg führt einfacherweise über die sekundärmetallurgische Kupferroute (Reduktion – Oxidation – Anodenofen – Raffinationselektrolyse), wo auf Grund der Vielzahl an Metallen, welche sich in diesem Einsatzmaterial wiederfinden, auch mit einem gewissen Verlust dieser zu rechnen ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein Recyclingprozess für einen Teilbereich des Elektronikschrotts, im Speziellen Leiterplatten, untersucht werden. Hierbei finden vorzerkleinerter (geschredderter) Leiterplattenschrott sowie die Anwendung der Pyrolyse Einsatz. In diesem Zusammenhang stellen die Analyse der beinhalteten Elemente sowie die Entwicklung des geeigneten Verfahrens wichtige Faktoren dar. Der feste Rückstand aus diesem Prozess soll eine Anreicherung an Metallen mit sich bringen. Interessant ist des Weiteren der Massenverlust nach dem pyrolytischen Vorgang, um gefährliche Bestandteile einer Extraktion und Analyse zu unterziehen. Der darauffolgende Schritt ist ein Schmelzvorgang des festen Rückstands aus dieser Pyrolyse unter Vorlage eines Sammelmetalls (Kupfer), welcher einen großen metallischen Anteil beinhaltet und die Aufarbeitung der daraus erhaltenen Legierung. Dazu kommen Hilfsmittel, wie ein Rasterelektronenmikroskop, ein widerstandsbeheizter Ofen sowie dessen Umbau zu einer Pyrolyseanlage, ein Induktionsofen für den Einschmelzvorgang und diverse weitere Apparaturen zur Anwendung.

Mittels dieser Methoden soll ein Einblick in mögliche Prozessvarianten gewonnen werden, welche die Umwelt schonen, den Nachhaltigkeitsgedanken fördern und die Metallrückgewinnung erhöhen können. Der vorgeschaltete Schritt einer Pyrolyse stellt zum einen ein umweltschonendes Verfahren dar, zum anderen sind hierbei erhöhte Anlagenkosten nicht zu vermeiden.

3 Allgemeines zum Elektronikschrott und dessen Pyrolyse

Nachfolgend sind die theoretischen Grundlagen in Hinblick auf das Elektronikschrottvorkommen, die gesetzlichen Grundlagen, die Pyrolyse und deren Methoden sowie der Aufbau von Leiterplatten (= PCB; printed circuit boards) erläutert. Auf Grund der relativ kurzen Nutzungsdauer von Elektronikgeräten, welche wegen der schnellen Veränderungen auf dem Markt und in der Technologie immer weiter sinkt, fällt ein hoher Anteil an Elektronikschrott an (= WEEE; Waste Electrical and Electronic Equipment). Diese ausgemusterten Gegenstände sind nicht zuletzt auf Grund ihrer metallischen Bestandteile (Kupfer, Zinn, Blei, Edelmetalle, etc.) von Interesse, um diese in weiterer Folge einem Recyclingprozess zuzuführen. [1]

3.1 Gesetzliche Richtlinien

Begründet durch die Gefahren, welche Elektronikschrotte in umwelttechnischer und gesundheitlicher Hinsicht bei deren Entsorgung mit sich bringen, sind diverse rechtliche Rahmenbedingungen unumgänglich. Diese beinhalten eine sachgerechte Verwertung sowie eine Vermeidung dieser Abfälle.

3.1.1 Richtlinie 2012/19/EU

Als grundsätzliche gesetzliche Rahmenbedingung bezüglich Elektronikschrott wurde von der EU eine neue, überarbeitete Richtlinie (WEEE-Richtlinie 2012/19/EU) für Elektro- und Elektronik-Altgeräte (EAG) eingerichtet. Hierbei müssen alle Hersteller ihre Geräte auf nationaler Ebene registrieren. In Deutschland besteht das Gesetz der Elektrogeräte, welche deren Vertrieb, Rücknahme und Entsorgung regeln soll. [2]

In dieser Richtlinie ist festgelegt, dass Abfälle von Elektronikschrott zu vermeiden und etwaige anfallende EAG fachgerecht zu verwerten sind. Dies soll in weiterer Folge dem Umweltschutz dienen, wobei zusätzlich der Einsatz schädlicher Stoffe in diesen Geräten beschränkt wird. Eine Forderung der EU gilt in Hinblick auf die Produktion von Elektro- und Elektronikgeräten, welche eine bessere Verwertung nach der Nutzungsdauer aufweisen. Die Sammlung dieser ausgedienten Geräte erfolgt getrennt, um den unsortierten Abfall gering zu halten. Hierbei soll erreicht werden, dass der Besitzer des Altgerätes dieses kostenlos abgeben kann, die Hersteller eine Rücknahmezentrale einrichten können (diese haben die Verantwortung für die Sammlung aus Privathaushalten) und so eine geordnete Behandlung potenziell gesundheitsgefährdender Geräte erfolgen kann. Die alte EU-Richtlinie 2002/96/EG

hat sich das Ziel gesetzt, dass jeder Haushalt pro Person 4 kg Elektronikschrott im Jahr abzugeben hat. Die neue Vorschrift 2012/19/EU besagt, dass eine Sammlungsquote von 45 % der innerhalb von vier Jahren bzw. 65 % der innerhalb von sieben Jahren in Verkehr gebrachten Elektronikgeräte zu erreichen ist. Diese (65 %)-Quote entspricht alternativ 85 % der anfallenden elektrischen und elektronischen Altgeräte in diesem Zeitraum. [3,4]

Die Produzenten tragen die Verantwortung für die besten Verwertungstechniken in Hinblick auf das Recycling der Altgeräte. Sie haben auch die Finanzierungslast ab dem Zeitpunkt der Sammlung. Neben der Beseitigung aller flüssigen Bestandteile muss eine selektive Behandlung erfolgen. Die angestrebten Recyclingquoten, welche erreicht werden sollen, liegen je nach Kategorie der Gerätschaften durchschnittlich bei 70–80 %. [3]

Weiters ist es von Nöten, die Benutzer der Elektronikgeräte in privaten Haushalten zu informieren, dass die ausgedienten Altgeräte getrennt zu sammeln sind und das prinzipielle Konzept der Rückgabe zu vereinfachen. Nachdem ein Produkt auf den Markt gebracht wurde, müssen die Hersteller innerhalb eines Jahres genügend Informationen bereitstellen, welche die Verwertung betreffen. Dies beinhaltet Auskunft über Bauteile und Werkstoffe, vor allem auch jene, die eine gefährliche Wirkung besitzen. Zusätzlich wurde noch eine Beschränkung in Anwendung diverser Materialien in den Elektro- und Elektronikgeräten erlassen. Im Allgemeinen betrifft dies Blei, Quecksilber, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl (PBB), polybromiertes Diphenylether (PBDE), welche eine Toleranzgrenze von 0,1 % aufweisen sowie Cadmium, welches auf 0,01 % beschränkt ist. [3]

In dieser Richtlinie sind folgende zehn Gruppen von Elektronikaltgeräten vermerkt: [3]

- Große Haushaltsgeräte
- Kleine Haushaltsgeräte
- Geräte der Telekommunikation
- Unterhaltungsmedien
- Beleuchtungen
- Werkzeuge auf elektrischer oder elektronischer Basis
- Sport- und Freizeitgeräte
- Medizinische Utensilien
- Überwachungsanlagen
- Automatische Ausgabegeräte

Ausnahmen von dieser Richtlinie gelten unter anderem für folgende Geräte: [2]

- Militärische Verwendung
- Glühbirnen
- Gegenstände für den Einsatz im Weltraum
- Verkehrsmittel für die Beförderung von Personen oder Gütern
- Anwendung in der Forschung und Entwicklung
- Medizinischer Einsatz

3.1.2 Basler Übereinkommen

Beim Basler Übereinkommen handelt es sich um ein Umweltabkommen, welches international Geltung findet. Hierbei ist eine Regelung der Abfallbehandlung bzw. -entsorgung, sowie der grenzüberschreitenden Transport von gefährlichen Abfällen festgehalten. Es müssen diverse staatliche Regelungen stattfinden, bevor eine Verbringung dieser erfolgen kann. Abfälle, welche transportiert werden, müssen ungefährlich im Transport und der Entsorgung sein. Grund hierfür ist vor allem der Gesundheits- sowie Umweltschutz. Unter anderem gilt das Verbot einer Ausfuhr dieser Abfälle in einen Staat, welcher nicht Vertragspartner ist. In dieser Konvention sind weiters Reststoffe, welche als gefährlich einzustufen sind, festgelegt. [5,6]

3.2 Umwelttechnische Probleme

Die grundsätzlichen Bereiche zur Aufarbeitung von EAG (im Speziellen Leiterplatten) umfassen folgende drei Methoden: thermische, chemische und physikalische (mechanische) Behandlung. Daraus folgen einige Probleme, wie etwa, dass unter Umständen der nichtmetallische Anteil des Abfalls nicht recycelt werden kann (Laugung der Bestandteile), dass bei der Verbrennung dieser Stoffe umwelt- und gesundheitsschädliche Abgase und Stäube entstehen (Dioxine, Furane, Blei, flüchtige Metalle, etc.) sowie der enormen finanziellen Belastung der Anlagenbeschaffung (Abgasbehandlung, Abwasseraufbereitung, etc.). Probleme bei den mechanischen Prozessen entstehen in Hinblick auf die Lärmbelastung, den entstehenden Stäuben (Metalle, Harz, Glasfasern) und den reizenden Geruch. [7]

Ungefähr 95 % des anfallenden Elektronikschrotts können mit konventionellen Methoden wieder aufgearbeitet werden. Bei den restlichen 5 % ist es hingegen notwendig, weiterentwickelte Verfahren anzuwenden, um eine Verschmutzung der Umwelt (Abgase, Bodenverschmutzung, etc.) zu verhindern. Zu diesen 5 % zählen unter anderem auch Leiterplattenschrotte. [8]

3.3 Kupfer- und Edelmetallrecycling aus Elektronikschrott

Auf Grund von Analysen des Metallgehalts von Elektronikgeräten ist es vorteilhaft, aus diesen anfallenden Schrotten Kupfer, Gold, Silber, Eisen, Nickel und Palladium rückzugewinnen. An Hand von Recyclingmethoden lassen sich umwelttechnische Belastungen und Energie einsparen, im Gegensatz zur gängigen Metallgewinnung über den Bergbau und der Verarbeitung des erhaltenen Erzes. [9]

Das bedeutendste Problem in der Recyclingkette von elektrischen und elektronischen Altgeräten liegt in deren Sammlung, wodurch die meisten Verluste in der Wiedergewinnung der Metalle entstehen. In Abbildung 3-1 ist eine prinzipielle Vorgehensweise zur Rückgewinnung von Altmaterialien zu erkennen. [10]

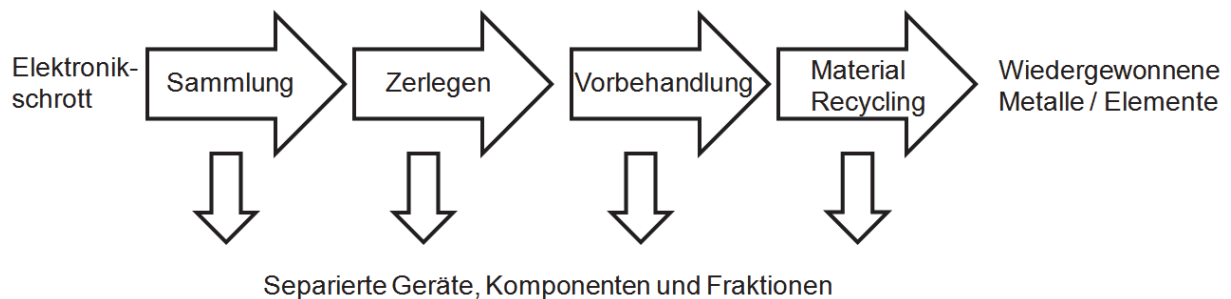


Abbildung 3-1: Schematischer Ablauf des Recyclings von Elektronikschrott [10]

Die große Herausforderung in der Wiederverwertung von Elektronikschrott und dessen Rückführung in den Materialkreislauf liegt in der komplexen Heterogenität dieser Apparaturen. Deshalb sind mehrere Aufarbeitungsschritte notwendig, um die diversen Bestandteile trennen, wiederaufarbeiten und anreichern zu können. Hierbei finden mechanische, physikalische, pyrometallurgische und hydrometallurgische Methoden Anwendung. Die Abbildung 3-5 gibt einen groben Überblick von den Möglichkeiten des Recyclingprozesses bei Schrotten auf Basis der Elektronik und Elektrik. [11]

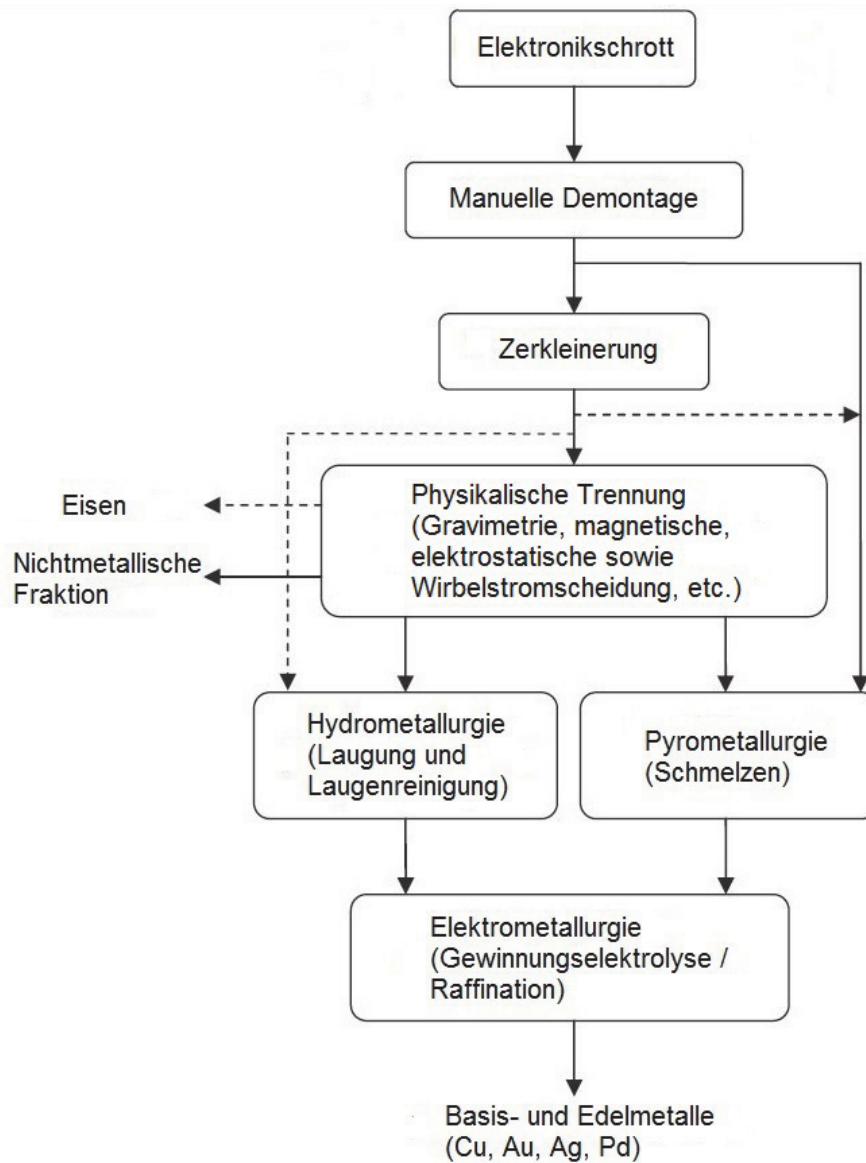


Abbildung 3-2: Übersicht der Aufarbeitungsmöglichkeiten von Elektronikschrotten [12]

Da die Komponenten der EAG sehr verschieden und vielfältig sind, ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften in Hinblick auf das spezifische Gewicht, dessen Magnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. Durch diese Beschaffenheit ist es möglich, nichtmetallische Bestandteile von metallischen und auch diese untereinander zu trennen. Hierzu finden als Vorbehandlung unter anderem die Sortierung, die Zerkleinerung, die Magnetscheidung, die Wirbelstromscheidung, die Gravimetrie und die optische Sortierung Anwendung. In Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 sind beispielhafte Möglichkeiten zur mechanischen sowie physikalischen Aufarbeitung von E-Schrotten aufgezeigt. [9,11]

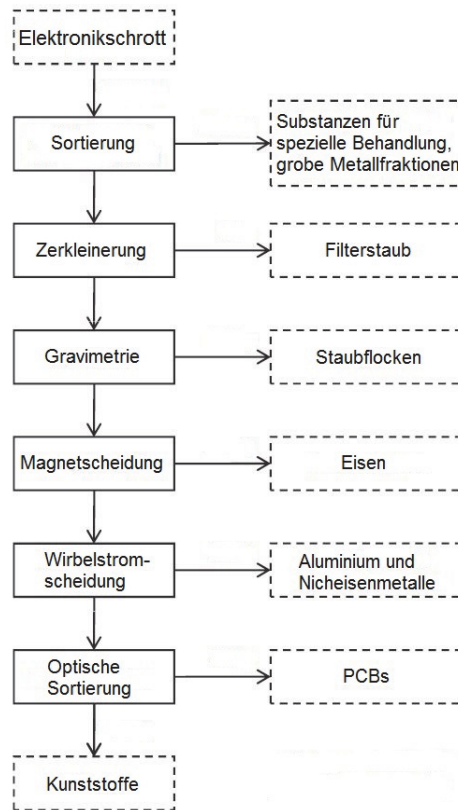


Abbildung 3-3: Fließbild der Vorbehandlung von Elektronikschrott I [9]

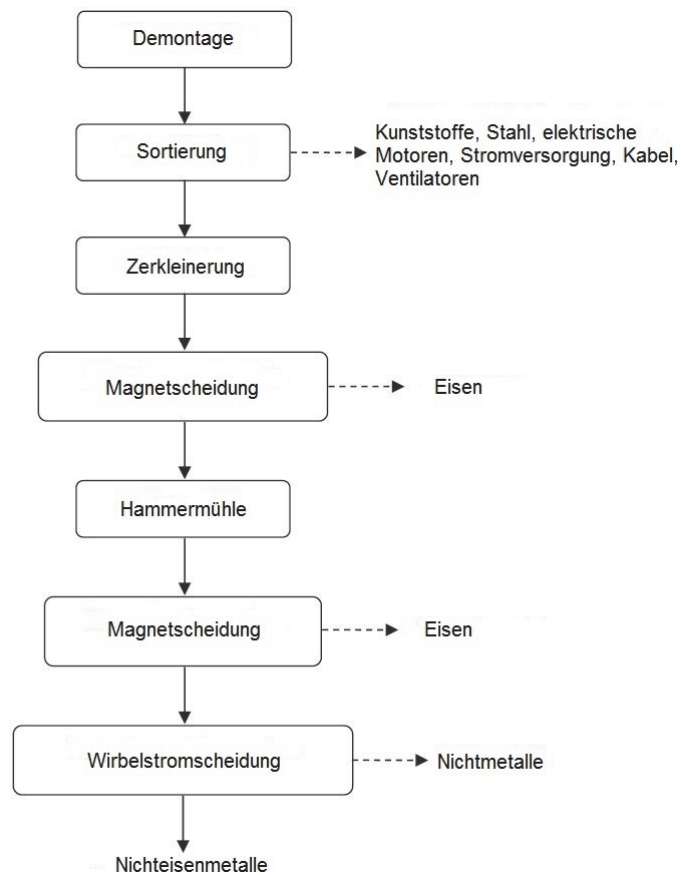


Abbildung 3-4: Fließbild der Vorbehandlung von Elektronikschrott II [11]

Zur pyrometallurgischen Weiterverarbeitung kommen Verfahren, wie die Behandlung in einem TBRC (Top Blown Rotary Converter) und in einem Konverter zur Erzeugung von Blisterkupfer (Peirce-Smith) sowie eine Anodenraffination und eine Edelmetallraffination, zum Einsatz. Diese auf der traditionellen primären Kupferroute beruhende Verfahrensweise ist weltweit am verbreitetsten. Neben der üblichen Gewinnung von Kupfer erfolgt eine Aufarbeitung der im Anodenschlamm gesammelten Edelmetalle, wie Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zusätzlich lassen sich beim Schmelzvorgang andere Metalle (z.B. Pb) rückgewinnen. Das Vorteilhafte an den organischen Bestandteilen der Elektronikschrotte wäre der Einsatz dieser als Reduktionsmittel und Energielieferant in den Schmelzprozessen. Jedoch auf Grund der Tatsache, dass diese sekundären Rohstoffe Halogene enthalten, führt eine Verbrennung zur Bildung von Dioxinen und Furanen, welche sich auf die Umwelt schädlich auswirken. Daher ist bei dieser Anwendung eine aufwändige und kostenintensive Abgasreinigung auf Grund der großen Abgasvolumina von Nöten. Nachfolgend finden sich pyrometallurgische Verfahren zur Rezyklierung von vorbehandelten Elektronikschrotten wieder (siehe Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6). [9,11]

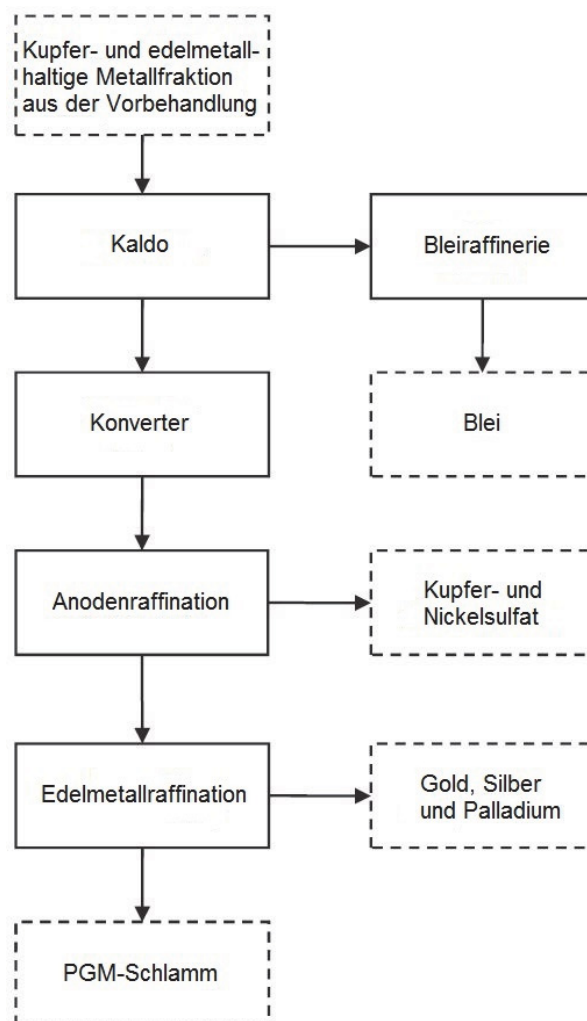


Abbildung 3-5: Fließbild der pyrometallurgischen Verarbeitung von Elektronikschrotten I [9]

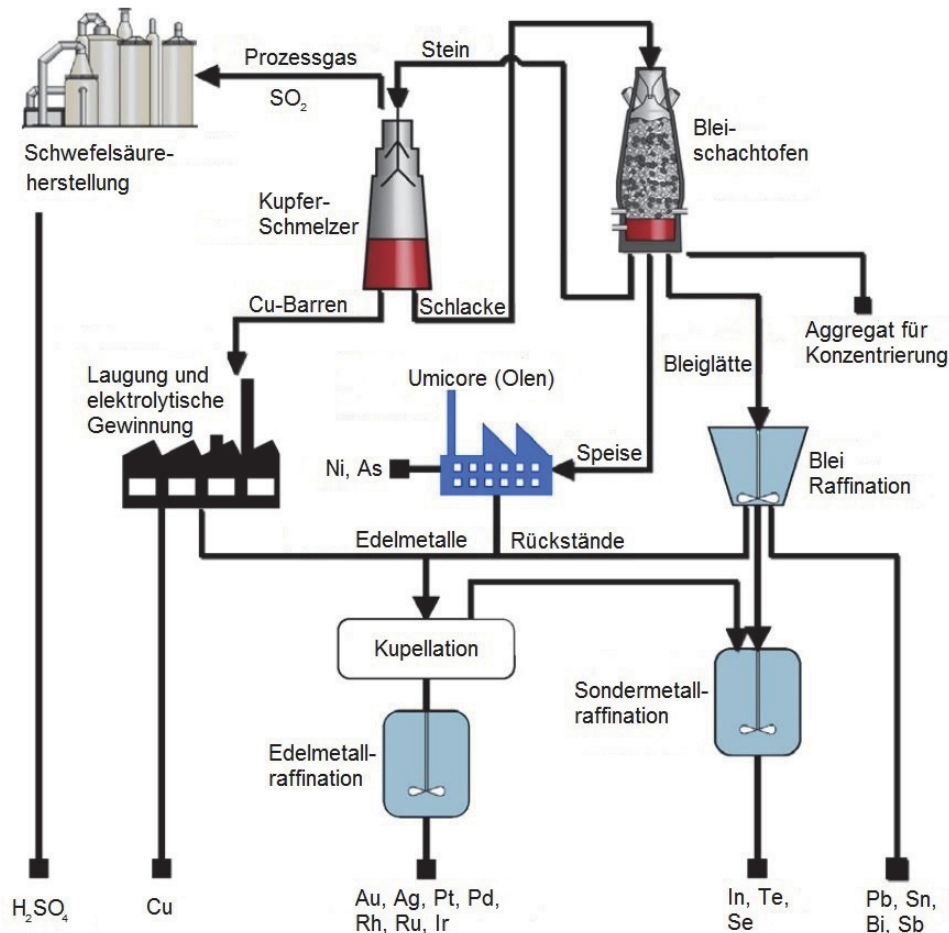


Abbildung 3-6: Fließbild der pyrometallurgischen Verarbeitung von Elektronikschrotten II [13]

Als Alternative zu den pyrometallurgischen Methoden gewinnt auch die Hydrometallurgie für das E-Schrottreycling immer mehr an Bedeutung. Die Vorteile hierin liegen in den verringerten Kosten, geringeren Umweltbelastungen (geringere Mengen an gesundheitsgefährdeten Abgasen oder Stäuben) sowie im hohen Metallausbringen. Diese Möglichkeit der Verwertung beinhaltet nach einer mechanischen Vorbehandlung die Laugung der Metalle mittels eines geeigneten Laugungsreagens, die Reinigung der angereicherten Lösung und schließlich die Gewinnung der Metalle. Angewendet wird zumeist eine oxidierende Laugung. Zur Rezyklierung von Kupfer findet häufig eine saure aber auch vereinzelt eine oxidative Laugung mit Ammoniak Einsatz. Auf Grund der hohen Preise der Edelmetalle ist dennoch der Fokus besonders auf die Rückgewinnung dieser gerichtet. Bevorzugt lassen sich hierbei Laugungsmittel wie Cyanid, Halogene, Thioharnstoffe und Thiosulfate einsetzen. In weiterer Folge finden Prozesse, wie eine Fest/Flüssig-Trennung und eine Laugenreinigung (z.B. Fällung von Verunreinigungen, Solventextraktion, Adsorption oder Ionenaustausch), statt. Eine Aufarbeitungsmethode zur Rückgewinnung verschiedener Metalle mittels hydrometallurgischer Methoden ist in Abbildung 3-7 zu sehen. [11]

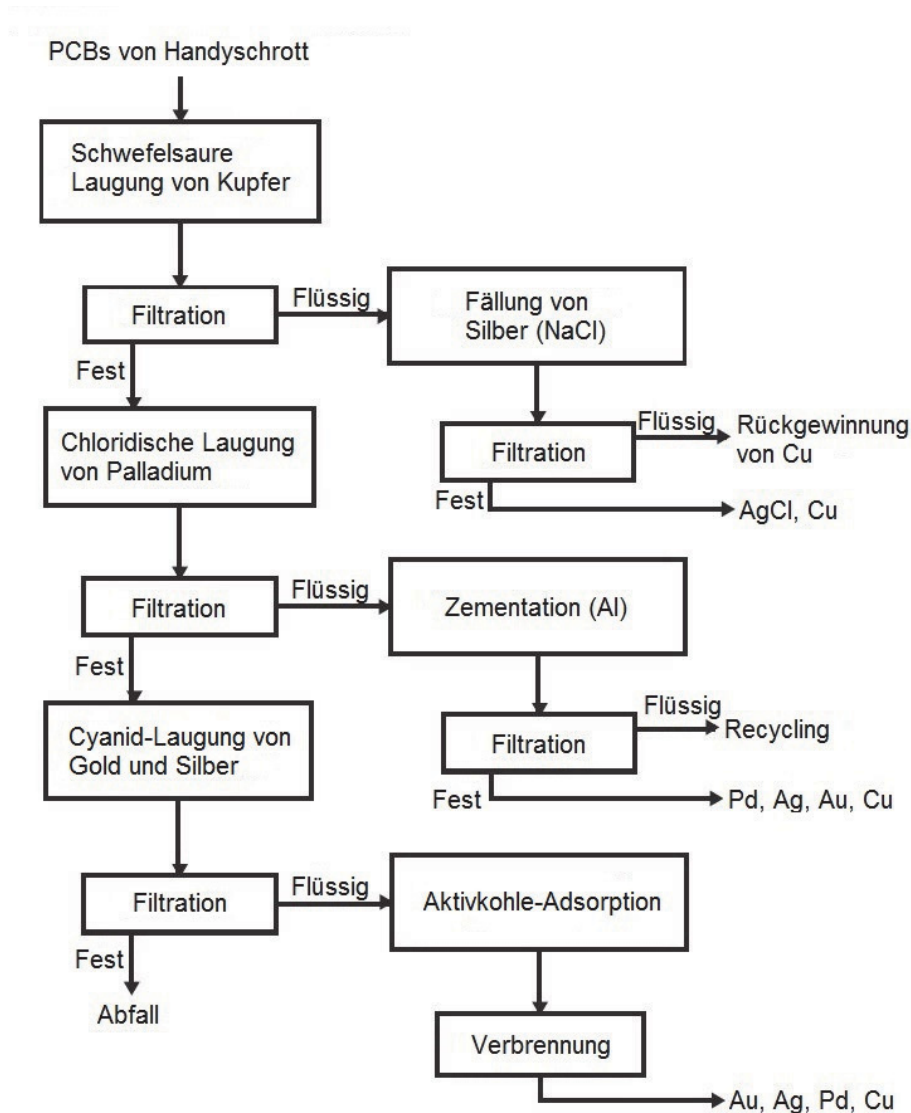


Abbildung 3-7: Fließbild der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Elektronikschrotten [14]

Neben den herkömmlichen Methoden zur Verwertung von EAG (insbesondere pyro- und hydrometallurgisch) besteht eine weitere unkonventionelle Möglichkeit diese aufzuarbeiten, nämlich die der Biometallurgie, welche bereits erfolgreich in der primären Gewinnung von Metallen (bevorzugt Kupfer) Anwendung findet. Diese vielversprechende Prozessvariante steckt jedoch in Hinblick auf das Recycling noch in den Kinderschuhen. Mikroben besitzen die Fähigkeit, Metallionen aus ihrer Umgebung an ihrer Zelloberfläche zu binden oder diese in die Zelle für diverse intrazelluläre Funktionen zu transportieren. Dies könnte eine selektive Gewinnung bestimmter Metalle fördern. Die Laugung auf biologischer Basis und die Biosorption sind die wichtigsten Verfahren dies umsetzen zu können. [15]

3.4 Charakteristika von Leiterplatten

In diesem Kapitel erfolgt eine Beschreibung der Leiterplatten, im Speziellen hinsichtlich deren Bestandteile (Metalle, Nichtmetalle) und dem Aufbau. Diese Eigenschaften sind in Bezug auf das Recycling dieser Elektronikschrotte essentiell.

3.4.1 Allgemein

Generell erfolgt weltweit, im Besonderen in Asien, die Produktion von Leiterplatten. Diese sind ein wesentlicher Bestandteil in der IT-Branche.

3.4.1.1 Wirtschaftliches

Im Vorhinein ist es notwendig, die wirtschaftlichen Aspekte bei der Produktion und beim Abfallaufkommen von Leiterplatten zu kennen.

2012 wurde ein weltweiter Vertrieb von rund 65 Mio. t elektrischen und elektronischen Geräten (~12 Mio. t in der EU), sowie ein Aufkommen an EAG von rund 49 Mio. t (~10 Mio. t in der EU) verzeichnet. Vom gesamten weltweiten Elektronikschrott entfallen massenmäßig ungefähr 3–5 % auf Leiterplatten. Hinsichtlich der Anzahl von PCB entspricht dies ungefähr 30 % der gesamten Elektronikaltgeräte. Zur Rezyklierung erfolgt auf Grund des fehlenden Know-Hows, der zurzeit unleistbaren Einrichtungen und dem Streben nach einer schnellen Rückgewinnung der Metalle meist nur eine Aufarbeitung in Hinblick auf Cu, Ag und Au. [8,16,17]

Besonders betroffen von dem Elektro- und Elektronikschrottaufkommen sind die Schwellen- und Entwicklungsländer. Zum einen „entsorgen“ die Industrienationen ihr Schrottaufkommen in diesen Staaten und zum anderen produzieren diese mittlerweile selbst mehr Abfall im Elektronikbereich als die Industrie- und Technologieländer. In Hinblick auf das Recycling fehlt es in diesen Nationen, z.B. in Indien oder Afrika, an den notwendigen umweltschonenden und die Ausbeute erhöhenden Technologien, wo die EAG teilweise im Freien verbrannt werden, um an die wertbehafteten Metalle zu gelangen. Da die Konzentrationen dieser Metalle (vor allem Edelmetalle) in diesen Schrotten durchaus höher sind als in Erzen, ist dies wiederum sehr lukrativ. Jedoch können dabei allein durch die gefährlichen Dämpfe gesundheitliche Schäden entstehen sowie eine Verschmutzung der örtlichen Bodenkultur durch Schwermetalle aus den Deponien resultieren. Ähnlich sieht diese Situation in China aus, wobei hier seit wenigen Jahren von der Regierung Maßnahmen gesetzt wurden, um die Umweltbelastung und gesundheitliche Schäden zu minimieren. [18,19,20]

Anhand von Abbildung 3-8 ist die weltweite Erzeugung von PCBs zu erkennen. Hierbei lassen sich Einbrüche in den Jahren 2000 und 2009 verzeichnen, welche auf etwaige Krisen (Dotcom-Blase 2000 sowie Finanz- und Wirtschaftskrise ab 2007) rückzuführen sind [21].

