

Pyrometallurgische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Leiterplattenschrotte

DIPLOMARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur der Verfahrenstechnik des
industriellen Umweltschmutzes, verfasst am Institut
für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität
Leoben, Österreich



Leoben, November 2003

Christian J. Hagleitner

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im Studienjahr 2003 am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn O.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Peter Paschen für die freundliche Aufnahme eines Nichtmetallurgen an seinem Institut und für die kulante Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Betreuerin Frau DI Simone Waltrisch für Ihre großzügige Hilfsbereitschaft in allen Belangen dieser Arbeit. Durch Ihren Einsatz und Ihre Motivation trug Sie maßgeblich zum Arbeitsfortschritt bei.

Stellvertretend für alle Institutsangehörige bedanke ich mich bei Herrn Thomas Link für seine rege Bereitschaft beim Aufbau der Versuchsanlage und bei der Unterstützung sonstiger Wünsche aller Art.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen übrigen fleißigen Helferlein die mir bei Problemen jeglicher Art mit Rat und Tat zur Seite standen.

Abschließend danke ich meinen Eltern, die mir in allen Lebenslagen zur Seite standen und mir diese universitäre Ausbildung finanziell ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die verwendeten Quellen, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Christian J. Hagleitner

Leoben, November 2003

Pyrometallurgische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Leiterplattenschrotte

Pyrometallurgische Prozesse sind im Wesentlichen Mechanismen für die Aufkonzentration von Edel- und Wertmetallen in einer metallischen Phase und einer Überführung des Großteiles der unerwünschten Begleitkomponenten in die Schlacke. Pyrometallurgische Prozesse haben gegenüber hydro- und elektrometallurgischen Vorgängen und Verfahren eine weitaus bessere Raum-Zeit-Ausbeute. Nachteilig wirken sich die Wertmetallverluste durch Verschlackung oder Verdampfung aus.

Als Ausgangsmaterial kommen pyrolysierte bzw. unpyrolysierte geschredderte Leiterplatten zum Einsatz. Dabei wird flüssiges Kathodenkupfer als Kollektormaterial sowie CaO als Schlackenbildner zugesetzt. Die organischen Bestandteile der Leiterplatten werden thermisch zersetzt. Die gebildete Schlacke besteht hauptsächlich aus den Oxiden des Leiterplattenträgermaterials. Der metallische Anteil geht zum Großteil in das Kollektormaterial, aber auch in die Schlacke sowie in die Flugasche.

Die edleren Metalle wie zum Beispiel Silber, Gold und die Gruppe der Platinmetalle sammeln sich in der Kupferphase.

Ziel der Arbeit ist es, die Zusammensetzung der Metallphase, der Schlacke bzw. der Flugasche bei unterschiedlichen Prozessbedingungen zu ermitteln. Auch die dabei entstehende Abgasmenge bzw. Zusammensetzung soll untersucht werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	2
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1	ELEKTRONIKSCHROTT ALLGEMEIN.....	2
2.2	ZUSAMMENSETZUNG DER LEITERPLATTEN.....	2
2.2.1	<i>Metallfraktion</i>	2
2.2.2	<i>Kunststofffraktion</i>	2
2.3	DIE SITUATION IN DER EUROPÄISCHEN UNION	2
2.3.1	<i>Richtlinie zu Elektro- und Elektronikaltgeräten (WEEE)</i>	2
2.3.2	<i>Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS)</i>	2
2.4	DIE SITUATION IN ÖSTERREICH	2
2.5	MECHANISCHE AUFARBEITUNG VON ELEKTROSCHROTT	2
2.6	METALLRÜCKGEWINNUNG - PYROMETALLURGISCHE VERFAHREN	2
2.6.1	<i>Pyrolyse</i>	2
2.6.2	<i>Schmelzmetallurgie</i>	2
2.6.3	<i>Kupferhütten</i>	2
2.7	SCHLACKE	2
3	EXPERIMENTELLES	2
3.1	EINSATZMATERIAL	2
3.2	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	2
3.2.1	<i>Versuchsaufbau</i>	2
3.2.2	<i>Verwendete Apparate und Geräte</i>	2
3.3	SCHMELZVERSUCHE	2
3.3.1	<i>VERSUCHDURCHFÜHRUNG – ALLGEMEIN</i>	2
3.3.2	<i>VORVERSUCHE</i>	2
3.3.3	<i>HAUPTVERSUCHE</i>	2
3.4	DISKUSSION DER HAUPTVERSUCHE	2
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	2
5	ANHANG	2
6	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	2
7	TABELLENVERZEICHNIS	2
8	SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN	2
9	LITERATURVERZEICHNIS	2

1 EINLEITUNG

Starke Zuwächse der Elektronikschrottberge, ökologisch und gesundheitlich bedenkliche Inhaltsstoffe sowie interessante Recyclingpotentiale von Wertstoffen rechtfertigen ein EU-weit wirksames Vorgehen, das zur Rücknahme bzw. Aufarbeitung der Elektroaltgeräte verpflichtet.

Während auf der einen Seite Elektronikschrotte bzw. Elektroaltgeräte, welche bis jetzt deponiert wurden, aufgrund der Bestimmungen der Deponieverordnung ab 2004 nicht mehr auf diese Art entsorgt werden dürfen, eröffnen sich andererseits Möglichkeiten der thermischen Verwertung im Rahmen der Mitverbrennung in industriellen Anlagen sowie der thermischen Verwertung in dafür vorgesehenen Anlagen.

Die Rückgewinnung von Edelmetallen und anderen Wertmetallen stellt einen Teilbereich zur Verwertung von Elektronikschrott dar.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der pyrometallurgischen Aufarbeitung von behandelten bzw. unbehandelten Leiterplatten.

Als Ausgangsmaterial kommen geschredderte Leiterplatten zum Einsatz. Dabei wird flüssiges Kathodenkupfer als Kollektormaterial eingesetzt. Die organischen Bestandteile der Leiterplatten verbrennen. Die gebildete Schlacke besteht hauptsächlich aus den Oxiden des Leiterplattenträgermaterials. Der metallische Anteil geht zum Großteil in das Kollektormaterial, aber auch in die Schlacke sowie in die Flugasche.

Die edleren Metalle wie zum Beispiel Silber, Gold und die Gruppe der Platinmetalle sammeln sich in der Kupferphase an. Ziel der Arbeit ist es, die Zusammensetzung der Metallphase, der Schlacke bzw. der Flugasche bei unterschiedlichen Prozessbedingungen zu ermitteln. Auch die dabei entstehende Abgasmenge bzw. Zusammensetzung wurde untersucht.

Die Problematik des Elektronikschrottes und dessen Verwertung wird in den folgenden Kapiteln nur kurz erläutert, da sich die eigentliche Arbeit nur auf eine Fraktion des Schrottes bezieht, nämlich auf die Rückgewinnung der Edelmetalle und anderer Wertmetalle aus Leiterplatten.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 ELEKTRONIKSCHROTT ALLGEMEIN

Angesichts der Zunahme des Gebrauchs elektronischer Geräte und deren rasanter technologischen Entwicklung stellt sich immer dringender die Frage nach deren Entsorgung und Wiederverwertung. Der Großteil des Elektronikschrottes landet nach wie vor auf Deponien oder wird thermisch entsorgt [4]. Zwar setzt sich durch den technologischen Fortschritt die Miniaturisierung der elektronischen Komponenten fort, andererseits werden diese Komponenten in immer mehr Anwendungsgebieten eingesetzt, sodass sich insgesamt die daraus entstehenden Abfallfraktionen weiter erhöhen dürften.

Unter Elektronikschrott soll hier die Gesamtheit aller als Abfall anfallender elektrischen und elektronischen Geräte und Geräteteile verstanden werden, wie zum Beispiel Haushaltsgeräte, Fernseher, Unterhaltungselektronik, Büro-, Informations-, und Kommunikations-technik, Mess-, Steuer-, Regelungsanlagen u.a., sofern sie elektrische oder elektronische Bauteile enthalten.

LEITERPLATTEN

Leiterplatten stellen insgesamt im Segment des Elektroschrottes eine vernachlässigbare Menge dar (ca. 3 % Gewichtsanteil). Allerdings tauchen sie in fast allen Geräten in unterschiedlicher Zusammensetzung auf, sodass grundlegende Betrachtungen angebracht sind. Leiterplatten bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Materialien. Die für die Aufarbeitung und die wirtschaftliche Verwertung interessanten Edelmetalle Gold, Silber, Platin und Palladium werden in ihrem Einsatz von anderen kostengünstigeren Materialien verdrängt, sodass eine Edelmetallgewinnung aus Leiterplatten nur bei relativ alten Baujahren aufgrund des Edelmetallwertes wirtschaftlich ist. Allerdings bilden die Metalle immer noch die größte Einzelfraktion der Leiterplatten, gefolgt von der Stoffgruppe Glas und Keramik.

2.2 ZUSAMMENSETZUNG DER LEITERPLATTEN

Die Beschaffenheit von Leiterplattenschrotten hängt stark von deren Verwendung in den Geräten, von der Komplexität der Geräte, in denen sie eingebaut sind, sowie deren Herstellungszeiträumen und noch einigen anderen Faktoren ab. Eine durchschnittliche Zusammensetzung kann wie folgt angegeben werden [12]:

- **Kunststofffraktion** (ca. 30 Gew.%): Epoxide, Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, ca. 10 - 15 % des Kunststoffanteils sind Flammhemmmittel, Stabilisatoren, Weichmacher und andere Additive
- **Oxide** (ca. 30 Gew.%): Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Piezoquarze
- **Metallfraktion** (ca. 40 Gew.%): Kupfer, Eisen, Zinn, Blei, Aluminium, **Edelmetalle** (Gold, Silber, Gruppe der Platinmetalle)

Neben diesen Hauptbestandteilen kommt noch eine Fülle anderer Komponenten in diversen Verbindungen vor. Beispielhaft sei hier eine RFA – Analyse einer Leiterplattenfraktion angeführt (Abbildung 1)[11].

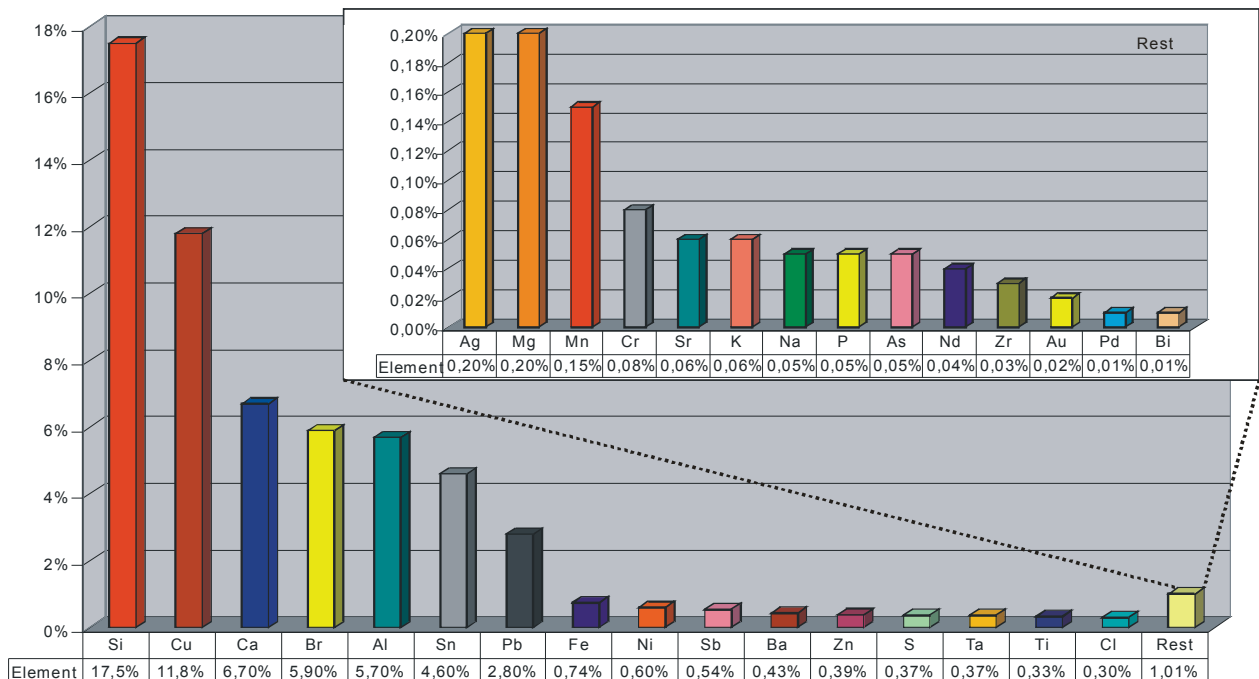


Abbildung 1: Zusammensetzung des Feinanteils (< 0,5 mm) von gemahlenem Leiterplattenschrott [Gew.%]

2.2.1 Metallfraktion

Tabelle 1 zeigt den durchschnittlichen Metallgehalt von Leiterplatten aus Computerschrotten. In Geräten der Konsumelektronik ist der Anteil an Edelmetallen aufgrund geringer technischer Anforderungen niedriger als in Computerplatinen.

Tabelle 1: Durchschnittlicher Metallgehalt von Leiterplattenschrott aus Computern [5]

Metall	Gew %
Kupfer	10 - 20
Eisen	5 - 10
Blei	1 - 5
Nickel	1 - 3
Zinn	2
Aluminium	1
Silber	0,05 - 0,3
Zink	0,3
Gold	0,0003 - 0,001
Palladium	0,004 - 0,03

2.2.2 Kunststofffraktion

Da für die pyrometallurgische Weiterverarbeitung die Zersetzungsprodukte der Kunststoffe, insbesondere der Flammschutzmittel, eine wichtige Rolle spielen, wird diese Fraktion genauer betrachtet.

Der Kunststoffanteil kann in folgende Kategorien (*Tabelle 2*) eingeteilt werden, wird aber auch in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste unterschieden (*Abbildung 2*):

Tabelle 2: Kunststoffsorten [12]

C – H - O	Halogenierte Polymere	Polymere mit Stickstoffanteil
Polyethylene	PVC	Nylon
Polypropylene	PTFE (Teflon)	Polyethane
Polyester	Polybromierte Polymere	
Polycarbonate		
Phenolformaldehyde		

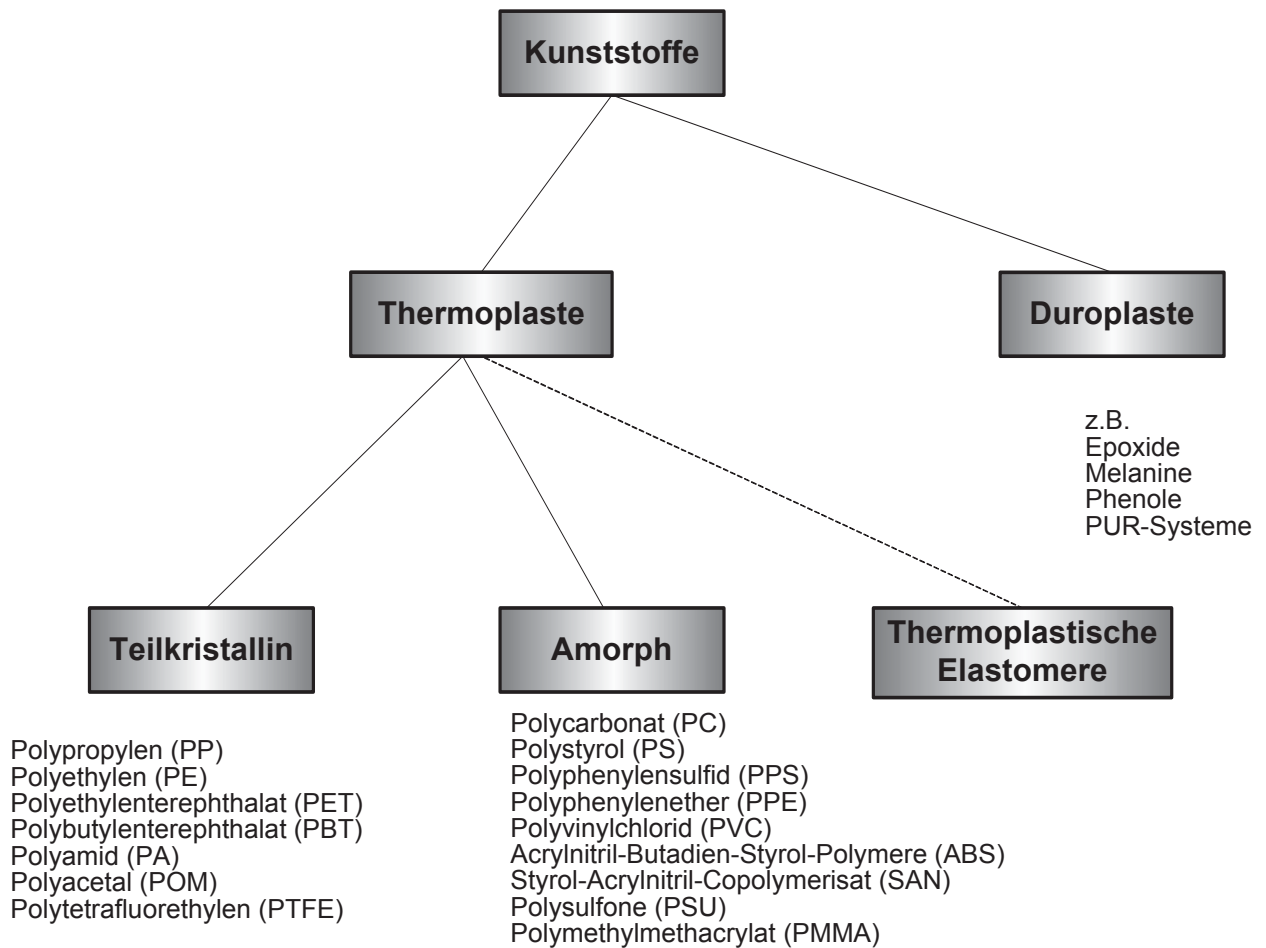


Abbildung 2: Einteilung der Kunststoffe

Zur Untersuchung des Massenanteils der Kunststofffraktion wird unter anderem die thermogravimetrische Analyse verwendet. In Abbildung 3 kann man gut erkennen, dass die Zersetzung des Kunststoffanteils in einem Temperaturfenster zwischen 200 °C und 800 °C stattfindet [12]. Je nach Zusammensetzung des Probenmaterials wird ein Gewichtsverlust bis zu 30 % beobachtet.

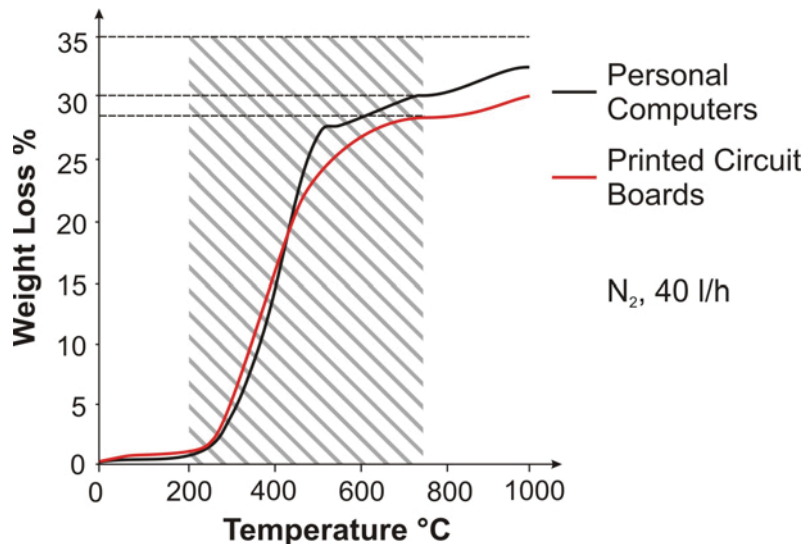


Abbildung 3: Thermogravimetrische Analyse von Leiterplattenschrott

Die thermische Zersetzung des Kunststoffanteils läuft in drei Abschnitten ab. Im ersten Schritt schreitet die Gewichtsreduktion infolge der Dehydrierung relativ langsam voran. Der zweite Schritt ist durch einen erhöhten Gewichtsverlust charakterisiert. Dies wird hauptsächlich durch Bildung der flüchtigen Bestandteile infolge der Depolymerisation der Kunststoffe hervorgerufen. Der letzte Teilschritt wird der Rußbildung sowie der Bildung von CO, CO₂ und H₂O zugeschrieben.

Die Kunststofffraktion ist äußerst komplex aufgebaut, was anhand eines Infrarotspektrums in Abbildung 4 dargestellt ist. Beispielsweise hat der Kunststoff ABS einen charakteristischen Scheitelpunkt bei Wellenzahl 2237 cm⁻¹.

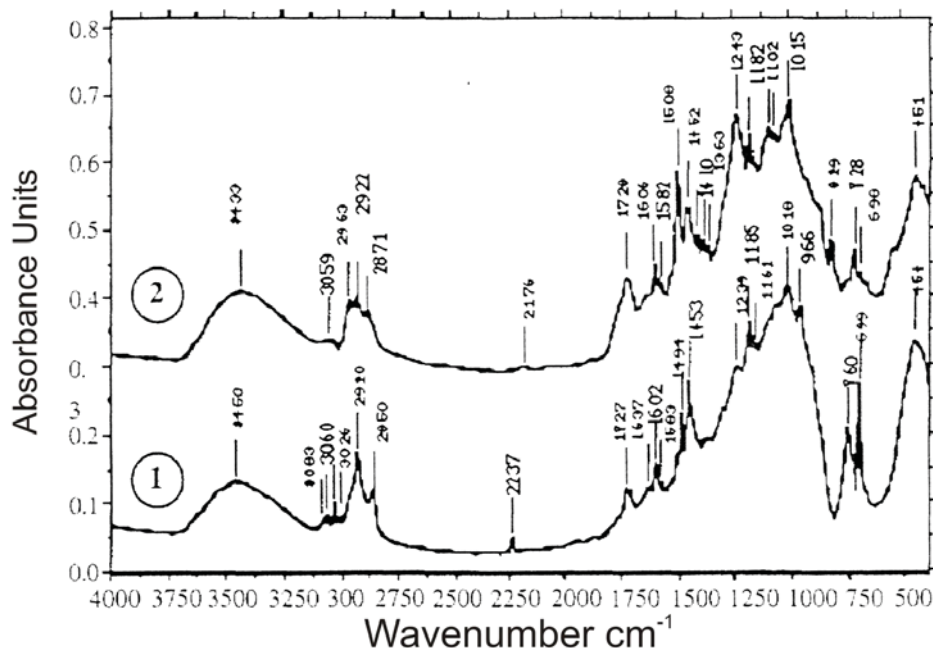


Abbildung 4: IR -Spektrum von Personal Computern (1) und Printed Circuit Boards (2) [12]

FLAMMHEMMMITTEL:

Flammhemmmittel werden in drei Hauptkategorien unterteilt [12]:

- Halogenierte Flammhemmmittel:
z.B.: Decabromodiphenyloxid mit Antimon; Chloroparaffine, tetrachlorphthalische Anhydride
- Flammhemmmittel mit Phosphor
- sowie alle anderen:
Magnesiumhydroxide; Aluminiumhydroxide, Melaminphosphate, Magnesiumsilikate

Die beiden letzteren Kategorien sind von geringerer technischer Bedeutung.

Flammhemmmittel erhöhen die Aktivierungsenergie bei der Zersetzungsreaktion der Kunststoffe erheblich und erschweren dadurch die Entflammbarkeit. Je nach Gehalt an Flammschutzmitteln führt dies zur teilweise wesentlichen Erniedrigung des Heizwertes und damit der Verbrennungstemperatur. Außerdem wird durch Bildung von Gasen wie z.B. HBr der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff entzogen. Nachfolgend sind einige Eigenschaften (*Tabelle 3*) sowie die chemischen Strukturen (*Abbildung 5*) kommerzieller Flammhemmmittel angeführt [12].

Tabelle 3: kommerzielle Flammhemmmittel

Type		Br [%]	Schmelzbereich [°C]
Decabromodiphenyloxid	DBDPO	9 - 11	300 - 315
Tetrabromophthalimidioethan	TBPME	9 - 11	445 - 458
Brominated Oligomeric Epoxy	BOE	9 - 11	120 - 140
Octobromodiphenyloxid	OBDPO	14 - 16	70 - 150
Tribromophenoxyethan	TBPE	15 - 17	223 - 225
Tetrabromobisphenol-A	TBBPA	12 - 14	197 - 181

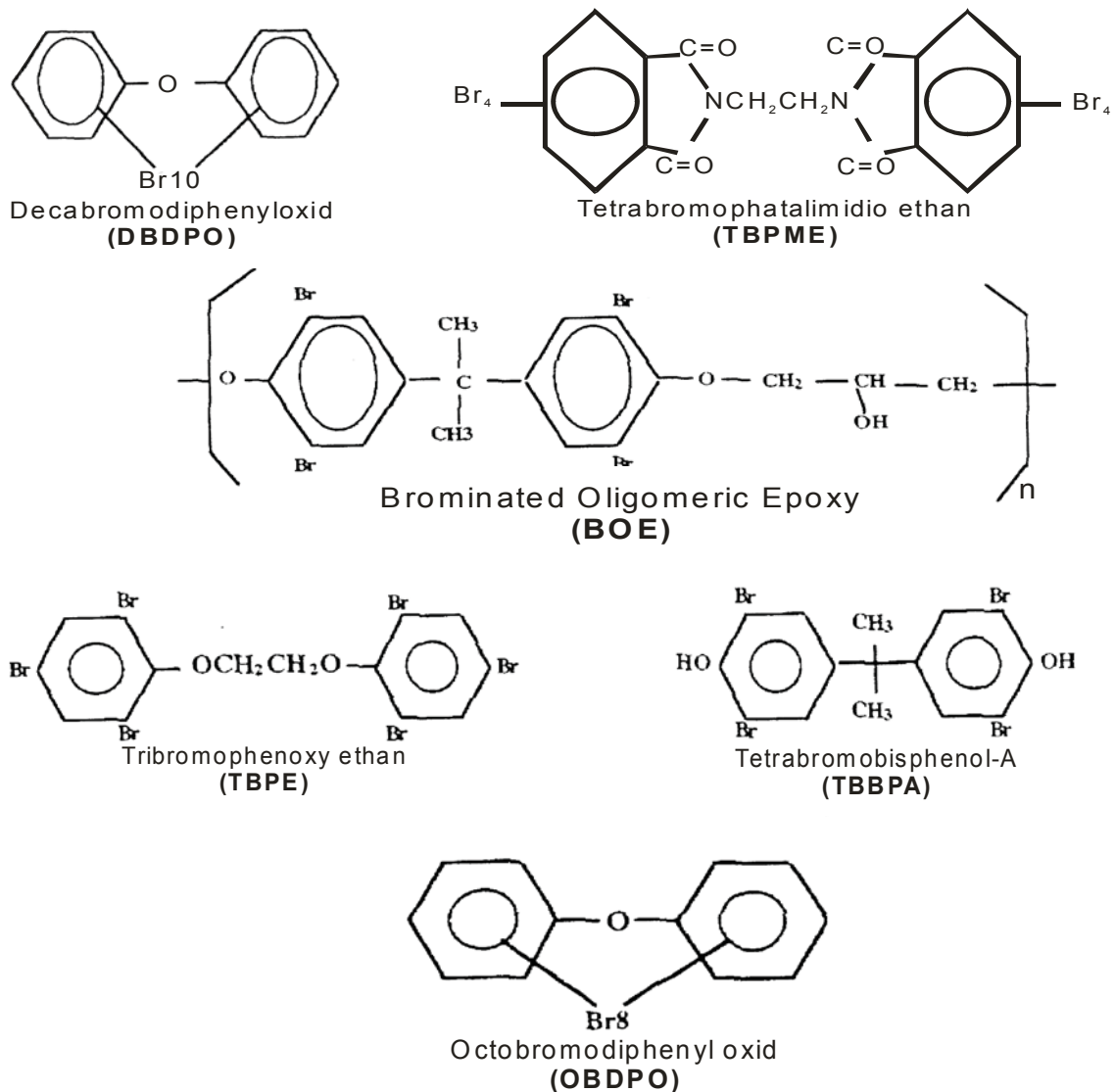


Abbildung 5: Chemische Struktur einiger Flammhemmmittel [12]

VERBRENNUNG VON KUNSTSTOFFEN:

Bei vollständiger Verbrennung von organischem Material entstehen vor allem Verbindungen wie H₂O, CO₂, N₂, SO₂ und Halogenwasserstoffe. Bei unvollständiger Verbrennung entstehen viele komplexe und schädliche Verbindungen wie Hydrogencyanide und CO. Einige Kunststoffsorten bilden bei der Verbrennung saure Komponenten wie P₂O₅, aber auch chlorierte polyzyklische Verbindungen wie Dioxine, Furane, Hexachlorbenzene und Chlorphenole. Die während der thermischen Zersetzung ablaufenden Reaktionen sind sehr komplex und hängen hauptsächlich von Parametern wie Kontaktzeit, Druck, Temperatur, katalytischen Effekten, Zusammensetzung und Korngröße des zu verbrennenden Kunststoffes ab [12].

DIOXIN – PROBLEMATIK

Wie bereits erwähnt, können sich bei der Verbrennung halogenhaltiger organischer Verbindungen Dioxine bilden (Abbildung 6). PCB, unbekannte Materialien in LCD-Displays sowie Bleioxide unterstützen diesen Vorgang.

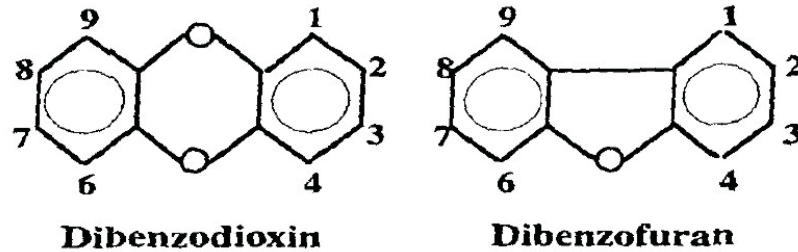


Abbildung 6: chem. Grundstruktur von Dioxin bzw. Furan [13]

Für die Dioxinrückbildung wird die „De-Novo- Synthese“ verantwortlich gemacht [13]. Sie findet in einem Temperaturbereich von ca. 200 – 500 °C statt. Dabei wird die Dioxinbildung durch Anwesenheit eines passenden Katalysators, wie beispielsweise Kupfer [7], und ausreichend Sauerstoff gefördert. Das Optimum der De-Novo Synthese liegt bei ca. 330 °C. Unterhalb von 250 °C kommt es nur zu sehr geringer Rückbildung (Abbildung 7)[11].