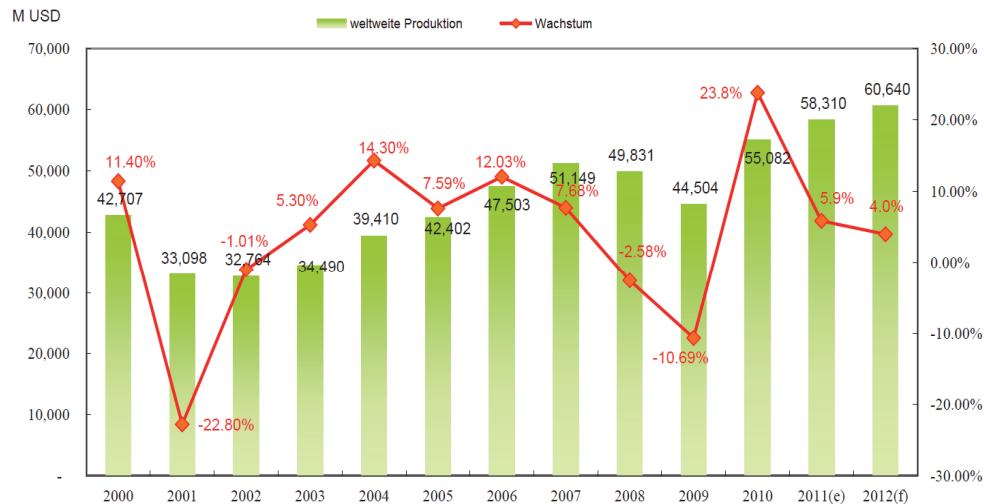


Abbildung 3-8: Weltweiter Produktionsverlauf von Leiterplatten [22]

Auf Grund des wachsenden Marktes in der IT-Technologie und der Tatsache, dass Leiterplatten ein essentieller Teil von elektronischen Geräten sind, führt die Tendenz zu einer steigenden Produktion und somit in weiterer Folge zu einem zunehmenden Reststoffaufkommen dieser Utensilien. Diese Produktionsprognose ist in Abbildung 3-9 veranschaulicht dargestellt (E = extrapoliert). [23]

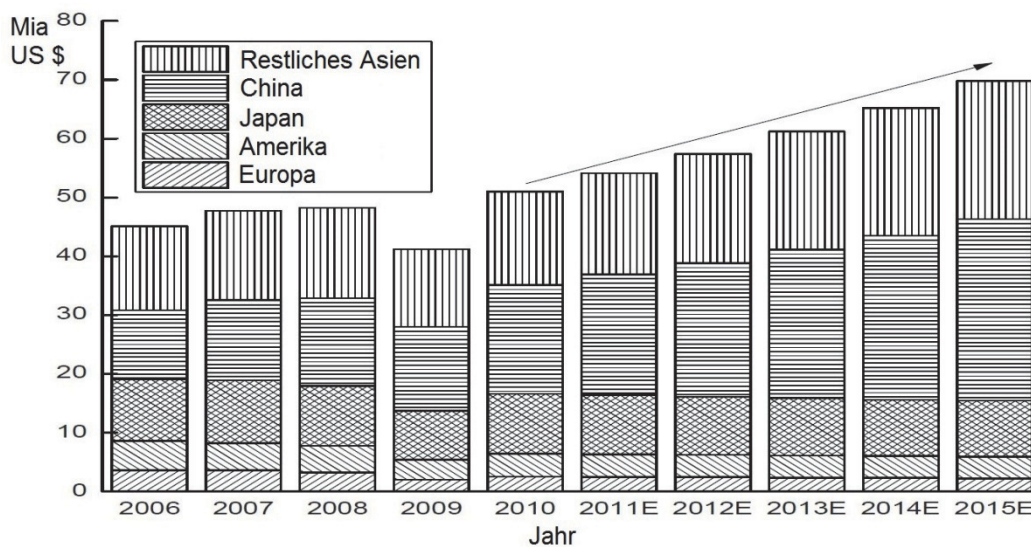


Abbildung 3-9: Prognosendarstellung der Leiterplattenproduktion [23]

Die Abbildung 3-10 zeigt zusätzlich die regionale Verteilung der Leiterplattenproduktion und dessen jährlichen Verlauf.

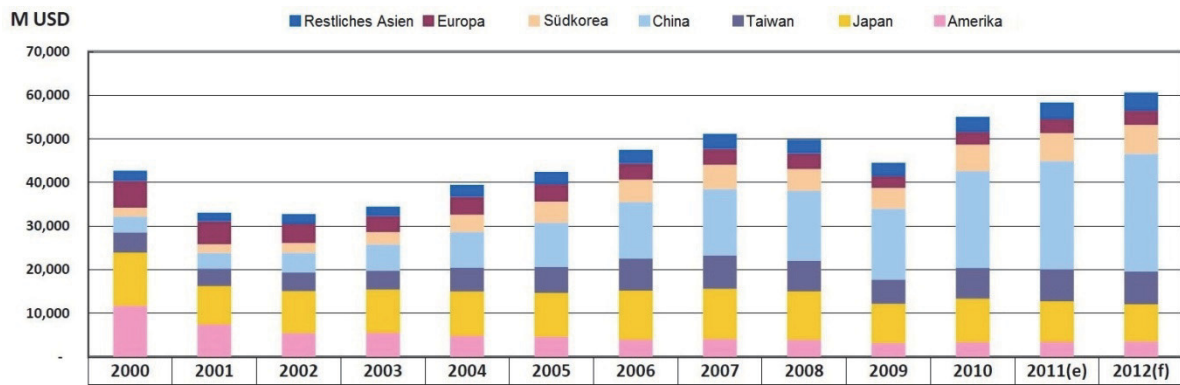


Abbildung 3-10: Regionale Verteilung der Leiterplattenproduktion [22]

Des Weiteren ist in Abbildung 3-11 der regionale Verlauf der Wachstumsrate der weltweiten Leiterplattenproduzenten bis zum Jahr 2010 zu sehen.

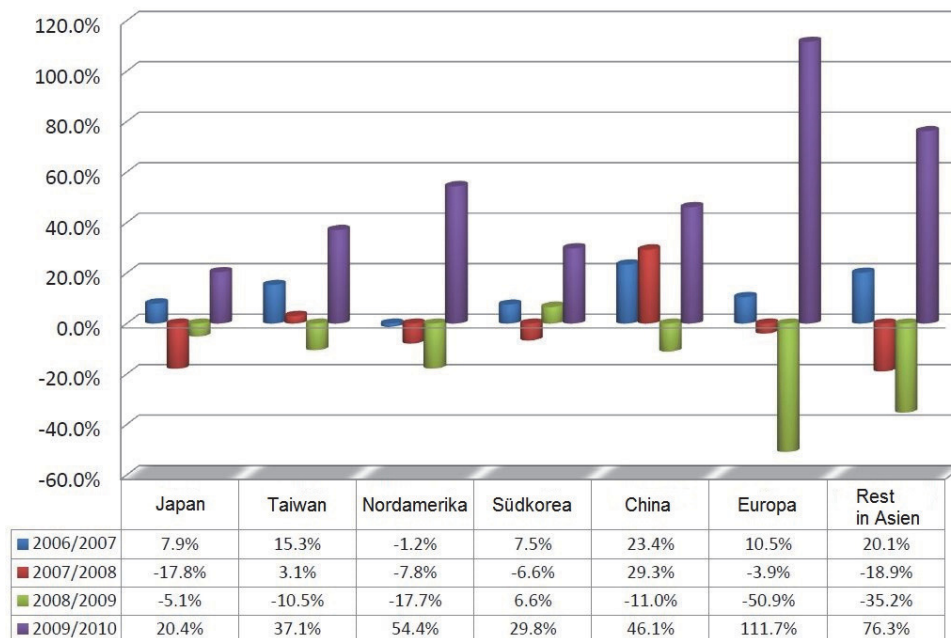


Abbildung 3-11: Verlauf der Wachstumsrate der Leiterplattenproduktion weltweit [22]

In Abbildung 3-12 ist die Verteilung der verschiedenen Leiterplattensysteme, welche in Westeuropa produziert werden, aufgezeigt. Die einzelnen Systeme werden in Kapitel 3.4.3 im Detail besprochen.

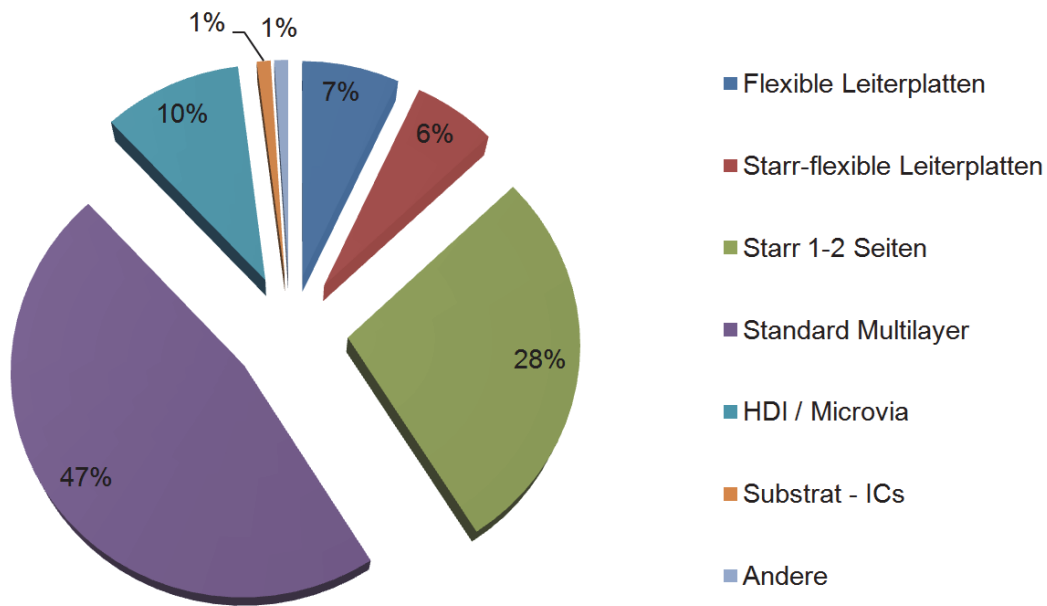


Abbildung 3-12: Prozentuale Verteilung der Produktion der unterschiedlichen Leiterplattenbauarten [24]

3.4.1.2 Anwendungsgebiete

Leiterplatten finden sich in allen elektronischen Geräten wieder. Beispiele hierfür sind vor allem Computer und Handys, aber auch andere Apparaturen, wie z.B. Kaffeemaschinen. Diese verbinden elektronische Bauteile über Leiterbahnen und Durchkontaktierungen, wobei die Notwendigkeit von Kabelverbindungen entfällt. Durch mechanische Befestigung (Verlöten in Bohrungen) erfolgt das Halten dieser Bauteile auf den Platinen. Mittels einer geeigneten Software lassen sich diverse Funktionen einstellen und somit können diese PCBs für eine Vielzahl an Anwendungen eingesetzt werden. [25,26,27]

Nachfolgend ist eine Liste für etwaige Gebiete, in welchen Leiterplatten Einsatz finden, aufgestellt: [28]

- Unterhaltungselektronik (PC, Mobiltelefon, digitale Armbanduhr, Fernseher, etc.)
- Telekommunikation (digitale Netzwerk-Ausrüstung, Funkgeräte, etc.)
- Industrielle Elektronik (Strommessgerät, Thermometer, Oszilloskop, Dehnmessstreifen, etc.)
- Militärische Elektronik (Wärmebildgerät, Nachtsichtgerät, Raketenlenksystem, etc.)
- Raumfahrt elektronik (Satellitensystem, Space Shuttle Kontrolle, etc.)
- Automobil-Elektronik (Klimaanlage, Zündkontrolle, Radio, etc.)
- Medizinische Elektronik (Herzfrequenzmessgerät, Beatmungsmaschine, etc.)

Die Abbildung 3-13 zeigt die prozentuelle Verteilung der Einsatzgebiete von Leiterplatten in Westeuropa. Ein großer Anteil wird hierbei von der Telekommunikation und diversen weiteren primär elektronischen Anwendungen eingenommen.

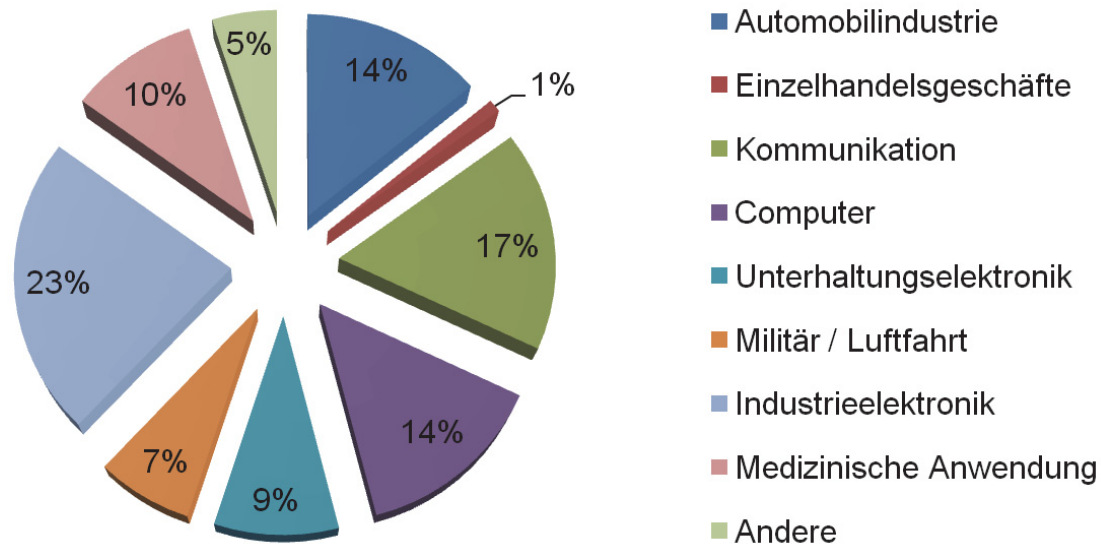


Abbildung 3-13: Prozentuelle Aufteilung der Anwendungen von Leiterplatten in Westeuropa [24]

3.4.2 Bestandteile der Leiterplatten

Im Vorhinein ist es wichtig, diverse Bestandteile und den Aufbau der Leiterplatten zu verstehen, um in weiterer Folge einen geeigneten Recyclingprozess in Hinblick auf die Rückgewinnung der Metalle und anderer Elemente sowie der Umweltschonung (Abgas) zu finden bzw. zu entwickeln.

Grundsätzlich spiegelt sich der Aufbau von Leiterplatten als eine heterogene Mischung aus organischem Material, Metallen und Glasfasern wider. Eine durchschnittliche PC-Leiterplatte besteht aus ungefähr 45 % Metallen, 27 % Kunststoffen sowie 28 % Keramiken. Auf Grund der unterschiedlichen Bauweisen und Anwendungsgebiete (Computer, Handy, etc.) variiert die Zusammensetzung, wodurch für Recyclingprozesse keine exakten Angaben der Bestandteile gemacht werden können. [29,30]

Am häufigsten tritt Kupfer, auf Grund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, als metallische Komponente auf. Als Lötverbindungen finden sich Zinn und das heute verbotene Blei wieder. Als Ersatz für Blei können Zink, Indium und diverse weitere (niedrigschmelzende) Metalle fungieren. In Hinblick auf die Edelmetalle sind vor allem Silber und Gold eingearbeitet, wobei der Einsatz von Gold auf Grund seiner hohen chemischen Beständigkeit als dünner Film erfolgt, um eine Oxidation der elektrischen Kontakte zu verhindern. Weiters sind auch Eisen, Aluminium und Nickel sowie unter anderem Platingruppenmetalle (Platin, Palladium) enthalten. [1,30,31]

Leiterplatten können in mehrere Kategorien eingeteilt werden, wobei diese nach der Anzahl der Schichten erfolgt. Mehrschichtige Platten weisen eine Anzahl von 2 bis 40 Schichten auf, wobei jede davon ein eigenes Schaltkreismuster besitzt. Als Trägermaterial fungieren Polymere, Glas oder Keramiken, welche flexibel oder steif ausgelegt werden können. Weiters besitzen modernere PCBs Glasfasermatten als Trägermaterial, auf Grund der höheren Flexibilität und des Risswiderstandes. Andere Bestandteile finden sich in Form von Epoxidharz, gewebten Glasfasern und bromiertes Epoxidharz als Flammschutzmittel wieder. [29,32]

Begründet durch die inhomogene Zusammensetzung der Leiterplatten ergeben sich bei den Analysen der Metallanteile unterschiedliche Werte (siehe Tabelle 3-1). Es muss auch zwischen den PCBs von Mobiltelefonen sowie aus Computern unterschieden werden. Beispielsweise ergibt sich ein höherer Nickelgehalt in Mobiltelefonen, da dieses Metall als Film unter den metallischen Kontakten der Tasten fungiert. Des Weiteren fällt ein höherer Gehalt an Blei und Zinn in Leiterplatten von PCs an, da hier größere Mengen an aufgetragenen Materialien auftreten. [30,33]

Tabelle 3-1: Vergleich der metallischen Zusammensetzung von Leiterplatten aus unterschiedlichen Geräten

Gew.-%	Mobiletelefone [30]	PC [30]	Videokassettenrekorder [33]	Gemischt [34]
Cu	34,49	20,19	20,10	16,00
Al	0,26	5,70	13,50	5,00
Fe	10,57	7,33	7,09	5,00
Zn	5,92	4,48	2,18	1,00
Pb	1,87	5,53	1,16	2,00
Sn	3,39	8,83	0,62	3,00
Ni	2,63	0,43	0,73	1,00
Ag	0,21	0,16	0,027	0,10
Au	0,00	0,13	0,003	0,025

3.4.3 Aufbau der Leiterplatten

Diese können wie folgt aufgebaut sein: [35]

- Doppelseitige durchkontaktierte Leiterplatten (siehe Abbildung 3-14)
 - Metallkern aus Cu oder Al, auf Grund der höheren Wärmeleitfähigkeit
 - Mit Al-Kern oder Cu-Einlage
- Mehrschicht-Leiterplatten (siehe Abbildung 3-15)
 - Dickkupfer (siehe Abbildung 3-16)
- HDI-Microvia-Leiterplatten
 - kupfergefüllte Microvias
- HDI-Anylayer-Leiterplatten
- Flexible und starr-flexible Leiterplatten (siehe Abbildung 3-17)

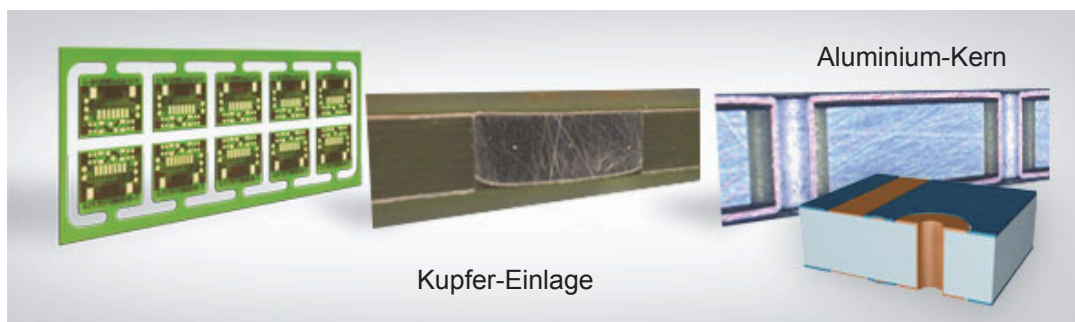


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung von doppelseitigen durchkontaktierten Leiterplatten [35]

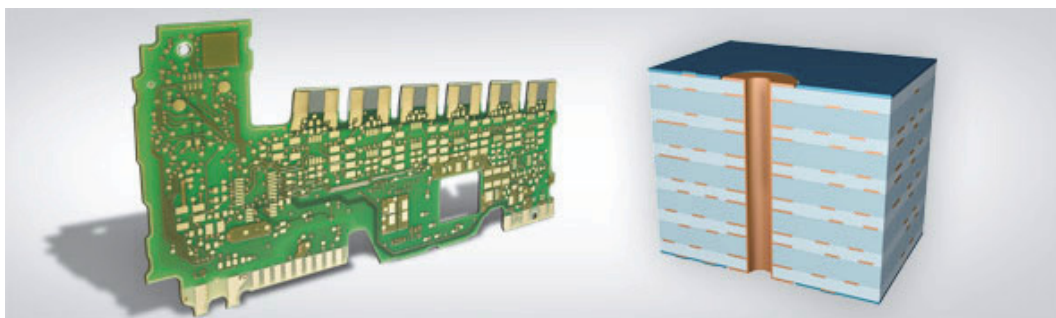


Abbildung 3-15: Prinzipieller Aufbau von Mehrschicht-Leiterplatten [35]

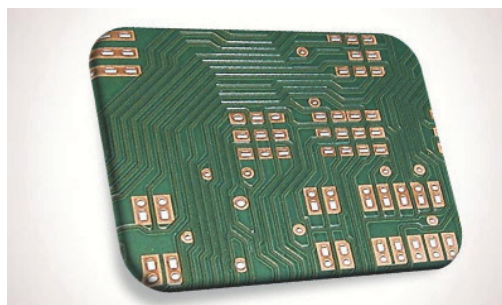


Abbildung 3-16: Ansicht einer Dickkupfer-Leiterplatte [35]

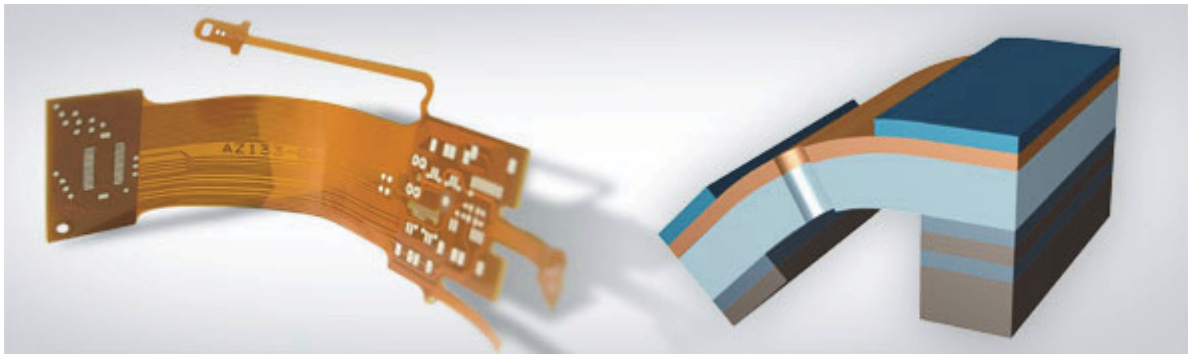


Abbildung 3-17: Schematische Veranschaulichung von flexiblen und starr-flexiblen Leiterplatten [35]

In Abbildung 3-18 ist ein prinzipieller Aufbau von Mehrschicht-Leiterplatten ersichtlich. Hierbei liegen die Kerne in der Mitte, welche aus Epoxidharz und Glasfasern aufgebaut sind. Als Außenlage dient eine Kupferfolie und die inneren Schichten bestehen aus sogenannten Prepregs. Bei diesen handelt es sich um vorimprägnierte Fasern, welche als Verstärkung für Faser-verbundkunststoffe Einsatz finden. [36,37]

Schicht 1	Kupferfolie	18 μm
	Prepreg 2116	110 μm
	Prepreg 2116	110 μm
Schicht 2	Kupferfolie	35 μm
	Kern	180 μm
Schicht 3	Kupferfolie	35 μm
	Prepreg 2116	110 μm
	Prepreg 2116	110 μm
Schicht 4	Kupferfolie	35 μm
	Kern	180 μm
Schicht 5	Kupferfolie	35 μm
	Prepreg 2116	110 μm
	Prepreg 2116	110 μm
Schicht 6	Kupferfolie	35 μm
	Kern	180 μm
Schicht 7	Kupferfolie	35 μm
	Prepreg 2116	110 μm
	Prepreg 2116	110 μm
Schicht 8	Kupferfolie	18 μm
Dicke nach Verpressen		1666 μm

Abbildung 3-18: Prinzipieller Aufbau einer Mehrschicht-Leiterplatte [36]

In Abbildung 3-19 ist ein weiterer Aufbau einer Mehrschicht-Leiterplatte zu erkennen, welche aus vier Lagen besteht.



Abbildung 3-19: Schematischer Schichtenaufbau einer Mehrschicht-Leiterplatte [27]

Eine weitere Möglichkeit des Aufbaus von PCBs zeigt Abbildung 3-20, worin die verschiedenen Lagen flexibler Leiterplatten zu sehen ist.

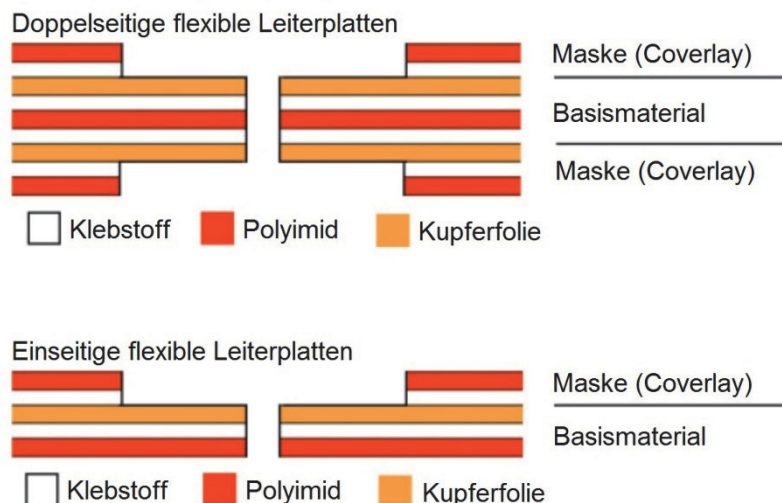


Abbildung 3-20: Mögliche Schichtenformationen von flexiblen Mehrschicht-Leiterplatten [27]

3.5 Pyrolyse von WEEE

Prinzipiell ist die Pyrolyse eine thermische Zersetzung organischer Substanzen unter Luftabschluss (sauerstofffrei) und tritt bei Temperaturen über 500 °C (Niedertemperaturpyrolyse) oder bei 700–900 °C (Hochtemperaturpyrolyse) auf. Dabei kommt es zu einer Entgasung. Diese Methode wird unter anderem zum Recyceln von Abfällen (Kunststoffen, Altreifen und Elektronikschrott) verwendet. [38]

Bei der Pyrolyse erfolgen eine Abgabe der flüchtigen Bestandteile (Gase, Teere) sowie ein Rückstand in Form eines festen Bestandteils. Dieses Verfahren kann als zweistufiger Prozess gesehen werden. Im ersten Schritt, bei geringeren Temperaturen, werden langkettige schwächere Brücken aufgebrochen und es entstehen kürzere Kohlenwasserstoff-

ketten, Teer und ein fester Rückstand. Das gasförmige Produkt dieser primären Pyrolyse besteht aus kurzkettigen Kohlewasserstoffen und diversen weiteren Gasen (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.). Die Substanzen der Teere setzen sich weiterhin aus langkettigen Kohlewasserstoffen zusammen und diese sind bei Raumtemperatur flüssig. Im weiteren Verlauf des Prozesses, der sogenannten sekundären Pyrolyse, können entweder eine Umwandlung dieser Teere in gasförmige niedermolekulare Substanzen oder eine Ablagerung im Feststoff erfolgen. [39,40]

Leiterplatten bestehen im Grunde aus glasfaserverstärktem Harz und diversen Metallen (Cu, Sn, Fe, Ni, Ag, Au, Pd, etc.). Bei der Anwendung in einer Verbrennung ergibt sich auf Grund der Flammschutzmittel in den glasfaserverstärkten Polymeren eine Emission von polybromierten Dibenzodioxinen und polybromierte Dibenzofuranen. Die Deponierung dieses Elektronikschrotts kann zu einer Umweltverschmutzung auf Grund von Schwermetallen und durch die Aufnahme der bromierten Flammschutzmittel im Grundwasser führen. Darum stellt die Pyrolyse dieser Abfallstoffe eine gute Alternative zur Verwertung von Leiterplatten nach ihrem Produktlebenszyklus dar. Hierbei wird der organische Bestandteil in einen flüssigen und einen gasförmigen Teil zerlegt, welche als Kraftstoff (nach einer weiteren Aufarbeitung auf Grund der enthaltenen Halogene) und Chemikalien Anwendung finden. Weiters lässt sich im Gegensatz zur Verbrennung ein geringerer Abgasanteil verzeichnen. Zusätzlich können neben der Verwertung der Metalle im festen Rückstand der Kohlenstoff und die Glasfasern genutzt werden. [41]

3.5.1 Vorteile der Pyrolyse von Elektronikschrotten

Ein Vorteil der Pyrolyse besteht in der Auftrennung der Bestandteile, um diese einer weiteren Verarbeitung zuzuführen. Hierbei erfährt die organische Phase eine Überführung in einen gasförmigen und einen flüssigen Zustand, wohingegen die anorganischen Komponenten (Metalle, Glasfasern, etc.) in fester Form zurückbleiben. Das Ziel der Verarbeitung des Rückstands liegt primär in der Anreicherung von beispielsweise Kupfer und Edelmetallen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der thermischen Wiederverwertung der Abgase, Öle und Teere, sowie eine Verwendung der letzten beiden als Reduktionmittel in weiteren metallurgischen Aufarbeitungsprozessen. [42]

Auf Grund der inerten Atmosphäre, welche bei der Pyrolyse erzeugt wird, erfolgt eine Unterdrückung der Bildung von schädlichen Abgasen, wie Dioxine und Furane. Dies ist auf den Sauerstoffausschluss, im Gegensatz zur direkten Verbrennung, zurückzuführen, was einen weiteren Vorteil dieser vorbereitenden Recyclingmethode darstellt. Nebenbei ermöglicht dies auch eine geringere Abgas- und Staubproduktion, wobei auch Verluste der Elemente minimiert werden. [41]

3.5.2 Verfahren zur E-Schrottverwertung mittels Pyrolyse

Zur Verarbeitung von Elektronikschrott, in weiterer Folge Leiterplatten, wurden mehrere Verfahren entwickelt, wobei hier eine Aufzählung und Kurzbeschreibung einer Auswahl erfolgt.

3.5.2.1 Konventionelle Pyrolyse von Leiterplatten

Im Rahmen der konventionellen Pyrolyse liegen unterschiedliche Verfahrensweisen vor, wie in verschiedenen Publikationen beschrieben ist.

Wie in Abbildung 3-21 zu erkennen ist, liegt bei dieser Art der Pyrolyse nur eine Stufe vor. In diesem Fall findet ein zylindrischer Edelstahl-Festbett-Reaktor, welcher mittels eines Widerstandsofens aufgeheizt wird, Anwendung. Das entstehende Abgas erfährt eine Abkühlung durch einen im Gegenstrom geführten und wassergekühlten Wärmetauscher. Somit findet eine Kondensation der flüssigen Bestandteile der Pyrolyse statt, welche in einem Flüssigkeitssammler einer Extraktion unterliegt. Der gasförmige Anteil verlässt den Prozess, nachdem es einen Filter aus Glaswolle durchlaufen ist. Die Temperaturen dieser Versuche belaufen sich auf ca. 700 °C. [42]

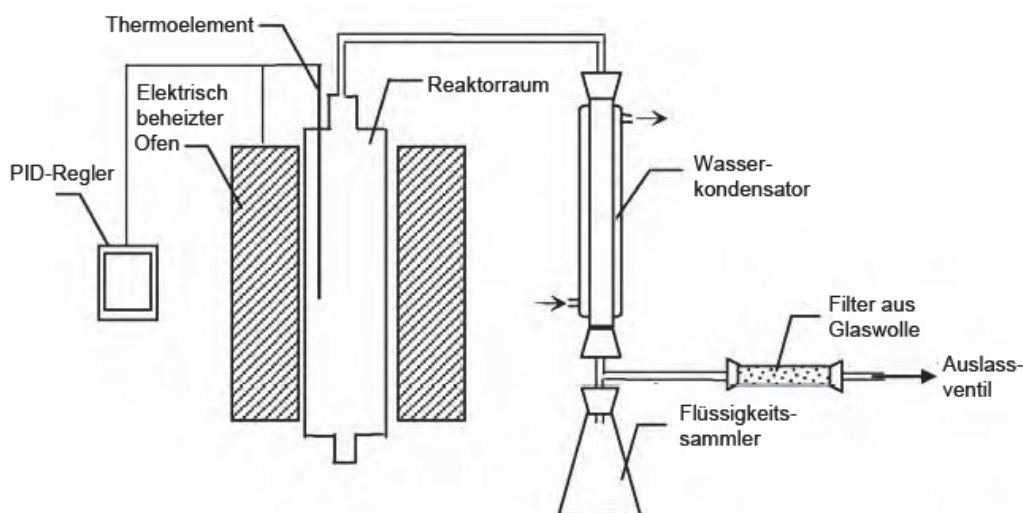


Abbildung 3-21: Darstellung des einstufigen Pyrolyseprozesses [42]

Zu erwähnen wäre, dass sich ein Großteil der entstehenden Öle dieser beschriebenen Pyrolysemethode aus Phenolen zusammensetzt, welche auf Grund der Zersetzung des Epoxidharzes entstehen. Somit ergibt sich die Möglichkeit diese Produkte zur Verarbeitung zu Phenol-Formaldehyd-Harze zu verwenden. [42]

In Abbildung 3-22 ist ein weiteres konventionelles Pyrolyseverfahren zur Verwertung von Leiterplatten zu sehen. Bei den Versuchen im Bereich von 200–600 °C ergab sich bei höheren Temperaturen ein Massenverlust von bis zu 25 %. Ferner erfolgten hier noch

Untersuchungen bei der Anwendung eines Luft-Stickstoff-Gemischs an Stelle von reinem Stickstoff. Der Massenverlust war dabei geringfügig höher, da auf Grund des eingeführten Sauerstoffs eine zusätzliche Oxidation des Kohlenstoffs stattfand. Des Weiteren war hierbei die Ausbeute von Kupfer in darauffolgenden Laugungsprozessen der Rückstände höher als der von unpyrolysierten Leiterplatten. Dies zeigt einen großen Vorteil der Anwendung der Pyrolyse auf. [17]

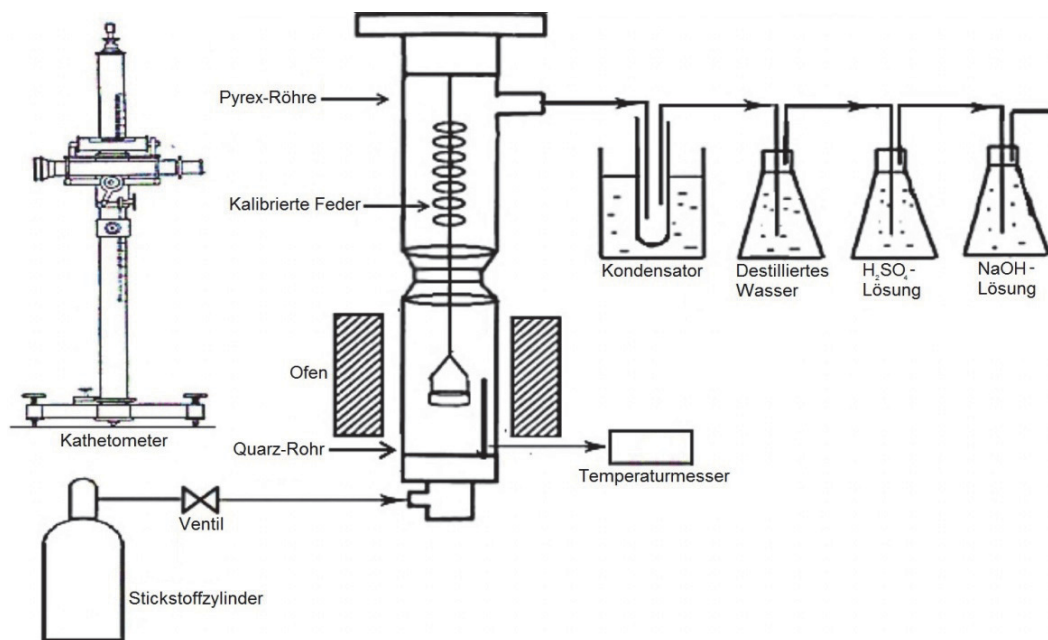


Abbildung 3-22: Schematischer Aufbau einer konventionellen Pyrolyse von Leiterplatten [17]