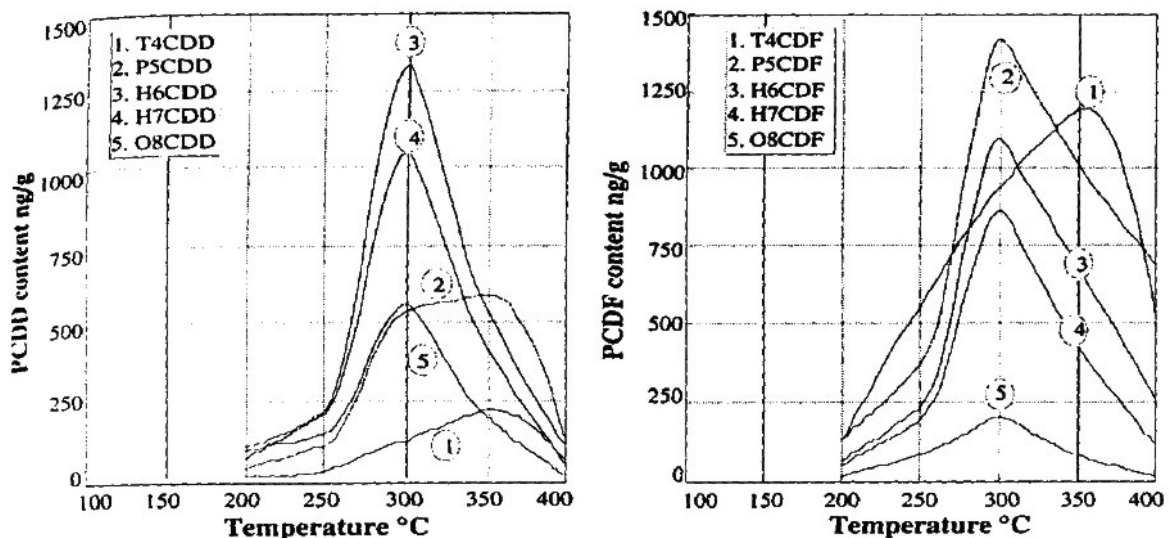


Abbildung 7: Dioxinbildung in Abhängigkeit von der Temperatur [11]

Möglichkeiten zur Reduktion der Dioxinbildung:

- rasches Durchfahren des kritischen Temperaturfenster von 550 – 150 °C (Verweilzeit < 1 Sekunde)
- Verwendung von Aktivkohlefilter oder Flugstromadsorber
- hoher SO₂ – Gehalt im Abgas [13]

2.3 DIE SITUATION IN DER EUROPÄISCHEN UNION

Auf EU - Ebene sind seit dem 13. Februar 2003 zwei Richtlinien in Kraft getreten, die die Behandlung von Elektro- und Elektronikaltgeräten (*englische Abkürzung: WEEE*) und die Beschränkung der Verwendung gefährlicher Stoffe in solchen Geräten (*englische Abkürzung: RoHS*) regelt. Die Mitgliedsstaaten haben 18 Monate Zeit, um diese Richtlinien in nationales Recht umzusetzen.

2.3.1 Richtlinie zu Elektro- und Elektronikaltgeräten (WEEE)

Wesentliche Ziele und Inhalte der WEEE - Richtlinie sind [1]:

- die getrennte Sammlung, Behandlung und Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten sowie die Festlegung von Sammelzielen und Verwertungsquoten
- die kostenlose Rückgabemöglichkeit für private Haushalte
- die Übernahme der Produktverantwortung für die Behandlung, Verwertung und umweltgerechte Beseitigung der Geräte durch die Hersteller

GERÄTEKATEGORIEN:

Die Richtlinien regeln die getrennte Sammlung, Behandlung und Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten sowie Festlegung von Sammelzielen und Verwertungsquoten für Geräte folgender Kategorien:

1. Große Haushaltsgeräte (Kühlschränke, Waschmaschinen etc.)
2. Kleine Haushaltsgeräte (Toaster, Uhren etc.)
3. IT- und Telekommunikationsgeräte (Computer, Drucker, Telefone, Mobiltelefone etc.)
4. Unterhaltungselektronik (Fernsehgeräte, Hi-Fi-Anlagen etc.)
5. Beleuchtungskörper (Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen, Natriumdampflampen etc.; ausgenommen sind Wohnraumleuchten und Glühbirnen)
6. Elektrische und elektronische Werkzeuge (Bohrer, Nähmaschinen etc.)
7. Spielzeug, Freizeit und Sportgeräte (Elektrische Eisenbahnen, Videospiele, Spielautomaten etc.)
8. Medizinische Ausrüstung (z.B. Dialysegeräte) mit Ausnahme implantierter oder infizierter Produkte

9. Überwachungs- und Kontrollinstrumente (z.B. Rauchmelder, Thermostate)
10. Automatische Ausgabegeräte (z.B. Getränkeautomaten)

2.3.2 Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS)

Die RoHS Richtlinie beinhaltet auszugsweise [2]:

Das Verbot der Verwendung von Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertigem Chrom und bromhaltigen Flammschutzmitteln (polybromierte Biphenyle oder polybromierte Diphenylether) in elektrischen und elektronischen Geräten ab 1. Juli 2006.

AUSNAHMEN:

1. Ausnahme für Quecksilber in Lampen, mit Höchstmengenbegrenzungen bei Kompaktleuchtstofflampen und Leuchtstoffröhren für allgemeine Verwendungszwecke
2. Ausnahmen für Blei:
 - im Glas von Kathodenstrahlröhren, elektronischen Bauteilen und Leuchtstoffröhren
 - als Legierungselement für Stahl in bestimmten Zusammensetzungen,
 - in Lötmitteln mit hohem Schmelzpunkt
 - in Lötmitteln für Server und Speichersysteme (Freistellung bis 2010)
 - in Lötmitteln für Netzwerkinfrastrukturausrüstungen für bestimmte Anwendungen im Telekommunikationsbereich
 - in keramischen Elektronikbauteilen
3. Ausnahmen für Cadmium-Beschichtungen, soweit sie nicht nach anderen Richtlinien verboten sind, und Ausnahme für sechswertiges Chrom als Korrosionsschutzmittel in Absorptionskühlschränken.

2.4 DIE SITUATION IN ÖSTERREICH

Bundesweit fallen pro Jahr etwa 80.000 Tonnen an Elektroaltgeräten an (*Tabelle 4*). Laut dem Verband Österreichischer Entsorgungsbetriebe stammen 60 Prozent davon aus der Industrie und 40 Prozent aus privaten Haushalten.

Durch das Inkrafttreten der beiden EU-Richtlinien (WEEE, RoHS) können ab Mitte 2005 die Konsumenten ihre Altgeräte bei entsprechenden Sammelstellen abliefern. Bis 31. Dezember 2006 muss laut der neuen Richtlinie eine Sammelquote von mindestens vier Kilogramm Elektroschrott pro Jahr und Einwohner erreicht werden. Je nach Gerät liegt die Wiederverwertungsquote bei bis zu 80 Prozent des ursprünglichen Gewichts [3].

Tabelle 4: Die Hauptbestandteile der 80.000 Tonnen „Elektroschrott“ in Österreich [20]:

Fraktion	Tonnen
Eisenschrott (Bauteile, Profile, Bleche)	40.000
Kunststoffbauteile-, -gehäuse, -folien, Schaumstoffe	20.000
Nichteisenmetalle	10.000
Glas: Bildröhrenglas – Schirmglas	2.000
Bildröhrenglas – Konusglas	1.000
Kabel	2.400
Leiterplatten, Stecker	800
Holz	400
Kondensatoren	200
Batterien, Akkus	80
Quecksilber	5

2.5 MECHANISCHE AUFARBEITUNG VON ELEKTROSCROTT

Das Recycling von Elektroschrott bzw. auch Leiterplattenschrott beschränkt sich derzeit auf die Rückgewinnung der Metalle. Die anderen enthaltenen Materialien (Kunststoffe, Glasfasern, Keramiken, u.a.) werden derzeit aus wirtschaftlichen Gründen nicht zurück gewonnen. Die Zusammensetzung des Leiterplattenschrottes, der durch große Materialvielfalt und innige Materialverbände gekennzeichnet ist, erschwert die stoffliche Verwertung.

Mechanische Verfahren dienen der Volumenreduzierung und der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Materialien, der Auftrennung von Materialverbänden sowie der Sortierung und gegebenenfalls Klassierung der Materialien. In den meisten Prozessen werden mehrere mechanische Verfahren in Kombination eingesetzt (z. B. Zerkleinern, Sieben, Sichten), durch die Granulate mit Metallgehalten von etwa 98 % gewonnen werden. Der Rest besteht aus Kunststoffen (etwa 1 %) und Nichtmetallen [5].

ZERKLEINERUNGSTECHNIKEN

Je nach Anforderungen für die Weiterverarbeitung werden die Schrotte auf unterschiedliche Korngrößen zerkleinert. Die Zerkleinerung kann auch die Auftrennung von Materialverbänden bewirken. Bei der mechanischen Zerkleinerung muss eine übermäßige Erwärmung vermieden werden, um das Schmelzen und Verschmieren der Kunststoffe zu verhindern.

In Shreddern oder Hammermühlen wird das Aufgabegut infolge von Schlag-, Zug-, Biege- und Torsionsbeanspruchungen durch Schlagleisten oder pendelnd aufgehängte Hämmer zerkleinert. Siebe verhindern das Austreten zu großer Teile. Die Tiefkühlung des Aufgabegutes mit Hilfe von flüssigem Stickstoff verbessert die Trennbarkeit von Materialverbänden [5].

Schneidemühlen und Granulatoren eignen sich besonders zum Zerkleinern elastischer Stoffe.

TROCKENES SORTIEREN UND KLASSIEREN

Sortieren ist das Trennen eines Partikelgemisches in unterschiedliche Stofffraktionen. Als Klassieren bezeichnet man die Trennung von Stoffen in mindestens zwei Größenklassen. Hierzu stehen unterschiedliche Verfahrenstechniken zur Verfügung. Deren Kombination und die Kreislaufführung des Materials verbessern den Trenneffekt, erhöhen aber gleichzeitig den apparativen Aufwand und den Energiebedarf. Vorteile der trocken-mechanischen Verfahren sind hauptsächlich die geringen Kosten, die Vermeidung der Abwasserbehandlung und die Vermeidung der Entstehung gasförmiger Schadstoffe. Über ein Sieb wird ein Teilchengemisch, entsprechend der Maschenweite des Siebes, in zwei Größenklassenfraktionen getrennt. Durch die Reihenschaltung mehrerer Siebe lässt sich eine Trennung in mehrere Fraktionen realisieren. In der Praxis werden Schwing- und Trommelsiebe, aber auch Windsichter und Zyklone eingesetzt.

NASS-MECHANISCHES SORTIEREN UND KLASSIEREN

Bei nass-mechanischen Sortier- und Klassierverfahren dient eine Flüssigkeit als Arbeitsmedium. Die Trennung wird vorwiegend durch die Dichte dieser Flüssigkeit bewirkt. Vorteile der nass-mechanischen Verfahren sind deren Kostengünstigkeit, ähnlich dem der trocken-mechanischen Verfahren, die einfache Konstruktion und Funktionsweise der Apparate, sowie die Trennung auf Basis des Dichteunterschiedes. Nachteile sind das Abwasser- und Reststoffproblem. Verwendet wird hauptsächlich das Schwimm - Sink Verfahren und der Hydrozyklon [5].

MAGNETISCHE UND ELEKTROSTATISCHE TRENNVERFAHREN

Für die Trennung von Metallen und Nichtmetallen können deren stoffspezifische magnetische und elektrische Eigenschaften genutzt werden. Es werden die ferromagnetischen Verfahren, die Wirbelstromabscheidung, das Hochgradienten-Magnetscheiden (HGMS) und elektrostatische Verfahren unterschieden.

2.6 METALLRÜCKGEWINNUNG - PYROMETALLURGISCHE VERFAHREN

Zu den pyrometallurgischen Verfahren zählen Verbrennung, Schmelzmetallurgie und Pyrolyse. Der noch enthaltene Kunststoffanteil im Schrott wird thermisch als Energieinhalt genutzt.

Pyrometallurgische Prozesse sind im Wesentlichen Mechanismen für die Aufkonzentration von Edel- und Wertmetallen in einer metallischen Phase und einer Überführung des Großteiles der unerwünschten Komponenten in die Schlacke.

2.6.1 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein endothermer Prozess. Unter indirekter Wärmezufuhr werden die organischen Stoffe je nach Verfahren bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C in sauerstoffarmer Atmosphäre thermisch zersetzt, wobei Gase, Öle und feste Rückstände entstehen.

Bei der Pyrolyse von vorzerkleinertem Platinenschrott werden die Kunststoffe zersetzt, ohne dabei die Metalle zu oxidieren. Die organische Matrix des verbleibenden Kohlenstoffgerüsts (Pyrolysekoks), die Metalle und andere inerte Stoffe (z. B. Glasfasern, Keramik) bilden die festen Pyrolyserückstände. Daraus werden die Metalle mechanisch (z. B. Mahlen, Sichten, Sieben) oder schmelzmetallurgisch abgetrennt. Der Pyrolysekoks kann energetisch genutzt werden. Die Metalle aus der mechanischen Trennung werden einer metallurgischen Aufarbeitung zugeführt.

Das Pyrolysegas, dessen Zusammensetzung und Heizwert vom Ausgangsmaterial abhängt, besteht vorwiegend aus brennbaren Gasen wie CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , H_2 , anderen Gasen (z. B. N_2 , CO_2) und Schadstoffen (z. B. HCl , H_2S , NH_3 , SO_2 , gegebenenfalls PXDD, PXDF) [5].

PYROCOM – VERFAHREN:

Das PYROCOM–Verfahren ist eine Kombination aus einer pyrolytischen Vorbehandlung mit anschließender Verbrennung der Pyrolyseprodukte. Das Verfahren ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Nach der mechanischen Zerkleinerung gelangt das Gut zur Pyrolyse und wird bei Temperaturen zwischen 570 und 650 °C und durchschnittlichen Verweilzeiten von ca. 30 Minuten pyrolysiert. Die gebildeten Pyrolysegease werden kontinuierlich abgezogen und der Wäsche zugeführt.

Die festen Rückstände variieren je nach Einsatzmaterial zwischen 55 und 85 Gew.% der Aufgabe. Darin sind Metalle, organische Rückstände (Pyrolysekoks), Glasfasern, Keramiken und ein Feinanteil enthalten. Aus der Metallfraktion werden die Eisenwerkstoffe abgetrennt. Die verbleibende NE-Mischmetallfraktion wird zur sekundärmetallurgischen Aufarbeitung weitergegeben. Inertstoffe fallen mit etwa 8 Gew.% an. Der Feinanteil, etwa 15 Gew.% vom Einsatz, ist schadstoffhaltig (darunter As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg) [5]. Die Feinanteile werden so verbrannt, dass die Verbrennungsrückstände mit den enthaltenen Schadstoffen als verglaste Schlacke anfallen.

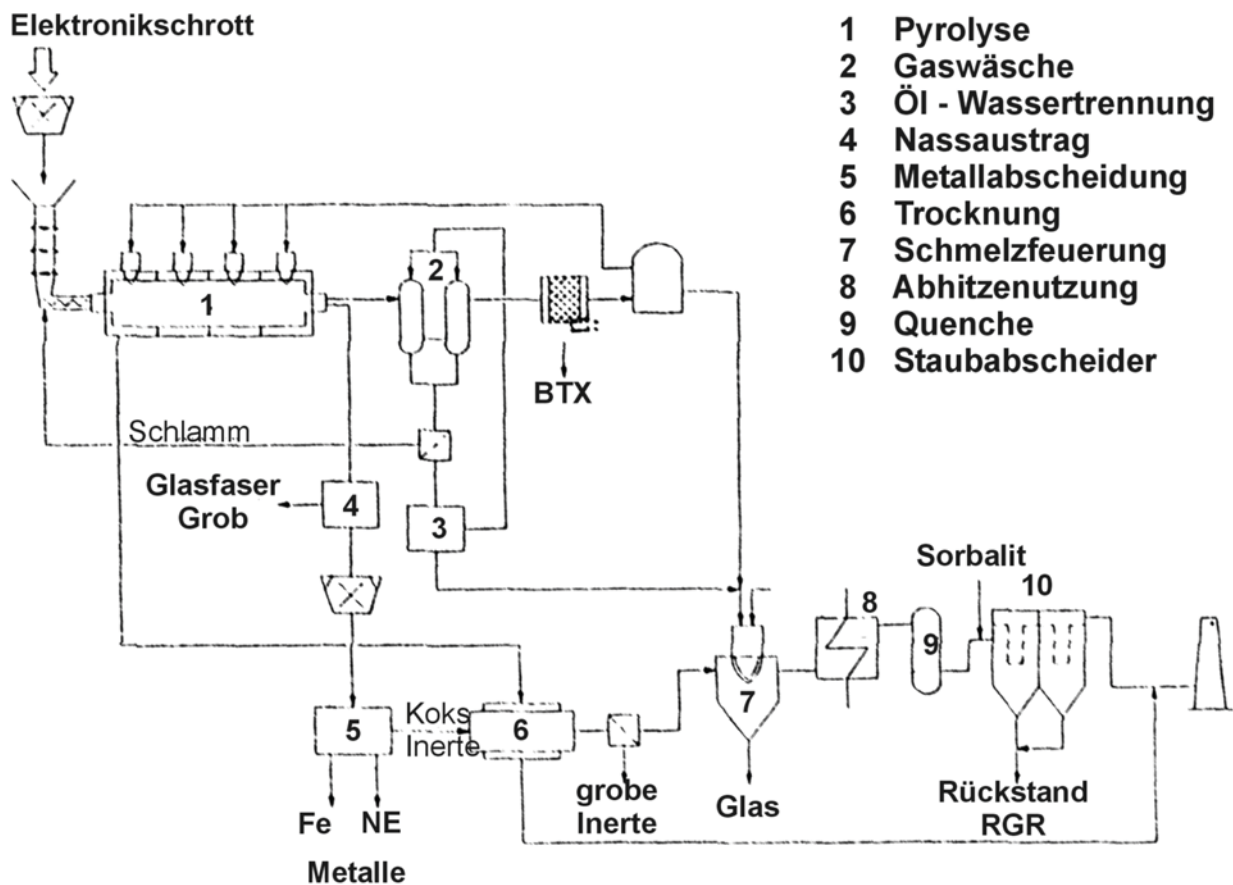


Abbildung 8: Schema des PYROCOM – Verfahrens [5]

Nach der Massenbilanz in Abbildung 9 beträgt die Öl-Fraktion 8 Gew.% vom Einsatzmaterial. Das schadstofffreie Pyrolyseingas besteht im Wesentlichen aus Wasserstoff und Methan; daneben enthält es Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und -monoxid, Ethan/Ethen, Propan/Propen und Buten/Butan. Die Kondensatöle enthalten Phenole, daneben auch Naphthaline sowie Xylol, Toluol, Benzol, Wasser u.a. In den Ölen vorhandene halogenhaltige Kohlenwasserstoffe können durch eine Dehalogenierung entfernt werden.

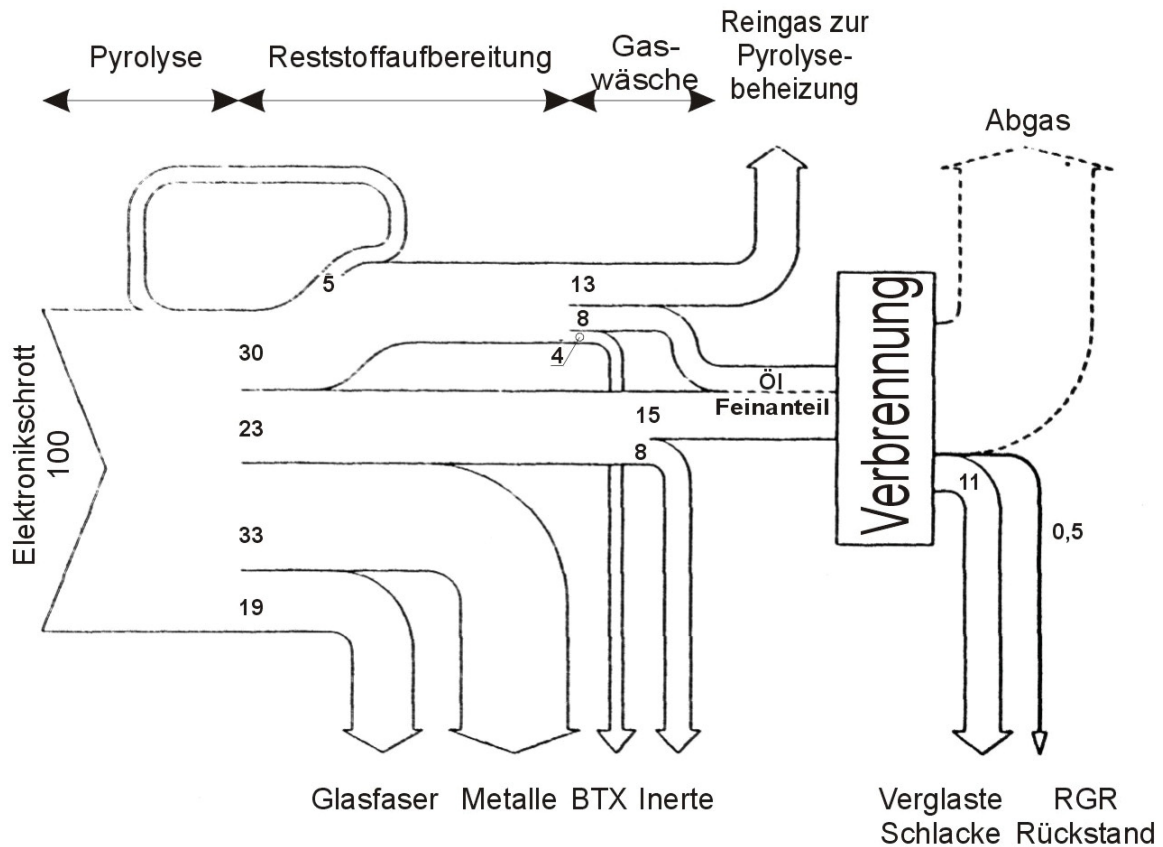


Abbildung 9: Massenbilanz des PYROCOM – Verfahrens [5]

ÜBERBLICK DEHALOGENIERUNGSVERFAHREN

- Chemische Verfahren:
 - *Dehydrohalogenierung* (katalytische bzw. thermische Hydrierung; Reduktion mit Wasserstoff oder anderen H-Donatoren)
 - *Alkalimetall-Verfahren* (Reduktion mit Natrium bzw. Kalium)
 - *Alkoholat-Verfahren* (Umsetzung durch Alkoholate der Alkalimetalle)
 - *Alkalimetall/Polyethylenglykol-Verfahren* (ebenfalls Alkoholatverfahren; zusätzlich Zugabe von Polyethylenglykolen)
 - *Elektrochemische Verfahren*

Bei der Pyrolyse von (bestückten) Leiterplatten, deren Basismaterial unter anderem auch aus härtbaren Harzen besteht, wird ein Pyrolyseöl erhalten, welches sich durch einen hohen Anteil phenolischer Komponenten auszeichnet. Dieser Umstand erfordert bei der Auswahl eines chemischen Verfahrens zur Enthalo-genierung eines solchen Öls besondere Berücksichtigung.

Eine unerwünschte, mögliche Reaktion von Pyrolyseölkomponenten (z.B. der Hydroxylgruppen aus den Phenolen) mit den Enthalogenisierungsmitteln würde zu einem höheren Verbrauch an Enthalogenisierungsreagenz führen und ein Verfahren damit unwirtschaftlich werden lassen [18].

- Physikalische Verfahren:

- *Radiolyse*
- *Photolyse*

Charakteristisch für die physikalischen Verfahren zur Behandlung halogener Kohlenwasserstoffe ist die Verwendung von energiereicher Strahlung zur homolytischen Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Begünstigt wird die Reaktion durch die Anwesenheit von Wasserstoff oder Wasserstoffdonatoren als Lösungsmittel, mit denen die Spaltprodukte (Radikale) abgefangen werden [18].

Die Einsatzfähigkeit sowohl der Radiolyse als auch der Photolyse zur Behandlung halogenhaltiger Öle ist begrenzt. Für die Anwendbarkeit der Photolyse ist beispielsweise eine genügend hohe Lichtdurchlässigkeit (Transmission) des Öls eine Voraussetzung.

- Thermische Verfahren:

- *Hochtemperaturverbrennung (2500 °C)*
- *Hochtemperaturvergasung (1400 °C)*
- *Hochtemperaturplasma (Lichtbogen: ca. 5500 °C)*
- *Verbrennung in geschmolzenem Glas, in geschmolzenem Salz oder in geschmolzenem Eisen*
- *Pyrolyse*

Zur thermischen Behandlung flüssiger, halogener Kohlenwasserstoffe sind neben den oben angeführten Verfahren auch Technologien entwickelt worden, bei denen eine Verbrennung in Gegenwart verschiedener Katalysatoren erfolgt. Bei den Verfahren, die halogenierte Kohlenwasserstoffe unter Inertgasatmosphäre thermisch zersetzen, handelt es sich um Hoch- und Mitteltemperatur-Pyrolysen, welche in Gegenwart basischer Zuschläge durchgeführt werden [18].

2.6.2 Schmelzmetallurgie

VELMEDE – VERFAHREN:

Als Schmelzaggregat wird ein kippbarer, feuerfest ausgekleideter Tiegelofen mit Haube verwendet. Der Schmelztiegel wird mit Leiterplattenschrott, der auf 3 – 5 cm vorgebrochen wird, kontinuierlich beschickt. Der Brennstoff, Heizöl EL, wird von oben durch einen senkrecht stehenden Sauerstoffflanzenbrenner zugeführt. Außerdem wird noch zusätzlich sekantial Sauerstoff eingeblasen. Durch die Verwendung von Sauerstoff werden im Gasraum über dem Bad, der als Nachbrennraum wirkt, Temperaturen von 2000 °C erreicht. Die Badtemperatur steigt auf bis zu 1600 °C an, so dass ein gutes Absetzverhalten des Metalls von der Schlacke erreicht wird [6].

Beim Einschmelzen schwimmt die Schlacke auf der metallischen Phase auf und wird am Ende des Schmelzbetriebes abgegossen. Mit der Schlacke werden auch einige Metalleinschlüsse ausgetragen. Die Metallausbeute hängt vom Einsatzmaterial ab und liegt zwischen 148 und 345 kg Metall pro Tonne Leiterplattenschrott, wobei die Rückgewinnungsquote mit ca. 98,5 % angegeben wird [8]. Ein hoher Keramikanteil des Einsatzmaterials erhöht die Viskosität der Schlacke, so dass beim Schlackenabguss mehr Metall ausgetragen wird. Es fallen 500 – 700 kg Schlacke pro Tonne Elektroschrott an. Die Schlacke erstarrt glasartig und kann auf Bauschuttdeponien und auch für den Straßenunterbau verwendet werden.

Das gewonnene Mischmetallprodukt enthält 85 – 95 % Kupfer, ferner Begleitmetalle wie Nickel, Zinn und Edelmetalle [6].

DEGUSSA – VERFAHREN:

Der Elektroschrott wird bei 1000 – 1200 °C mit Bleiglätte (PbO) reduzierend niedergeschmolzen. Die Schmelze gelangt in den Vorherd, in dem sich drei Materialfraktionen bilden:

- Werkblei (*metallische Phase mit den Edelmetallen*)
- Kupferstein durch Pyrit-zugabe (*CuS; kann auch Edelmetalle enthalten*)
- Schlacke (*Oxide*)

Die Edelmetalle werden durch die sich bildende metallische Bleiphase extrahiert (*Schmelzextraktions – Verfahren*). Die unterschiedlichen Fraktionen werden getrennt.

Das edelmetallhaltige Werkblei gelangt in den Treibofen. Dort geht das Blei in einer oxidierenden Atmosphäre bei etwa 1000 °C in Bleiglätte über. Dieses Oxid schwimmt auf und wird abgezogen. Die Edelmetalle konzentrieren sich in der metallischen Phase auf, bis eine Edelmetallschmelze zurückbleibt. Sie wird zu Anodenblöcken vergossen. Die entstehende Bleiglätte wird im Kreislauf geführt und wieder im Schachtofen eingesetzt (siehe *Abbildung 10*) [9]. Die Schlacke kann auf Hausmülldeponien abgelagert, aber auch im Straßenbau verwertet werden.

Das Verfahren kann nicht nur Leiterplattenschrott verarbeiten, sondern auch edelmetallhaltige Rückstände aus Flugstäuben, Schlacken, Schlämmen und Filtermassen [5].

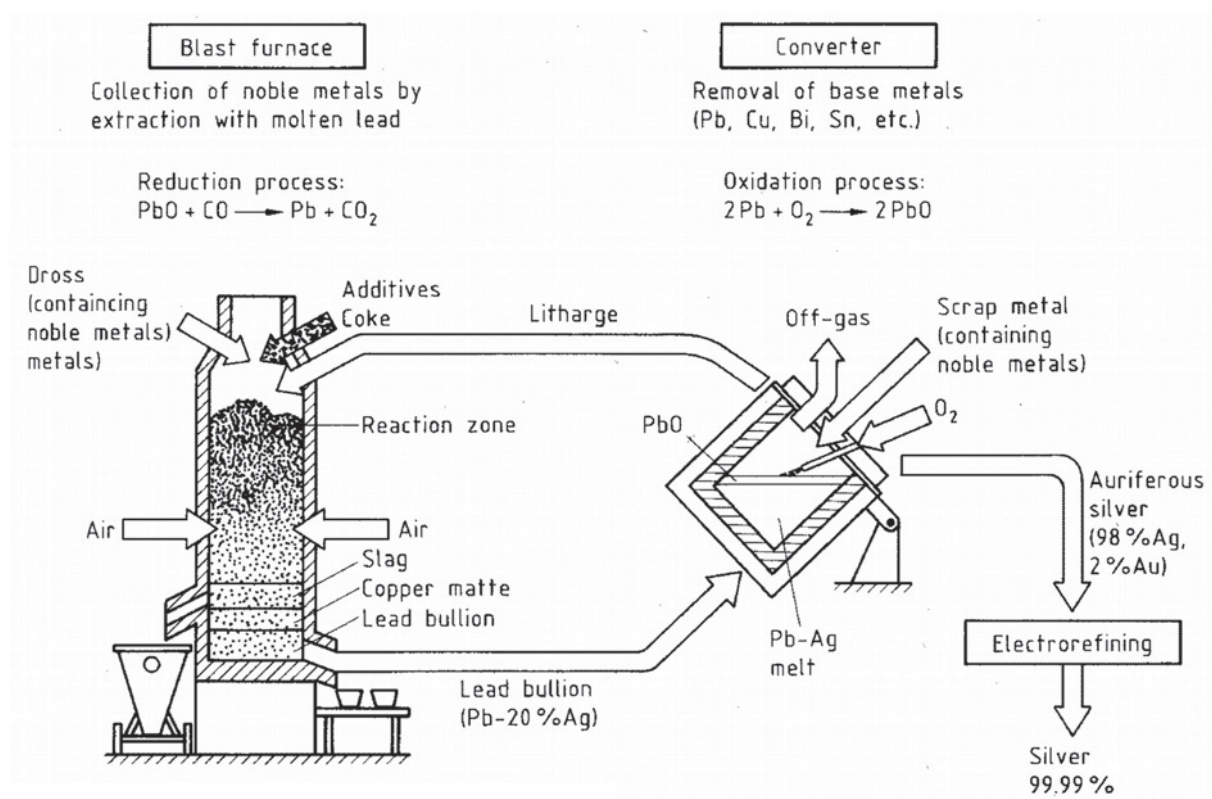


Abbildung 10: Precious metal recovery in a blast furnace and converter [19]

ISASMELT - VERFAHREN:

Das Charakteristische des ISASMELT-Verfahrens ist die vertikale Tauchbrennlanze, die mit einer festen Schlackenschicht ummantelt ist. Diese feste Schlackenschicht entsteht durch die Kühlwirkung der durchgeblasenen Gase und schützt die Lanze vor Angriffen flüssiger Metalle, Schlacke und Hitze. Die Badtemperatur erreicht 1200 °C und darüber. Das Einblasen von Luft und die Verbrennungsgase erzeugen eine hohe Turbulenz und eine gute Wärmeübertragung, welche eine hohe Raum-Zeitausbeute zur Folge haben.