Um wertvolle Metalle aus dem Pyrolyseprozess wiederzugewinnen, sind nachfolgende Schritte (pyro- oder hydrometallurgisch) notwendig. Die Abbildung 3-23 zeigt ein schematisches Verfahren hierzu. Beim ersten Schritt erfolgt eine Pyrolyse unter Zugabe von NaOH, um in weiterer Folge eine niedrigere Schmelztemperatur der oxidischen Anteile und eine gute Trennung der Metalle von Nichtmetallen zu gewährleisten. Danach findet eine Anreicherung der edleren Metalle unter oxidierenden Bedingungen statt. Die letzte Maßnahme beinhaltet die Deoxidation der CuO-reichen Schlacke aus dem Vorprozess. Als Reduktionsgas wird hier das Pyrolyseabgas eingesetzt. [43]

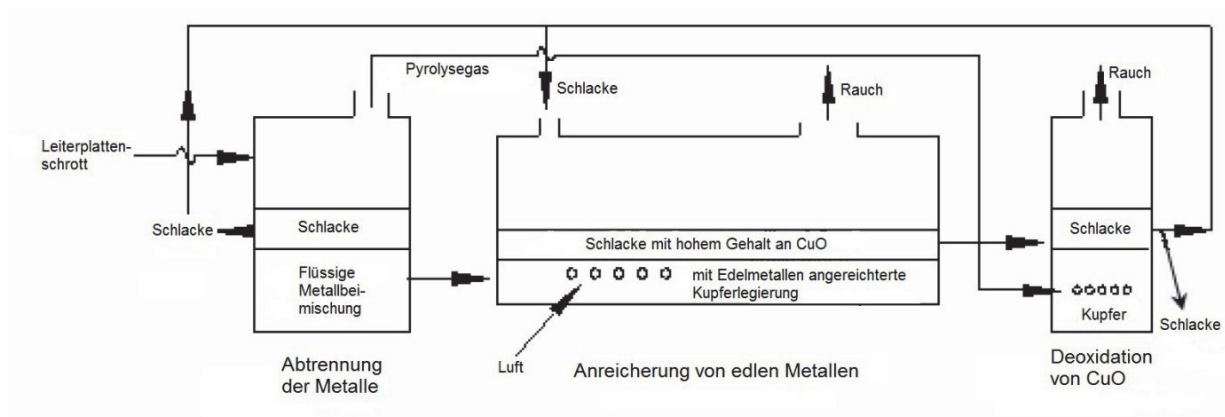


Abbildung 3-23: Prozessablauf eines dreistufigen Verfahrens zur Verwertung von Leiterplatten [43]

3.5.2.2 Pyrocom-Prozess

Das sogenannte Pyrocom-Verfahren stellt einen gestuften Prozess mit Pyrolyse und Verbrennung dar, wo die Reaktion der organischen Substanzen in einem Drehrohr stattfindet, welches gasdicht und indirekt beheizt ist. Aus dem vorliegenden Rückstand können in weiterer Folge die metallischen Bestandteile rückgewonnen werden, während aus den entstehenden Gasen eine Nutzung der Wärmeenergie erfolgt. Die Temperaturen des Pyrolyseprozesses belaufen sich auf 650–850 °C und die Verweilzeit lässt sich mittels der Neigung und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Drehrohrs einstellen. Der feste Rückstand erfährt einen Austrag über ein nasses oder trockenes System zur Lagerung für fortführende Prozessschritte. Des Weiteren findet das Pyrolysegas Einsatz als Heizgas nachdem es einer fünfstufigen Gasreinigung (Quenche, drei Wäscher, Aktivkohlefilter) unterzogen wurde. Zu beachten ist bei diesem Verfahren die Verwendung der eingesetzten Fraktion in den Pyrolyseprozess (fein oder grob), wobei es hier bei feineren Anteilen zu Anbackungen führen kann. Aus dem Pyrolysegas lässt sich nach einer Gasbehandlung ein gewisser Anteil an Pyrolyseöl gewinnen. Prinzipiell erfolgt bei diesem Verfahren eine Aufschließung der Metalle ohne deren Oxidation und ohne die Entstehung umweltschädlicher Gase (polychlorierte Biphenyle (PCB)). Reduzierende Bedingungen verhindern eine Bildung der Dioxine und Furane. Insgesamt lassen sich aus dem Feststoff, Metalle, eine kohlenstoffhaltige Brennstoff- und eine deponiefähige Inertstofffraktion gewinnen. Die primäre weitere Verwendung der Metallkonzentrate findet in einer Sekundärkupferhütte statt. Die Abbildung 3-24 zeigt schematisch den Pyrocom-Prozess. [44,45]

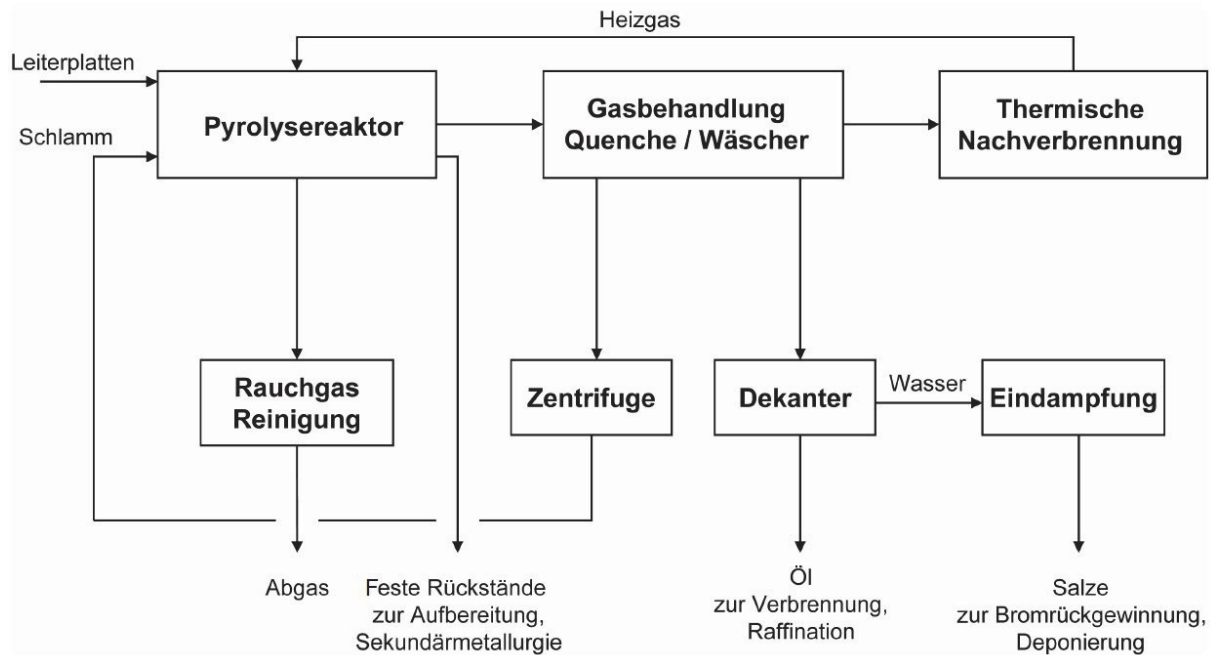


Abbildung 3-24: Fließbild des Pyrocom-Verfahrens [45]

3.5.2.3 Pyromaat-Verfahren

Dieser Prozess, welcher primär aus drei Stufen besteht (Pyrolyse, Vergasung, Schmelzen), dient in erster Linie zur Wiedergewinnung von Brom (Br) aus den Kunststoffteilen diverser elektrischer Geräte. Die Pyrolyse findet mittels einer integrierten Spirale in einem Reaktor statt. Während der Pyrolysekoks für Baustoffe Verwendung findet, erfährt das Pyrolysegas eine Konvertierung zu Synthesegas, welches verbrannt oder zur Stromerzeugung mittels Gasmotor eingesetzt wird. Der Pyrolyseprozess an sich erfolgt bei 550 °C, wobei anschließend eine Vergasung des gasförmigen Produkts bei einer Temperatur von über 1230 °C folgt. Das Brom wird alkalisch aus dem Synthesegas ausgewaschen, womit eine Ausbeute von bis zu 95 % dieses Elements erfolgt. In Abbildung 3-25 ist dieser Pyromaat-Prozess schematisch aufgezeichnet. [44,46]

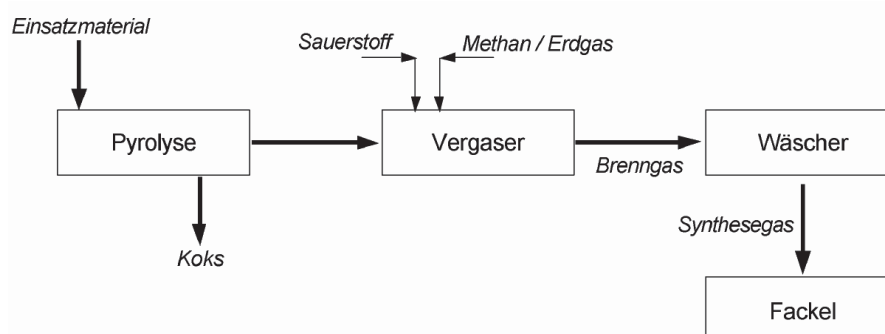


Abbildung 3-25: Fließbild des Pyromaat-Verfahrens [46]

3.5.2.4 Fraktionierte Pyrolyse (Haloclean®)

Diese stellt einen zweistufigen Prozess der Pyrolyse dar, welcher auch bei Elektronikschrott eingesetzt werden kann (siehe Abbildung 3-26). Bei geeigneter Führung (Temperatur sowie Verweilzeit) dieses Verfahrens besteht die Möglichkeit, aus derartigen Schrottfractionen Ölphasen zu erzeugen und in diesen bestimmte Substanzen anzureichern. Dies würde nach weiteren Überlegungen für Brom zutreffen (Verwendung diverser Zuschlagstoffe). Dazu erfolgt nacheinander eine Abtrennung der Schadstoffe (PVC zu Chlorwasserstoff), eine Gewinnung von Styrol und Ethylbenzol und schließlich die Herstellung eines chlorarmen Produkts. [44]

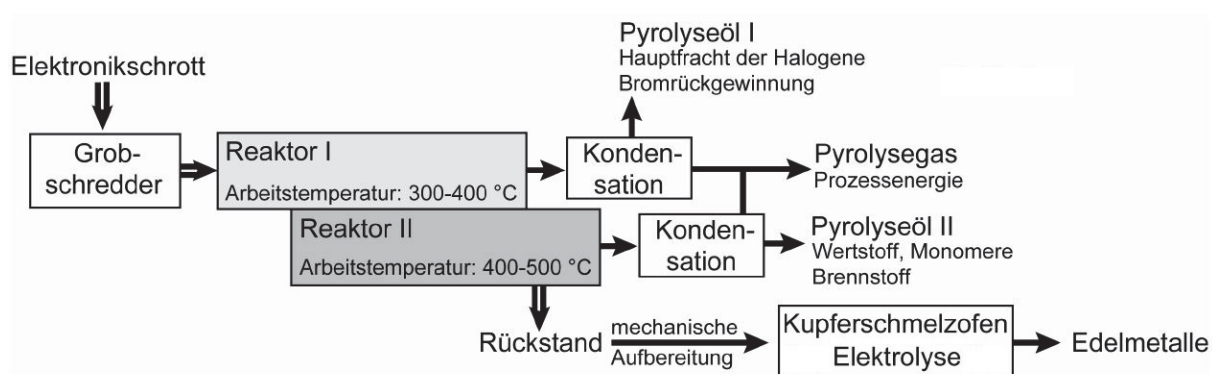


Abbildung 3-26: Fließbild der fraktionierten Pyrolyse [44]

Wie aus Abbildung 3-26 zu erkennen ist, werden zuerst alle elektrischen Altgeräte gebrochen und anschließend im ersten Reaktor pyrolysiert ($T = 300\text{--}400\text{ °C}$). Aus dem entstehenden Pyrolysegas ergibt sich ein kondensierbares Pyrolyseöl, welches als Hauptbestandteil Halogene beinhaltet. Aus diesem lässt sich Brom zurückgewinnen. Der feste Rückstand erfährt einen weiteren Pyrolyseprozess in einem zweiten Reaktor ($T = 400\text{--}500\text{ °C}$). Das hierbei zu gewinnende Pyrolyseöl besteht aus weiteren Substanzen (Phenole, Phosphatverbindungen), welche sich entweder zur Wiedergewinnung oder als Brennstoff eignen. Bei beiden Pyrolyseschritten entsteht ein Prozessgas, welches als Prozessenergie Anwendung findet. Zur eigentlichen Metallgewinnung erfolgt der Einsatz des festen Rückstands, womit eine weitere metallurgische Verarbeitung ermöglicht wird. Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens stellt der Haloclean®-Prozess dar (siehe Abbildung 3-27). [44]

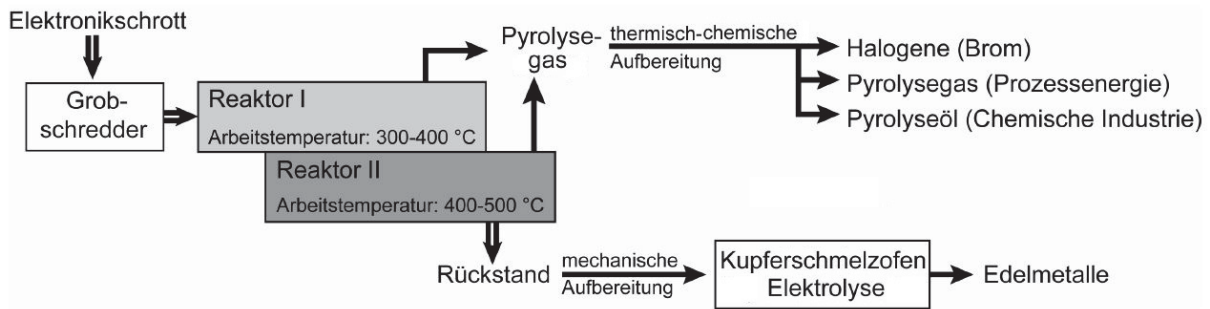


Abbildung 3-27: Fließbild des Haloclean®-Prozesses [44]

Im Gegensatz zum konventionellen fraktionierten Pyrolyseprozessschema erfahren die Abgase der beiden Prozessstufen eine Zusammenführung und eine anschließende thermisch-chemische Aufbereitung. Dadurch erfolgt die Gewinnung von einem bromhaltigen Rückstand (Halogene), ein an Brom verarmtes Pyrolyseöl, welches in der chemischen Industrie Anwendung finden kann, und ein Pyrolysegas für die Nutzung als Energieträger. Der feste Rückstand erfährt eine mechanische Aufbereitung, wodurch eine Grob- (Eisen und Buntmetalle) und eine Feinfraktion (Pyrolysekoks, Inertmaterial und Edelmetalle) entstehen. Beide Fraktionen finden Anwendung in der Weiterverarbeitung im Kupferschmelzofen, wobei der kunststoffhaltige Anteil gezielt zur Energieeinbringung eingesetzt werden kann. [44]

Als Pyrolysereaktor dieses Haloclean-Verfahrens eignet sich ein Drehrohr zur Abfallverwertung. Das Besondere an diesem Aggregat ist die Verwendung einer Schnecke, welche gezielt für eine vordefinierte Verweildauer des zu verwertenden Materials sorgt. Zusätzlich erfolgt die Verwendung von Edelstahlkugeln in diesem Reaktor, um den Wärmeeintrag in das Material zu verbessern. Die Abbildung 3-28 zeigt schematisch diese Anlage. [44]

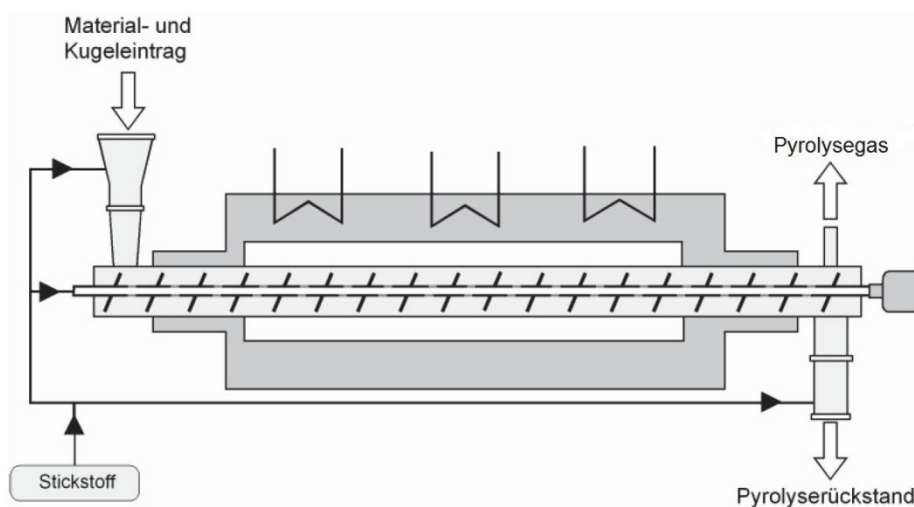


Abbildung 3-28: Schematischer Aufbau der Pyrolyse mittels Drehrohr [44]

3.5.2.5 Vakuum-Pyrolyse

Eine weitere Möglichkeit zur Verwertung von Leiterplattenschrotten besteht in der Anwendung einer Vakuum-Pyrolyse (siehe Abbildung 3-29). Der Sinn hierin liegt in der Vermeidung einer Inertgaszuführung (Stickstoff) durch Anlegen eines Vakuums zur Erzeugung einer neutralen Atmosphäre. Hierbei erfolgt nach der Pyrolyse eine Gravitations-Abscheidung, um die metallischen Bestandteile (in diesem Fall Kupfer) von den Glasfasern, welche im festen Rückstand ebenfalls zurückbleiben, zu trennen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung ergaben einen hohen Anteil an Kupfer im Feststoff, sowie auch Glasfasern und Kohlenstoff. Die Hauptbestandteile der Öle sind Phenole, bzw. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Abgas. [29]

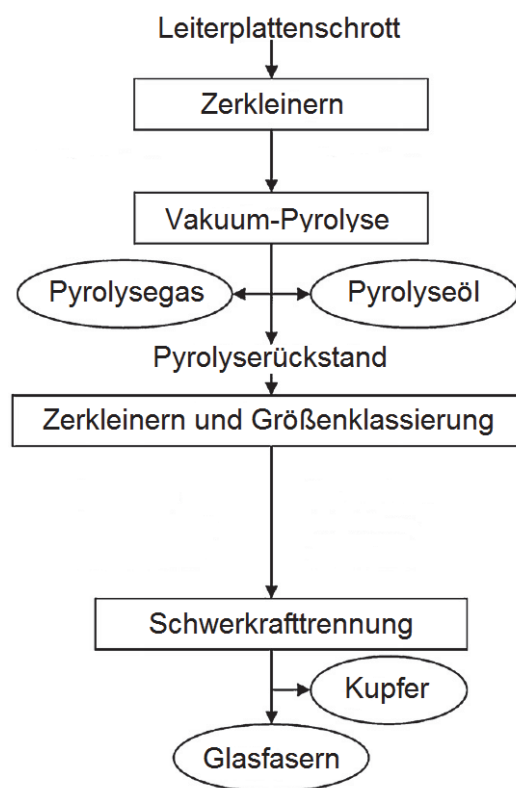


Abbildung 3-29: Fließbild der Vakuum-Pyrolyse von Leiterplatten [29]

3.5.2.6 Wirbelbett-Pyrolyse

Eine zusätzliche Methode zur Pyrolyse von PCBs ist, anstelle eines Fest- ein Wirbelbett zu verwenden (siehe Abbildung 3-30). Hierbei soll eine bessere Reaktionskinetik erreicht werden. Dieses System besteht neben dem Wirbelbett aus einer Stickstoffzuführung, einem Zubringer für den Schrott, einem Temperaturregler, einem Druckmess- und einem Kondensiersystem. Bei diesem Versuch wurde der Plastikanteil von Leiterplatten pyrolysiert. Die Erzeugung der Wirbelschicht erfolgt mittels Stickstoff als Trägergas (ca. 0,2–0,5 m/s)

und die Erhitzung mittels Elektroofen (Temperaturen: 400–600 °C). Die meisten Öle erfahren eine Gewinnung beim ersten Kondensator, welcher wassergekühlt ist. Das restliche Abgas wird beim zweiten Kondensator (Verwendung von Trockeneis) von den restlichen Ölen gereinigt. [41]

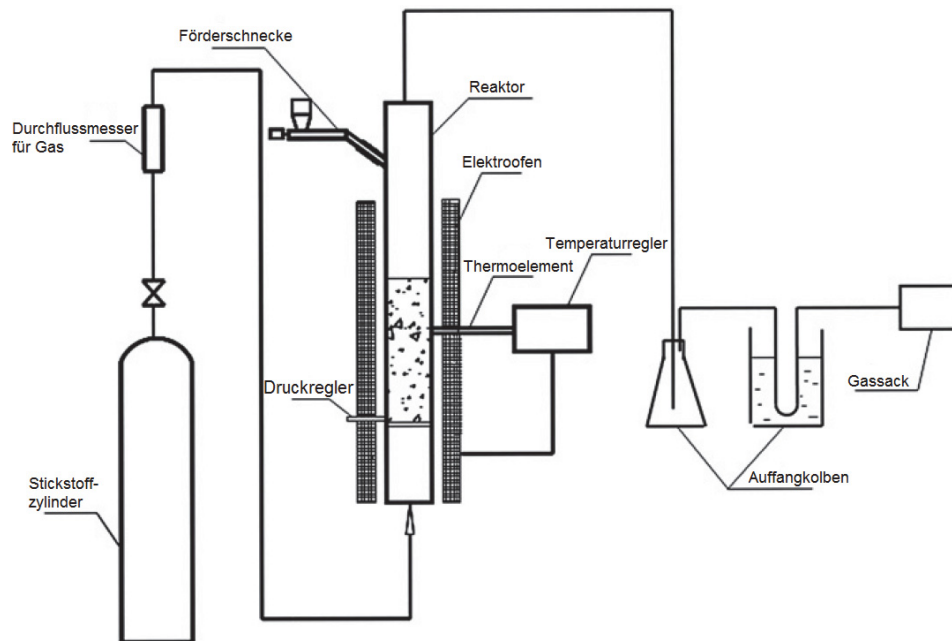


Abbildung 3-30: Schematische Darstellung der Pyrolyse unter Verwendung eines Wirbelbettes [41]

4 Untersuchungen zur Behandlung von Leiterplatten

Im nachstehenden Kapitel erfolgt eine Erläuterung der Versuchsdurchführung, im Besonderen der Pyrolyse. Um auch für weitere Untersuchungen Ergebnisse liefern zu können, ist auch eine Analyse der elementaren Bestandteile der Leiterplatten essentiell.

Das Probenmaterial beläuft sich auf rund 115 kg zerkleinerter Leiterplattenschrott, wovon für die Versuche jeweils 3 kg zur Durchführung herangezogen wurden. In Abbildung 4-1 ist das Einsatzmaterial zu erkennen.



Abbildung 4-1: Leiterplattenschrott, welcher zu den Pyrolyseversuchen herangezogen wurde

4.1 Charakterisierung

Um Detailaufnahmen von ausrangierten Leiterplatten zu erhalten, kam ein Stereomikroskop zum Einsatz. Mittels dieser Vorrichtung lässt sich die heterogene Zusammensetzung von diesen Schrotten gut erkennen, beispielsweise verschiedene Bauelemente, Leiterbahnen sowie diverse Fraktionsanteile (metallisch – nichtmetallisch). Aufnahmen, welche anhand dieses Gerätes gemacht wurden, finden sich in Kapitel 5.1 wieder. Weiters zeigt Abbildung 4-2 das verwendete Stereomikroskop.



Abbildung 4-2: Stereomikroskop (Zeiss SterEO Discovery V12) zur Vorcharakterisierung von Leiterplattenschrott

Um eine Aufteilung der beinhaltenden Elemente in Leiterplatten zu erhalten, erfolgte eine Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop (siehe Abbildung 4-3). Diese Anlage besitzt eine EDX-Einheit (energiedispersive Röntgenanalyse), womit die Atome in der Probe durch einen Elektronenstrahl angeregt werden und eine charakteristische Röntgenstrahlung abgeben. Somit lässt sich die elementare Zusammensetzung bestimmen.



Abbildung 4-3: Aufbau des Rasterelektronenmikroskops (Typ JSM 6400)

Um eine homogene und feine Fraktion des Leiterplattenschrotts zu erhalten, wurde hierzu zuerst dieser intensiv gemischt und gemahlen. Die Vorrichtungen hierfür zeigen Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5.



Abbildung 4-4: Aufbau des Mixers
(Mischer Diem DZ60VS)



Abbildung 4-5: Gemahlener PCB-Schrott
in der Schwingmühle (Siebtechnik
Scheibenschwingmühle-TS)

Anschließend fanden eine Probenpräparation des gemahlene Pulvers und eine Analyse durch das Rasterelektronenmikroskops (REM) auf deren elementaren Bestandteile statt. Einerseits erfolgte diese Messung mittels vorbereiteter Proben (siehe Abbildung 4-6). Andererseits konnten feinere Fraktionsanteile auch auf einen Stempel geklebt und mittels REM analysiert werden (siehe Abbildung 4-7). Da bei diesen Materialien eine Kohlenstoffunterlage verwendet wurde, fand zusätzlich eine Ausblendung dieses Elements bei der Auswertung statt.

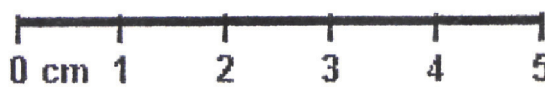


Abbildung 4-6: Präparierte Probe für
die EDX-Analyse



Abbildung 4-7: Aufgeklebtes PCB-Pulver auf
einen Stempel für die EDX-Analyse

Wie sich vor allem aus Abbildung 4-6 erkennen lässt, handelt es sich hierbei um eine sehr heterogene Mischung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in Kapitel 5.1 wieder.

4.2 Pyrolyse der Leiterplatten

Im Nachfolgenden sind die Parameter der Versuche, der Aufbau der Anlage und die Versuchsdurchführung der Pyrolyse erläutert.

4.2.1 Parameter der Versuchsdurchführung

Für eine nachvollziehbare Durchführung sind folgende Parameter für die Pyrolyse festgelegt:

- Temperaturbereich = 250–600 °C
- Haltezeit der Temperatur = 30–240 min

Mittels des Programmes MODDE (MODeling and DEsign) erfolgte die Festlegung eines Versuchsplans anhand der angeführten Parameter. Dadurch lassen sich die Experimente, welche für die Auswertung relevant sind, bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 15 Versuche (darunter 3 Zentrumsversuche, 8 Eckversuche und 4 Diagonalversuche) durchgeführt. Zur Auswertung und Erstellung eines geeigneten mathematischen Modells, verwendet diese Software spezielle Methoden, nämlich die multiple lineare Regression (MLR) und die Regression mittels der partiell kleinsten Fehlerquadrate (PLS). Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind Kapitel 5.2 zu entnehmen. Prinzipiell fanden die Versuche mit 3 kg Einsatzmaterial und einer Durchflussmenge des Stickstoffs von rund 22,5 l/min statt.

4.2.2 Aufbau der Anlage

Das Kernstück der Versuchsanlage besteht aus einem widerstandsbeheizten Elektroofen, in welchem eine Retorte eingesetzt ist. An der Unterseite dieser befindet sich eine Stickstoffzuleitung für die Erzeugung einer Inertgasatmosphäre im Pyrolyseprozess. Weiters erfolgt der Einsatz eines Käfigs mit den Versuchsproben (PCBs) in diese Anlage. Von der Retorte führt eine Abgasleitung in eine Wäschereinheit. Diese Abgasrohre bestehen aus drei Teilen, wobei die ersten beiden mit Heizwicklungen versehen sind (Heizung bis 400 °C), um ein etwaiges Anhaften der kondensierenden Teere und Öle aus der Pyrolyse in diesen zu vermeiden. Von der Wäschereinheit führt ein weiteres Abgasrohr hinaus, welches mit einem Abzug versehen ist, wobei zusätzlich drei Pumpen zum Einsatz kommen, welche das Wasser aus dieser in einem Kreislauf durchpumpen, um Abgasentwicklung und Geruchsbelästigungen vermeiden zu können. Die Pumpenleitungen mit den Sprühkegeldüsen sind am oberen Teil des dritten Abgasrohres der Pyrolyse, in der Mitte der

Wäschereinheit, sowie am oberen Teil des Abgasrohres der Wäschereinheit kurz vor dem Abzug angebracht. Der prinzipielle Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 4-8 zu sehen.



Abbildung 4-8: Prinzipieller Aufbau der Pyrolyseanlage

Die Abbildung 4-9 zeigt diese Pyrolyseeinrichtung im Betrieb. Hierbei sind zusätzlich die thermischen Isolationswicklungen um die Abgasrohre und die Temperature Messeinheit (Laptop) zu sehen.

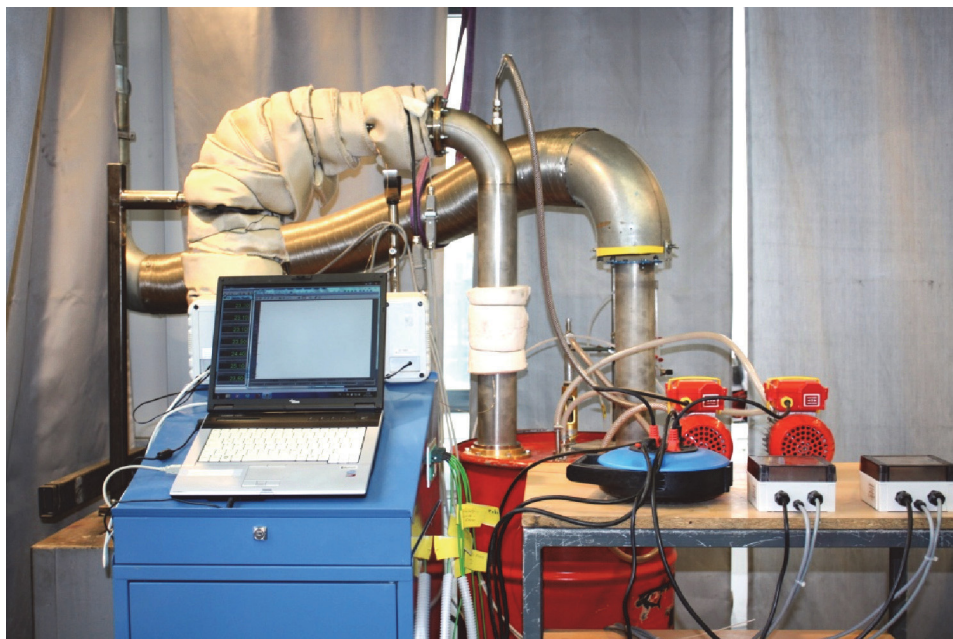


Abbildung 4-9: Pyrolyseanlage im Betrieb

Für die Prozessregelung sind an folgenden Punkten der Apparatur Thermoelemente angebracht:

- Ofeninnenraum
- Einsatzinnenraum
- Schaft (kurz oberhalb der Retorte)
- Abgasrohr 1
- Abgasrohr 2
- Abgasrohr 3
- Wäschereinheit

Die Aufzeichnung des Temperaturverlaufs erfolgt über Computer mittels des Programms DasyLab 10.0. In Abbildung 4-10 ist dieser beispielhaft als Diagramm dargestellt.

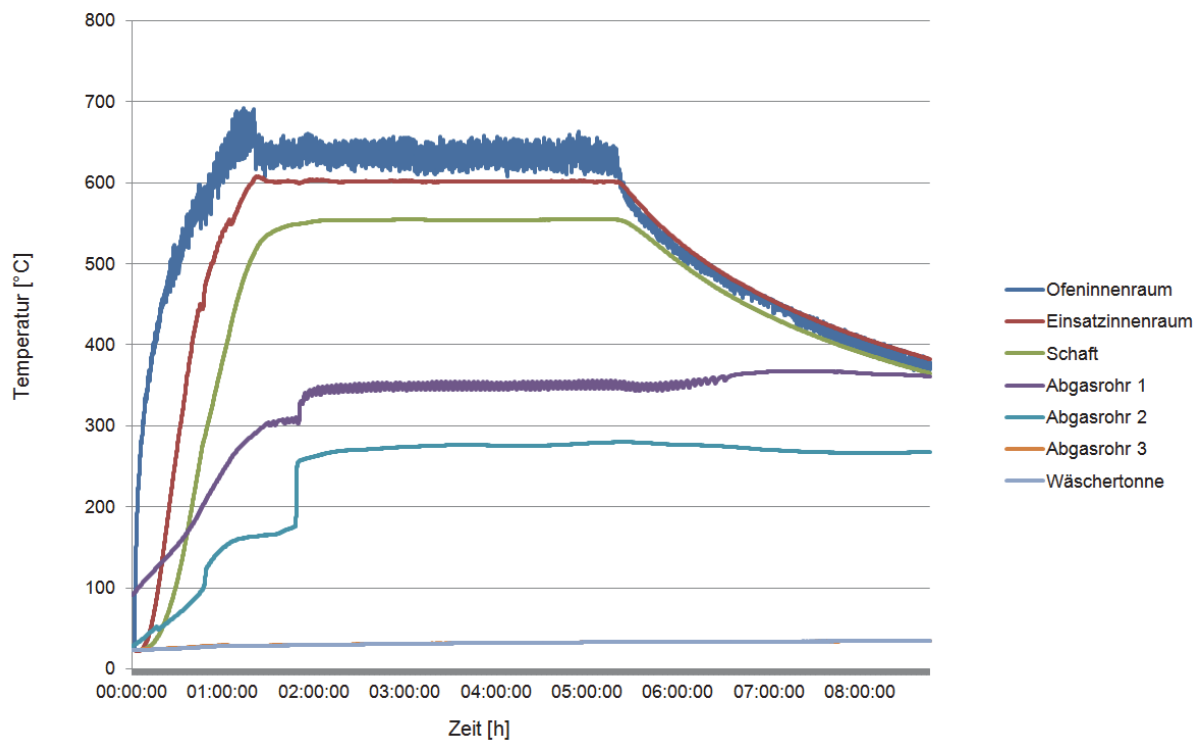


Abbildung 4-10: Temperaturverlauf während der Pyrolyse

4.2.3 Durchführung der Pyrolyse

Vor der eigentlichen Durchführung der Pyrolyse musste eine definierte Menge an PCB-Schrott abgewogen werden (meist 3 kg). Dieser wird in einem Materialkäfig gegeben und in die Retorte bzw. in den Elektroofen eingesetzt, nachdem eine Verbindung mit dem Abgasrohr hergestellt wurde. Nun finden folgende Punkte, bis der eigentliche Pyrolyseprozess beginnen kann, statt:

1. Aufheizen der ersten beiden Abgasrohre mittels der Heizwicklungen
2. Start der Aufzeichnung des Temperaturverlaufs mittels Computer
3. Abzugsanlage aktivieren
4. Stickstoffzuführung einschalten und Durchflussmenge regulieren
5. Pumpen einschalten
6. Oberseite des Ofenraums mittels Dämmmatten abdecken (um Wärmeverluste zu vermeiden)

Danach erfolgt das Einschalten des Ofens. Bei Erreichen der gewünschten Temperatur findet ein Halten dieser für eine bestimmte Zeit statt. Der Temperaturwert, welcher hierzu herangezogen wird, ist jener, der sich im Einsatzinnenraum befindet, wobei die Messung mittels Thermoelement vonstatten geht (für den Verlauf siehe Abbildung 4-10). Anschließend erfährt der Ofen eine Abschaltung und kühlt anschließend aus.