Prozessziele:

- Oxidieren aller organischen Komponenten
- Verschlackung der unerwünschten Komponenten
- Erzeugung einer Metallphase, in welcher die Wertmetalle konzentriert sind

Um diese Ziele zu erreichen ist es notwendig, das Sauerstoffpotential im Ofen zu kontrollieren. Dadurch werden die organischen Komponenten oxidiert, Kupfer und noch edlere Metalle sammeln sich in einer eigenen Phase und die unedleren Metalle werden zu Oxiden verschlackt.

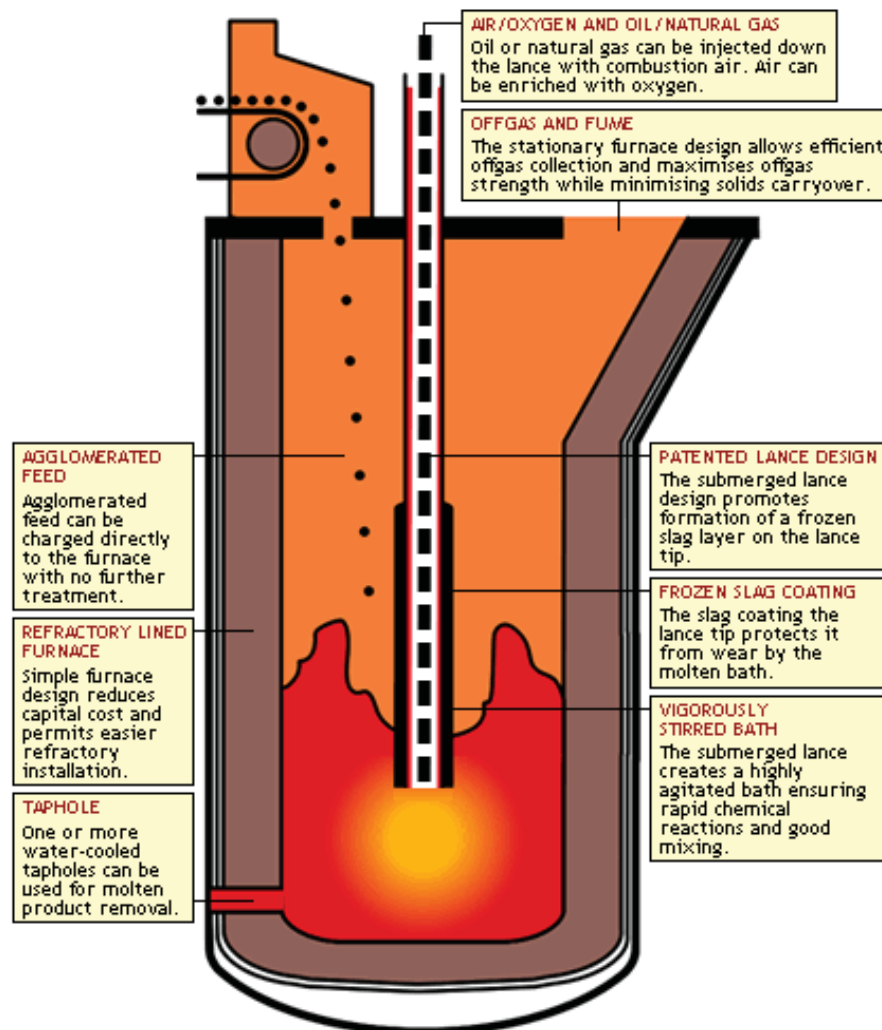


Abbildung 11: ISASMELT – Reactor [21]

Damit sich ausreichend Edelmetalle in der Metallphase sammeln, wird Kupfer als Kollektormaterial hinzugefügt [10]. Um die Edelmetalle in der Metallphase weiter aufzukonzentrieren, wird das Kupfer selektiv zu Kupferoxid aufoxidiert und in die Schlacke übergeführt. Die Metallphase wird anschließend abgezogen. Kohlenstoff wird der Schlacke zugegeben, um das Kupferoxid in der Schlacke wieder zu Kupfer zu

reduzieren, welches als Kollektormaterial für den Prozess wieder verwendet werden kann.

Tabelle 5: Edelmetallverteilung [%]

	Au	Ag	Pd
Metall	98,6 - 99,6	86,0 - 98,3	96,4 - 98,7
Schlacke	0,2 –1,0	0,7 –1,5	0,3 – 1,3
Flugstaub	0,2 – 0,6	1,0 –12,5	1,0 – 2,8

Die Schlacke setzt sich nach der Reduzierung des Kupferoxids wie in Tabelle 6 zusammen [10]:

Tabelle 6: Schlackenzusammensetzung

FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃
13%	30%	8%	6%	7%	8-11%	15-23%

Um bei gegebener Badtemperatur von 1200 °C eine ausreichend flüssige Schlacke zu erhalten ist ein Eisenanteil von mindestens 10 % nötig. Das ISASMELT–Verfahren wird auch in Kupferhütten angewendet.

2.6.3 Kupferhütten

In Primärkupferhütten werden kupferhaltiger Elektronikschrott oder daraus gewonnene Metallgranulate mit geringem Edelmetallgehalt als Zuschlagsschrott verarbeitet. Nachdem im Verhüttungsprozess die sulfidischen Kupfererze schrittweise zu Kupferstein (Cu-Gehalt ca. 30 - 63 %) verarbeitet wurden, wird bei der nachfolgenden Rohkupfererzeugung im Konverter der Elektronikschrott zugesetzt (*siehe Abbildung 12*).

Die Rohkupfererzeugung im Konverter erfolgt bei ca. 1150-1250 °C zweistufig. Im ersten Prozessabschnitt, dem Schlackenblasen, wird durch Einblasen von Luft (*Verblasen*) in einer exothermen Reaktion Eisensulfid zu Eisen(II)oxid und Schwefeldioxid oxidiert [5].

Die freiwerdende Wärme kann zum Aufschmelzen von Schrott genutzt werden. Die Kunststoffe des Schrottes, vorwiegend Leiterplattenbasismaterial, verbrennen unter Freisetzung von Wärme. Durch eine entsprechende Abgasführung muss die Bildung von Dioxinen, Furanen und anderer organischer Schadstoffe unterdrückt werden.

In der zweiten Stufe, dem Garblasen, wird durch den eingeblasenen Luftsauerstoff der Kupferstein oxidiert. Das gebildete Kupferoxid setzt sich mit Kupferstein zu metallischem Kupfer um, das am Boden des Konverters eine zweite flüssige Phase bildet.

Mit dem Elektronikschrott werden neben Kupfer auch noch Edel- und andere Metalle in die Schmelze eingebracht. Zinn, Blei, Quecksilber, Arsen usw. sind überwiegend bereits in der ersten Blasphase flüchtig. Zink wird vorwiegend verschlackt. Die Edelmetalle sowie Kobalt, Nickel, Selen und Tellur sammeln sich im Rohkupfer. Das Rohkupfer hat einen Kupfergehalt von etwa 95 - 95,5 %.

Die nun folgende Raffination des Rohkupfers hat das Ziel, das Kupfer von Verunreinigungen und den Edelmetallen zu befreien. In einer ersten Stufe, der schmelzmetallurgischen Raffination im Anodenofen, werden einige Elemente (Fe, Co, Zn, Pb, Ni, Sn, As, Sb) durch Oxidation, Verschlackung oder Verdampfung aus der Kupferschmelze entfernt [5].

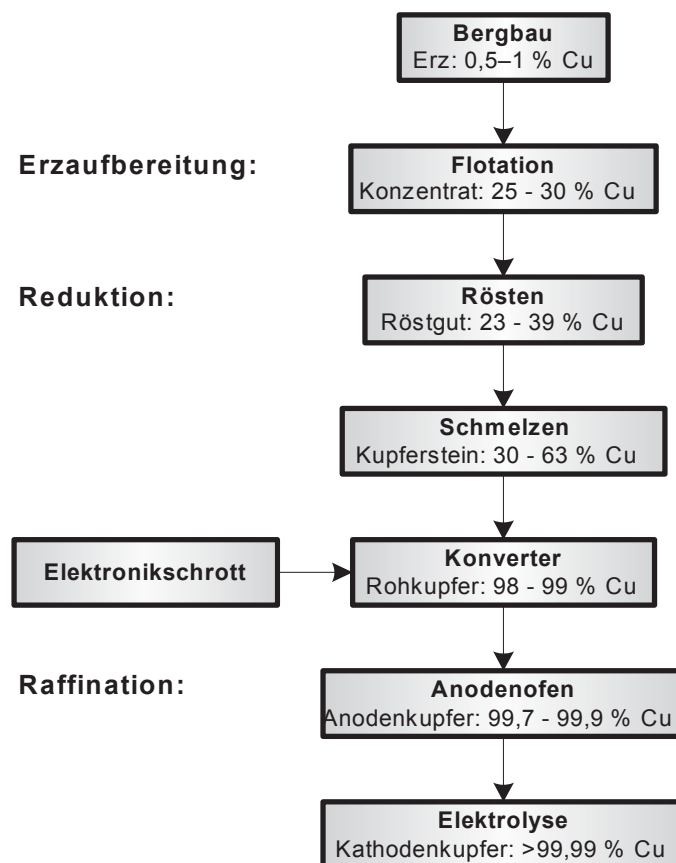


Abbildung 12: Pyrometallurgische Kupfergewinnung

Neben den Edelmetallen verbleiben Bi, Te und Se zum größten Teil in der Schmelze, die zu Anoden vergossen wird.

Die Kupferanoden mit einem Kupfergehalt von 99,4 – 99,9 % dienen als Ausgangsmaterial für die zweite Raffinationstufe, der elektrolytischen Raffination. Während der Elektrolyse im schwefelsauren Kupferelektrolyten geht das Kupfer der Anode in Lösung und wird als Reinkupfer an der Kathode abgeschieden.

Die Begleitmetalle und Verunreinigungen gehen je nach Löslichkeit und Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe in Lösung oder verbleiben ungelöst im Anodenschlamm. Sie werden aber auch kathodisch mitabgeschieden oder in den Kupferniederschlag miteingebaut. Nickel, Arsen und Antimon finden sich im Elektrolyt, die Edelmetalle (Ag, Au, Pt, Pd), Blei, Zinn, Selen, Tellur im Anodenschlamm (*Tabelle 7*). Der Metallgehalt der Anodenschlämme beträgt über 80 % [5]. Oft wird der Schlamm mit verdünnter H₂SO₄ behandelt, um die Hauptmenge des bei der Weiterverarbeitung störenden Kupfers herauszulösen. Anschließend werden die Edelmetalle mit unterschiedlichen Methoden wieder gewonnen.

Tabelle 7: Zusammensetzung von Kupferanoden, -kathoden und Anodenschlamm [5]

Elemente	Raffination	Elektrolyse	
	Anodenkupfer in %	Kathodenkupfer in ppm	Anodenschlamm in %
Cu	99,4-99,9	> 999.900	15-55
O	0,1-0,3	n.b.	nicht angegeben
Ni	<0,5	< 10	0,1-0,5
Pb	<0,1	<5	0,5-6
As	< 0,3	<2	1,5-6
Sb	< 0,3	< 2	2-8
Sc	< 0,02	< 2	0,1-0,25
Fe	0,002-0,03	2-20	0,5-1,5
Te	< 0,001	< 1	0,1-3,5
Bi	<0,01	<1	0,2-0,8
Ag	<0,1	5-10	5-50
Au	< 0,005	<0,1	0,02-0,7

2.7 SCHLACKE

Im Vergleich zu den Metallschmelzen zeigen flüssige Schlacken eine große Vielfalt in ihren Eigenschaften, die sich durch Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur in weiten Bereichen variieren lassen.

Zu deren Deutung werden zwei Theorien herangezogen:

- **die Molekular-Theorie,**
- **die Ionen-Theorie.**

Die **Molekular-Theorie** stützt sich auf die Annahme, dass flüssige Schlacken aus:

- einfachen Oxiden, nämlich basischen Oxiden (z. B. CaO, MgO, MnO, FeO, Na₂O, ...),
- sauren Oxiden (z. B. SiO₂, P₂O₅, ...) und
- amphoteren Oxiden (z. B. Al₂O₃, Fe₂O₃, ...) sowie aus
- stöchiometrischen Oxidverbindungen: (z. B. 2CaO·SiO₂, 2FeO·SiO₂, 4CaO·P₂O₅, MnO·SiO₂, ...) bestehen [15].

Oxide und ihre Verbindungen liegen in Schlackenschmelzen als Moleküle vor, die schwache Bindungen aufweisen. Unter Vernachlässigung der Bindekräfte können die Schlacken als ideale Lösungen betrachtet werden. Damit ist die chemische Aktivität der Schlackenkomponenten deren Massengehalten gleich. Auf diese Weise sind die Eigenschaften der Schlacken nur von den Gehalten der einfachen Oxide in der Schlacke abhängig.

Gegen diese Theorie spricht aber der sprunghafte Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beim Aufschmelzen, die der Größenordnung von Salzschnmelzen entspricht, und ihre Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit.

Nach der darauf aufbauenden **Ionentheorie** befinden sich in der Schlackenschmelze nicht elektrisch neutrale Moleküle, sondern geladene Ionen:

a) Kationen Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, ...

b) Anionen O²⁻, S²⁻, F⁻, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³⁻, FeO₂⁻, ...

Die Anionen sind in der Lage, unter Abgabe von O²⁻-Ionen Polymere zu bilden. Die Polymerisation der Silizium–Sauerstoff–Systeme ist ein Gleichgewichtsprozess. Setzt man dem System weiteres SiO₂ oder ein vergleichbar wirkendes Oxid zu, so nimmt der

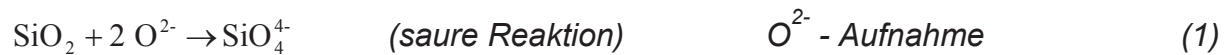
Polymerisierungsgrad zu. Wird dagegen das Angebot an O^{2-} Ionen erhöht, so werden Si–O–Si Sauerstoffbrücken aufgebrochen [14].

- Netzwerk - Bildner: $SiO_2, P_2O_5, B_2O_3,$
- Netzwerk - Wandler: $CaO, Na_2O, K_2O, BaO, PbO$
- Zwischenoxide: $MnO, FeO, CoO, ZnO, NiO, MgO$

Netzwerkwandler polymerisieren nicht und sind in der Lage, Sauerstoffbrücken aufzubrechen.