Während dieses Prozesses erreichen die flüchtigen Bestandteile der Leiterplatten als Abgas die Wäschereinheit, wobei die Teere und Öle in dieser zurückbleiben und die Produkte, welche auch bei Raumtemperatur gasförmig sind, diese über den Abzug verlassen. Nach dem Pyrolyseprozess wird der Reststoff der Pyrolyse entnommen und erneut abgewogen, um den Gewichtsverlust bestimmen zu können.

Insgesamt erfolgten drei Vorversuche, 15 Versuche mittels der oben genannten Parameter, sowie ein zusätzliches Experiment mit vorher fotografierten Leiterplattenteilen. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 5.2 zu finden. Zusätzlich fand nach den anfänglichen Untersuchungen eine Entnahme von Wasserproben aus dem Wäscher statt. Deren Analyse auf schädliche Bestandteile (Fluor, Chlor) ist ebenfalls in Kapitel 5.2 dargestellt.

4.3 Sieben der Leiterplatten

Um die Leiterplatten mengenmäßig in deren Größenfraktionen unterscheiden zu können, wurden weiters Siebversuche durchgeführt. Mittels Vibration der Partikelanteile fallen die feineren Fraktionen durch die diversen Siebe mit unterschiedlichen Maschenweiten. Die maschinelle Vorrichtung dieser Siebeinheit zeigt Abbildung 4-11.



Abbildung 4-11: Aufbau der Siebvorrichtung

Dabei erfolgt eine Einteilung der Fraktionen in folgende Partikelgrößen:

- > 4 mm
- 2–4 mm
- 1–2 mm
- 0,5–1 mm
- < 500 μm

Hierzu fand ein Sieben von Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse und des Pyrolyserückstands nach den jeweiligen Prozessen statt. Die Resultate sind in Kapitel 5.2.4 zu finden.

4.4 Schmelzversuche

Nachdem der Leiterplattenschrott einem Pyrolysevorgang unterzogen wurde, erfolgt zuerst das Einschmelzen des festen Rückstandes, um es in erster Linie auf Kupfer aufarbeiten zu können. Dies stellt den weiterführenden Weg dieses Recyclingprozesses dar und darüber hinaus lässt sich hierbei auf die enthaltene Menge an Kupfer und restlichen Metallen aus den pyrolysiertem Elektronikschrott schließen.

Eine vorab definierte Menge Kupfer diente als Vorlage, um die metallischen Bestandteile der Pyrolyserückstände sammeln zu können. Hierzu erfolgte die Verwendung einer Induktionsofenschmelzanlage ITG, welche eine Leistungsaufnahme von bis ca. 102 kW besitzt, und in welcher Metalle (Fe und Cu) bis 1600 °C erschmolzen werden können. Dabei kam ein geschichteter Tiegel (siehe Abbildung 4-12) zum Einsatz, in welchem zuerst das Erschmelzen von reinem Kupfer stattfand. Diese Kupferstücke sind in Abbildung 4-13 zu sehen. Der Tiegel erfuhr vor dem Chargieren des Kupfers eine leichte Erwärmung.



Abbildung 4-12: Geschichteter Tiegel Abbildung 4-13: Kupferstücke als Sammelmetall

Die Abbildung 4-14 zeigt den Induktionstiegelofen, welcher mit Dämmmatten ausgekleidet ist, im Betrieb. In Abbildung 4-15 ist die Erwärmung der Kupferstücke im Tiegel zu erkennen, während sich in Abbildung 4-16 diese bereits zum größten Teil verflüssigt haben.



Abbildung 4-14: Induktionstiegelofen im Betrieb



Abbildung 4-15: Tiegel mit sich erwärmenden
Kupferstücken



Abbildung 4-16: Bereits flüssiges Kupfer im
Tiegel

Zusätzlich wurde Holzkohle (siehe Abbildung 4-17) in den Tiegel chargiert, um eine reduzierende Atmosphäre zu erreichen. Während des Schmelzvorgangs fand je nach Verbrauch eine Nachchargierung dieses Reduktionsmittels statt. Nach dem Erreichen des flüssigen Zustandes erfolgte die Entnahme einer Probe, um eine Analyse der enthaltenen Elemente in dieser anfänglichen Schmelze anfertigen zu können, welche aus annähernd 100 % Kupfer bestehen sollte (siehe Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19).



Abbildung 4-17: Zerkleinerte Holzkohle
als Reduktionsmittel



Abbildung 4-18: Probe zur Ermittlung
der anfänglichen Zusammensetzung



Abbildung 4-19: Ablauf der Probennahme

Der Temperaturbereich, bei welchem diese Probe entnommen wurde und bei dem die nachfolgende Zugabe des pyrolysierten Leiterplattenrückstands stattfand, liegt bei ungefähr 1300–1400 °C, wobei die Messung mittels Temperaturmesssonde erfolgte. Zur Chargierung dieses Einsatzmaterials fand die direkte Eingabe der groben Fraktionsanteile (> 4 mm) aus den Siebversuchen Anwendung, wohingegen die feineren Fraktionsanteile (< 4 mm) zuerst in eine Kupferfolie eingewickelt wurden (siehe Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21). Vor jedem Zwischenschritt dieses Verfahrens (Temperaturmessung, Probennahme, Chargierung des Elektronikschrotts) erfolgte eine Abschaltung des Induktionsofens, um eine Ablenkung des Magnetismus bzw. ein Aufschmelzen der verwendeten Werkzeuge, und somit eine Verfälschung der folgenden Analyseergebnisse, zu vermeiden.



Abbildung 4-20: Feinfraktion des Pyrolyserückstands in Kupferfolie I

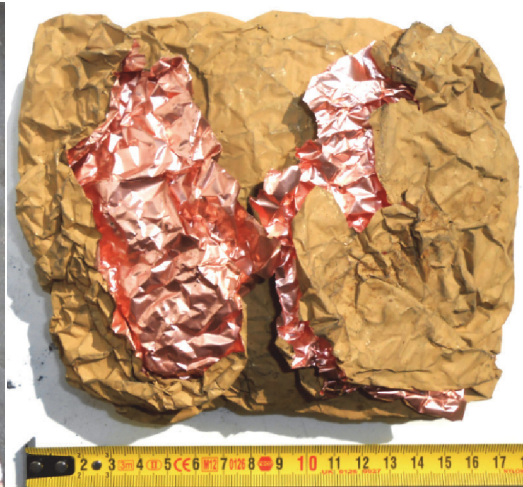


Abbildung 4-21: Feinfraktion des Pyrolyserückstands in Kupferfolie II

Durch Eintauchen dieser Materialien in das Kupferbad, erneuter Zugabe von Kohle als Reduktionsmittel sowie eines weiteren Erhitzens des Ofens fand auch das komplette Erschmelzen dieses Schrottes statt. Die Abbildung 4-22 zeigt den frisch chargierten Schrott im Tiegel und in Abbildung 4-23 ist zu erkennen, wie dieser bereits etwas abgesunken und somit geschmolzen wurde. Die leicht bläulichen Flammen deuten auf eine Verdampfung des Zinks hin ($T_v = 907 \text{ °C}$).



Abbildung 4-22: Tiegel mit frisch chargiertem Schrott



Abbildung 4-23: Tiegel mit bereits größtenteils aufgeschmolzenem Schrott

Anschließend erfolgte die Entnahme des Tiegels aus dem Ofen (siehe Abbildung 4-24), wobei die Abkühlung des Metalls in diesem an Luft bzw. in einer weiters bestehenden reduzierenden Atmosphäre (Kohle im Tiegel) stattfand (siehe Abbildung 4-25).



Abbildung 4-24: Entnahme des Tiegels aus dem Ofen



Abbildung 4-25: Auskühlen des Tiegels an Luft

Der Vorgang des Schmelzens dauerte ungefähr eine Stunde und ist ab dem Zeitpunkt des Aufheizens des Tiegels bis zur Entnahme von diesem zu rechnen.

Nach dem Abkühlen des Metalls sowie der Schlacke im Tiegel und dessen Entnahme (siehe Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27) wurde ersteres auseinandergeschnitten (siehe Abbildung 4-28), um eine Analyse mittels Funkenspektrometrie durchzuführen. Damit zusätzlich auf die Elementmassen geschlossen werden kann, erfolgte eine Abwaage der einzelnen Fraktionen. Die Ergebnisse hiezu sind in Kapitel 5.3 zu finden.

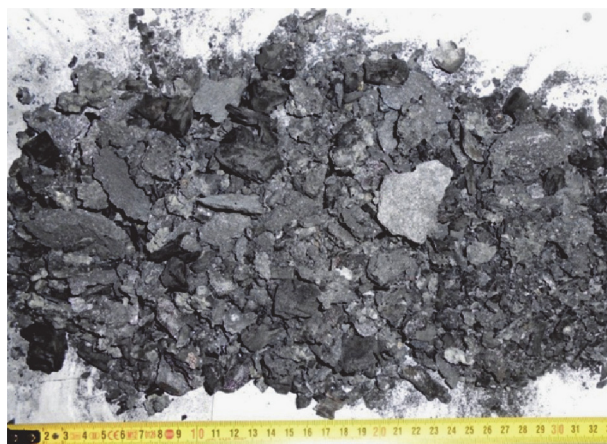


Abbildung 4-26: Schlacke aus dem Schmelzversuch

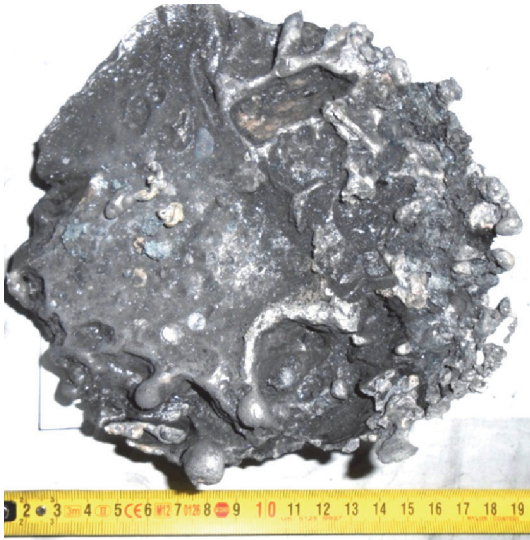


Abbildung 4-27: Metallstück aus dem Schmelzversuch



Abbildung 4-28: Zerschneiden des Metallstücks für weitere Analysen

Die Abbildung 4-29 zeigt das verwendete Funkenspektrometer, welches zum Einsatz für die Ermittlung der enthaltenen Elemente in den Metallproben kam.



Abbildung 4-29: Funkenspektrometer (SPECTRO MAXx) zur Ermittlung der Elementgehalte

Zusätzlich war es von weiterem Interesse, die Schlacke zu analysieren. Hierzu erfolgte zuerst das Brechen dieser mittels eines Backenbrechers (siehe Abbildung 4-30). Dabei werden die Schlackenanteile bei einem Zerkleinerungsvorgang gebrochen, während sich die

metallischen Bestandteile, welche sich unter Umständen noch in der Schlacke befinden, höchstens duktil verformen und ihre prinzipielle Größe aber beibehalten. Damit ist eine gute Trennung nach der Korngröße möglich.

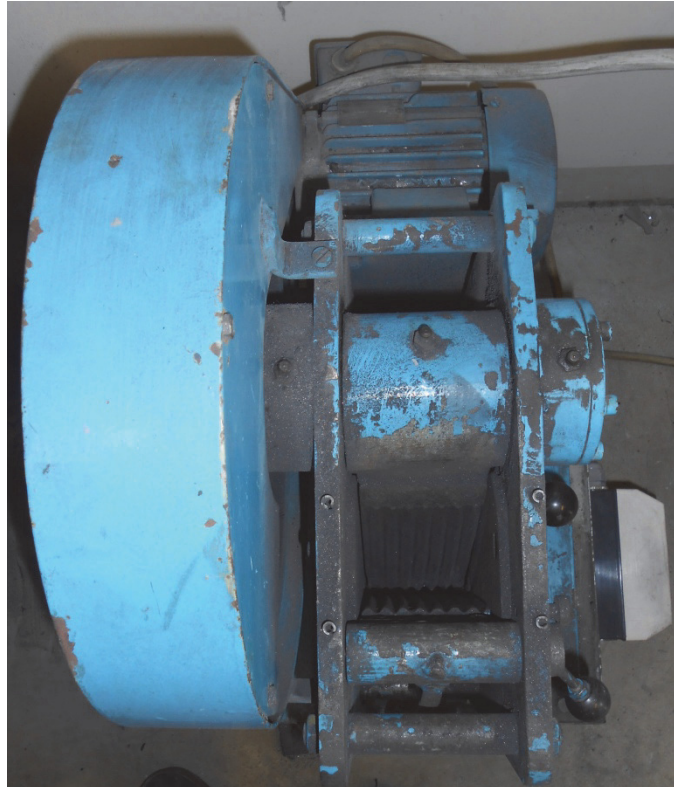


Abbildung 4-30: Backenbrecher zur Zerkleinerung der Schlacke

Nach dem Brechen der Schlacke erfolgten ein Absieben der unterschiedlichen Fraktionen und ein anschließendes Abwiegen. Die Siebvorrichtung ist dieselbe, welche zur Auftrennung der Fraktionen der Leiterplattenschrotte verwendet wurde, und ist in Abbildung 4-11 zu sehen. Folgende Maschenweiten kamen hierbei zum Einsatz:

- > 6,3 mm
- 4–6,3 mm
- 1–4 mm
- < 1 mm

Die Resultate sind ebenfalls in Kapitel 5.3 zu finden.

5 Auswertung

In diesem Kapitel erfolgt eine Auflistung der Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen und Versuche mit dem Leiterplattenschrott. Im Besonderen seien hierbei die Untersuchungen mittels der Pyrolyse zu erwähnen, wobei in weiterer Folge das Heranziehen der Bestandteile aus diesen Tests für weitere Analysen erfolgte.

5.1 Charakterisierung (REM-Analyse)

Auf Grund der extrem vielfältigen und heterogenen Zusammensetzung von Elektronikschrotten ist es sehr schwierig, eine genaue Charakterisierung durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dies bezogen auf ausrangierte Leiterplatten, welche dennoch eine äußerst komplexe Zusammensetzung aufweisen. Für verschiedene Elementgehalte in PCBs aus der Literatur sei an dieser Stelle auf Kapitel 3.4.2, Tabelle 3-1 verwiesen.

Die Komplexität des Aufbaus von Leiterplatten lässt sich in Abbildung 5-1 wiedererkennen, welche mittels Stereomikroskop aufgenommen wurden. Hier sind vier Detailaufnahmen von geschreddertem Leiterplattenschrott zu sehen.

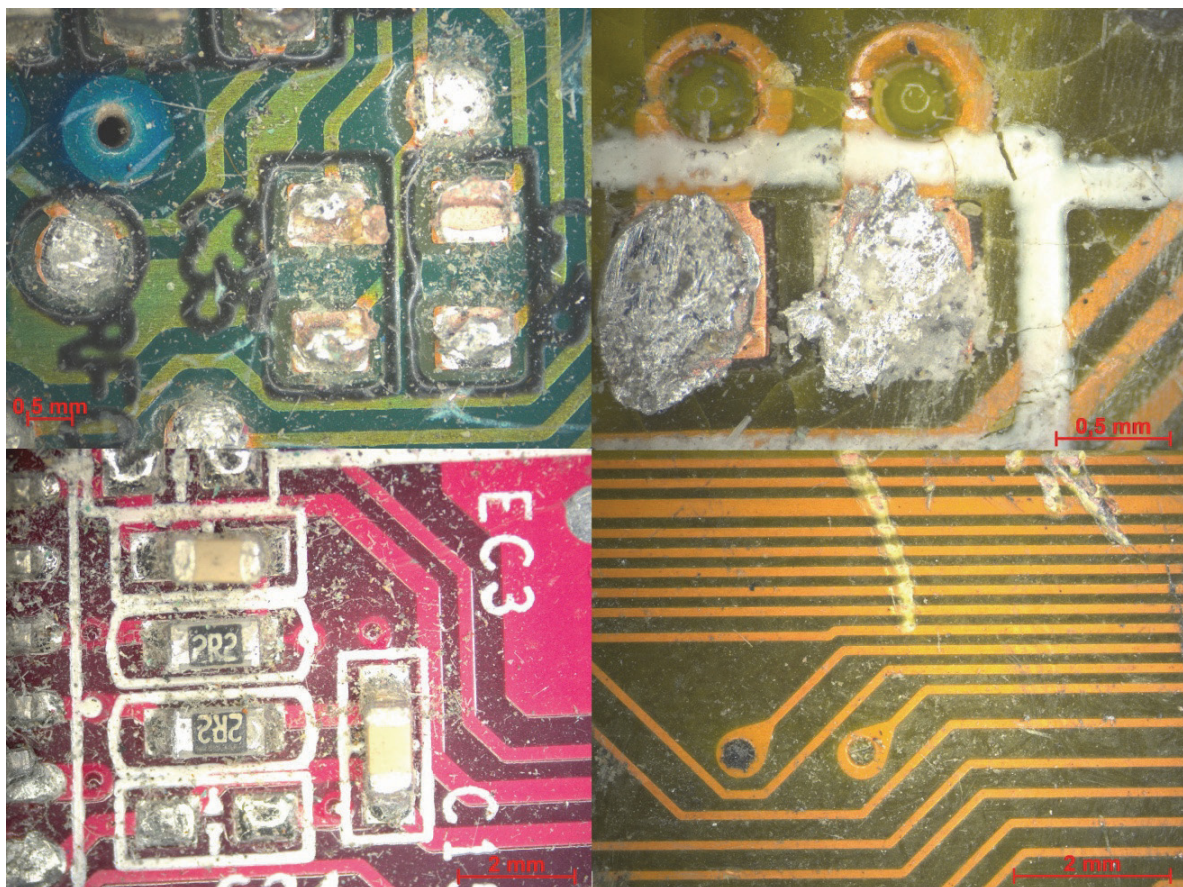


Abbildung 5-1: Vier Detailaufnahmen von zerkleinertem Leiterplattenschrott

Verschiedene Bauelemente verkomplizieren die Zusammensetzung dieses Elektronikschrotts. Weiters sind neben den Kupferbahnen Komponenten mit anderen Metallen abgebildet. Zusätzlich zeigt sich ein Großteil an Kunststoff, welcher eine Aufarbeitung dieser metallischen Bestandteile erschwert. Die gebrochenen Leiterplattenfraktionen erfuhren eine weitere Mahlung, um deren Zusammensetzung analysieren zu können.

Auf Grund der Tatsache, dass nicht die Möglichkeit bestand den Elektronikschrott feiner zu mahlen (mittels z.B. Kryotechnik), ergaben sich größere Partikel in den Proben. Somit erfolgte die Analyse nur mit größerem Material, woraus gewisse Schwankungen der Messwerte resultierten.

In Abbildung 5-2 sind diverse Spektren eines gemahlten Leiterplattenschrottpartikels angegeben, welche den zu analysierenden Bereich darstellt. Anhand dieser Illustration allein ist die Vielfalt des Aufbaus und der Zusammensetzung zu erkennen. In Spektrum 1 ließ sich fast reines Kupfer nachweisen (99,21 %). Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den weiteren hellen Bereichen in dieser Abbildung ebenfalls um dieses Metall handeln muss. Hierbei lässt sich erkennen, dass somit Leiterplatten einen beträchtlichen Teil an Kupfer enthalten. Hingegen besteht der Großteil in Spektrum 2 aus Brom (77,82 %), welches wie in Kapitel 3.4.2, als Flammenschutzmittel (bromiertes Epoxidharz) in Leiterplatten Anwendung findet. Das Spektrum 3 weist eine Mischung aus Silizium (30,16 %), Aluminium (6,79 %), Kalzium (19,87 %) und Brom (6,12 %) auf. Allein aus diesen Daten lässt sich schließen, welche komplexe und heterogene Zusammensetzung diese Art von Elektronikschrott besitzt.

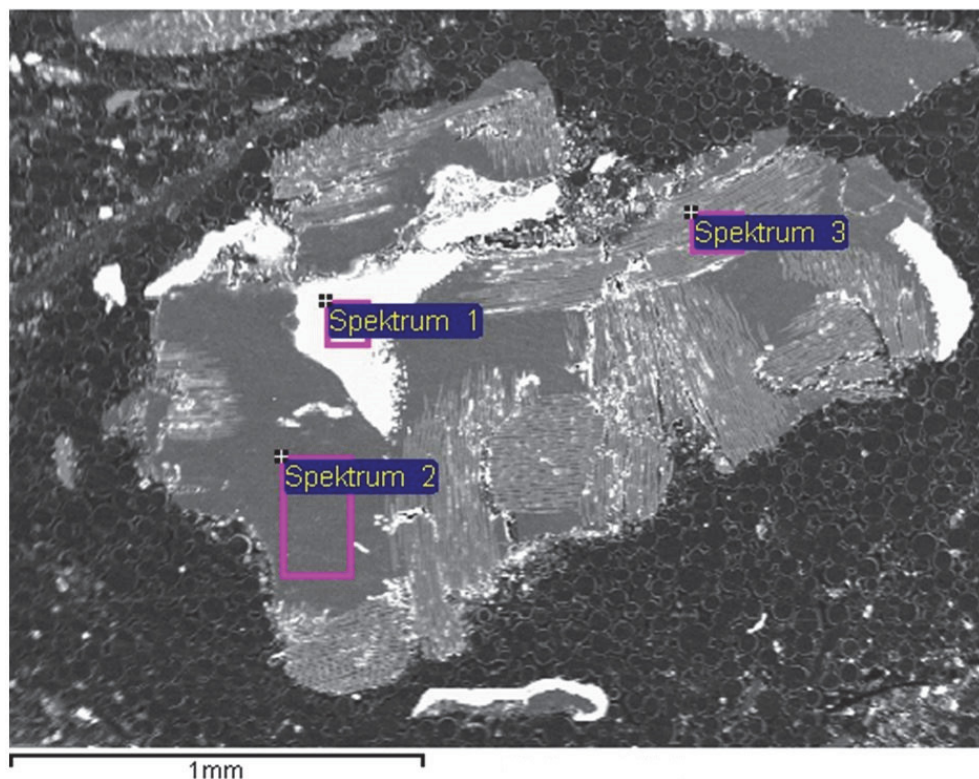


Abbildung 5-2: Spektren der EDX-Analyse von Leiterplattenschrott

Zusätzlich sei zu erwähnen, dass bei diesen Messungen immer ein erheblicher Anteil an Sauerstoff zu verzeichnen war (z.B. aus Glasphase, keramische Bauteile und Epoxidharz). Dieser kam zum Teil aber auch auf Grund der oberflächlichen Oxidation von diversen Metallen zustande.

Anhand weiterer EDX-Messungen, wobei als Beispiele die analysierten Bereiche in Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 zu erkennen sind, ergaben sich folgende Gehalte an wichtigen enthaltenen Elementen:

Tabelle 5-1: Massengehalte der Elemente von der EDX-Analyse

	Cu [%]	Al [%]	Si [%]	Fe [%]	Zn [%]	Ni [%]	Sn [%]	Br [%]	Cl [%]
Min.	2,45	12,76	16,90	2,82	1,22	0,49	1,57	3,88	0,54
Max.	3,12	16,37	17,19	2,96	1,39	0,75	1,90	6,67	0,69

Die Kupfer- sowie Eisenanteile von diesen Messungen sind dennoch nicht so hoch, wie dies in der Literatur veranschaulicht wurde. Dies ist einerseits auf die Tatsache rückzuführen, dass es sich hierbei um eher gröberes Probenmaterial handelt und somit ein kleiner Analysebereich nicht repräsentativ für den gesamten Leiterplattenschrott ist. Andererseits befinden sich bei Leiterplatten noch metallische Bestandteile unter Schichten von Kunststoff, welche unter Umständen diese bei den Analysen verdecken. Weiters sind die Elemente Brom und Chlor zu erwähnen, welche bei einer Aufarbeitung problematische Folgen haben können (Abgase).

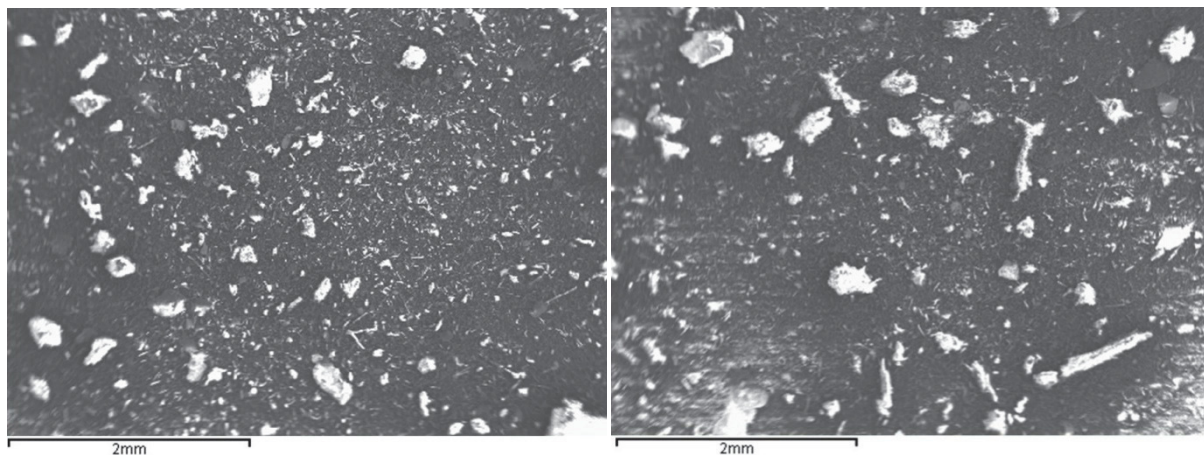


Abbildung 5-3: Mittels EDX analysierter Bereich I Abbildung 5-4: Mittels EDX analysierter Bereich II

Die Daten der Analyse mittels EDX-Einheit des Rasterelektronenmikroskops sind dem Anhang (Kapitel 11) zu entnehmen. Trotz der etwas abweichenden Ergebnisse der Elementgehalte von diesen Messungen zu anderen Werten, lässt sich zum einen erkennen, dass doch eine Vielfalt und eine erwähnenswerte Menge an Metallen in Leiterplatten

enthalten sind. Zum anderen ist die Komplexität und Heterogenität dieser Einsatzmaterialien auf Grund der Analyseergebnisse sowie ihres Aufbaus, deutlich dargestellt.

5.2 Ergebnisse der Pyrolyseversuche

In diesem Kapitel sind verschiedene Resultate und Analyse der Pyrolyseversuche aufgezeigt.

5.2.1 Massenverlust der Pyrolyseversuche

Prinzipiell wurde nach der Pyrolyse der Reststoff rückgewogen. Hierbei ergab sich ein Massenverlust, welcher von der Temperatur als auch von der Haltezeit abhängen. In Tabelle 5-2 ist dies ersichtlich.

Tabelle 5-2: Gewichtsverlust nach der Pyrolyse

	Gewicht PCB vor Pyrolyse [g]	Gewicht Feststoff nach Pyrolyse [g]	Verlust [%]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
N1	3000	2940,50	1,98	250,00	30,00
N2	3000	2330,20	22,33	600,00	30,00
N3	3000	2793,20	6,89	250,00	240,00
N4	3000	2379,90	20,67	600,00	240,00
N5	3000	2845,85	5,14	250,00	135,00
N6	3000	2350,20	21,66	600,00	135,00
N7	3000	2422,24	19,26	425,00	30,00
N8	3000	2422,10	19,26	425,00	240,00
N9	3000	2414,20	19,53	425,00	135,00
N10	3000	2389,00	20,37	425,00	135,00
N11	3000	2395,40	20,15	425,00	135,00
N12	3000	2563,30	14,56	337,50	82,50
N13	3000	2362,20	21,26	512,50	82,50
N14	3000	2554,60	14,85	337,50	187,50
N15	3000	2362,80	21,24	512,50	187,50

Hierbei ist zu erkennen, dass der Massenverlust ab einer Temperatur von rund 425 °C bei ungefähr 20 % liegt, und sich dieser bei höheren Temperaturen (425–600 °C) kaum ändert. Mit diesen Daten lässt sich ein Abtrennen flüchtiger Bestandteile nachweisen. Weiters zeigt das Diagramm in Abbildung 5-5 anschaulich das Verhalten der Gewichtsabnahme über Temperatur und Zeit. Hieraus ist abzuleiten, dass die Temperatur einen hohen Einfluss auf die Pyrolyseergebnisse besitzt, während der zeitliche Faktor im untersuchten Bereich nur marginale Auswirkungen hat.

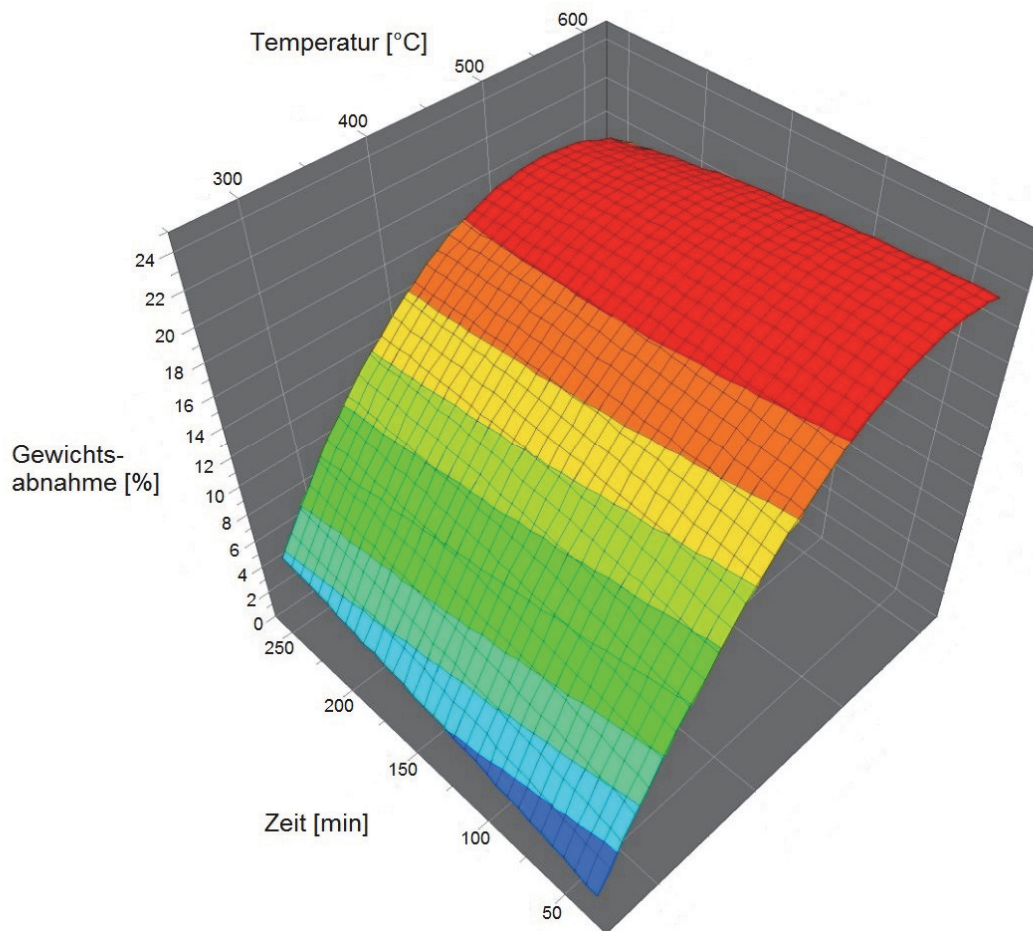


Abbildung 5-5: Diagramm der Gewichtsabnahme bei der Pyrolyse in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

5.2.2 Vergleich der pyrolysierten Leiterplattenrückstände bei unterschiedlichen Parametern

Die Wertfraktion zur Rückgewinnung liegt in den Rückständen der Pyrolyse vom Elektronikschrott. Hier findet ein kurzer Vergleich dieser Reststoffe statt, welche bei unterschiedlichen Parametern pyrolysiert wurden. Zur Gegenüberstellung sind die Reststoffe aus der Pyrolyse mit den niedrigsten und höchsten Parametern herangezogen:

1. $T = 250\text{ °C}$ Haltezeit = 30 min
2. $T = 600\text{ °C}$ Haltezeit = 240 min

Die Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche.



Abbildung 5-6: Pyrolyserückstand bei $T = 250\text{ °C}$ und $t = 30\text{ min}$



Abbildung 5-7: Pyrolyserückstand bei $T = 600\text{ °C}$ und $t = 240\text{ min}$

Aus diesen Abbildungen ist ein großer Einfluss der gewählten Parameter zu erkennen. Bei dem Versuch mit den niedrigsten Parametern (Abbildung 5-6) ist kaum eine Differenz zum eingesetzten Leiterplattenschrott zu ermitteln (zum Vergleich siehe Abbildung 4-1). Dahingegen lässt Abbildung 5-7 auf eine bessere Auftrennung der organischen Bestandteile schließen, wobei sich Kohlenstoffrückstände in diesem Pyrolysereststoff abgelagerten.

5.2.3 Vergleich der Leiterplatten vor und nach der Pyrolyse

Um einen Vergleich von Leiterplattenschrotten vor und nach der Pyrolyse durchzuführen, erfolgte ein Fotografieren bestimmter einzelner Teile und ein Einsetzen dieser in die Pyrolyseeinheit. Nach dem Pyrolyseversuch wurden diese entnommen und erneut fotografiert. Die Untersuchungsparameter lagen bei 550 °C mit einer Haltezeit von 180 min. Die folgenden Aufnahmen in Abbildung 5-8 bis Abbildung 5-21 zeigen die Resultate und Gegenüberstellungen.

Aus den Vergleichen dieser Bilder lässt sich erkennen, dass eine Verflüchtigung großer Teile der organischen Komponenten erfolgte, wobei die metallischen Anteile zurückblieben. Der Vergleich der Abbildung 5-8 und Abbildung 5-9 zeigt eine eindeutige Abschwelung der Kunststoffbestandteile dieser Leiterplatte.