DEFINITION DER SCHLACKENBASIZITÄT

Die netzwerkbildenden Ionen reagieren normalerweise saurer, die netzwerk wandelnden Ionen basisch:



Amphotere Oxide wie Al_2O_3, Fe_xO_y und Ti_xO_y verhalten sich je nach Angebot an O^{2-} in der Schmelze sowohl basisch als auch sauer und können als Netzwerk wandler oder Netzwor kbildner wirken. Die Basizität ist ein guter Anhaltswert für die Einschätzung des Vernetzungsgrades und auf Grund ihres Bezuges zur O^{2-} -Konzentration für das chemische Verhalten einer Schlacke [14].

In der Literatur findet man mehrere Festlegungen, die die Basizität als das Massenverhältnis von basischen zu sauren Schlackenkomponenten darstellen ($\Sigma\text{Base}/\Sigma\text{Säure}$).

Da das chemische Potential der verschiedenen Komponenten unterschiedlich ist, werden bei weiterentwickelten Basizitätsparameter bestimmte Korrekturfaktoren berücksichtigt werden, um das Potential der basischen Bestandteile auf den gleichen Wert des Calciumoxids und das der sauren Komponenten auf das Niveau des Siliziumoxids zu bringen. Diese Maßnahme führt zu Entwicklung von komplexen Formeln, besonders wenn der amphotere Charakter einiger Oxide berücksichtigt wird.

In der Praxis haben nur die unter Gleichung 3-6 angeführten Definitionen und deren Kombinationen Bedeutung erlangt [15]:

$$\text{Basizität}_1 = \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad (3)$$

$$\text{Basizität}_2 = \frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad (4)$$

$$\text{Basizität}_3 = \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (5)$$

$$\text{Basizität}_4 = \frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (6)$$

Eine Beispiel für die bessere Berücksichtigung der Molmassen und Aktivitäten durch Korrekturfaktoren gibt folgende Formel wieder (Gl 7) [16]:

$$\text{Basizität} = \frac{\%(\text{CaO}) + 0,7 \cdot \%(\text{MgO})}{0,93 \cdot \%(\text{SiO}_2) + 0,18 \cdot \%(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (7)$$

SCHLACKENVISKOSITÄT:

Um ein gutes Absetzverhalten von Schlacke und Metallphase zu erhalten, ist es notwendig die Viskosität der Schlacke möglichst niedrig einzustellen. Eine niedrige Viskosität der Schlacke erleichtert den Massentransport und die Wärmeleitung über eine verbesserte konvektive Durchmischung von Schlacke und Metall, begünstigt aber auch den Angriff auf die feuerfeste Auskleidung. Steigende Temperaturen bei konstanter Zusammensetzung verringern die Viskosität. Allerdings bildet SiO_2 in der flüssigen Phase tetraederförmige Netzwerke aus, die auch durch Überhitzung auf jenseits von 1600 °C nicht zu zerstören sind, sodass die Viskosität nicht spürbar herabgesetzt wird.

Alkalioxide, welche als Netzwerkwandler wirken, polymerisieren nicht und können Sauerstoffbrücken aufbrechen. Dadurch sind sie in der Lage die Viskosität der Schmelze herabzusetzen [14].

Das Silikatnetzwerk wird in sauren und stark vernetzen Schlacken durch Eisen(II)oxid aufgebrochen, wobei mit zunehmendem Eisenoxidgehalt die Viskosität stark sinkt [6].

Basische Schlacken sind weniger vernetzt und werden durch zunehmenden Eisenoxidgehalt im Wesentlichen nur verdünnt. Daher nimmt die Viskosität weniger stark ab.

Der Bereich typischer Schlackenzusammensetzung für Kupferschmelzen ist in Abbildung 13 dargestellt. Das rot umrandete Gebiet stellt den Bereich typischer Schlackenzusammensetzung dar.

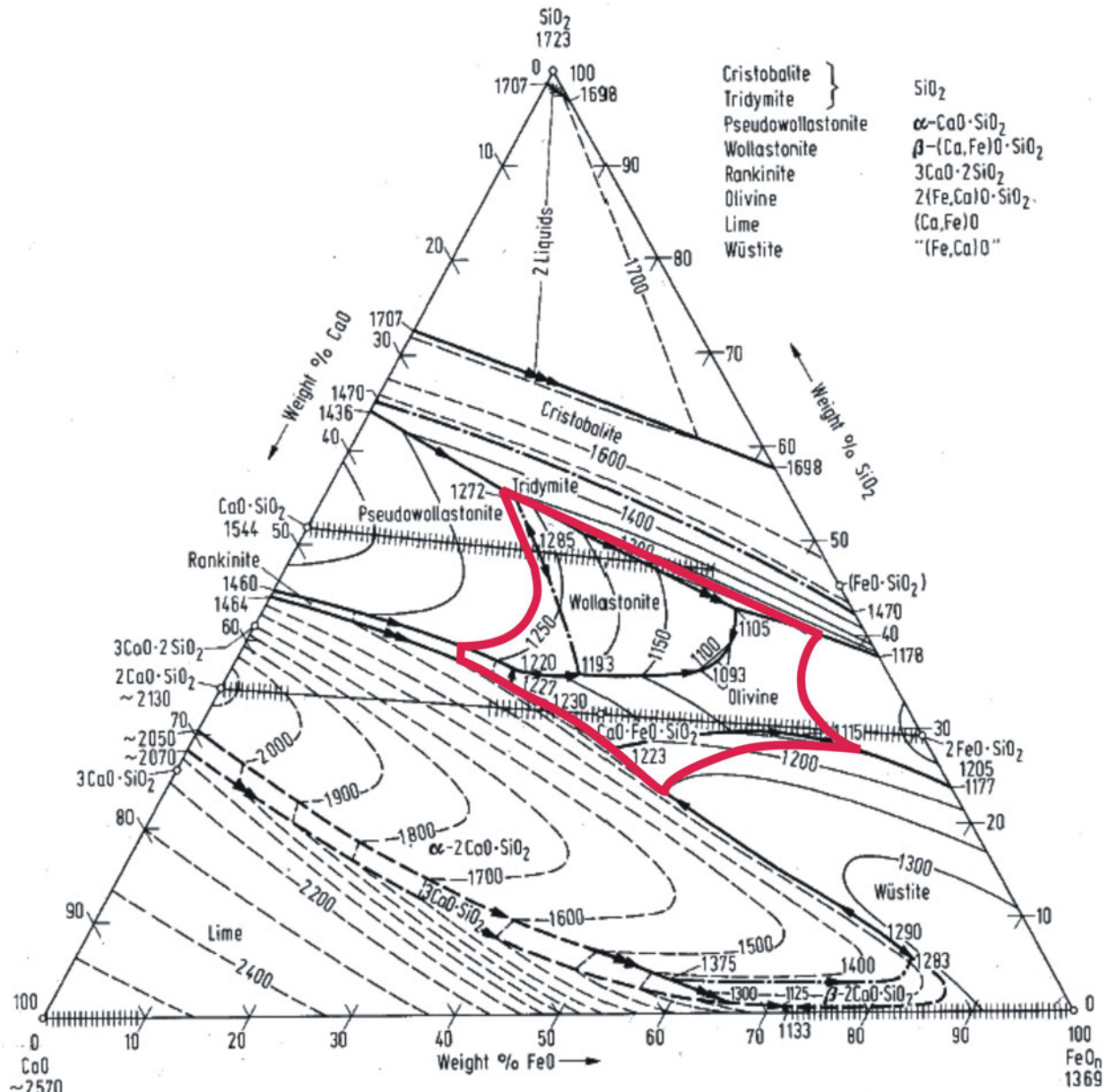


Abbildung 13: System FeO - SiO₂ - CaO [17]

Es wird darauf hingewiesen, dass sich die Schlacke noch aus einer Vielzahl anderer Oxide zusammensetzt, die durch das Einsatzmaterial (Erzkonzentrate, Schrotte etc.) eingebracht werden. MgO beispielsweise kann bis zu einem Gewichtsanteil von 5 % als CaO behandelt werden [17].

3 EXPERIMENTELLES

3.1 EINSATZMATERIAL

Die in den Versuchen verwendeten Leiterplatten stammen vom Institut für Chemische Technik (Universität Karlsruhe) sowie von der Firma „Metallschmelze Tattendorf“. Der Leiterplattenschrott aus Karlsruhe wird im Folgenden als „LP K“ und der Schrott aus Tattendorf als „LP T“ bezeichnet.

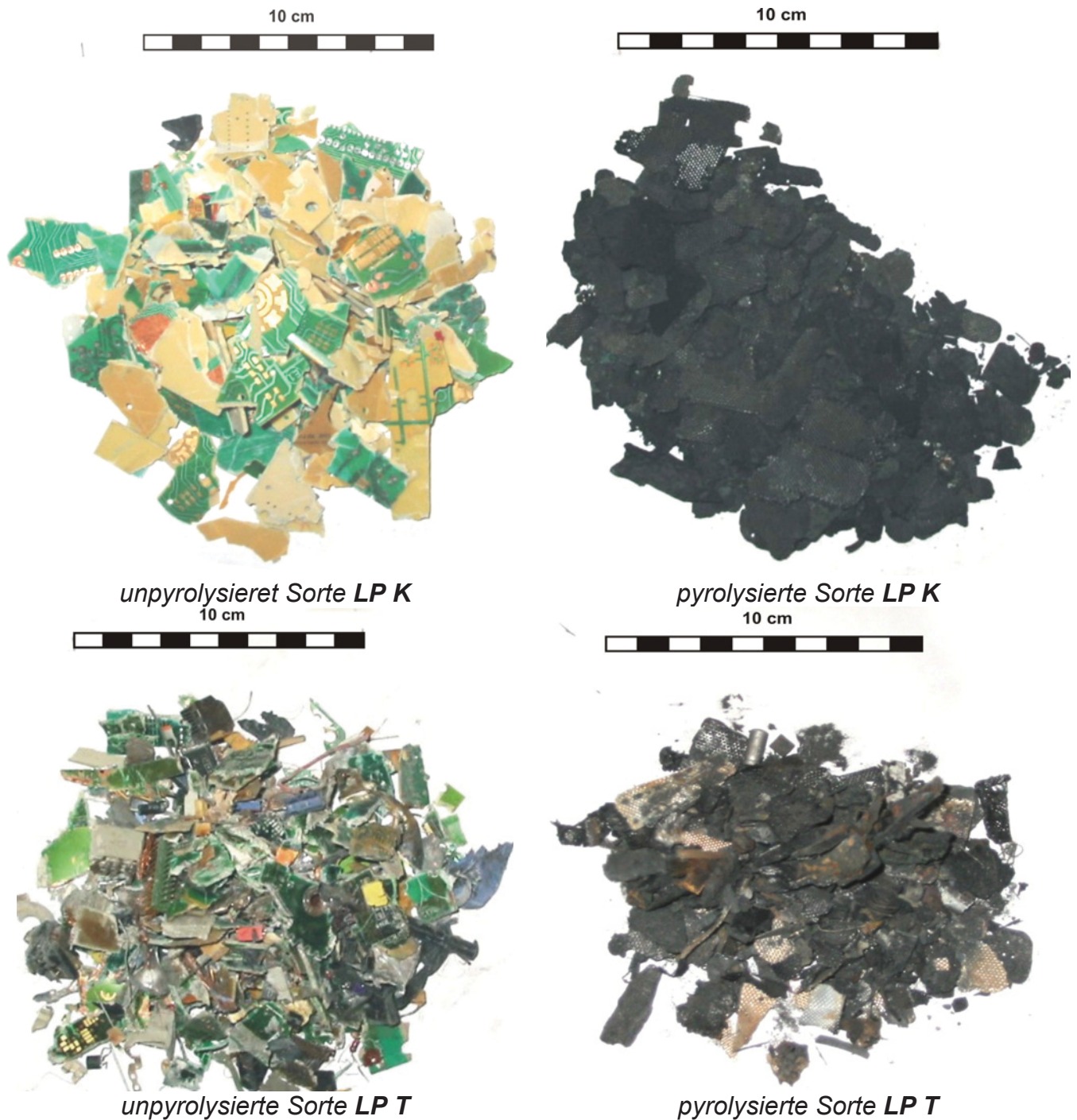


Abbildung 14: Einsatz Leiterplatten

Leiterplattenschrott LP T, welcher aus höherwertigen Geräten (IT und Telekommunikationsgeräte) stammt, zeichnet sich durch einen hohen Metallgehalt bzw. Edelmetallgehalt aus. Weiters sind Glasfaserschichten als Leiterplattenträgermaterial zu erkennen. LP K hingegen weist einen hohen Kunststoffanteil und daher einen entsprechend niedrigen Metall- sowie Edelmetallgehalt aus. Das jeweilige Einsatzmaterial (LP T bzw. LP K) wurde sorgfältig durchmischt, um eine homogene Ausgangszusammensetzung für die entsprechende Weiterverwendung zu erhalten. Durch die grobe Korngröße (0,5 bis 3 cm für LP T und 1 bis 2 cm für LP K), welche durch den Schredder vorgegeben war, konnten Materialverbände nicht ausreichend aufgebrochen werden und erschwerten eine Homogenisierung erheblich. Aus diesem Grunde konnten keine repräsentativen Analysen durchgeführt werden.

Jeweils ca. 50 % von LP T bzw. LP K wurden am Institut für Nichteisenmetallurgie (Montanuniversität Leoben) pyrolysiert. LP T wies dabei einen Gewichtsverlust von ca. 20 % auf. Der Gewichtsverlust von LP K hingegen erreichte Werte bis zu 60 %.

3.2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

3.2.1 Versuchsaufbau

Als Schmelzaggregat dient ein Induktionsofen (*Abbildung 15*), auf dem eine Ofenhaube als Feuerraum aufgesetzt ist. In diesen Feuerraum sind zwei Lanzen für die Eindüsung der Prozessgase eingebaut, welche in ihrer Höhe variabel positionierbar sind. Eine der Lanzen ist so geformt, dass sie einen tangentialen Gasaustritt knapp unterhalb der Tiegeloberkante ermöglicht (*Abbildung 16*).

Der ganze Ofenaufbau ist kipubar ausgeführt. Zur Ofenregelung ist ein Thermoelement installiert, welches die Schmelzbadtemperatur misst und regelt. Zur Messung der Feuerraumtemperatur ist ein weiteres Thermoelement (*TIR1*) eingebaut. Ein abnehmbarer Deckel auf der Ofenhaubenoberseite dient zum Chargieren des Leiterplattenschrottes.