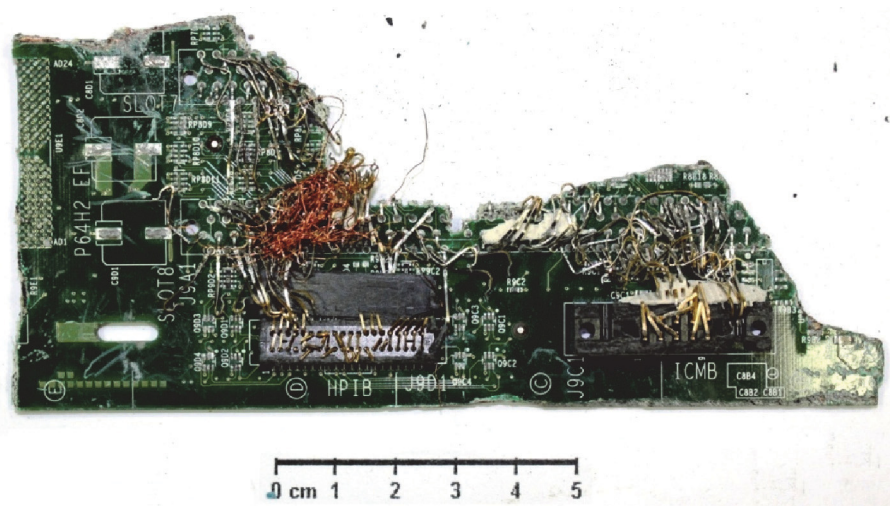


Abbildung 5-8: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse I

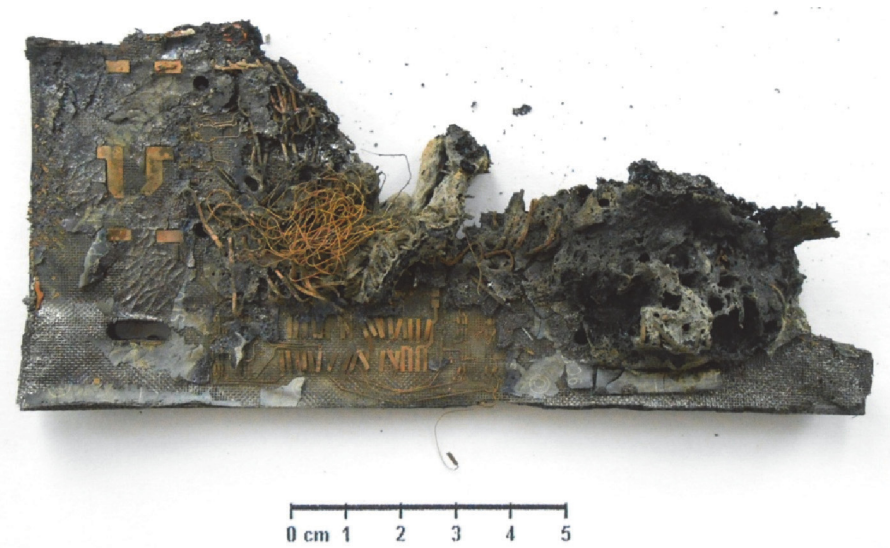


Abbildung 5-9: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse I

In Abbildung 5-11 ist zu sehen, dass unter dem Überzug Metalle (Kupfer) freigelegt wurden. Des Weiteren ist zu vermerken, dass hier die Kunststoffteile crackten und Kohlenstoffpartikel zurückblieben.

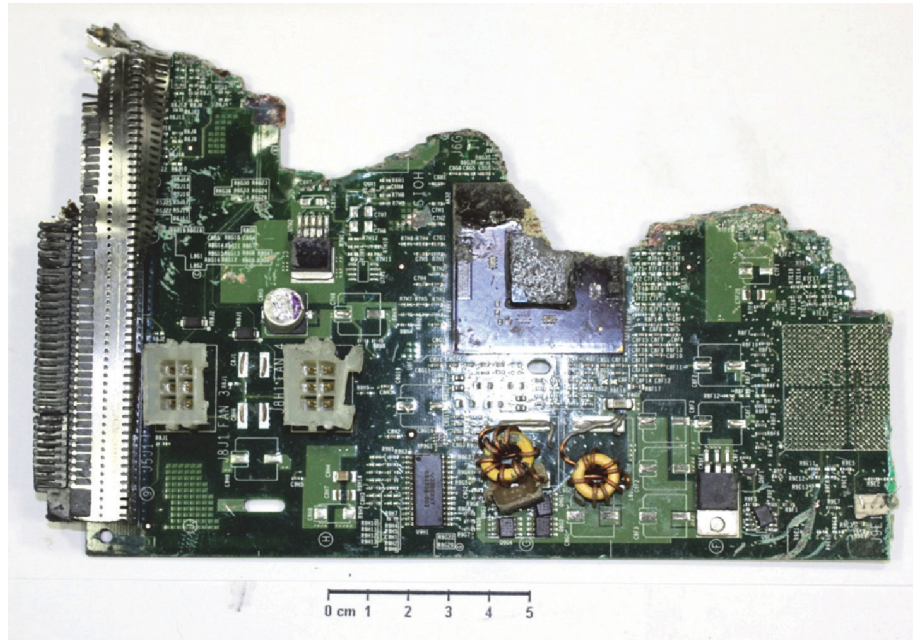


Abbildung 5-10: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse II

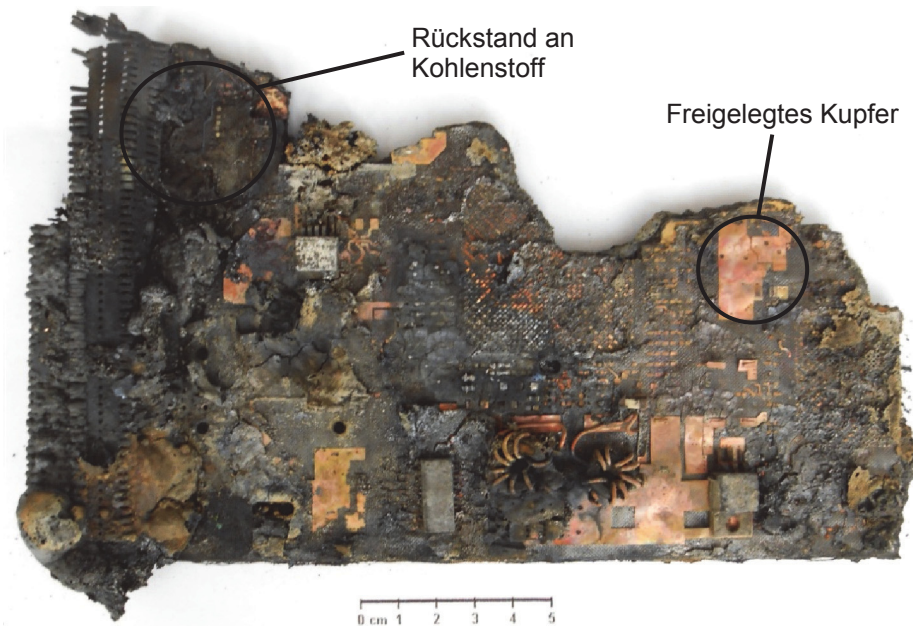


Abbildung 5-11: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse II

Bei der Gegenüberstellung von Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13 ist ebenfalls eine Pyrolyse der organischen Bestandteile, sowie eine Freilegung des Kupfers zu erkennen.

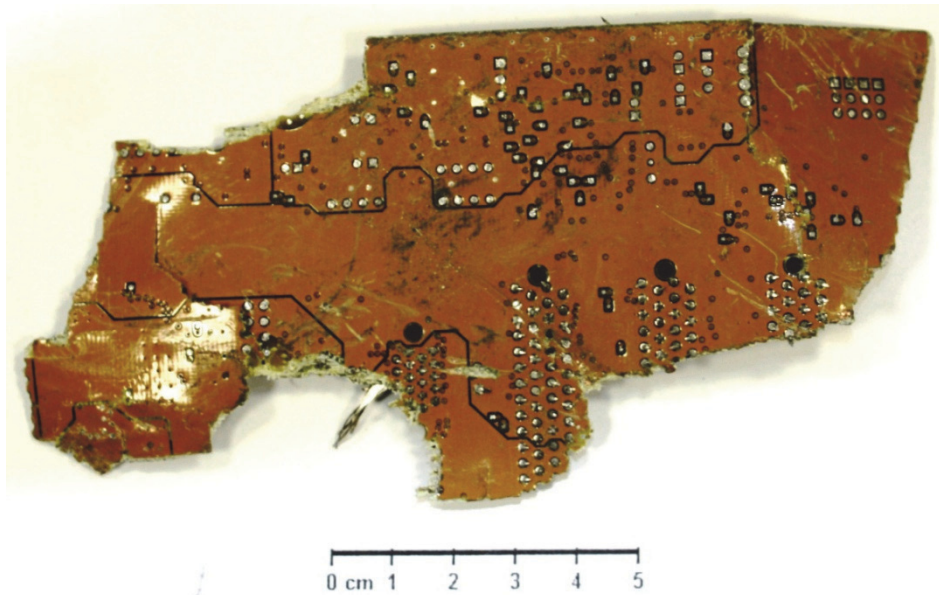


Abbildung 5-12: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse III

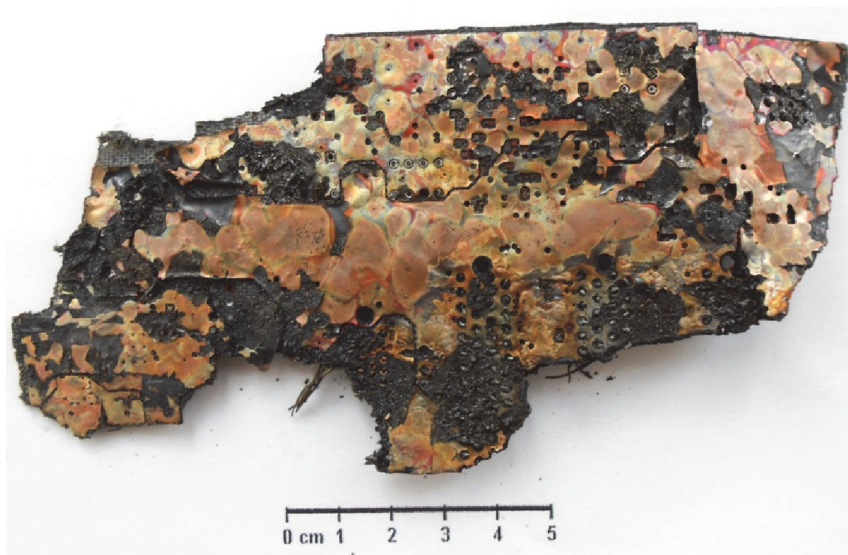


Abbildung 5-13: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse III

Der Magnetgenerator aus Abbildung 5-14 weist eher weniger nichtmetallische Bestandteile auf. Das Vorliegen von Kohlenstoffpartikel in Abbildung 5-15 ist wahrscheinlich auf die Beimengung anderer Kunststofffraktion von weiterem Elektronikschrott bei der Pyrolyse rückzuführen.

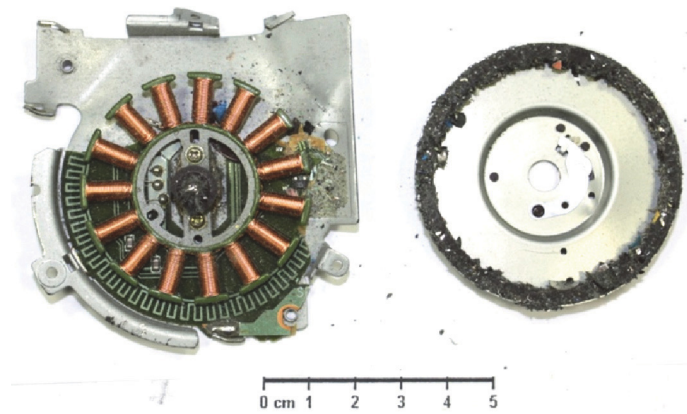


Abbildung 5-14: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse IV

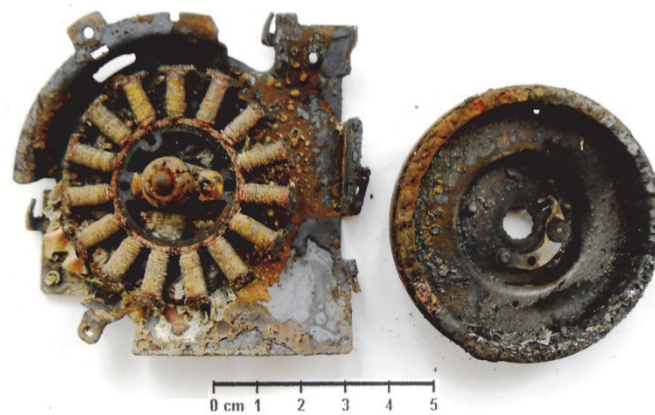


Abbildung 5-15: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse IV

Bei der Gegenüberstellung von Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 lässt sich ein weitgehendes Abschwellen der Kunststoffummantelung des Kabels erkennen, wobei hier auffällig ist, dass sich deren Farbe von Weiß/Rot ins Grünliche verändert hat.



Abbildung 5-16: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse V



Abbildung 5-17: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse V

Besonders auffällig bei der Pyrolyse des nachfolgenden Elements (Abbildung 5-18 und Abbildung 5-19) ist das Aufbersten des vorliegenden Transformators, welches auf die höheren Temperaturen rückzuführen ist.

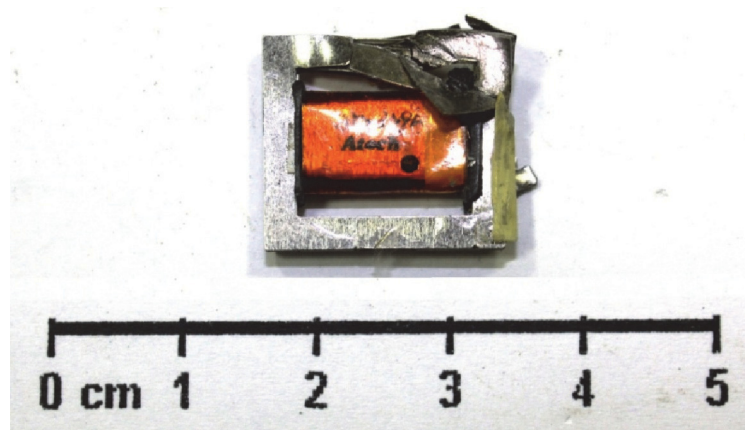


Abbildung 5-18: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse VI

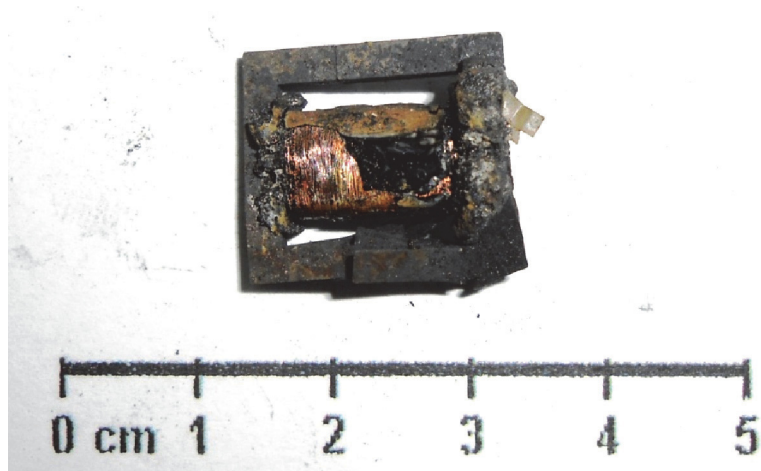


Abbildung 5-19: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse VI

Beim integrierte Schaltkreis (IC; Integrated Circuit) aus Abbildung 5-20 erfolgte ebenfalls eine weitgehende Entfernung der nichtmetallischen Anteile sowie eine Rückstandbildung von Kohlenstoffpartikeln (Abbildung 5-21).

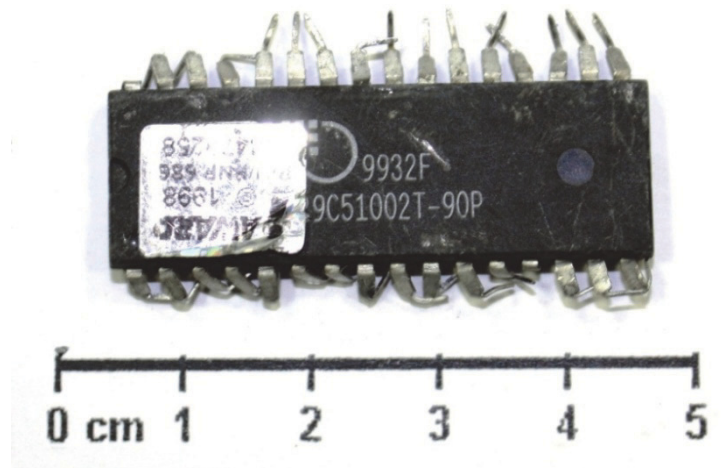


Abbildung 5-20: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse VII



Abbildung 5-21: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse VII

5.2.4 Siebung der pyrolysierten Leiterplattenrückstände

Von den diversen Versuchen fand eine zusätzliche Absiebung der Fraktionen von den Pyrolyserückständen des Leiterplattenschrotts statt, um ein etwaiges Verhalten dieser zu erkennen. Wie bereits erwähnt, wurden die Anteile auf folgende fünf Klassen hin gesiebt:

- > 4 mm
- 2–4 mm
- 1–2 mm
- 0,5–1 mm
- < 500 μm

In Tabelle 5-3 sind dabei die Fraktionsanteile von 11 Versuchsrückständen bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten in Massenanteilen abgebildet.

Tabelle 5-3: Fraktionen in Massenanteilen der verschiedenen Pyrolyserückstände

T [°C]	t [min]	Anteil > 4 mm [Gew.-%]	Anteil 2–4 mm [Gew.-%]	Anteil 1–2 mm [Gew.-%]	Anteil 0,5–1 mm [Gew.-%]	Anteil < 500 µm [Gew.-%]
250	30	90,54	5,17	2,81	1,01	0,48
250	135	89,96	4,23	3,11	1,45	1,26
250	240	88,25	4,72	3,90	1,69	1,44
425	30	89,67	3,70	2,98	1,58	2,07
425	135	88,55	3,96	3,19	1,74	2,56
425	135	89,63	3,47	2,93	1,65	2,32
425	135	89,79	3,26	2,88	1,73	2,34
425	240	84,15	5,07	4,60	2,38	3,81
600	30	85,93	3,82	3,33	1,94	4,98
600	135	83,81	5,03	4,68	2,62	3,86
600	240	83,95	5,09	4,47	2,66	3,84

Zum Vergleich erfolgte eine Siebung von rein zerkleinertem und unpyrolysiertem Leiterplattenschrott (UP; unpyrolysiert). Tabelle 5-4 zeigt diese Fraktionsaufteilung, wobei für eine weitere Auswertung der Mittelwert herangezogen wurde.

Tabelle 5-4: Fraktionsanteile in Masseprozent von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott

	Anteil > 4 mm [Gew.-%]	Anteil 2–4 mm [Gew.-%]	Anteil 1–2 mm [Gew.-%]	Anteil 0,5–1 mm [Gew.-%]	Anteil < 500 µm [Gew.-%]
PCB_UP_1	95,93	2,28	1,11	0,45	0,22
PCB_UP_2	95,78	2,19	1,24	0,53	0,26
PCB_UP_3	93,64	3,06	1,94	0,85	0,52
PCB_UP_4	89,73	4,77	3,28	1,33	0,89
Mittelwert	93,77	3,07	1,89	0,79	0,47

Mit dieser Fraktionsaufteilung (Mittelwerte) der thermisch unbehandelten PCBs erfolgte eine Gegenüberstellung mit dessen der Pyrolyserückstände von 250 °C, 425 °C und 600 °C bei jeweils einer Haltezeit von 135 min (die Werte sind aus Tabelle 5-3 zu entnehmen). Die Ergebnisse hierzu sind in Diagrammform in Abbildung 5-22 bis Abbildung 5-24 zu erkennen.

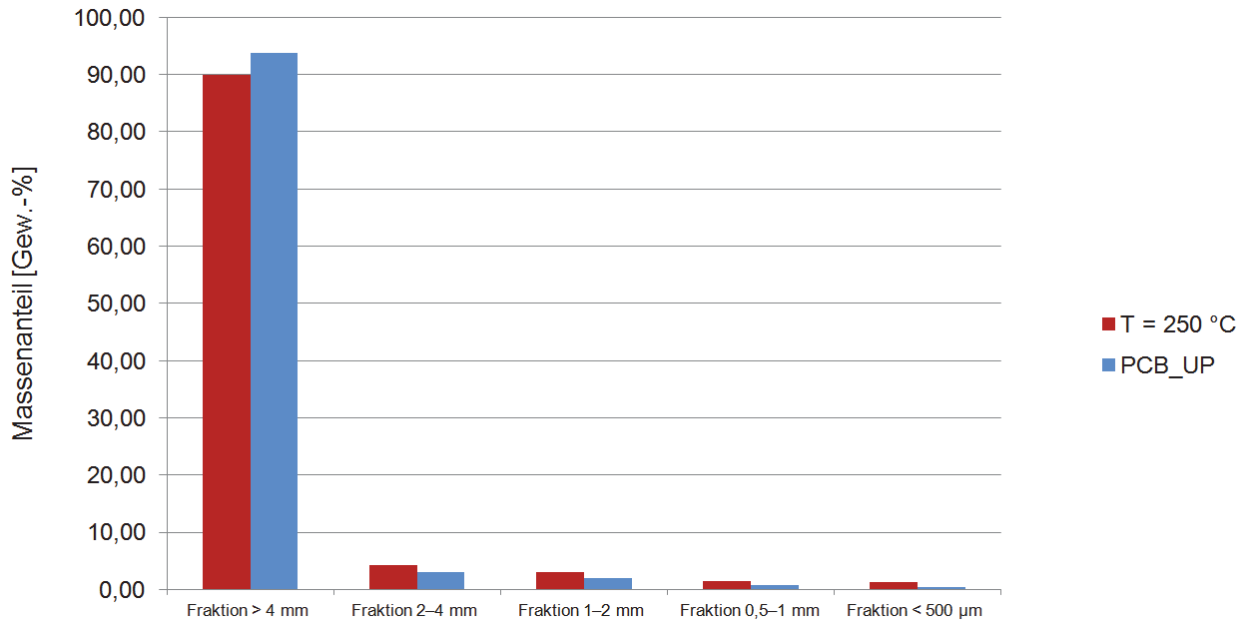


Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 250 °C und einer Haltezeit von 135 min

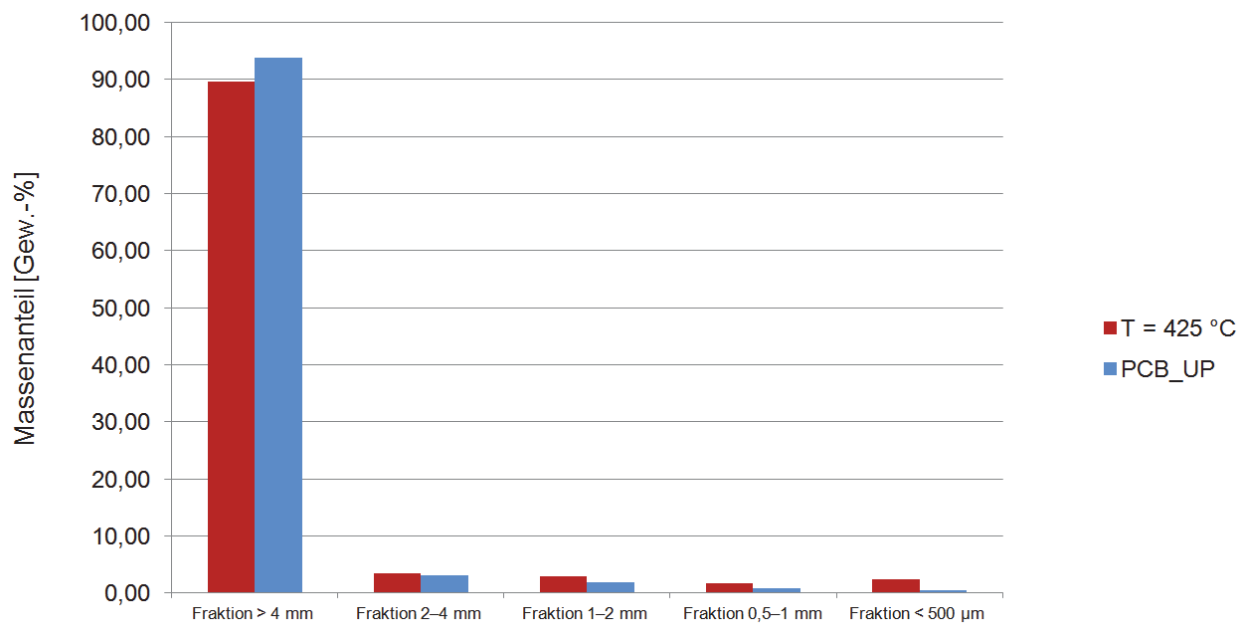


Abbildung 5-23: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 425 °C und einer Haltezeit von 135 min

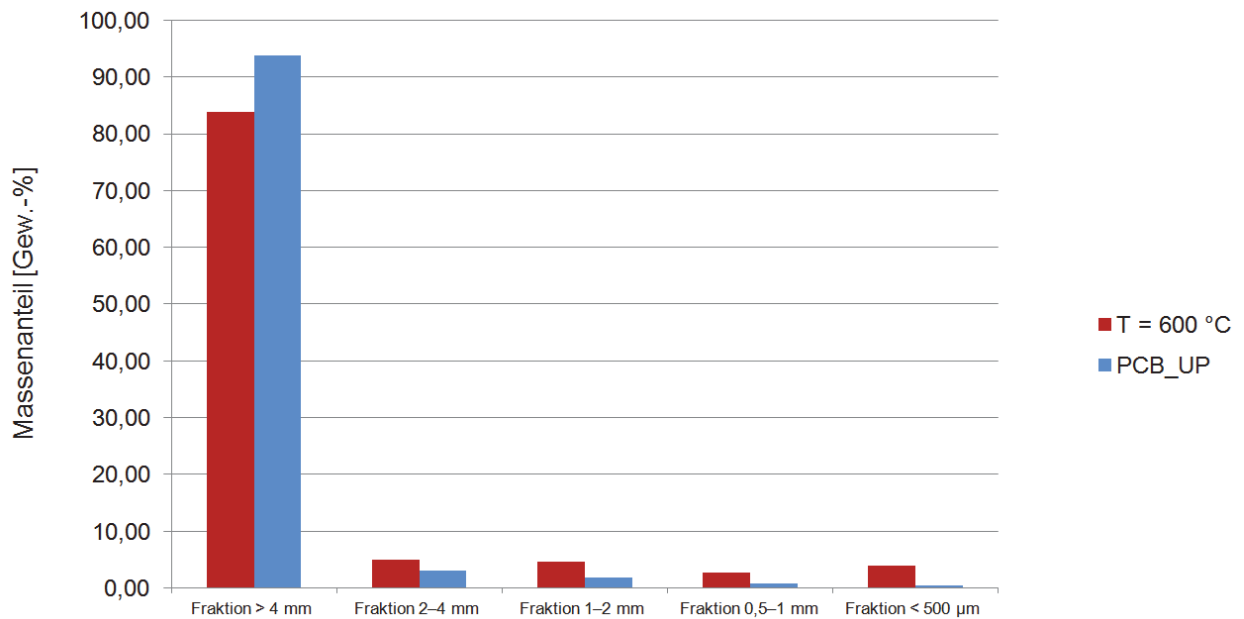


Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 600 °C und einer Haltezeit von 135 min

In Abbildung 5-25 ist des Weiteren eine Gegenüberstellung dieser Partikelanteile nach den Pyrolyseversuchen bei den Temperaturen 250 °C, 425 °C und 600 °C und einer Haltezeit von 135 min zu erkennen.

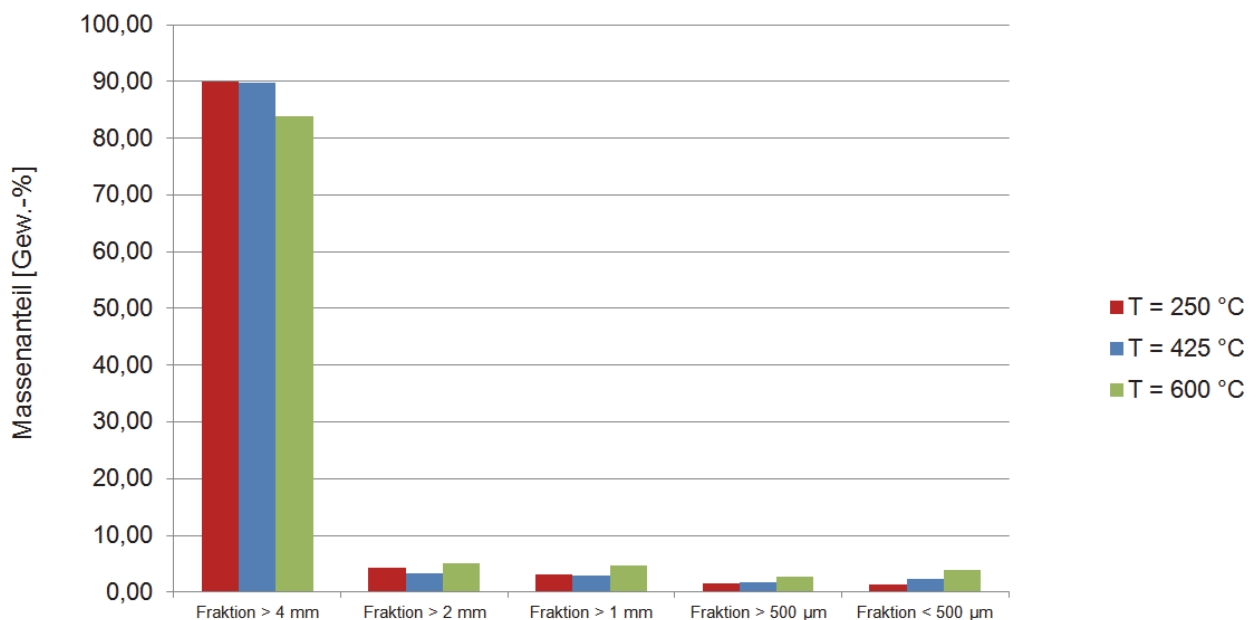


Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von den Pyrolyserückständen bei den Temperaturen 250 °C, 425 °C und 600 °C bei einer Haltezeit von jeweils 135 min

Aus diesen Diagrammen ist zu sehen, dass sich der grobe Anteil bei der Pyrolyse verringert, während der feinere mit zunehmender Temperatur steigt. Dies ist auf die Aufspaltung der Kunststoffanteile bei diesem Prozess rückzuführen, da die entstehenden Produkte zum einen gasförmig aus der Anlage entweichen und zum anderen ein feiner Rückstand an Kohlenstoff zurückbleibt. Des Weiteren reduzieren sich jene organischen Bestandteile, welche die metallischen Komponenten verbinden, wodurch sich eine weitere Erniedrigung der Größe von diesen Elementen ergibt. Die kleinsten Fraktionsanteile ($< 500 \mu\text{m}$) bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoffpartikel und diese nehmen mit wachsender Temperatur zu (siehe Abbildung 5-25; höherer Anteil an Partikel bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$, welche kleiner als $500 \mu\text{m}$ sind).

In Abbildung 5-26 bis Abbildung 5-30 sind die Korngrößenklassen der Leiterplattenrückstände abgebildet. Die Parameter, mit welchen dieser Pyrolysereststoff erhalten wurde, belaufen sich auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 135 min.



Abbildung 5-26: Darstellung der Fraktionsanteile $> 4 \text{ mm}$



Abbildung 5-27: Darstellung der Fraktionsanteile $2\text{--}4 \text{ mm}$



Abbildung 5-28: Darstellung der Fraktionsanteile $1\text{--}2 \text{ mm}$



Abbildung 5-29: Darstellung der Fraktionsanteile 0,5–1 mm

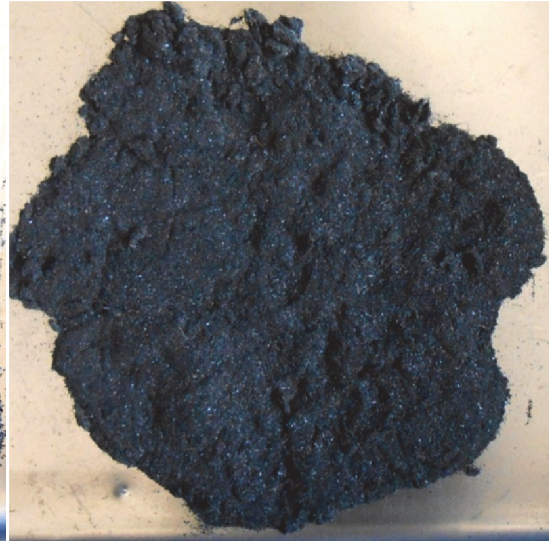


Abbildung 5-30: Darstellung der Fraktionsanteile < 500 µm

Aus diesen Bildern ist zu erkennen, dass sich in den gröberen Fraktionen mehr metallische Komponenten befinden als in den feineren, wobei sich bei letzteren bevorzugt der Kohlenstoff absetzt (siehe Abbildung 5-30).

5.2.5 Abwasseranalysen nach den Pyrolyseversuchen

Nach den ersten 11 Versuchen erfolgte jeweils eine Entnahme von Wasserproben aus der Wäschereinheit, um diese auf schädliche Bestandteile, wie Fluor, Chlor und Brom in Form von Fluoriden, Chloriden und Bromiden zu prüfen. Die Ergebnisse hierzu sind der Tabelle 5-5 zu entnehmen. In dieser Auflistung ist die jeweilige Temperatur und Haltezeit der Pyrolyse mit aufgelistet. Nach den ersten sechs Versuchen erfolgte ein Wechsel des Wäscherwassers, wobei die ersten sechs Durchführungen mit A-1 bis A-6, und die letzten fünf mit B-1 bis B-5 gekennzeichnet sind.

Der Grund für die höheren Gehalte nach den Probenahmen aus dem ersten Versuch (A-1) ist darauf zurückzuführen, dass zuvor bereits drei Vorversuche mit dem gleichen Wasser durchgeführt wurden. Aus diesen Resultaten lässt sich keine quantitative Analyse in Hinblick auf die Zunahme dieser flüchtigen Bestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit machen. Wie aus dieser Tabelle 5-5 zu erkennen ist, gibt es einige Ausreißer beim Anstieg der Gehalte (z.B. Gehalt an Br von A-1 auf A-2, oder Gehalte an F, Cl und Br von B-4 auf B-5). Die Erklärung hierfür liegt in der Inhomogenität des Abwassers im Wäscher. Für eine genauere Analyse müsste dieses homogenisiert (Rühren) werden und anschließend eine Wasserprobenentnahme erfolgen. Dennoch lässt sich qualitativ feststellen, dass im Allgemeinen ein Anstieg dieser Elemente stattfand und sich immer mehr von diesen im

Wäscherwasser durch die Pyrolyse abschieden sowie die diesbezügliche Größenordnung angeben.