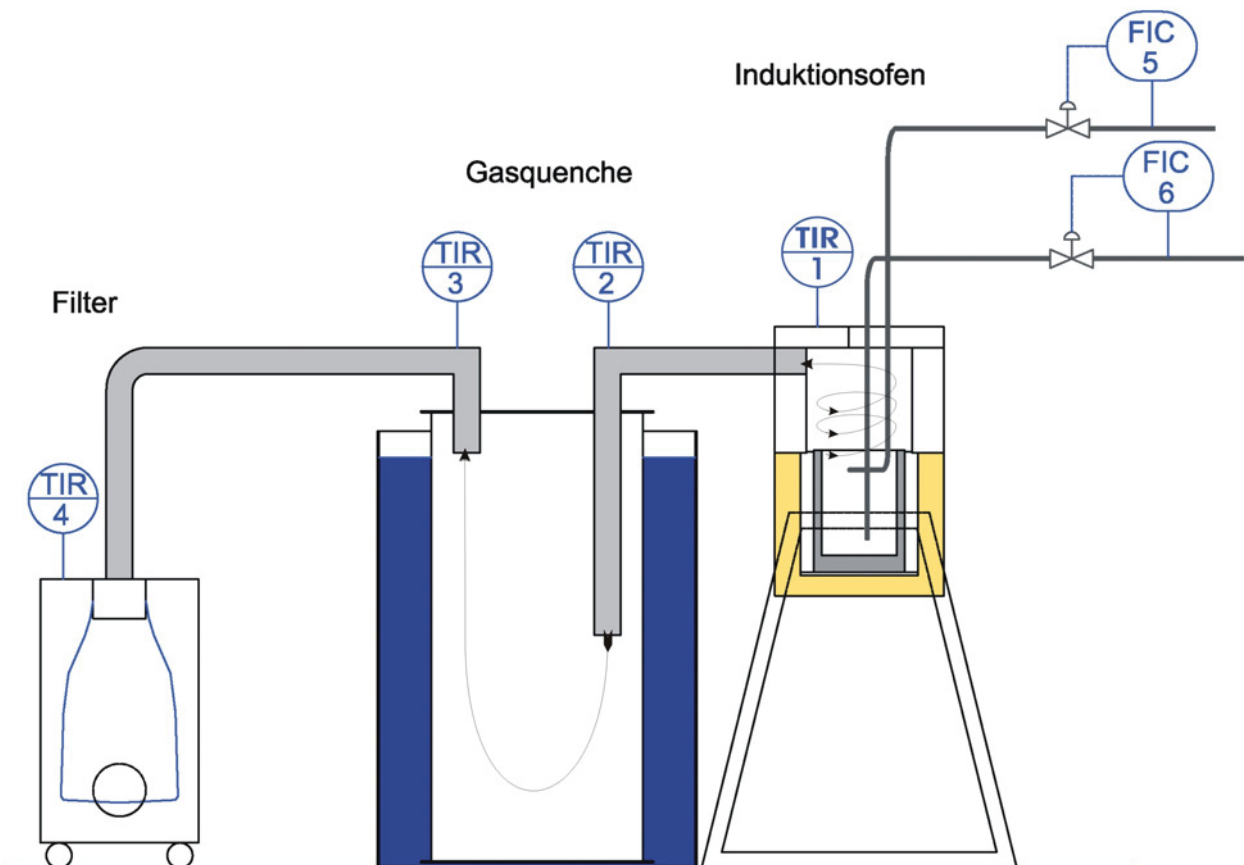


Abbildung 15: Versuchsaufbau

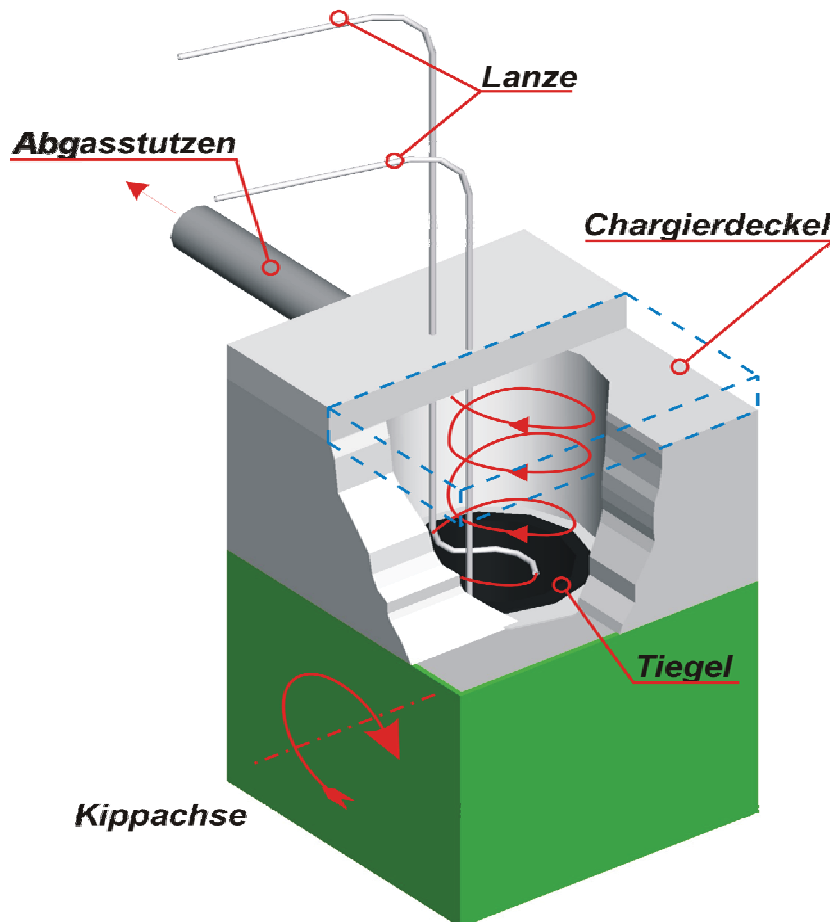


Abbildung 16: Induktor mit aufgebrochen dargestellter Ofenhaube

Um eine zu starke Abkühlung des Rauchgases vor der Quenche zu vermeiden, ist der Abgasstutzen zwischen dem Ofen und der Quenche isoliert ausgeführt. Die Quenche steht in einem Wasserbehälter, dessen Kühlwasser ständig umgewälzt wird, d. h. das Rauchgas wird indirekt gekühlt. Es wird die Eintritts- ($TIR2$) und Austrittstemperatur ($TIR3$) des Rauchgases in der Quenche gemessen. Als Filtermedium wird ein handelsüblicher Staubsaugerbeutel verwendet. Die Temperatur im Filtergehäuse wird ebenfalls gemessen ($TIR4$).

Die Strecke zur Durchflussmessung ist so ausgeführt, dass im Bereich der Messaufnahme möglichst keine Beeinflussung der Strömung auftritt (*Abbildung 17*). Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mittels eines Anemometers ($FI10$). Der Druck wird über ein U-Rohrmanometer abgelesen ($PI7$). Weiters wird noch die Durchflusstemperatur gemessen ($TIR9$). Für die Abgasanalyse wird an der Zapfstelle ($QIR8$) das Gas über einen Vorfilter geleitet und anschließend an die Gasaufbereitung weitergeführt. Diese filtert und entfeuchtet das Abgas. Die Gasaufbereitung sorgt weiters für den korrekten Gasdurchfluss für die Analytoren (*Abbildung 18*:).

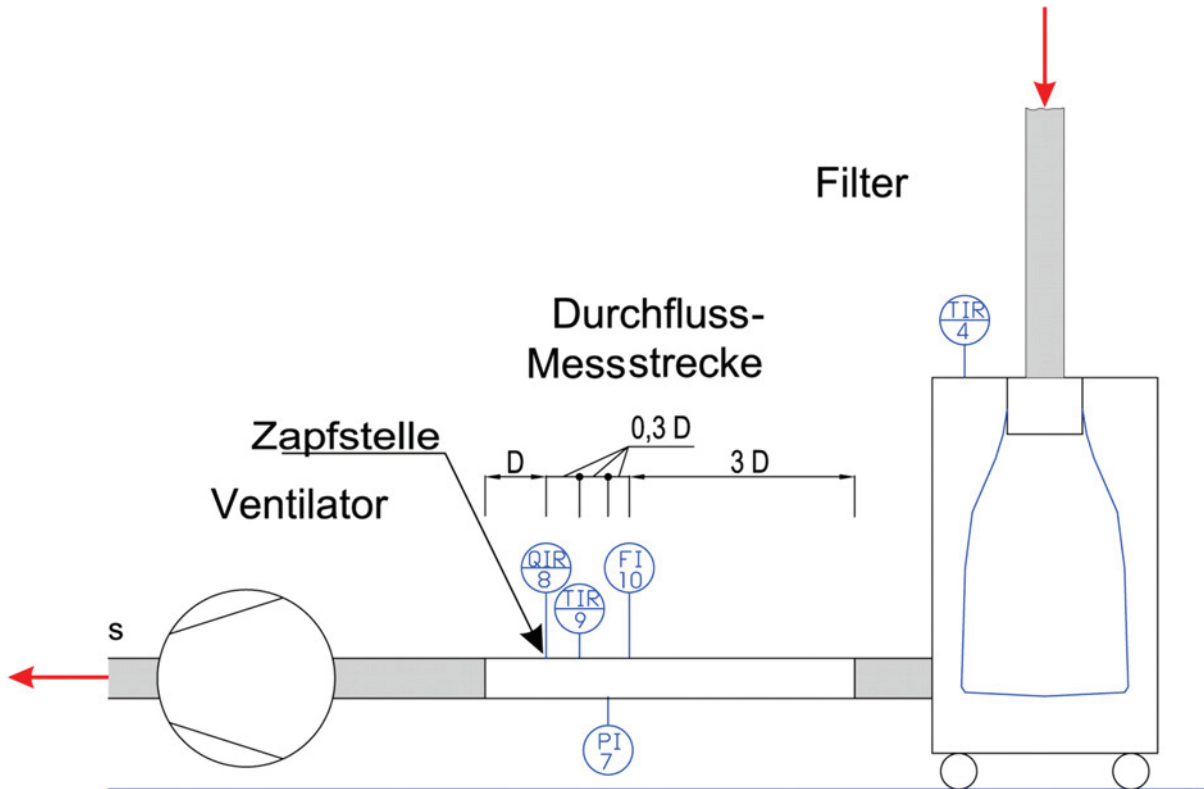


Abbildung 17: Abgasmessung

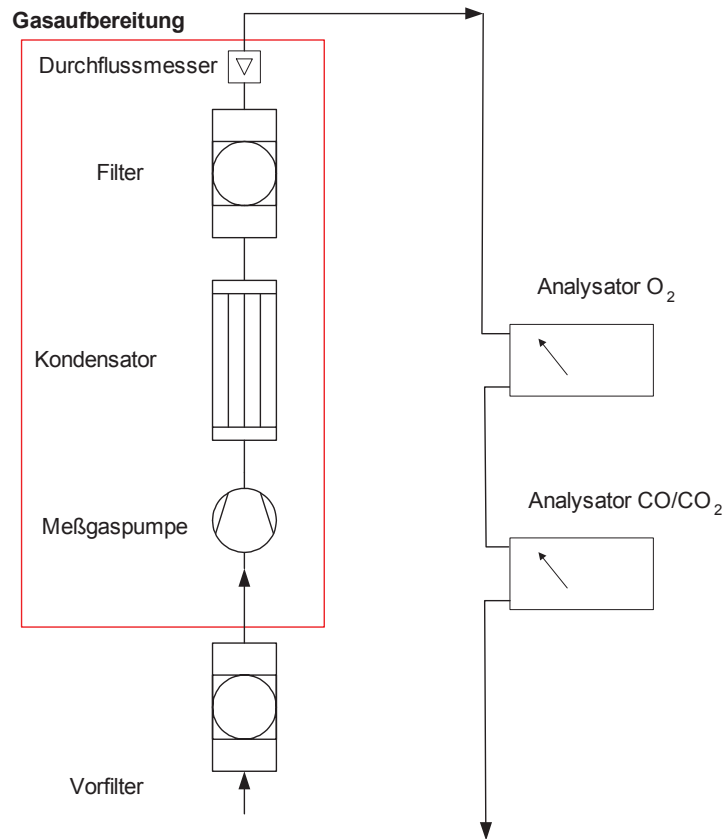


Abbildung 18: Abgasanalyse (QIR8)

3.2.2 Verwendete Apparate und Geräte

- Induktionsofen:
 - ALPHATRONIC : - Mittelfrequenzgenerator
 - Induktor mit Ton – Graphit – Tiegel und Kippvorrichtung
- Abgas – Quenche: Indirekt gekühlt: 20 x 40 x 85 cm
- Filter + Gehäuse: - Filter: Staubsaugerbeutel (Firma Swirl Typ A16)
 - Gehäuse: 30 x 30 x 52 cm
- Durchflussmessstrecke: 60 x ϕ DN 10 cm
- Flügelrad-Strömungssensoren mit Auswerteeinheiten μ P-TAD - Taschenanemometer (Höntzsch Instruments)
- Abgasaufbereitung:: Tragbare Gasaufbereitung Serie PSS-5 (M&C Products Analysetechnik)
- Gas-Analysator: - CO/CO₂: Binos 100 (Fisher Rosemount)
 - O₂ GFG G203
- Thermoelemente: Typ-K ϕ 1 mm; L = 1 m
- Messdatenerfassung: - Rack 16 - Dewetron
 - Laptop „Acer 12“
 - DasyLab 5.61

3.3 SCHMELZVERSUCHE

3.3.1 VERSUCHDURCHFÜHRUNG – ALLGEMEIN

Der Vorgang des Chargierens soll rasch durchgeführt werden, um das Einbringen von Falschluff möglichst gering zu halten. Wenn der CO₂-Peak wieder abklingt, kann die Zugabe der nächsten Charge erfolgen. Durchschnittlich wird alle 60 – 70 Sekunden chargiert. Während des Versuches sollte der Gasdurchfluss konstant gehalten werden. Dies geschieht durch Kontrolle des Durchflussmessers und Regelung der Leistung des Saugzugventilators. Da sich während des Versuches ein Filterkuchen im Filter aufbaut, steigt der Druckverlust im Filtergehäuse. Dieser muss durch ständiges Erhöhen der Absaugleistung kompensiert werden, um einen konstanten Volumenstrom zu gewährleisten. Der statische Druck im Durchflussmessrohr wird durch das U-Rohrmanometer erfasst und muss ständig mitprotokolliert werden.

Die Versuchsvorbereitung ist im Anhang C stichwortartig aufgelistet.

Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Schlacke in einer Scheibenschwingmühle so lange gemahlen, bis eine einheitliche Korngröße erreicht wird (ca. 2 min). Die Metallprobe wird für die Analyse plangefräst.

Die Schlacke, der Flugstaub und die Metallphase werden nach der Probenvorbereitung mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF) – analysiert.

Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Schlacke, Flugstaub und Metallphase wurde mit der wellenlängendispersiver XRF – Spektrometrie durchgeführt.

Die XRF - Spektrometrie basiert auf der Erregbarkeit von Proben durch Röntgenstrahlen (10-100 keV) und Überwachung der induzierten Fluoreszenz-Röntgenstrahlen, die für jedes in der Probe vorhandene Element charakteristisch sind. Vorausgesetzt, dass die zu analysierenden Proben homogen sind, führt die XRF-Spektrometrie zu gut reproduzierbaren und genauen Elementkonzentrationen. Die Nachweisgrenzen befinden sich normalerweise im Bereich von 10-100 mg/kg, hängen aber stark von der Röntgenabsorption durch die Probenmatrix ab. In günstigen Fällen (z.B. Polymere) können sie bis zu 0,1 mg/kg betragen. Im Prinzip deckt die XRF-Spektrometrie das gesamte Periodensystem ab. Allerdings sind die leichteren

Elemente (Wasserstoff bis Sauerstoff) ausgeschlossen, da sie eine nur sehr geringe Fluoreszenz haben.

3.3.2 VORVERSUCHE

Der experimentelle Teil wurde mit der Durchführung mehrerer Vorversuche begonnen. Dabei wurden auftretende technische Probleme beseitigt sowie die Prozessparameter optimiert. Als problematisch hat sich die Wahl des Filtermediums herausgestellt. Der Saugzugventilator stellt nur eine begrenzte Absaugleistung zur Verfügung. Die Verwendung von Gewebefiltern bewirkt durch den Aufbau des Filterkuchens einen zu hohen Druckverlust im Filtergehäuse. Daher wurde mit verschiedenen Staubsaugerbeuteln experimentiert, welche einen geringeren Druckverlust verursachten und gute Abscheideleistungen erbrachten.