Tabelle 5-5: Gehalte an schädlichen Bestandteile (F, Cl und Br) nach der Pyrolyse von Leiterplatten im Abwasser

Versuch Nr.	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	F [mg/l]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]
A-1	425	135	3,4	60	130
A-2	425	135	3,8	100	100
A-3	425	30	4,04	100	140
A-4	250	135	4,7	110	160
A-5	600	135	5,4	160	570
A-6	425	135	6,6	190	670
B-1	250	30	2,2	11	3,8
B-2	600	30	3,4	80	230
B-3	250	240	9,4	90	270
B-4	425	240	12	150	850
B-5	600	240	11	100	360

5.3 Ergebnisse der Schmelzversuche

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus den Schmelzversuchen der pyrolysierten Leiterplattenrückstände erläutert. In erster Linie erfolgte eine Aufschließung des Kupfergehalts, welcher in diesem Schrott zu finden ist.

Als verwendeter Reststoff aus der Pyrolyse des Leiterplattenschrotts kamen jene zum Einsatz, welche einen Massenverlust von mindestens 20 % aufwiesen, um die Sicherheit einer praktisch vollständigen Pyrolyse zu gewährleisten (hier: N6 und N4 bei 600 °C und N13 und N15 bei 512,5 °C; siehe Kapitel 5.2.1). In Tabelle 5-6 sind folgende Eckdaten der Schmelzversuche aufgelistet: der verwendete Pyrolyserückstand der Leiterplatten sowie dessen Masse, das Gewicht des vorgelegten Kupfer (welches als Sammelmetall fungiert), bzw. der ersten Probe (nur C-Vorlage) und die daraus resultierende Endmenge des Kupfersammelmetalls.

Tabelle 5-6: Ausgangsdaten für die Schmelzversuche

	Verwendeter Pyrolyserückstand [-]	Masse des verwendeten Pyrolyserückstands [g]	Vorgelegtes Kupfer [g]	Masse 1. Probe [g]	Vorgelegtes Kupfer nach Probenentnahme [g]
V1	N6	2350,20	2987,45	170,43	2817,02
V2	N4	2379,90	6021,68	136,96	5884,72
V3	N13	2362,20	6040,11	199,25	5840,86
V4	N15	2362,80	6035,32	213,33	5821,99

Nach dem Abkühlen und der Entnahme erfolgte das Abwiegen folgender Fraktionen: Metallstück, Schlacke und restlicher Kohlenstoffanteil. Hieraus lässt sich auch auf den metallischen Anteil, welcher aus den Leiterplatten extrahiert wurde, mittels der Masse des vorgelegten Kupfers (nach Probennahme) schließen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5-7 wieder.

Tabelle 5-7: Endmassen der verschiedenen Fraktionen

	Masse Metallstück [g]	Aufgenommenes Metall [g]	Masse Schlacke [g]	Masse übriger Kohlenstoff [g]	Metallische Aufnahme aus den Leiterplatten [%]
V1	3530,69	713,67	1028,19	686,48	30,37
V2	6330,00	445,28	1039,21	734,23	18,71
V3	6440,00	599,14	1470,37	249,95	25,36
V4	6770,00	948,01	1040,86	235,62	40,12

Die Abbildung 5-31 veranschaulicht die metallische Aufnahme aus den Leiterplatten in einem Diagramm.

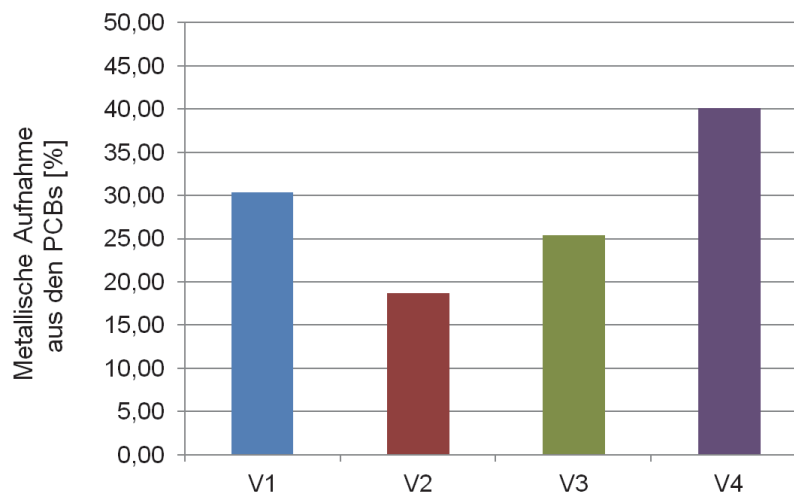


Abbildung 5-31: Metallische Aufnahme aus den Leiterplatten

5.3.1 Ergebnisse der Metallgehalte

Um eine Analyse des Elementgehalts in dem erstarrten Metall durchführen zu können, erfolgte eine Funkenspektrometriemessung der ersten gezogenen Probe des eingeschmolzenen Reinkupfers (siehe Abbildung 4-18) und des Metallregulus (siehe Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33). Die genauen Analysedaten der Funkenspektrometrie sind im Anhang (Kapitel 11) enthalten.



Abbildung 5-32: Zwei Teile des auseinander-geschnittenen Metallstücks

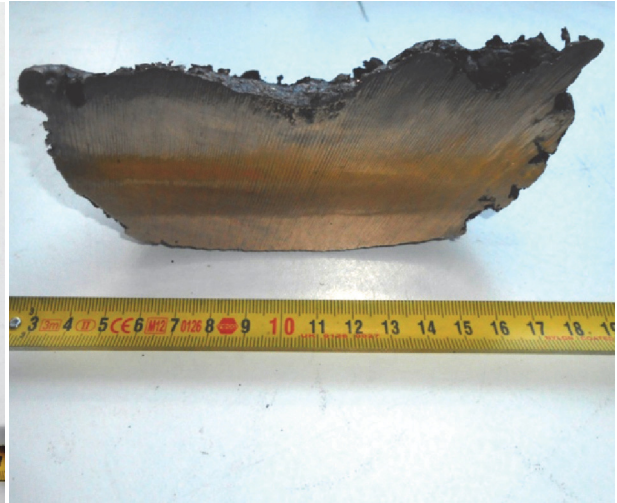


Abbildung 5-33: Querschnittsfläche eines Metallstückes für die Spektralanalyse

Die wichtigsten Metalle, welche sich vom Leiterplattenschrott im Sammelmetall angereichert haben, sind vor allem Cu, Fe, Al, Zn, Pb, Sn, Ni, Ag und Au. Die Tabelle 5-8 und Tabelle 5-9 zeigen die Auflistung dieser Elemente nach ihren Versuchen. Hierbei sind in weiterer Folge aus den Prozentangaben der Funkenspektrometrieanalyse die Massen des Reinkupfers (vor und nach der Probenahme) sowie die Gehalte im Metallregulus berechnet worden.

Tabelle 5-8: Analyse des eingeschmolzenen Reinkupfers

Element	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	V4 [Gew.-%]
Cu	99,953	99,935	99,949	99,959
Fe	<0,001	<0,001	0,004	<0,001
Al	0,005	0,016	0,012	0,004
Si	0,011	0,005	0,001	0,002
Zn	0,027	0,033	0,025	0,024
Pb	<0,001	0,001	<0,001	<0,001
Sn	<0,001	<0,001	0,000	0,000
Ag	<0,001	<0,001	0,000	0,000
Au	<0,001	<0,001	0,000	0,000
Mn	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,000	0,000	0,001	0,001

Tabelle 5-9: Analyse der Metallreguli

Element	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	V4 [Gew.-%]
Cu	94,050	95,190	94,53	92,86
Fe	1,950	2,180	2,01	2,81
Al	1,310	1,040	1,43	2,07
Si	1,050	0,480	1,01	1,01
Zn	0,063	0,152	0,034	0,034
Pb	0,162	0,123	0,091	0,104
Sn	0,810	0,413	0,497	0,58
Ag	0,032	0,009	0,014	0,015
Au	0,033	0,022	0,024	0,032
Mn	0,168	0,106	0,101	0,122
Ni	0,165	0,131	0,098	0,136

Weiters lässt sich nach diesen Angaben auf die metallischen Gehalte schließen, welche aus den pyrolysierten Leiterplatten gekommen sind. Hierbei zeigt die Tabelle 5-10 die Massen, welche aus den Leiterplatten ins Sammelmetall gelangten, sowie die zuvor übriggebliebene Menge nach den Pyrolyseversuchen. Die gesamte Menge des zuvor pyrolysierten Schrottes war jeweils 3 kg. Die Tabelle 5-11 stellt die Zusammensetzung dieser reinen metallischen Fraktion dar. Auf Grund fehlender Standards bei der Spektralanalyse in Hinblick auf die Edelmetalle, lässt sich bezüglich der tatsächlichen Gehalte nur eine halbquantitative Aussage tätigen.

Tabelle 5-10: Massengehalte der aus den Leiterplatten aufgenommenen Elemente

	V1 [g]	V2 [g]	V3 [g]	V4 [g]
Gewicht PCBs nach Pyrolyse	2350,20	2379,90	2362,20	2362,80
Cu	504,92	144,63	249,85	467,02
Fe	68,83	137,95	129,20	190,18
Al	46,12	64,89	91,39	139,89
Si	36,76	30,12	64,98	68,25
Zn	1,46	7,68	0,73	0,85
Pb	5,69	7,73	5,80	6,98
Sn	28,58	26,11	32,00	39,25
Ag	1,12	0,57	0,90	1,02
Au	1,15	1,36	1,55	2,17
Mn	5,92	6,68	6,48	8,23
Ni	5,82	8,29	6,25	9,15

Tabelle 5-11: Zusammensetzung der aus den Leiterplatten aufgenommenen Elemente

Element	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	V4 [Gew.-%]
Cu	70,749	32,481	41,702	49,263
Fe	9,644	30,980	21,565	20,061
Al	6,462	14,573	15,254	14,756
Si	5,151	6,764	10,846	7,199
Zn	0,205	1,725	0,122	0,089
Pb	0,798	1,735	0,968	0,737
Sn	4,005	5,865	5,340	4,141
Ag	0,156	0,127	0,150	0,107
Au	0,161	0,306	0,258	0,229
Mn	0,829	1,500	1,081	0,868
Ni	0,815	1,858	1,044	0,965

Als Beispiel für die Berechnungen hierzu wird das Element Kupfer aus dem 1. Versuch verwendet (pyrolysiertes Rückstand aus N6, siehe Kapitel 5.2.1).

Als erstes findet die Berechnung der Massen im Reinkupfer sowie im Sammelkupfer (Metallregulus) statt (siehe hierzu Formel (1) und (2)). Dabei kommen die Massengehalte vom gesamten vorgelegten Kupfer (abzüglich der Probennahme, siehe Tabelle 5-6) sowie der vom Metallregulus (siehe Tabelle 5-7) in Verwendung.

$$\frac{2817,02 \text{ g} \cdot 99,953 \%}{100 \%} = \underline{2815,70 \text{ g}} \quad (1)$$

2817,02 g.....Insgesamte Masse des vorgelegten Sammelmetalls nach
Probennahme

99,953 %.....Anteil von Cu im vorgelegten Sammelmetall

2815,70 g.....Masse des enthaltenen Cu im vorgelegten Sammelmetall

$$\frac{3530,69 \text{ g} \cdot 94,05 \%}{100 \%} = \underline{3320,62 \text{ g}} \quad (2)$$

3530,69 g.....Masse des Metallregulus

94,05 %.....Anteil von Cu im Metallregulus

3320,62 g.....Masse des enthaltenen Cu im Metallregulus

Um die aufgenommene Masse dieses Elements zu erhalten, müssen diese beiden Gehalte subtrahiert werden (siehe Formel (3)).

$$\boxed{3320,62 \text{ g} - 2815,70 \text{ g} = 504,92 \text{ g}} \quad (3)$$

3320,62 g.....Masse des enthaltenen Cu im Metallregulus
 2815,70 g.....Masse des enthaltenen Cu im vorgelegten Sammelmetall
 504,92 g.....Masse an aufgenommenes Cu aus den Leiterplatten

Um nun auf den Anteil des Kupfers der aufgenommenen Metallfraktion zu gelangen, erfolgt die Berechnung mit dem gesamten aufgenommenen Material, welche in Tabelle 5-7 zu sehen ist. Die Kalkulation hierfür spiegelt Formel (4) wider.

$$\boxed{\frac{504,92 \text{ g}}{713,67 \text{ g}} \cdot 100 \% = 70,75 \%} \quad (4)$$

504,92 g.....Masse an aufgenommenes Cu aus den Leiterplatten
 713,67 g.....Insgesamte Masse der aufgenommenen Metalle aus den
 Leiterplatten
 70,75 %.....Anteil an Cu von den aufgenommenen Metallen aus den
 Leiterplatten

Die folgenden Abbildung 5-34 und Abbildung 5-35 geben nochmals diese Zusammensetzung der aufgenommenen Elemente als Diagramme wieder. Eine große Aufnahme gab es vor allem bei den Metallen Kupfer, Eisen und Aluminium. Beim zweiten Versuch kam es zu einer breiten Streuung von diversen Metallen (Zn, Pb, Ni), im Gegensatz zu den restlichen Schmelzvorgängen. Daran lässt sich auch die Komplexität und Heterogenität dieses Einsatzmaterials erkennen. Zu erwähnen sei hier auch der höhere Eisengehalt, welcher zum Teil auf Grund anderer Faktoren (Ablösen von Fe beim Umrühren der Schmelze mittels Metallstabs) in die Metallschmelze gelangte.

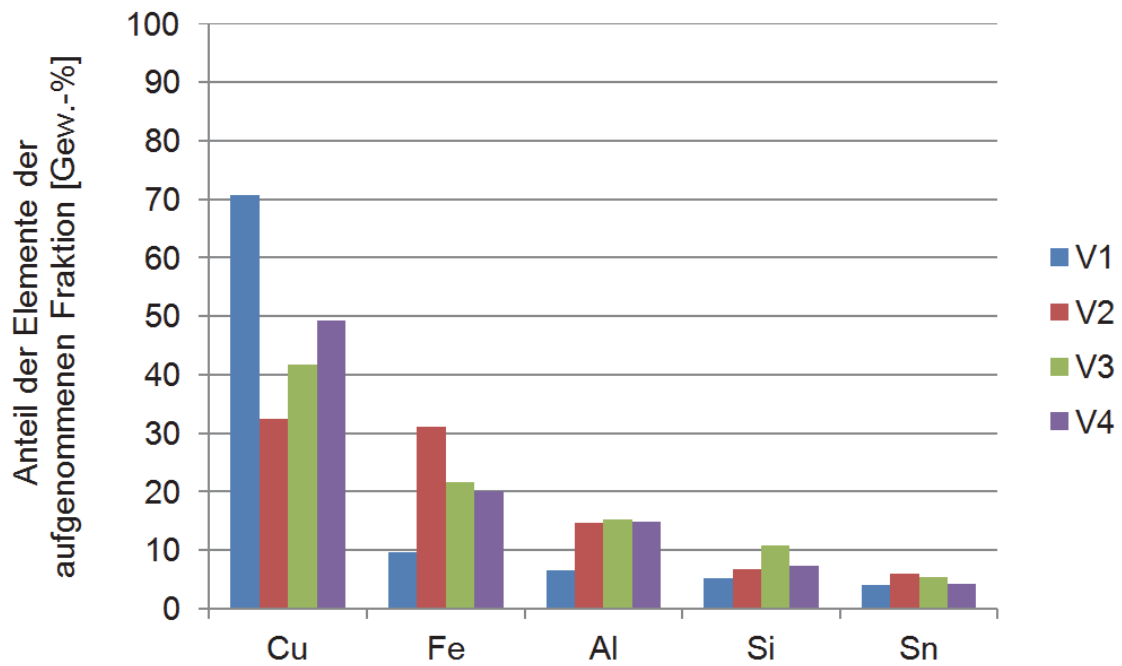


Abbildung 5-34: Aufteilung der Elemente in der Metallfraktion I

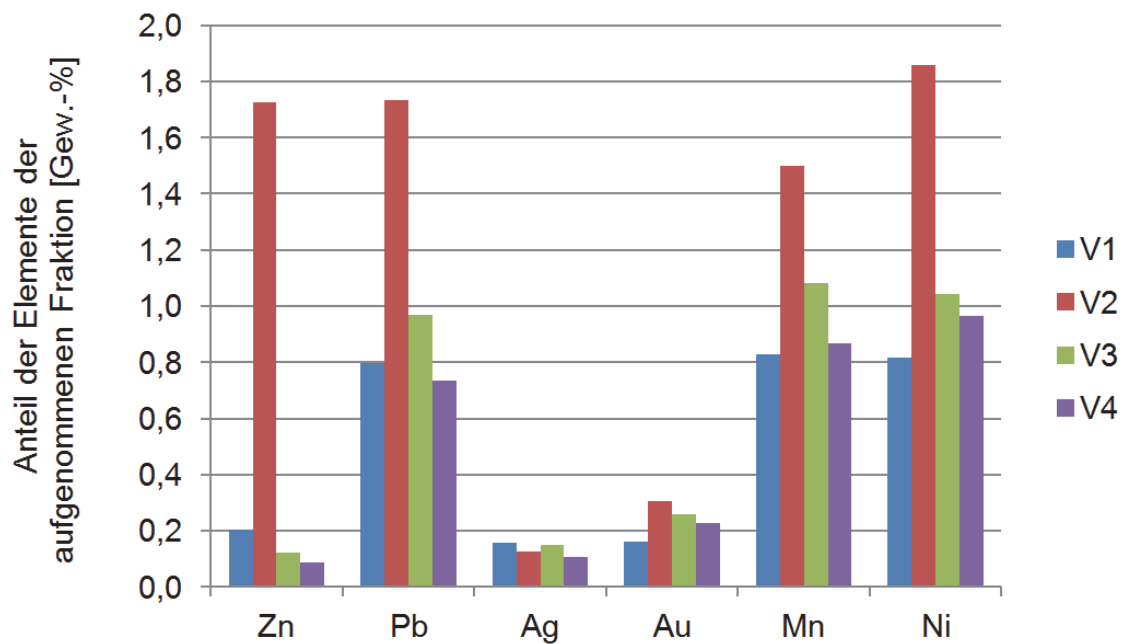


Abbildung 5-35: Aufteilung der Elemente in der Metallfraktion II

In Tabelle 5-12 und Tabelle 5-13 sind noch jeweils die insgesamten Anteile aus dem Leiterplattenschrott angegeben, wobei Tabelle 5-12 die Gehalte auf den reinen Einsatzstoff und Tabelle 5-13 diese auf die bereits pyrolysierten PCBs beziehen.

Tabelle 5-12: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Einsatzmaterial

Element	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	V4 [Gew.-%]
Cu	16,831	4,821	8,328	15,567
Fe	2,294	4,598	4,307	6,339
Al	1,537	2,163	3,046	4,663
Si	1,225	1,004	2,166	2,275
Zn	0,049	0,256	0,024	0,028
Pb	0,190	0,258	0,193	0,233
Sn	0,953	0,870	1,067	1,308
Ag	0,037	0,019	0,030	0,034
Au	0,038	0,045	0,052	0,072
Mn	0,197	0,223	0,216	0,274
Ni	0,194	0,276	0,208	0,305

Tabelle 5-13: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Restmassen der Pyrolyse

Element	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	V4 [Gew.-%]
Cu	21,484	6,077	10,577	19,765
Fe	2,929	5,796	5,470	8,049
Al	1,962	2,727	3,869	5,920
Si	1,564	1,266	2,751	2,888
Zn	0,062	0,323	0,031	0,036
Pb	0,242	0,325	0,246	0,296
Sn	1,216	1,097	1,354	1,661
Ag	0,047	0,024	0,038	0,043
Au	0,049	0,057	0,065	0,092
Mn	0,252	0,281	0,274	0,348
Ni	0,248	0,348	0,265	0,387

Wiederum auf den ersten Versuch in Hinblick auf das Kupfer bezogen, erläutern Formel (5) und (6) diese Prozentrechnungen. Bei der ersten Berechnung sind die aufgenommenen Kupfermengen auf 3000 g unpyrolysiertes Einsatzmaterial bezogen, wohingegen bei der zweiten sich diese auf den pyrolysierten Rückstand beziehen (siehe N6 in Tabelle 5-2).

$$\frac{504,92 \text{ g}}{3000 \text{ g}} \cdot 100 \% = 16,83 \% \quad (5)$$

504,92 g.....Masse an aufgenommenes Cu aus den Leiterplatten
3000 g.....Insgesamte Masse des eingesetzten unpyrolysierten
Leiterplattenschrotts
16,83 %.....Anteil an Cu bezogen auf die Gesamtmenge von
unpyrolysiertem Leiterplattenschrott

$$\frac{504,92 \text{ g}}{2350,20 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{21,48 \%} \quad (6)$$

504,92 g.....Menge an aufgenommenes Cu aus den Leiterplatten
 2350,20 g.....Menge des Pyrolyserückstands
 21,48 %.....Anteil an Cu bezogen auf die Menge des Pyrolyserückstands

Die nachfolgenden Diagramme (Abbildung 5-36 bis Abbildung 5-39) geben die Elementanteile bezogen auf 3 kg Einsatzmaterial bzw. die jeweiligen Massen des Pyrolyserückstands wieder.

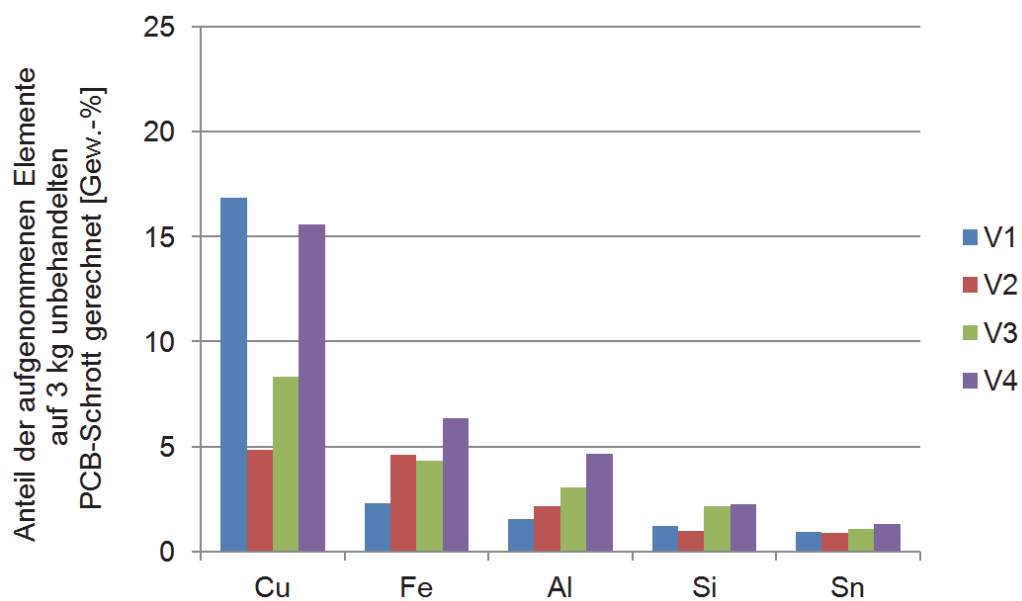


Abbildung 5-36: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Leiterplattenschrotteinsatzmaterial I

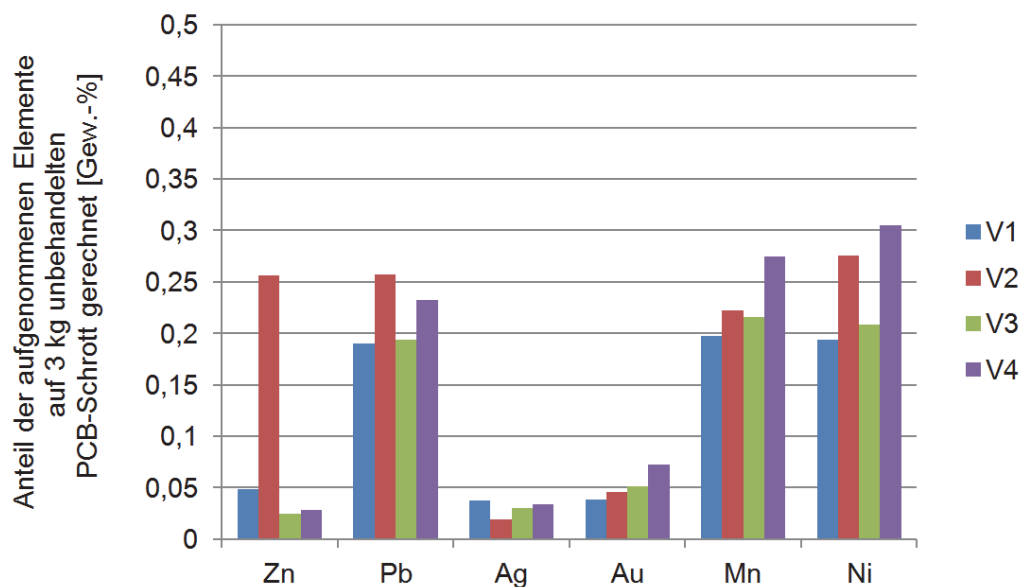


Abbildung 5-37: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Leiterplattenschrotteinsatzmaterial II

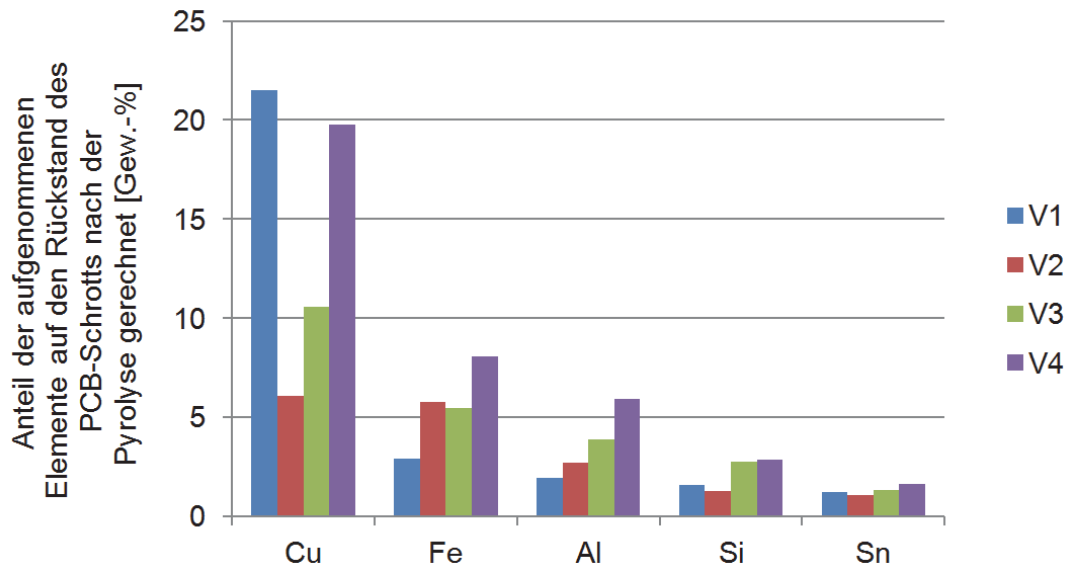


Abbildung 5-38: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Pyrolyserückstände I

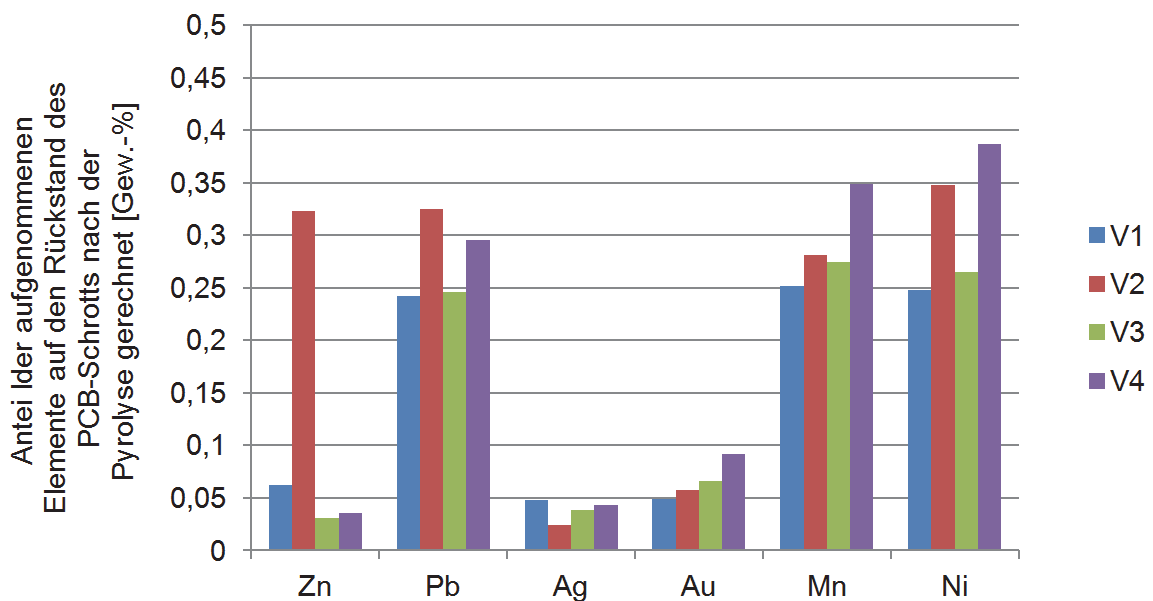


Abbildung 5-39: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Pyrolyserückstände II

Wie bereits erwähnt, gibt es eine große Streuung der Elemente bei der Aufnahme in das Sammelmetall. Dennoch lässt sich erkennen, dass ein großer Teil an Kupfer sowie auch Edelmetalle und Nickel sich darin wiederfinden. Dies deutet auf einen lukrativen Wiedergewinnungsfaktor hin, um Leiterplattenschrotte verarbeiten zu können. Hierbei tritt noch der Vorteil auf, dass auf Grund der vorgeschalteten Pyrolyse eine drastische Reduktion der Entstehung von schädlichen Abgasen beim Schmelzprozess erfolgte.

5.3.2 Analyse der Schlacke

Die Schlacke wurde ebenfalls in Hinblick auf deren Korngrößenklassen nach einem Zerkleinerungsvorgang aufgearbeitet. In Tabelle 5-14 sind die Ergebnisse der Fraktionsaufteilung nach dem Brechen und Absieben der Schlacke aufgezeichnet.

Tabelle 5-14: Siebergebnisse der Schlacke

	Anteil > 6,3 mm [Gew.-%]	Anteil 4–6,3 mm [Gew.-%]	Anteil 1–4 mm [Gew.-%]	Anteil < 1 mm [Gew.-%]
V1	7,37	14,70	37,58	40,35
V2	5,29	11,52	41,48	41,71
V3	13,36	14,80	39,03	32,81
V4	1,32	8,63	43,59	46,46

Die Abbildung 5-40 zeigt zusätzlich diese Aufteilung in einem Balkendiagramm. Hierbei ist zu erkennen, dass die feineren Fraktionen einen größeren Anteil einnehmen, wobei es sich hierbei um Schlackepartikel handelt. Bei den gröberen Bestandteilen sind hingegen durchwegs Metallstücke zu verzeichnen.

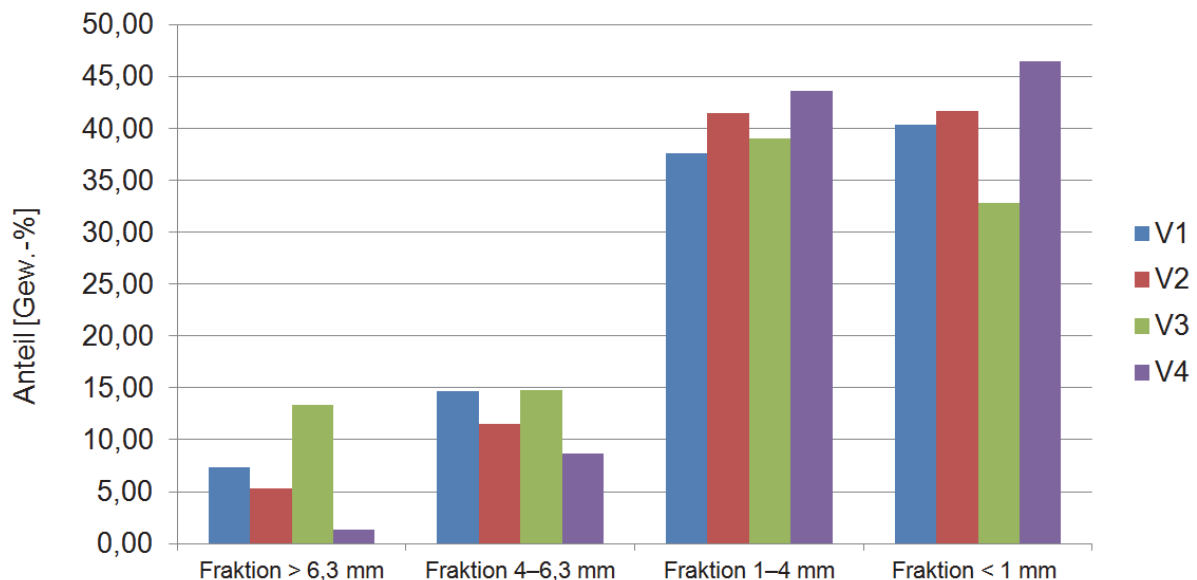


Abbildung 5-40: Fraktionsaufteilung der Schlackepartikel nach dem Brechvorgang

Die Abbildung 5-41 bis Abbildung 5-44 zeigen diese Anteile einzeln. Hierbei lässt sich erkennen, dass bei den gröberen Fraktionen (Abbildung 5-41 und Abbildung 5-42) noch metallische Bestandteile enthalten sind (leicht rötlich / braune Farbe). Dies ist auf einen Einschluss von Kupferpartikeln in der Schlacke rückzuführen, welche beim Einschmelzvorgang in dieser einbehalten wurden. Viele davon sind noch von einem dunklen Mantel aus Schlacke umhüllt. Beim Brechvorgang konnte keine weitere Zerkleinerung dieser

Komponenten erfolgen, da das duktile Metall bei diesen Gegebenheiten nicht bricht, sondern sich höchstens verformen lässt. Diese blieben im Brecherschlund zurück und wurden entfernt.



Abbildung 5-41: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile > 6,3 mm



Abbildung 5-42: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile 4–6,3 mm



Abbildung 5-43: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile 1–4 mm



Abbildung 5-44: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile < 1 mm

Dadurch erfolgte die Feststellung, dass sich neben den üblichen Komponenten in der Schlacke (Oxide, etc.) noch weitere Metallteile befinden, was die Schmelzausbeute reduziert. Durch diesen Absiebvorgang wäre es möglich, diese gröberer Anteile nochmals dem Schmelzprozess zu- bzw. rückzuführen, oder aber auch die gesamte Schlacke auf unedlere Metalle (Blei, Zinn, etc.) aufzuarbeiten.

6 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der Ergebnisse der verschiedenen Analysen lassen sich diverse Rückschlüsse ableiten, wobei die gesamte Versuchskette betrachtet wurde.

Mittels Rasterelektronenmikroskop inklusiver energiedispersiven Röntgenspektroskopie (zur Charakterisierung) kann eine deutliche Vielfalt des Leiterplattenschrotts erkannt werden. Neben dem komplexen Aufbau lässt sich auch sehen, dass viele unterschiedliche Elemente enthalten sind. Großes Interesse in dieser Hinsicht gilt den Metallen. Neben Kupfer (auf Grund dessen hoher elektrischer Leitfähigkeit), finden sich auch Edel- und weitere Buntmetalle (Sn, Pb, Zn, etc.) sowie Al in diesem wieder. Doch auf Grund der nichtmetallischen Anteile (Kunststoffe, Glasfasermatten, etc.) empfiehlt es sich, Verfahren anzuwenden, um diese vor einer metallurgischen Weiterverarbeitung weitestgehend zu entfernen. Wie auch diese Analyse erkennen lässt, besitzen diese Leiterplatten einen nicht unbedenklichen Anteil an Chlor und Brom. Eine Möglichkeit, welche bevorzugt hier untersucht wurde, ist die Pyrolyse.

Die Pyrolyseversuche zeigen eine generelle Abnahme der Masse mit zunehmender Temperatur. Dabei spielte der zeitliche Aspekt eine untergeordnete Rolle (siehe Abbildung 5-5). Bei einem Temperaturbereich von bis zu 600 °C ließ sich ein Gewichtsverlust von über 20 % verzeichnen. Durch diese Erhitzung erfolgte ein Abschwelen der Kunststoffanteile, welche als Abgas entweder in Form von Teeren und Ölen im Abwasser zurückblieben oder als gasförmiges Produkt entwichen. Diese flüssigen Nebenprodukte könnten Anwendung in einer Aufarbeitung auf deren enthaltenen Elemente, als Reduktionsmittel in diversen Verfahren oder als Brennstoff finden. Unter Einsatz einer inerten Gasatmosphäre im Ofeninnenraum erfolgte eine Unterdrückung der Bildung von Dioxinen und Furanen. Mittels dieser vorgeschalteten Methode kann die Entwicklung von schädlichen Abgasen drastisch vermindert und ein höherer Metallverlust im Vergleich zu einem direkten Einschmelzen vermieden werden.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass zunächst bei niederen Temperaturen (ca. 250 °C) kaum eine Änderung der Masse stattfand, jedoch bei weiterer Erhöhung (auf über 400 °C) bereits eine Gewichtsabnahme von bis 20 % resultierte. Damit kann festgestellt werden, dass bereits bei diesen Temperaturen eine Entfernung des Großteils der Kunststoffbestandteile geschieht. Somit lässt sich aufzeigen, dass sich ein weitgehend wirtschaftlich rentabler Prozess bei diesen Gegebenheiten (Temperatur ab 400 °C, Zeit sogar unter einer Stunde) einstellen ließe. Zurückgebliebene Substanzen sind, neben den metallischen Anteilen, Kohlenstoffpartikel und Glasfaserstücke. Aus Abbildung 5-8 bis Abbildung 5-21 lässt sich nebenbei eine Gegenüberstellung der pyrolysierten Leiterplatten

sowie deren Bestandteile erkennen, wobei neben der Entfernung von Kunststoffteilen die Bildung von Kohlenstoffpartikeln sowie die Freilegung von Kupfer zu erkennen sind.

Weiters zeigte sich, dass mit zunehmender Temperatur auch der Feinanteil steigt. Dies wurde mittels Absiebung des Pyrolyserückstandes ermittelt. Die Begründung hierbei liegt ebenfalls in der Abschwelung der Kunststoffanteile, wodurch sich die Partikel im Generellen verkleinerten. Auf Grund des zurückgebliebenen Kohlenstoffs erhöhte sich vor allem der Anteil der kleinsten Fraktionsteile (< 500 µm; siehe hierzu Abbildung 5-25).

Die Analysen des Abwassers (siehe Tabelle 5-5) ergab zumindest qualitativ eine Zunahme umweltschädlicher Bestandteile der Leiterplatten (F, Cl und Br), welche mittels der Pyrolyse entfernt werden können, wobei sich zumindest die Größenordnung der Gehalte angeben ließ. Diese entwichen zunächst gasförmig bei den Versuchen und kondensierten bzw. lösten sich anschließend wieder unter Abkühlung im Abwasser. Trotzdem ist damit zu rechnen, dass geringe Konzentrationen dieser Elemente im finalen Abgas enthalten sind. Unter zur Hilfenahme von geeigneten Verfahren kann aus dem Abwasser eventuell die Rückgewinnung von Brom erfolgen.

In weiterer Folge fand das Einschmelzen der Rückstände aus der Pyrolyse, welche die metallischen Bestandteile enthalten, statt. Dabei werden die Metalle im Sammelmetall aufgenommen, der Kohlenstoff findet als Reduktionsmittel im Prozess Verwendung, und die Glasfasern (sowie auch unedlere Elemente) gelangen in die Schlacke. Bevorzugt wurden hierbei Kupfer, Eisen, Aluminium, Silizium, Zinn und Zink aus den Leiterplatten im Sammelmetall bei 1300–1400 °C aufgenommen. Dabei kann mit einem Verlust an Aluminium und Silizium, auf Grund deren höheren Affinität zum Sauerstoff, trotz der reduzierenden Atmosphäre in die Schlacke gerechnet werden. Darüber hinaus gehen auch gewisse Anteile an Zinn, Blei und Kupfer in die Schlacke, wo die Rückreduktion ausblieb. Bei den erwähnten Temperaturen besteht ebenfalls die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisser Anteil an Zink verdampft. Weiters konnte in geringen Konzentrationen ebenfalls eine Extraktion der Edelmetalle Silber und Gold erfolgen. Hierbei zeigte sich, dass sich aus 3 kg Leiterplattenschrott jeweils rund 1 g dieser Metalle abscheiden lassen (siehe Tabelle 5-10), was die Wirtschaftlichkeit des Recyclings dieser Schrotte verdeutlicht. Eine Analyse der erhaltenen Schlacke von den Schmelzversuchen zeigte noch geringe Mengen an metallischen Bestandteilen in diesem Nebenprodukt. Dies bedeutet ebenfalls einen Verlust an Metallen, wobei diese mittels diversen Aufarbeitungsmethoden bzw. Wiedereinsatz in den Prozess rückgewonnen werden.

Zusätzlich ließ sich erkennen, dass die Verteilung der metallischen Aufnahme sowie der Gehalt der aufgenommenen Elemente stark variieren. Dies ist darin begründet, dass zum einen die Zusammensetzung von Leiterplattenschrott (im Allgemeinen auch Elektronikschrott) sehr unterschiedlich sein kann und zum anderen die Prozessführung (Einstellung

der Parameter) einen wesentlichen Faktor darstellt. Hierbei muss die Masse an Sammelmetall (höhere Aktivität bei höherem Gehalt) als auch die Temperatur, die Zeit und der Anteil an Reduktionsmittel berücksichtigt werden. Eine Optimierung dieser Einstellungen ist unumgänglich, um hohe Metallverluste vermeiden zu können, da diese ansonsten einer Oxidation unterliegen und in der Schlacke verbleiben. Dennoch lässt sich erkennen, dass sich eine Extraktion verschiedener Metalle mittels dieser Methode erreichen lässt. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit die Elementgehalte, welche in diesem Einsatzstoff enthalten sind, ermittelt.

Der Vorteil der Pyrolyse als vorgeschalteter Prozessschritt zeigt sich in der Tatsache, dass eine Abspaltung der Kunststoffanteile vor dem Einschmelzen erfolgte. Damit ist eine Entwicklung von schädlichen Abgasen und Geruchsbelästigung im Schmelzprozess unterdrückt, was die Umwelt schont bzw. anlagentechnische Erweiterungen (besseres Auffangen und Nachbehandlung der Gase) vermeidet. Weiters erleichtert dies die darauffolgenden Verarbeitungsschritte und kann die Metallausbeute erhöhen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Allgemeinen fand die Entwicklung einer Aufarbeitungsmöglichkeit von Leiterplatten statt. Hierbei kam neben der Pyrolyse eine pyrometallurgische Weiterverarbeitung zum Einsatz.

Wie aus den Analysen des Leiterplattenschrotts hervorgeht, ist eine komplexe Zusammensetzung diverser Komponenten (Bauteile, Metalle) zu erkennen, was einen gezielten Recyclingprozess erschwert. Hierbei lassen sich Metalle wie Kupfer, Aluminium, Eisen, Zinn, Zink, Nickel sowie mit geringeren Konzentrationen Silber und Gold und auch Silizium wiederfinden. Nebenbei enthalten diese EAGs auch noch Fluor und Brom, welche aus umwelttechnischer Sicht Probleme bereiten können. Um dem entgegenzuwirken, findet die Pyrolyse Anwendung.

Dieses Verfahren stellt einen Prozess dar, bei dem unter Luftausschluss (inerte Gasatmosphäre) organische Bestandteile unter Erhitzung abgeschwelt werden können. Dabei findet eine thermische Zersetzung dieser Substanzen statt. Um dies zu bewerkstelligen, kam eine Retorte in einem widerstandsbeheizten Ofen zum Einsatz, welche von unten mit Stickstoff gespült wurde, um eine Inertgasatmosphäre zu erzeugen. Dabei entstanden unterschiedliche Fraktionen, wie der feste Rückstand, welcher neben anderen Bestandteilen die gesamten Metalle enthält, die organische Phase, welche gasförmig den Ofenraum über das Abgasrohr verlässt und in einem Wäscher gereinigt wird. Dabei kondensieren bestimmte Anteile zu Teere und Öle, während der Rest die Anlage über ein weiteres Abgasrohr verlässt. Die übliche Temperatur, welche bei diesem Verfahren zum Einsatz kam, liegt bei ungefähr 500 °C. Die hier durchgeführten Versuche erfolgten mit zerkleinertem Leiterplattenschrott in einem Temperaturbereich von 250–600 °C und einer Haltezeit von 30–240 min. Hierbei war ein starker Anstieg des Masseverlusts bei dem Einsatzmaterial bis zu ca. 400 °C zu verzeichnen, welcher bis über 20 % erreichte. In weiterer Folge steigt dieser nur geringfügig bis 600 °C. Mittels dieses Verfahrens kann somit eine Entfernung von Kunststoffanteilen und eine Freilegung von metallischen Bestandteilen weitestgehend stattfinden. Der Kohlenstoff, welcher sich auf dem festen Rückstand nach der Pyrolyse festsetzt, dient als Reduktionsmittel bei etwaigen weiterführenden pyrometallurgischen Prozessen. Eine nachfolgende Verarbeitung ist somit in fortführenden metallurgischen Schritten, ohne die Gefahr der Entstehung großer Mengen bedenklicher Abgase möglich. Eine zusätzliche Entfernung des Kohlenstoffs aus dem festen Rückstand wäre unter Einsatz von Sauerstoff möglich, welcher entweder als Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch oder unter kurzzeitiger Einwirkung in den Ofenraum injiziert werden könnte.

Eine Analyse des Abwassers nach den Versuchen zeigte einen steigenden Konzentrationsanstieg der Elemente Chlor, Fluor und Brom. Somit war die durchgängige Abspaltung dieser Substanzen erfolgreich. Zusätzlich bestünde noch die Möglichkeit dieses

Abwasser auf z.B. Brom aufzuarbeiten, was auf Grund des relativ hohen Preises dieses Elementes lukrativ erscheinen lässt. Weiters könnten diverse Teere und Öle, welche entstanden sind, entweder als Reduktionsmittel in fortführenden Prozessen oder als Brennstoff eingesetzt werden.

Im weiteren Schritt erfolgte ein Schmelzen der Rückstände aus der Pyrolyse und die Herstellung einer Legierung der enthaltenen Metalle. Zur Durchführung dieser Versuche fanden ein Induktionsofen und Kupfer als Vorlage sowie Holzkohle als Reduktionsmittel Verwendung. Nach dem Aufschmelzen des Sammelmetalls wurde der Pyrolyserückstand chargiert und die metallischen Bestandteile lösten sich in diesem. Die Analyse der entstandenen Legierung auf ihre Elemente erfolgte mittels Funkenspektrometrie. Es zeigte sich eine hohe Streubreite, welche auf die Komplexität als auch auf den Einfluss der Prozessführung rückzuführen ist, da bei zu hoher Temperatur oder zu wenig Reduktionsmittel diverse Bestandteile oxidieren und somit in die Schlacke gelangen können. Metalle, welche hierbei wesentliche Bedeutung haben, sind Kupfer, Eisen, Aluminium, Zinn, Zink, Gold und Silber. Ein weiterer Faktor, welcher berücksichtigt werden muss, ist die Tatsache, dass auch ein Anteil an Zink durch Verdampfung ins Abgas gelangte. Nebenbei ist zu erwähnen, dass auch der Anteil an Metallen, welcher in der Schlacke verblieb (sei es als Verbindung oder in metallischer Form durch Einschluss) einer Aufarbeitung bzw. einem Wiedereinsatz in den Prozess unterzogen werden kann.

Grundsätzlich erfolgte mittels diesen Methoden der Nachweis einer Verfahrensvariante zum Recycling von Leiterplattenschrotten. Der große Vorteil hierin besteht in der umweltschonenderen Handhabung beim Schmelzvorgang, zumal dabei die Unterdrückung des Aufkommens von schädlichen Abgasen, wie Dioxine und Furane, stattfindet. Diese müssten durch aufwändige Abgassysteme eine Nachverbrennung erfahren, um sie zu zerstören. Darüber hinaus ergibt sich aber auch noch eine größere Ausbeute durch die Pyrolyse. Zum einen ist der Verlust an Metallen durch Staubentwicklung geringer und zum anderen besteht auch die Möglichkeit, das Abwasser auf z.B. Brom aufzuarbeiten.

Ein anlagentechnischer Aspekt ist somit die Gegenüberstellung diverser Varianten, um letztendlich zu zeigen, welcher Prozess rentabler ist. Hierbei müssen pyro- als auch hydrometallurgische Verfahren berücksichtigt werden. Der große Nachteil bei der Verwendung der Pyrolyse findet sich in der Investition und des Betriebs eines zusätzlichen Aggregats wieder. Dem gegenüber steht eine teurere Abgasreinigung bei direkter Verbrennung von Elektronikschrotten, im Speziellen Leiterplatten. Weiters würden sich auch diverse Möglichkeiten in hydrometallurgischer Sicht finden, wobei hier mit einem vermehrten Aufkommen an schädlichen Abwässern zu rechnen ist. Deshalb bietet sich der Einsatz einer Pyrolyse an, da hier verschiedene Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden können, welche nebenbei aus umwelttechnischer Sicht weniger problematisch sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass aus den Pyrolyserückständen und einem weiteren Einschmelzvorgang verschiedene Metalle gewinnbar sind. Über die Kupferroute ist es möglich, mittels Raffinationselektrolyse ein hochreines Kupfer zu erhalten und die Edelmetalle getrennt zu gewinnen. Die sich ergebenden Schlacken und Stäube können auf unedlere Metalle, wie Blei, Zink und Zinn, aufgearbeitet werden.

Abschließend sei zu erwähnen, dass die Pyrolyse von Elektronikschrotten einen sehr interessanten und zukunftssträchtigen Schritt im Recyclingprozess darstellt. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass diese einen großen Nutzen mit sich bringt. Neben ökologischen Aspekten kann voraussichtlich auch ein ökonomischer Vorteil verzeichnet werden.

Weiterführende Untersuchungen sollten darüber hinaus zeigen, ob durch die separate Behandlung bestimmter WEEE-Fractionen, wie beispielsweise Leiterplatten, mittels Pyrolyse und Schmelzen weitere Wertmetalle in ausreichender Konzentration im Metall oder der Schlacke vorliegen. Auf Grund der Vermeidung deren Verdünnung im Schmelzprozess durch den Einsatz allgemeiner Kupferschrotte und Schlackenbildner könnten diese eventuell rückgewonnen werden.

8 Literatur

- [1] Kang, H.-Y. and J. M. Schoenung: Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. *Resources, Conservation and Recycling* 45 (2005), 368–400.
- [2] IT-Recht Kanzlei München. Neue EU-Richtlinie WEEE 2012/19/EU: Auswirkungen für Hersteller und Vertreiber von Elektro- und Elektronikgeräten. Online im Internet: <http://www.it-recht-kanzlei.de/neue-weee-richtlinie-2012-auswirkungen-elektrog.html>, Abruf: 19.02.2014.
- [3] EUROPA - die offizielle Website der EU. Elektro- und Elektronik-Altgeräte. Online im Internet: http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/l21210_de.htm Abruf: 19.02.2014.
- [4] WEEE: EU-Einigung über Novelle mit zahlreichen Neuerungen. Online im Internet: <http://www.take-e-way.de/news-presse/news/newsarchiv/newsarchiv-detailansicht/weee:-eu-einigung-ueber-novelle-mit-zahlreichen-neuerungen/>, Abruf: 19.05.2014.
- [5] Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung, abgeschlossen in Basel am 22. März 1989, Stand am 9. November 2011.
- [6] Europa – Zusammenfassungen der EU-Gesetzgebung – Basler Übereinkommen. Online im Internet: http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/l28043_de.htm, Abruf: 19.05.2014.
- [7] Xiang, D., P. Mou, J, Wang, G. Duan und H. C. Zhang: Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment. *Int.J.Adv.Manuf.Technol.*(2007) 34, 1030–1036.
- [8] Chatterjee, S.: Sustainable Electronic Waste Management and Recycling Process. *American Journal of Environmental Engineering*, 2012, 2(1), 23–33.
- [9] Bigum, M., L. Brogaard und T.C. Christensen: Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials* 207–208 (2012), 8–14.
- [10] Hagelüken, C. und C.W. Corti: Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through ‘Design for Recycling’. *Gold Bulletin*, Volume 43, No. 3, 2010, 209–220.

-
- [11] Tuncuk, A., V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici und H. Deveci: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25 (2012), 28–37.
- [12] Yazici, E.Y., H. Deveci, I. Alp, A. Akcii und R. Yazici: Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies. *Int. Mineral Processing Congress*, vol. XXV, IMPC 2010, 6.–10. September, Brisbane, Australia, 4009–4015.
- [13] Umicore: Precious Metals Refining (Ed.) – Precious Metals Refining Process. Online im Internet: <http://www.preciousmetals.umicore.com/PMR/Process/>, Abruf: 20.05. 2011.
- [14] Quinet, P., J. Proost und A. Van Lierde: Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals Metallurgical Process* 22 (2005), 17–22.
- [15] Sohaili, J., S. K. Muniyandi und S. S. Mohamad: A Review on Printed Circuit Boards Waste Recycling Technologies and Reuse of Recovered Nonmetallic Materials, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 3, Issue 2, 2012, 1–7.
- [16] StEP – Solving the E-Waste Problem: Overview of e-waste related information. Online im Internet: <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-world.html>, Abruf: 21.05.2014.
- [17] Mankhand, T.R., K. K. Singh, S. K. Gupta und S. Das: Pyrolysis of Printed Circuit Boards, *International Journal of Metallurgical Engineering* 2012, 1(6), 102–107.
- [18] Spiegel Online Wissenschaft: Uno-Bericht – Globaler Elektroschrott-Berg wächst rapide. Online Im Internet: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/step-bericht-globaler-elektroschrott-menge-waechst-rapide-a-939183.html>, Abruf: 18.08.2014.
- [19] Bojanoski, A.: Spiegel Online Wissenschaft: Uno-Studie zu Elektroschrott: Europas Gift verseucht Spielplätze in Afrika. Online im Internet: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/uno-studie-zu-elektroschrott-europas-gift-verseucht-spielplaetze-in-afrika-a-794843.html>, Abruf: 18.08.2014.

-
- [20] Xinzhen, L.: Beijing Rundschau: China erstickt im Elektroschrott. Online im Internet: http://german.beijingreview.com.cn/german2010/Focus/2012-08/01/content_472706.htm, Abruf: 18.08.2014.
- [21] Wikipedia – Die freie Enzyklopädie: Wirtschaftskrise. Online im Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/Wirtschaftskrise>, Abruf: 21.05.2014.
- [22] Taiwan Printed Circuit Association: World PCB-Production by Region. Online im Internet: http://www.tpca.org.tw/download.aspx?dlfn=TPCAShow_Market.pdf
Abruf: 21.05.2014.
- [23] Zeng, X., L. Zheng, H. Xie, B. Lu, K. Xia, K. Chao, W. Li, J. Yang, S. Lin und J. Li: Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling. *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012), 590–597.
- [24] World Electronic Circuit Council: WECC Global PCB Production Report For 2011. 2012.
- [25] Industrie kann spannend sein: Verwendung von Leiterplatten. Online im Internet: <http://fascinating.blog.de/2013/10/21/verwendung-leiterplatten-16637452/>,
Abruf: 21.05.2014.
- [26] Uni-Protokolle.de: Leiterplatte. Online im Internet: <http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Platine.html>, Abruf: 21.05.2014.
- [27] B&D – electronic print Limited & Co. KG: Leiterplatten-Info. Online im Internet: <http://www.electronicprint.eu>, Abruf: 21.05.2014.
- [28] PCB Wizards: Printed Circuit Applications. Online im Internet: <http://www.pcbwizards.com/applications.htm>, Abruf: 21.05.2014.
- [29] Long, L., S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu and W. Song: Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010), 626–632.
- [30] Yamane, L.H., V. T. de Moraes, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management* 31 (2011), 2553–2558.
- [31] STANOL® - ECOLEY® Serie: Produkte für den bleifreien Prozess. Online im Internet: <http://www.semtech.de/wp-content/uploads/Stannol-Semtech-Ecoloy.pdf>,
Abruf: 03.06.2014.
-

-
- [32] LaDou, J.: Printed circuit board industry. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 209 (2006), 211–219.
- [33] Lee, J., Y. Kim und J-c Lee: Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB). *Journal of Hazardous Materials* 241–242 (2012), 387–394.
- [34] Xuefeng W. et.al.: Study on metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods . *Electronics and the Environment, Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium*, 2005, 121–128.
- [35] AT&S - hochwertige Leiterplatten Technologie und Erzeugung. Online im Internet: <http://www.ats.net/de/produkte-technologien/produkt-portfolio/>, Abruf: 19.02.2014
- [36] SET GmbH Steiner Elektronik Technologie: Aufbau der Multilayers. Online im Internet: <http://www.setgmbh.de/content/view/42/68/lang,de>, Abruf: 18.02.2014.
- [37] Composite / Plastics – About.com. Online im Internet: <http://composite.about.com/od/eqptpreggers/a/What-Are-Prepregs.htm>, Abruf: 19.05.2014.
- [38] Umweltdatenbank: Pyrolyse. Online im Internet: <http://www.umweltdatenbank.de/cms/lexikon/lexikon-p/1354-pyrolyse.html>, Abruf: 19.02.2014.
- [39] Joos, F.: Technische Verbrennung – Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, 255.
- [40] Meunier, J.: Vergasung fester Brennstoffe und oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Verlag Chemie GmbH, 1962, 57f.
- [41] Guo, Q., X. Yue, M. Wang und Y. Liu: Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Journal* 198 (2010), 422–428.
- [42] Quan, C., A. Li, N. Gao und Z. dan: Characterization of products recycling from PCB waster pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010), 102–106.
- [43] Zhou, G., Z. Luo und X. Zhai: Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, 5–7 September 2007, Chennai, India, 155–162.

- [44] Koch, W.: Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro und Elektronikaltgeräten – die „Haloclean“-Pyrolyse, Institut für technische Chemie, Juli 2007, 21f.
- [45] Quindt J.: Zur Bewertung der Aufbereitung pyrolysierter Leiterplatten, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technische Universität Clausthal, 1998.
- [46] Boerrigter, H.: Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 2, ECN-C--01-110, ECN Biomass, Niederlande, 2001.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Allgemeiner Leiterplattenschrott	2
Abbildung 3-1:	Schematischer Ablauf des Recyclings von Elektronikschrott [10]	7
Abbildung 3-2:	Übersicht der Aufarbeitungsmöglichkeiten von Elektronikschrotten [12]	8
Abbildung 3-3:	Fließbild der Vorbehandlung von Elektronikschrott I [9]	9
Abbildung 3-4:	Fließbild der Vorbehandlung von Elektronikschrott II [11]	9
Abbildung 3-5:	Fließbild der pyrometallurgischen Verarbeitung von Elektronikschrotten I [9]	10
Abbildung 3-6:	Fließbild der pyrometallurgischen Verarbeitung von Elektronikschrotten II [13]	11
Abbildung 3-7:	Fließbild der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Elektronikschrotten [14]	12
Abbildung 3-8:	Weltweiter Produktionsverlauf von Leiterplatten [22]	14
Abbildung 3-9:	Prognosendarstellung der Leiterplattenproduktion [23]	14
Abbildung 3-10:	Regionale Verteilung der Leiterplattenproduktion [22]	15
Abbildung 3-11:	Verlauf der Wachstumsrate der Leiterplattenproduktion weltweit [22]	15
Abbildung 3-12:	Prozentuale Verteilung der Produktion der unterschiedlichen Leiterplattenbauarten [24]	16
Abbildung 3-13:	Prozentuelle Aufteilung der Anwendungen von Leiterplatten in Westeuropa [24]	17
Abbildung 3-14:	Schematische Darstellung von doppelseitigen durchkontaktierten Leiterplatten [35]	19
Abbildung 3-15:	Prinzipieller Aufbau von Mehrschicht-Leiterplatten [35]	19
Abbildung 3-16:	Ansicht einer Dickkupfer-Leiterplatte [35]	19
Abbildung 3-17:	Schematische Veranschaulichung von flexiblen und starr-flexiblen Leiterplatten [35]	20
Abbildung 3-18:	Prinzipieller Aufbau einer Mehrschicht-Leiterplatte [36]	20
Abbildung 3-19:	Schematischer Schichtenaufbau einer Mehrschicht-Leiterplatte [27]	21
Abbildung 3-20:	Mögliche Schichtenformationen von flexiblen Mehrschicht-Leiterplatten [27]	21
Abbildung 3-21:	Darstellung des einstufigen Pyrolyseprozesses [42]	23
Abbildung 3-22:	Schematischer Aufbau einer konventionellen Pyrolyse von Leiterplatten [17]	24
Abbildung 3-23:	Prozessablauf eines dreistufigen Verfahrens zur Verwertung von Leiterplatten [43]	25
Abbildung 3-24:	Fließbild des Pyrocom-Verfahrens [45]	26

Abbildung 3-25: Fließbild des Pyromaat-Verfahrens [44]	26
Abbildung 3-26: Fließbild der fraktionierten Pyrolyse [44]	27
Abbildung 3-27: Fließbild des Haloclean [®] -Prozesses [44]	28
Abbildung 3-28: Schematischer Aufbau der Pyrolyse mittels Drehrohr [44]	28
Abbildung 3-29: Fließbild der Vakuum-Pyrolyse von Leiterplatten [29]	29
Abbildung 3-30: Schematische Darstellung der Pyrolyse unter Verwendung eines Wirbelbettes [41]	30
Abbildung 4-1: Leiterplattenschrott, welcher zu den Pyrolyseversuchen herangezogen wurde	31
Abbildung 4-2: Eingesetztes Stereomikroskop (Zeiss SteREO Discovery V12) zur Vorcharakterisierung von Leiterplattenschrott	32
Abbildung 4-3: Aufbau des Rasterelektronenmikroskops (Typ JSM 6400)	32
Abbildung 4-4: Aufbau des Mischers (Mischer Diem DZ60VS)	33
Abbildung 4-5: Gemahlener PCB-Schrott in der Schwingmühle (Siebtechnik Scheibenschwingmühle-TS)	33
Abbildung 4-6: Präparierte Probe für die EDX-Analyse	33
Abbildung 4-7: Aufgeklebtes PCB-Pulver auf einen Stempel für die EDX-Analyse	33
Abbildung 4-8: Prinzipieller Aufbau der Pyrolyseanlage	35
Abbildung 4-9: Pyrolyseanlage im Betrieb	35
Abbildung 4-10: Temperaturverlauf während der Pyrolyse	36
Abbildung 4-11: Aufbau der Siebvorrichtung	38
Abbildung 4-12: Geschichteter Tiegel	39
Abbildung 4-13: Kupferstücke als Sammelmetall	39
Abbildung 4-14: Induktionstiegelofen im Betrieb	39
Abbildung 4-15: Tiegel mit sich erwärmenden Kupferstücken	40
Abbildung 4-16: Bereits flüssiges Kupfer im Tiegel	40
Abbildung 4-17: Zerkleinerte Holzkohle als Reduktionsmittel	40
Abbildung 4-18: Probe zur Ermittlung der anfänglichen Zusammensetzung	40
Abbildung 4-19: Ablauf der Probennahme	41
Abbildung 4-20: Feinfraktion des Pyrolyserückstands in Kupferfolie I	41
Abbildung 4-21: Feinfraktion des Pyrolyserückstands in Kupferfolie II	41
Abbildung 4-22: Tiegel mit frisch chargiertem Schrott	42
Abbildung 4-23: Tiegel mit bereits größtenteils aufgeschmolzenem Schrott	42
Abbildung 4-24: Entnahme des Tiegels aus dem Ofen	43
Abbildung 4-25: Auskühlen des Tiegels an Luft	43
Abbildung 4-26: Schlacke aus dem Schmelzversuch	43
Abbildung 4-27: Metallstück aus dem Schmelzversuch	44

Abbildung 4-28: Zerschneiden des Metallstücks für weitere Analyse.....	44
Abbildung 4-29: Funkenspektrometer (SPECTRO MAXx) zur Ermittlung der Elementgehalte.....	44
Abbildung 4-30: Backenbrecher zur Zerkleinerung der Schlacke.....	45
Abbildung 5-1: Vier Detailaufnahmen von zerkleinertem Leiterplattenschrott	46
Abbildung 5-2: Spektren der EDX-Analyse von Leiterplattenschrott	47
Abbildung 5-3: Mittels EDX analysierter Bereich I	48
Abbildung 5-4: Mittels EDX analysierter Bereich II	48
Abbildung 5-5: Diagramm der Gewichtsabnahme bei der Pyrolyse in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.....	50
Abbildung 5-6: Pyrolyserückstand bei $T = 250\text{ °C}$ und $t = 30\text{ min}$	51
Abbildung 5-7: Pyrolyserückstand bei $T = 600\text{ °C}$ und $t = 240\text{ min}$	51
Abbildung 5-8: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse I	52
Abbildung 5-9: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse I	52
Abbildung 5-10: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse II	53
Abbildung 5-11: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse II	53
Abbildung 5-12: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse III	54
Abbildung 5-13: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse III	54
Abbildung 5-14: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse IV.....	55
Abbildung 5-15: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse IV	55
Abbildung 5-16: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse V.....	55
Abbildung 5-17: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse V	56
Abbildung 5-18: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse VI.....	56
Abbildung 5-19: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse VI.....	56
Abbildung 5-20: Leiterplattenschrott vor der Pyrolyse VII.....	57
Abbildung 5-21: Leiterplattenschrott nach der Pyrolyse VII.....	57
Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 250 °C und einer Haltezeit von 135 min	59
Abbildung 5-23: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 425 °C und einer Haltezeit von 135 min	59
Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott mit dem Pyrolyserückstand bei einer Temperatur von 600 °C und einer Haltezeit von 135 min	60

Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der Fraktionsanteile von den Pyrolyserückständen bei den Temperaturen 250 °C, 425 °C und 600 °C bei einer Haltezeit von jeweils 135 min	60
Abbildung 5-26: Darstellung der Fraktionsanteile > 4 mm.....	61
Abbildung 5-27: Darstellung der Fraktionsanteile 2–4 mm.....	61
Abbildung 5-28: Darstellung der Fraktionsanteile 1–2 mm.....	61
Abbildung 5-29: Darstellung der Fraktionsanteile 0,5–1 mm.....	62
Abbildung 5-30: Darstellung der Fraktionsanteile < 500 µm.....	62
Abbildung 5-31: Metallische Aufnahme aus den Leiterplatten.....	64
Abbildung 5-32: Zwei Teile des auseinandergeschnittenen Metallstücks	65
Abbildung 5-33: Querschnittsfläche eines Metallstückes für die Spektralanalyse	65
Abbildung 5-34: Aufteilung der Elemente in der Metallfraktion I.....	69
Abbildung 5-35: Aufteilung der Elemente in der Metallfraktion II.....	69
Abbildung 5-36: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Leiterplattenschrotteinsatzmaterial I ...	71
Abbildung 5-37: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Leiterplattenschrotteinsatzmaterial II ...	71
Abbildung 5-38: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Pyrolyserückstände I.....	72
Abbildung 5-39: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Pyrolyserückstände II.....	72
Abbildung 5-40: Fraktionsaufteilung der Schlackepartikel nach dem Brechvorgang.....	73
Abbildung 5-41: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile > 6,3 mm	74
Abbildung 5-42: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile 4–6,3 mm	74
Abbildung 5-43: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile 1–4 mm	75
Abbildung 5-44: Darstellung der Schlackenfraktionsanteile < 1 mm	75
Abbildung 11-1: Analyse Reinkupfer, 1. Schmelzversuch.....	96
Abbildung 11-2: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N6, 1. Schmelzversuch.....	97
Abbildung 11-3: Analyse Reinkupfer, 2. Schmelzversuch.....	98
Abbildung 11-4: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N4, 2. Schmelzversuch.....	99
Abbildung 11-5: Analyse Reinkupfer, 3. Schmelzversuch.....	100
Abbildung 11-6: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N13, 3. Schmelzversuch.....	101
Abbildung 11-7: Analyse Reinkupfer, 4. Schmelzversuch.....	102
Abbildung 11-8: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N15, 4. Schmelzversuch.....	103

10 Tabellenverzeichnis

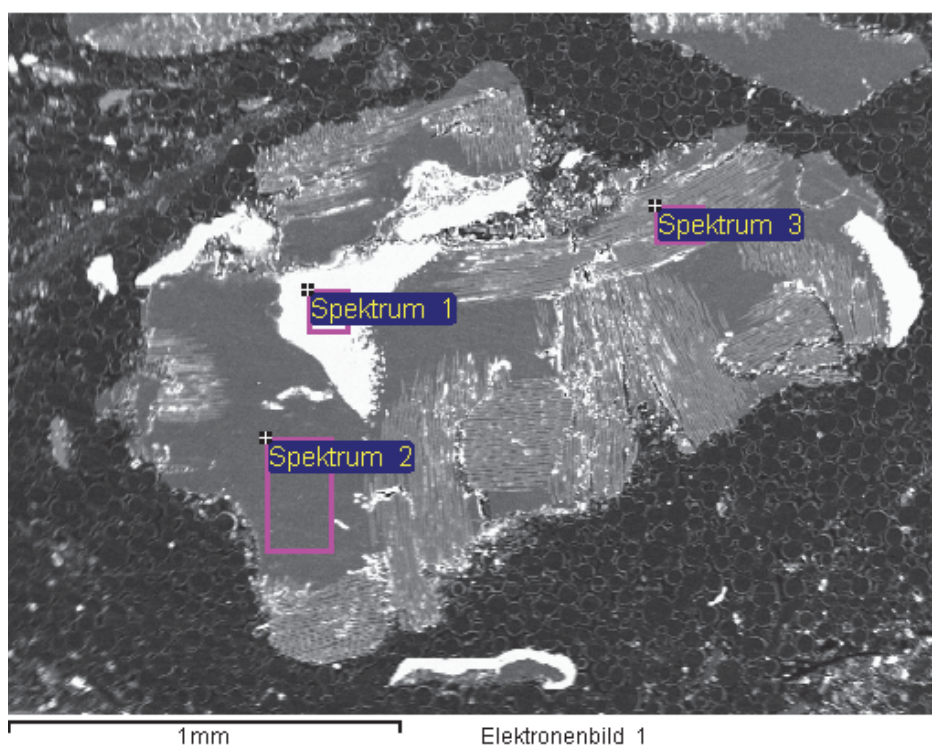
Tabelle 3-1: Vergleich der metallischen Zusammensetzung von Leiterplatten aus unterschiedlichen Geräten	18
Tabelle 5-1: Massengehalte der Elemente von der EDX-Analyse	48
Tabelle 5-2: Gewichtsverlust nach der Pyrolyse	49
Tabelle 5-3: Fraktionen in Massenanteilen der verschiedenen Pyrolyserückstände	58
Tabelle 5-4: Fraktionsanteile in Masseprozent von unpyrolysiertem Leiterplattenschrott...	58
Tabelle 5-5: Gehalte an schädlichen Bestandteile (F, Cl und Br) nach der Pyrolyse von Leiterplatten im Abwasser	63
Tabelle 5-6: Ausgangsdaten für die Schmelzversuche	63
Tabelle 5-7: Endmassen der verschiedenen Fraktionen.....	64
Tabelle 5-8: Analyse des eingeschmolzenen Reinkupfers	65
Tabelle 5-9: Analyse der Metallreguli.....	66
Tabelle 5-10: Massengehalte der aus den Leiterplatten aufgenommenen Elemente.....	66
Tabelle 5-11: Zusammensetzung der aus den Leiterplatten aufgenommenen Elemente.....	67
Tabelle 5-12: Elementgehalte bezogen auf 3 kg Einsatzmaterial	70
Tabelle 5-13: Elementgehalte bezogen auf die jeweiligen Restmassen der Pyrolyse	70
Tabelle 5-14: Siebergebnisse der Schlacke.....	73

11 Anhang

Auf den nächsten Seiten sind die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit den entsprechenden EDX-Analysen des geschredderten und gemahlene Leiterplattenschrotts zur Charakterisierung enthalten.

Projekt Elektroschrott R1A

Projekt: Projekt Elektroschrott R1A Besitzer: INCA Operator Bereich: Arbeitsbereich 1	Probe: Probe Elektroschrott R1A
---	---------------------------------



Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

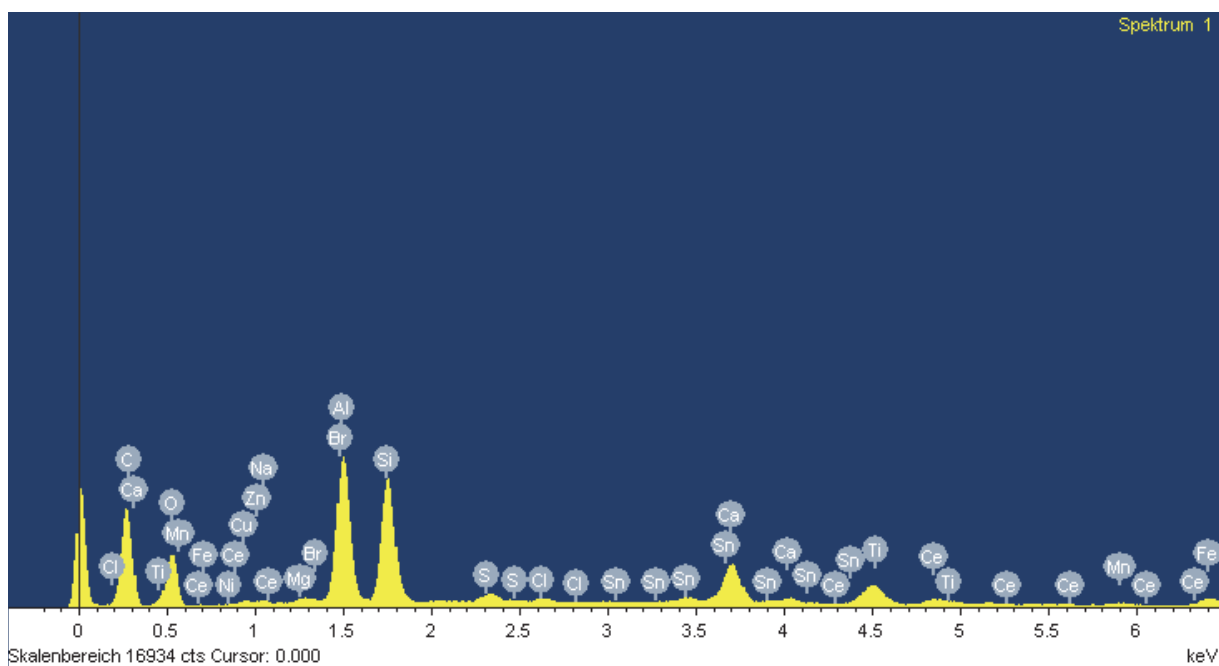
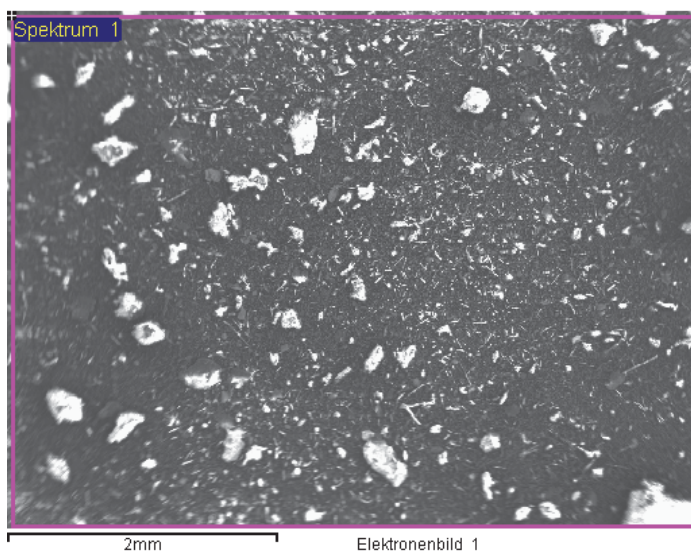
Spektrum	In Statistik	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cu	Br	Summe
Spektrum 1	Ja	0.79						99.21		100.00
Spektrum 2	Ja	22.18							77.82	100.00
Spektrum 3	Ja	36.41	0.45	0.20	6.79	30.16	19.87		6.12	100.00
Max.		36.41	0.45	0.20	6.79	30.16	19.87	99.21	77.82	
Min.		0.79	0.45	0.20	6.79	30.16	19.87	99.21	6.12	

Alle Resultate in Massen%

Projekt Elektroschrott R1A

Projekt: Projekt Elektroschrott R1A Besitzer: INCA Operator Bereich: Arbeitsbereich 2	Probe: Probe Elektroschrott R1A
---	---------------------------------

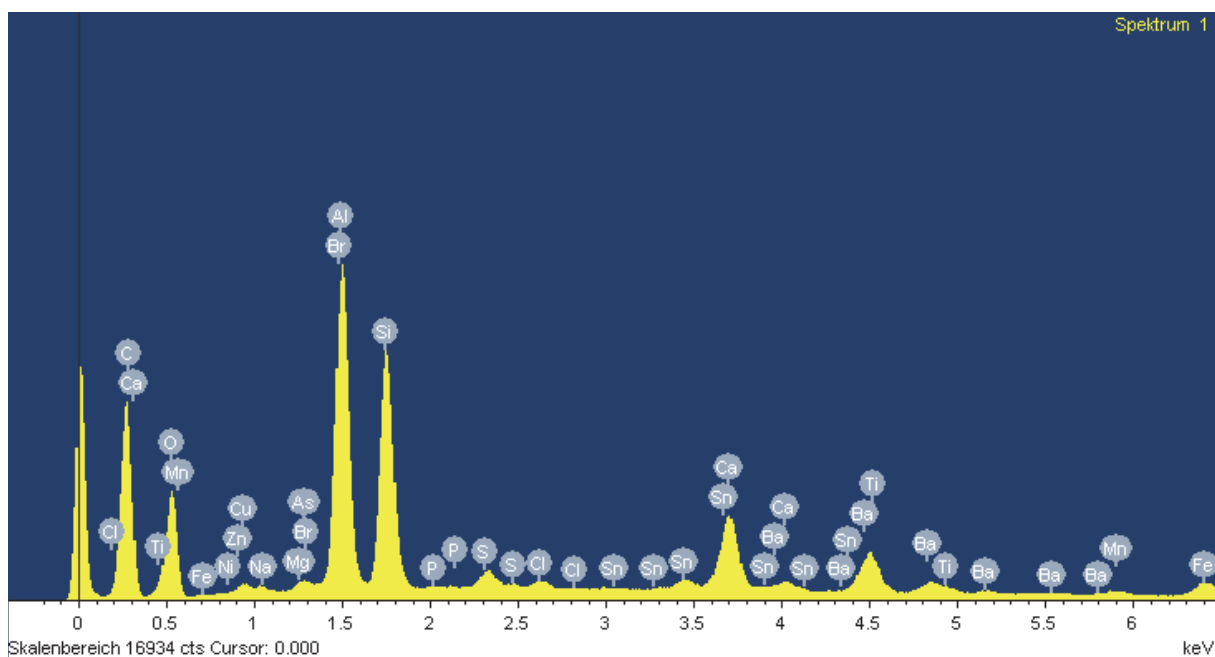
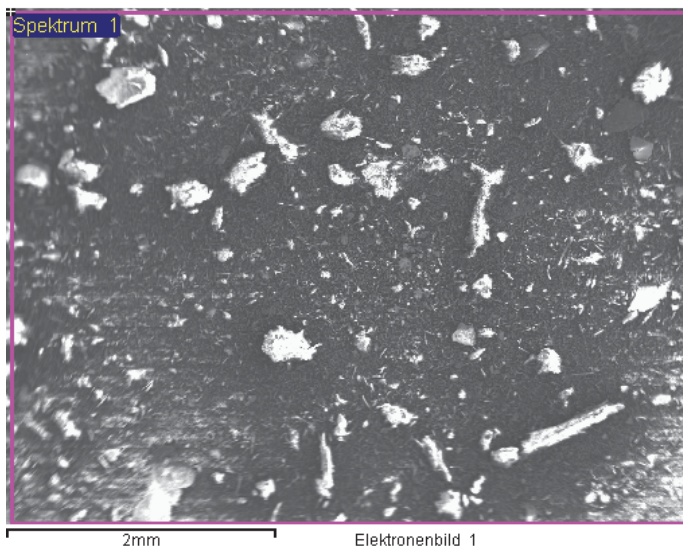
Element	Massen%	Atom%
O K	38.90	59.57
Na K	0.30	0.32
Mg K	0.29	0.29
Al K	12.76	11.59
Si K	17.19	15.00
S K	1.11	0.85
Cl K	0.54	0.37
Ca K	6.08	3.71
Ti K	4.20	2.15
Mn K	0.82	0.37
Fe K	2.96	1.30
Ni K	0.60	0.25
Cu K	2.45	0.94
Zn K	1.39	0.52
Br L	6.67	2.05
Sn L	1.90	0.39
Ce L	1.83	0.32
Insgesamt	100.00	



Projekt Elektroschrott R1A

Projekt: Projekt Elektroschrott R1A Besitzer: INCA Operator Bereich: Arbeitsbereich 3	Probe: Probe Elektroschrott R1A
---	---------------------------------

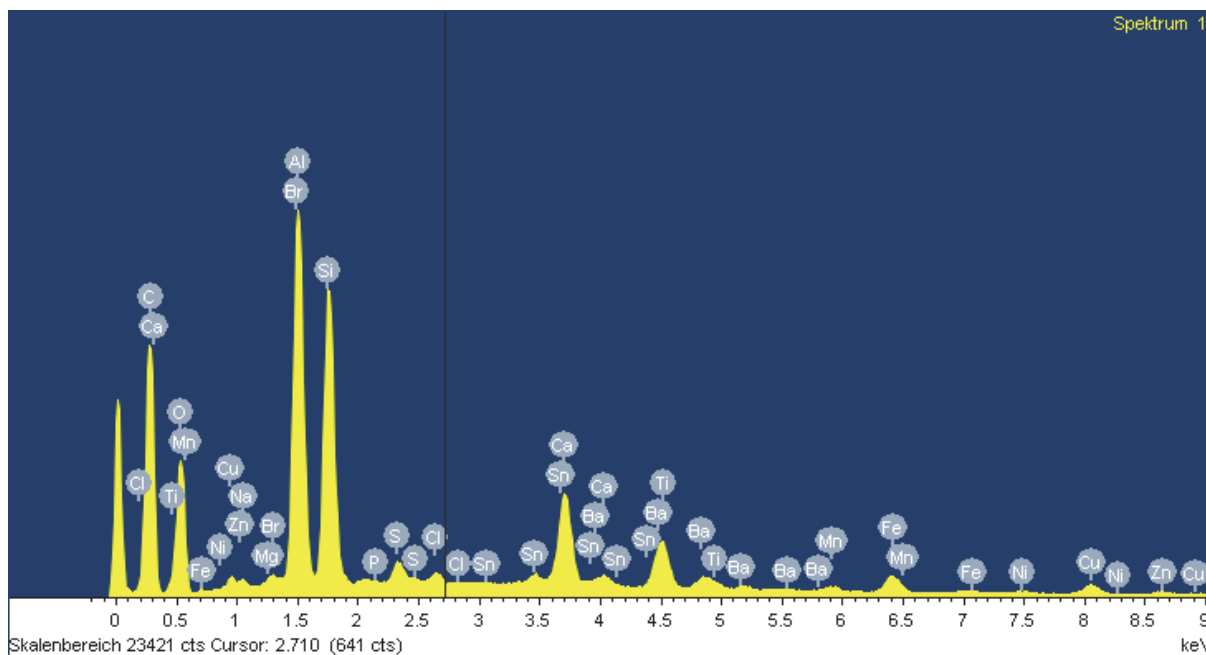
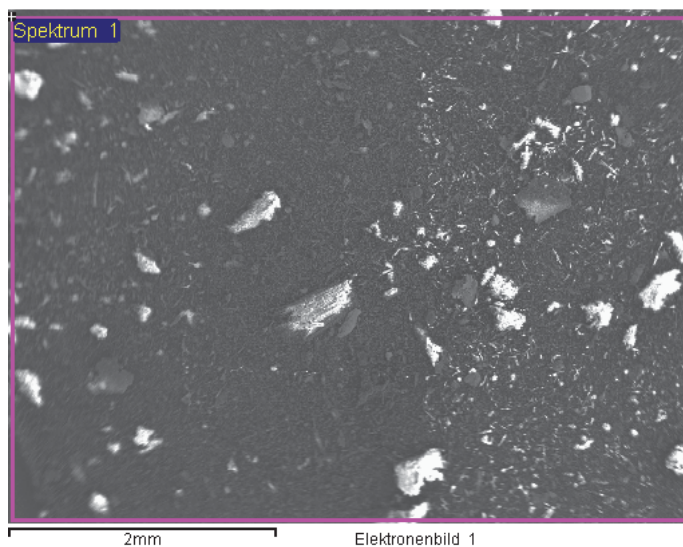
Element	Massen%	Atom%
O K	34.19	54.97
Na K	0.26	0.29
Mg K	0.30	0.32
Al K	16.37	15.60
Si K	16.90	15.47
P K	0.14	0.12
S K	1.17	0.94
Cl K	0.58	0.42
Ca K	5.66	3.64
Ti K	2.68	1.44
Mn K	0.67	0.32
Fe K	2.82	1.30
Ni K	0.75	0.33
Cu K	3.04	1.23
Zn K	1.22	0.48
As L	0.49	0.17
Br L	3.88	1.25
Sn L	1.79	0.39
Ba L	7.07	1.32
Insgesamt	100.00	



Projekt Elektroschrott R1A

Projekt: Projekt Elektroschrott R1A Besitzer: INCA Operator Bereich: Arbeitsbereich 4	Probe: Probe Elektroschrott R1A
---	---------------------------------

Element	Massen%	Atom%
O K	34.84	56.18
Na K	0.31	0.35
Mg K	0.32	0.34
Al K	14.21	13.59
Si K	17.00	15.61
P K	0.19	0.16
S K	1.19	0.96
Cl K	0.69	0.50
Ca K	5.68	3.66
Ti K	2.64	1.42
Mn K	0.71	0.33
Fe K	2.96	1.37
Ni K	0.49	0.22
Cu K	3.12	1.27
Zn K	1.29	0.51
Br L	5.96	1.93
Sn L	1.57	0.34
Ba L	6.83	1.28
Insgesamt	100.00	



Nachfolgend sind die diversen Analysen aus der Funkenspektrometrie zur Ermittlung der Elementgehalte nach den Schmelzversuchen in Abbildung 11-1 bis Abbildung 11-8 zu sehen.

Methode: Cu-01-M							13.08.2014				
Kommentar: Cu - Orientierung							122481/07				
Einzelabfunktung(en)							Elemente: Konzentrationen				
Proben Bez.: Probe 1 N6							Qualität:				
Werkstoff Komm.:							Prüfer:				

Nr	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
1	0.026	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.011	<0.0002	<0.0003	<0.0005
2	0.027	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.011	<0.0002	<0.0003	<0.0005
3	0.026	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.011	<0.0002	<0.0003	<0.0005
4	0.028	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.012	<0.0002	<0.0003	<0.0005

Nr	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
1	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.0037	0.0004	<0.0001	<0.0003	<0.0005
2	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.0046	0.0004	<0.0001	<0.0003	<0.0005
3	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.0040	0.0004	<0.0001	<0.0003	<0.0005
4	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.0066	0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0005

Nr	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
1	<0.0005	0.0030	<0.0002	<0.0003	99.955
2	<0.0005	0.0030	<0.0002	<0.0003	99.953
3	<0.0005	0.0034	<0.0002	<0.0003	99.955
4	<0.0005	0.0052	0.0002	<0.0003	99.947

Methode: Cu-01-M							13.08.2014				
Kommentar: Cu - Orientierung							122481/07				
Mittelwert und RSD (n=4)							Elemente: Konzentrationen				
Proben Bez.: Probe 1 N6							Qualität:				
Werkstoff Komm.:							Prüfer:				

	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
—											
x	0.027	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.011	<0.0002	<0.0003	<0.0005
s	0.0013	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0004	0.0000	0.0001	0.0003
sr	4.693	14.223	19.391	66.556	25.852	19.924	38.133	3.276	10.071	21.547	54.971

	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
—											
x	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.0047	0.0004	<0.0001	<0.0003	<0.0005
s	0.0001	0.0004	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0013	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002
sr	34.094	72.726	46.512	13.354	27.635	7.923	27.608	11.498	0.886	25.101	45.547

	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
—					
x	<0.0005	0.0037	<0.0002	<0.0003	99.953
s	0.0000	0.0011	0.0000	0.0002	0.0040
sr	7.786	29.083	15.286	51.095	0.004

Abbildung 11-1: Analyse Reinkupfer, 1. Schmelzversuch

Methode: Cu-01-M												13.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung		122481/07										
Einzelabfunktung(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: V1-N6 Metall-2												Qualität:
Werkstoff Komm.:												Prüfer:
Nr	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.064	0.223	0.91	0.0088	0.175	2.00	0.151	1.06	0.0025	0.024	0.015	
2	0.063	0.142	0.81	0.0072	0.169	1.96	0.170	1.07	0.0032	0.022	0.016	
3	0.062	0.105	0.66	0.0057	0.156	1.95	0.169	1.01	0.0023	0.021	0.014	
4	0.063	0.177	0.85	0.0072	0.170	1.90	0.171	1.05	0.0039	0.021	0.015	
Nr	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.0051	0.117	0.0015	0.0017	0.035	<0.0015	1.29	0.0091	<0.0001	<0.0003	0.035	
2	0.0049	0.093	0.0015	<0.0005	0.032	<0.0015	1.31	0.0086	<0.0001	<0.0003	0.033	
3	0.0045	0.074	0.0014	<0.0005	0.028	<0.0015	1.33	0.0054	<0.0001	<0.0003	0.032	
4	0.0048	0.103	0.0015	0.0006	0.033	<0.0015	1.31	0.0076	<0.0001	<0.0003	0.034	
Nr	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
1	<0.0005	0.033	0.0019	0.0086	93.82							
2	<0.0005	0.034	0.0017	0.0086	94.04							
3	<0.0005	0.051	0.0017	0.0084	94.31							
4	<0.0005	0.033	0.0018	0.0084	94.04							

Methode: Cu-01-M												13.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung		122481/07										
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: V1-N6 Metall-2												Qualität:
Werkstoff Komm.:												Prüfer:
	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	0.063	0.162	0.81	0.0072	0.168	1.95	0.165	1.05	0.0029	0.022	0.015	
s	0.0006	0.051	0.109	0.0012	0.0078	0.041	0.0096	0.024	0.0007	0.0012	0.0006	
sr	1.027	31.259	13.490	17.236	4.668	2.100	5.810	2.283	24.963	5.546	4.020	
	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	0.0048	0.097	0.0015	0.0005	0.032	<0.0015	1.31	0.0077	<0.0001	<0.0003	0.033	
s	0.0003	0.018	0.0000	0.0009	0.0029	0.0001	0.013	0.0016	0.0000	0.0005	0.0014	
sr	5.639	18.887	2.405	167.056	8.929	7.717	1.028	21.286	0.301	180.056	4.258	
	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
–	<0.0005	0.038	0.0018	0.0085	94.05							
s	0.0000	0.0087	0.0001	0.0001	0.198							
sr	4.945	23.185	3.536	1.116	0.210							

Abbildung 11-2: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N6, 1. Schmelzversuch

Methode: Cu-01-M												13.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung												122481/07
Einzelabfunktung(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Probe 1 N4						Qualität:						
Werkstoff Komm.:						Prüfer:						
Nr	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.035	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.0040	0.0004	<0.0003	<0.0005	
2	0.033	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.0041	0.0004	<0.0003	<0.0005	
3	0.033	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.0051	0.0004	<0.0003	<0.0005	
4	0.032	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.0047	0.0003	<0.0003	<0.0005	
Nr	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.015	0.0004	<0.0001	<0.0003	<0.0005	
2	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.016	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0005	
3	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.016	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0005	
4	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.015	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0005	
Nr	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
1	<0.0005	0.015	<0.0002	<0.0003	99.930							
2	<0.0005	0.013	<0.0002	<0.0003	99.932							
3	<0.0005	0.0077	<0.0002	<0.0003	99.937							
4	<0.0005	0.0086	0.0002	<0.0003	99.939							

Methode: Cu-01-M												13.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung												122481/07
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: Probe 1 N4						Qualität:						
Werkstoff Komm.:						Prüfer:						
	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	0.033	<0.0010	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0008	<0.0003	0.0045	0.0003	<0.0003	<0.0005	
s	0.0012	0.0006	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0005	0.0000	0.0000	0.0006	
sr	3.576	60.232	62.190	68.566	27.435	13.911	50.793	12.173	4.434	14.929	120.657	
	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	<0.0003	<0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0015	0.016	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0005	
s	0.0001	0.0002	0.0000	0.0004	0.0004	0.0002	0.0007	0.0001	0.0000	0.0000	0.0002	
sr	44.220	47.404	46.002	73.673	71.903	15.656	4.525	39.611	0.601	15.939	33.442	
	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
–	<0.0005	0.011	<0.0002	<0.0003	99.935							
s	0.0000	0.0035	0.0000	0.0002	0.0040							
sr	5.615	31.759	8.262	51.975	0.004							

Abbildung 11-3: Analyse Reinkupfer, 2. Schmelzversuch

Methode: Cu-01-M
 Kommentar: Cu - Orientierung
 Einzelabfunktung(en)

122481/07

13.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: V2-N4 Metall-2
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

Nr	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
1	0.152	0.127	0.405	0.0054	0.106	2.19	0.130	0.476	0.0046	0.035	0.0069
2	0.151	0.126	0.416	0.0050	0.106	2.13	0.131	0.479	0.0041	0.035	0.0062
3	0.152	0.109	0.406	0.0053	0.106	2.32	0.132	0.481	0.0042	0.037	0.0069
4	0.152	0.129	0.427	0.0056	0.107	2.09	0.129	0.484	0.0039	0.033	0.0073

Nr	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
1	0.0037	0.048	0.0013	<0.0005	0.0093	0.0017	1.04	0.0054	<0.0001	<0.0003	0.022
2	0.0035	0.047	0.0013	<0.0005	0.0096	0.0017	1.04	0.0047	<0.0001	<0.0003	0.022
3	0.0039	0.046	0.0013	<0.0005	0.0091	0.0026	1.05	0.0047	<0.0001	<0.0003	0.022
4	0.0037	0.050	0.0014	<0.0005	0.0097	0.0017	1.04	0.0043	<0.0001	<0.0003	0.022

Nr	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
1	<0.0005	0.028	0.0012	0.0080	95.19
2	<0.0005	0.029	0.0013	0.0076	95.25
3	<0.0005	0.031	0.0012	0.0080	95.06
4	<0.0005	0.029	0.0012	0.0081	95.27

Methode: Cu-01-M
 Kommentar: Cu - Orientierung
 Mittelwert und RSD (n=4)

122481/07

13.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: V2-N4 Metall-2
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
-											
x	0.152	0.123	0.413	0.0053	0.106	2.18	0.131	0.480	0.0042	0.035	0.0068
s	0.0004	0.0093	0.011	0.0002	0.0006	0.101	0.0012	0.0032	0.0003	0.0014	0.0004
sr	0.260	7.582	2.550	4.682	0.594	4.624	0.887	0.660	6.713	4.031	6.534

	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
-											
x	0.0037	0.048	0.0013	<0.0005	0.0094	0.0019	1.04	0.0048	<0.0001	<0.0003	0.022
s	0.0001	0.0016	0.0001	0.0000	0.0003	0.0004	0.0056	0.0004	0.0000	0.0002	0.0003
sr	3.710	3.263	3.901	2.862	2.935	23.176	0.533	9.251	0.526	77.676	1.158

	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
-					
x	<0.0005	0.029	0.0012	0.0079	95.19
s	0.0001	0.0015	0.0000	0.0002	0.092
sr	16.409	4.962	2.124	2.477	0.096

Abbildung 11-4: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N4, 2. Schmelzversuch

Methode: Cu-20-M
 Kommentar: Cu - Zn Messing
 Einzelabfunktung(en)

122481/07

25.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Probe 1 N13
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

Nr	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	As %
1	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	0.0054	0.0011	<0.0005	<0.0002	<0.0003	<0.0005
2	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	0.0043	0.0010	0.0021	<0.0002	<0.0003	<0.0005
3	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	0.0027	0.0008	0.0009	<0.0002	<0.0003	<0.0005

Nr	Sb %	Bi %	Co %	Al %	S %	Se %	Cu %
1	<0.0005	0.0012	0.0043	0.014	0.0004	<0.0005	99.944
2	<0.0005	0.0029	0.0057	0.012	0.0007	<0.0005	99.946
3	<0.0005	0.0023	0.0044	0.011	0.0004	<0.0005	99.956

Methode: Cu-20-M
 Kommentar: Cu - Zn Messing
 Mittelwert und RSD (n=3)

122481/07

25.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Probe 1 N13
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	As %
\bar{x}	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	0.0041	0.0010	0.0011	<0.0002	<0.0003	<0.0005
s	0.0039	0.0006	0.0002	0.0003	0.0001	0.0014	0.0002	0.0009	0.0000	0.0000	0.0003
sr	0.491	61.435	115.366	331.343	23.707	32.875	15.420	83.717	22.981	13.922	56.691

	Sb %	Bi %	Co %	Al %	S %	Se %	Cu %
\bar{x}	<0.0005	0.0021	0.0048	0.012	0.0005	<0.0005	99.949
s	0.0014	0.0009	0.0008	0.0015	0.0001	0.0001	0.0065
sr	277.930	40.352	16.499	12.253	27.015	15.513	0.006

Abbildung 11-5: Analyse Reinkupfer, 3. Schmelzversuch

Methode: Cu-01-M 27.08.2014
 Kommentar: Cu - Orientierung 122481/07
 Einzelabfunktung(en) Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: V3-N13 Metall 2
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

Nr	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
1	0.034	0.077	0.466	0.0051	0.099	2.01	0.096	0.99	0.0038	0.012	0.014
2	0.034	0.112	0.54	0.0059	0.103	2.04	0.101	0.99	0.0051	0.013	0.015
3	0.034	0.091	0.482	0.0048	0.100	2.00	0.098	0.99	0.0042	0.013	0.014
4	0.035	0.083	0.50	0.0045	0.101	1.99	0.098	1.06	0.0041	0.013	0.014

Nr	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
1	0.0042	0.053	0.0013	<0.0005	0.014	0.0022	1.44	0.0031	<0.0001	<0.0003	0.023
2	0.0044	0.065	0.0014	<0.0005	0.016	0.0023	1.41	0.0054	<0.0001	<0.0003	0.025
3	0.0040	0.052	0.0012	<0.0005	0.013	0.0022	1.43	0.0027	<0.0001	<0.0003	0.024
4	0.0042	0.055	0.0010	<0.0005	0.014	0.0027	1.44	0.0028	<0.0001	<0.0003	0.025

Nr	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
1	<0.0005	0.060	0.0014	0.0082	94.58
2	<0.0005	0.040	0.0015	0.0085	94.46
3	<0.0005	0.047	0.0015	0.0073	94.58
4	<0.0005	0.049	0.0015	0.0071	94.49

Methode: Cu-01-M 27.08.2014
 Kommentar: Cu - Orientierung 122481/07
 Mittelwert und RSD (n=4) Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: V3-N13 Metall 2
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	Te %
-											
x	0.034	0.091	0.497	0.0051	0.101	2.01	0.098	1.01	0.0043	0.013	0.014
s	0.0007	0.015	0.032	0.0006	0.0019	0.019	0.0021	0.032	0.0006	0.0004	0.0005
sr	1.957	16.739	6.466	12.248	1.925	0.947	2.112	3.183	13.208	2.889	3.761

	As %	Sb %	Cd %	Bi %	Ag %	Co %	Al %	S %	Be %	Zr %	Au %
-											
x	0.0042	0.056	0.0012	<0.0005	0.014	0.0023	1.43	0.0035	<0.0001	<0.0003	0.024
s	0.0002	0.0062	0.0001	0.0001	0.0014	0.0002	0.014	0.0013	0.0000	0.0004	0.0008
sr	3.676	10.990	11.967	24.641	9.454	9.344	0.989	37.152	1.968	119.221	3.295

	B %	C %	Ti %	Se %	Cu %
-					
x	<0.0005	0.049	0.0015	0.0078	94.53
s	0.0001	0.0080	0.0001	0.0007	0.062
sr	24.452	16.344	3.632	8.399	0.065

Abbildung 11-6: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N13, 3. Schmelzversuch

Methode: Cu-20-M
 Kommentar: Cu - Zn Messing
 Einzelabfunktung(en)

122481/07

25.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Probe 1 N15
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

Nr	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	As %
1	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	<0.0010	0.0012	<0.0005	<0.0002	<0.0003	<0.0005
2	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	<0.0010	0.0007	0.0024	<0.0002	<0.0003	<0.0005
3	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	<0.0010	0.0012	0.0041	<0.0002	<0.0003	<0.0005

Nr	Sb %	Bi %	Co %	Al %	S %	Se %	Cu %
1	<0.0005	0.0031	0.0074	0.0040	0.0004	<0.0005	99.949
2	<0.0005	0.0026	0.0061	0.0041	0.0006	<0.0005	99.969
3	<0.0005	0.0021	0.0062	0.0048	0.0005	<0.0005	99.959

Methode: Cu-20-M
 Kommentar: Cu - Zn Messing
 Mittelwert und RSD (n=3)

122481/07

25.08.2014

Elemente: Konzentrationen

Proben Bez.: Probe 1 N15
 Werkstoff Komm.:

Qualität:
 Prüfer:

	Zn %	Pb %	Sn %	P %	Mn %	Fe %	Ni %	Si %	Mg %	Cr %	As %
\bar{x}	<0.80	<0.0010	<0.0002	<0.0001	<0.0005	<0.0010	0.0010	0.0022	<0.0002	<0.0003	<0.0005
s	0.010	0.0004	0.0004	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0021	0.0000	0.0000	0.0002
sr	1.289	39.353	218.859	148.604	18.269	17.853	25.064	95.233	10.343	4.418	46.215

	Sb %	Bi %	Co %	Al %	S %	Se %	Cu %
\bar{x}	<0.0005	0.0026	0.0066	0.0043	0.0005	<0.0005	99.959
s	0.0007	0.0005	0.0007	0.0005	0.0001	0.0004	0.0098
sr	135.563	19.756	11.014	10.896	18.820	78.463	0.010

Abbildung 11-7: Analyse Reinkupfer, 4. Schmelzversuch

Methode: Cu-01-M												27.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung												122481/07
Einzelabfunktung(en)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: V4-N15 Metall 2						Qualität:						
Werkstoff Komm.:						Prüfer:						
Nr	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.033	0.128	0.59	0.0075	0.124	2.33	0.132	0.96	0.0071	0.026	0.015	
2	0.033	0.097	0.59	0.0075	0.122	3.43	0.141	1.07	0.0089	0.044	0.018	
3	0.034	0.089	0.54	0.0074	0.119	3.17	0.140	1.05	0.0077	0.045	0.018	
4	0.035	0.103	0.59	0.0068	0.124	2.31	0.131	0.95	0.0073	0.027	0.016	
Nr	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.0053	0.073	0.0014	<0.0005	0.016	0.0082	2.06	0.0054	<0.0001	<0.0003	0.028	
2	0.0059	0.074	0.0014	<0.0005	0.016	0.013	2.07	0.0083	<0.0001	<0.0003	0.036	
3	0.0059	0.067	0.0014	<0.0005	0.015	0.013	2.08	0.0048	<0.0001	<0.0003	0.035	
4	0.0054	0.076	0.0014	<0.0005	0.016	0.0076	2.07	0.0038	<0.0001	<0.0003	0.028	
Nr	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
1	<0.0005	0.057	0.0016	0.0099	93.38							
2	<0.0005	0.053	0.0018	0.011	92.16							
3	<0.0005	0.054	0.0018	0.010	92.50							
4	<0.0005	0.055	0.0018	0.0095	93.42							

Methode: Cu-01-M												27.08.2014
Kommentar: Cu - Orientierung												122481/07
Mittelwert und RSD (n=4)												Elemente: Konzentrationen
Proben Bez.: V4-N15 Metall 2						Qualität:						
Werkstoff Komm.:						Prüfer:						
	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	0.034	0.104	0.58	0.0073	0.122	2.81	0.136	1.01	0.0077	0.035	0.017	
s	0.0009	0.017	0.024	0.0003	0.0021	0.58	0.0055	0.057	0.0008	0.010	0.0014	
sr	2.709	16.091	4.230	4.298	1.682	20.515	4.019	5.669	10.221	28.494	8.197	
	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Be	Zr	Au	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
–	0.0056	0.073	0.0014	<0.0005	0.015	0.010	2.07	0.0056	<0.0001	<0.0003	0.032	
s	0.0003	0.0038	0.0000	0.0004	0.0006	0.0029	0.0065	0.0019	0.0000	0.0003	0.0043	
sr	5.318	5.289	3.154	84.892	3.909	27.899	0.314	34.479	0.594	95.966	13.519	
	B	C	Ti	Se	Cu							
	%	%	%	%	%							
–	<0.0005	0.055	0.0018	0.010	92.86							
s	0.0001	0.0018	0.0001	0.0005	0.63							
sr	19.973	3.222	5.975	5.199	0.681							

Abbildung 11-8: Sammelmetall mit Pyrolyserückstand aus N15, 4. Schmelzversuch