Um eine möglichst lange Verweilzeit der Verbrennungsgase im Feuerraum zu erhalten wurde eine Lanze so geformt, dass sie einen tangentialen Gasaustritt an der Tiegelrandoberkante ermöglicht. Dadurch werden die Verbrennungsgase nicht auf direktem Wege in den Abgasstutzen abgesaugt, sondern werden durch den tangentialen Gasaustritt an der Lanze in konzentrische Verwirbelungen abgelenkt (*Abbildung 16*). Durch das Frequenzfeld, das durch den Betrieb des Induktionsofens zwangsläufig erzeugt wird, wird die Temperaturmessaufnahme empfindlich gestört. Das Erden der Apparate, die Herstellung des Potentialausgleichs zwischen Induktionsofen und Messaufnehmer sowie die Verlegung aller Kabel in metallischen, geerdeten Kabelführungen bewirkt nur eine Reduktion der Störungen. Deshalb wurden die fehlerhaften Datenpakete durch eine Filterfunktion (*siehe Anhang D*) aus der Aufzeichnung entfernt.

3.3.3 HAUPTVERSUCHE

Insgesamt wurden 11 Hauptversuche durchgeführt. Es wurde die Leiterplattenqualität (hoch- bzw. niederwertiger Schrott) variiert. Außerdem wurden noch die Leiterplattenart (pyrolysiert bzw. unpyrolysiert), die Schmelzenzusammensetzung (Basizität, CaO/SiO_2 – Verhältnis) und die Schmelzbadkinetik (Badbewegung, ruhend oder bewegt) entsprechend Abbildung 19 variiert.

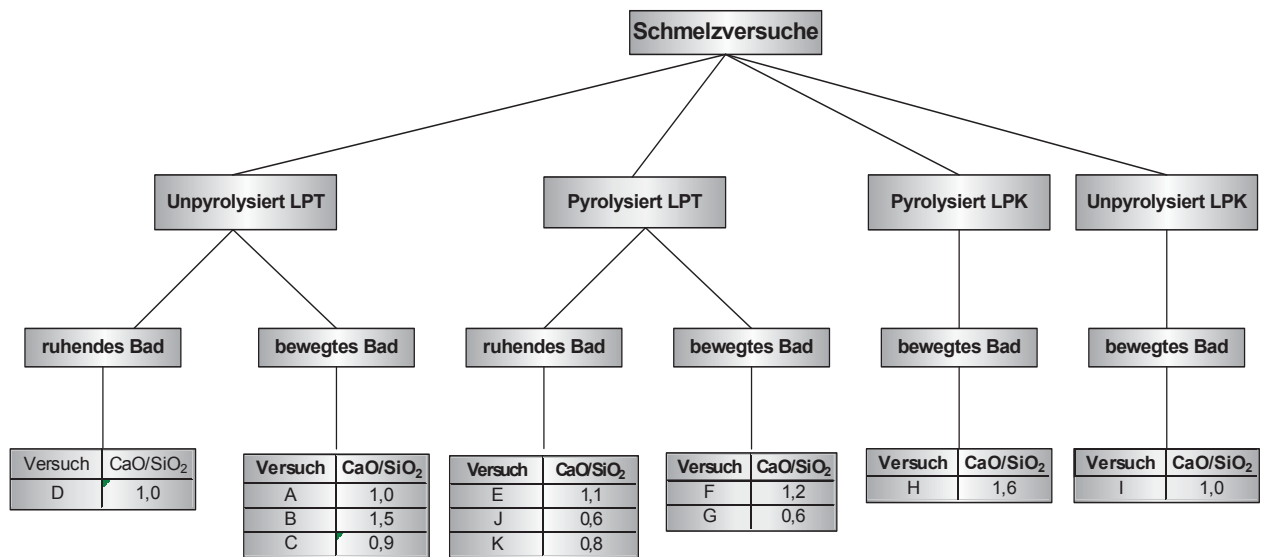


Abbildung 19: Versuchsschema

3.3.3.1 Versuche A bis C

Das Kathodenkupfer wurde im Tiegel aufgeschmolzen und auf ca. 1250 °C Badtemperatur erhitzt. Anschließend wurde der unpyrolysierte Leiterplattenschrott vom Typ LP T diskontinuierlich dem Kupferbad zugeführt. Zusammen mit dem Schrott wurde CaO als Schlackenbildner zugesetzt. Die tangential am Tiegelrand positionierte Lanze (im Folgenden als „Lanze groß“ bezeichnet) wurde mit 30 NI/min Pressluft betrieben, während die im Zentrum des Tiegels befindliche Lanze (im Folgenden als „Lanze klein“ bezeichnet) so positioniert wurde, dass sie knapp unter die Oberfläche des Schlackenbades eintauchte. Die Pressluftzufuhr für *Lanze klein* musste während des Versuches infolge der zunehmenden Schlackenmenge erhöht werden, um eine ausreichende Turbulenz im Schlackenbad aufrecht zu erhalten. Da bei jedem Chargieren der Kohlenmonoxidgehalt durch die unvollständige Verbrennung der organischen Bestandteile anstieg, wurde versucht, die jeweils einzeln zugeführte Chargenmenge relativ gering zu halten und damit die Verbrennung zu verbessern. In Tabelle 8 sind die verschiedenen Einwaagen bzw. Versuchsparameter für die Versuche A bis C angeführt.

Tabelle 8: Versuchsparameter (Versuche A - C)

Nr	Datum	Einwaage			Versuchsparameter		Badturbulenz
		Kathodenkupfer	CaO	LP T	Lanze klein	Lanze groß	
A	06.05.2003	9390 g	180 g	1155 g	1,5 - 5,0 NI/min	30 NI/min	niedrig
B	08.05.2003	8575 g	360 g	640 g	1,0 - 3,0 NI/min	30 NI/min	mittel
C	20.05.2003	9400 g	90 g	395 g	2,0 - 5,0 NI/min	30 NI/min	hoch

In Tabelle 9 ist die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken- und Flugstaubphase ersichtlich.

Tabelle 9: Massenbilanz - Versuche A – C

Versuch:	A		B		C	
LP T	1155 g	10,8%	640 g	6,7%	395 g	4,0%
Kathodenkupfer	9390 g	87,6%	8505 g	89,5%	9400 g	95,1%
Schlackenbildner	180 g	1,7%	360 g	3,8%	90 g	0,9%
Summe	10725 g		9505 g		9885 g	
Metallphase	9520 g	88,8%	8445 g	88,8%	8890 g	89,9%
Schlacke	779 g	7,3%	754 g	7,9%	330 g	3,3%
Flugstaub	12,2 g	0,1%	26,0 g	0,3%	10,3 g	0,1%
Verlust	414 g	3,7%	280 g	2,9%	654 g	6,6%
Summe	10725 g		9505 g		9885 g	
Ausbringung	96%		97%		97%	

Der geringere Schlackenbildneranteil bezogen auf das Einsatzmaterial in Versuch A gegenüber Versuch B führt verhältnismäßig zu weniger Schlacke, aber auch zu weniger Flugstaubanteil. Die Badbewegung hat auf die Menge an gebildeter Schlacke keinen Einfluss, wohl aber auf die Geschwindigkeit der Umsetzung, was sich in kürzeren Chargierabständen zeigt.

Der aufgetretene Gesamtverlust an Einsatzmaterial ist auf folgende Ursachen zurückzuführen:

- Verdampfung der leichter flüchtigen Bestandteile.
- Der Wasserstoffgehalt sowie Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt der organischen Bestandteile geht bei der Verbrennung verloren.

Allerdings wurde der CO/CO₂-Anteil sowie das gesamte Abgasvolumen aufgezeichnet (*Tabelle 10, Abbildung 20*). Der CO/CO₂-Anteil wird auch noch durch die Oxidation des Ton-Graphit-Tiegels beeinflusst.

- Durch das Aufoxidieren der Schlackenbestandteile wird Luftsauerstoff in die Schlacke aufgenommen.
- Jener Flugstaubanteil mit Korngrößen kleiner 3 µm wurde nicht erfasst.

Der hohe Gewichtsverlust in Versuch C ist darauf zurückzuführen, dass wegen unzureichender Abtrennung von Schlacke und Metallphase der Metallregulus ein weiteres mal umgeschmolzen werden musste. Für die Kupferbilanzierung ist dieser Versuch daher nicht aussagekräftig.

Tabelle 10: CO/CO₂-Anteil (Versuche A, B, C)

	Verbindung	Versuch A		Versuch B		Versuch C	
Volumen	CO	0,017 Nm ³	0,14%	0,023 Nm ³	0,08%	0,022 Nm ³	0,20%
	CO ₂	0,087 Nm ³	0,73%	0,264 Nm ³	0,93%	0,085 Nm ³	0,78%
	CO/CO ₂	0,19		0,09		0,25	
	Vol _{Ges}	11,917 Nm ³		28,317 Nm ³		10,888 Nm ³	
Masse	CO	21,12 g		28,12 g		26,99 g	
	CO ₂	171,2 g		518,0 g		167,5 g	
	Summe _{C-ges}	192,3 g		546,1 g		194,5 g	

Das CO/CO₂-Verhältnis im Abgas lässt auf die Güte der Verbrennung schließen. So waren beispielsweise in Versuch B die Zeitabstände zwischen dem Chargieren größer als in den Versuchen A und C. Dadurch wurde eine bessere Verbrennung erreicht, was

sich durch ein geringeres CO/CO₂-Verhältnis zeigt und durch die längere Versuchszeit zu einem höheren Gesamtgasvolumen führt.

Allerdings kann bei Verbrennungstemperaturen ab 1500 °C der Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff nicht mehr ganz zu Ende reagieren und es verbleibt daher immer ein merkbarer Anteil an CO im Abgas.

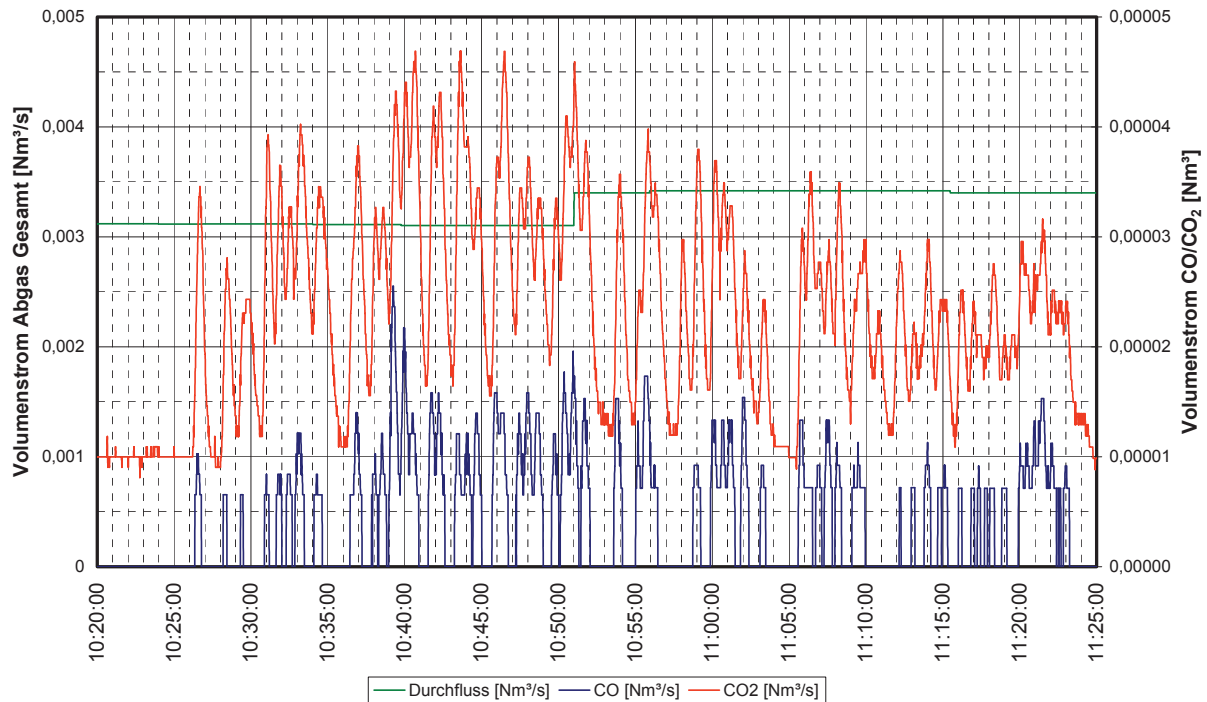


Abbildung 20: CO bzw. CO₂-Verlauf (Versuch B)

Die in Versuch A erzeugte Schlacke hatte eine relativ hohe Zähigkeit. Dadurch schwammen die im Leiterplattenmaterial enthaltenen höher schmelzenden Bestandteile (Keramiken, Glasfasergewebe,...) sowie die damit innig verbundenen Komponenten auf dem Schlackenbad auf, und verhinderten eine bessere Absetzung der metallischen Komponenten von der Schlacke.

Die Schlacke selbst erstarrte porös und es sind einige Schlackeneinschlüsse (hauptsächlich nicht aufgeschmolzenes Kalziumoxid) zu erkennen (*Abbildung 21*).

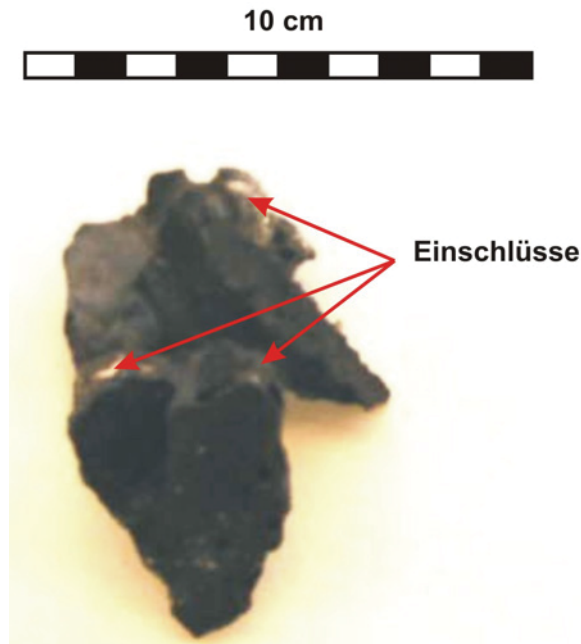


Abbildung 21: erstarre Schlacke Versuch A

In Versuch B konnte eine deutlich niedrigere Viskosität der Schlacke beobachtet werden. Dadurch wurde das Einsatzmaterial besser in der Schlacke umgewälzt, und auch höherschmelzende Bestandteile wurden aufgeschmolzen. Allerdings wurde auch mehr Kupfer zu Kupferoxid aufoxidiert und in die Schlackenphase eingebracht. Die erstarre Schlacke zeigte wieder eine poröse Struktur, war aber im Vergleich zu Versuch A gleichmäßiger aufgebaut (*Abbildung 22*).



Abbildung 22: erstarre Schlacke Versuch B

In Versuch C tauchte Lanze klein weiter in das Schlackenbad ein als bei Versuch A und B. Dadurch wurde die Badturbulenz noch weiter erhöht. Die Schlacke zeigte eine ähnliche Struktur wie im Versuch B.



Abbildung 23: erstarre Schlacke Versuch C

Tabelle 11 gibt die in den Versuchen zugegebene Menge an LP T und CaO wieder. Weiters ist die aus der XRF–Analyse ermittelte Basizität (Gl 3) ausgewiesen.

Tabelle 11: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuche A, B, C)

	Versuch:	A	B	C
Schlackenbildner/Leiterplattenschrott	CaO/LP T	0,16	0,56	0,23
Basizität ₁	CaO/SiO ₂	1,0	1,5	0,9
Badturbulenz		niedrig	mittel	hoch

Die XRF–Analyse für die Flugstäube (Tabelle 12) zeigt auch geringe Gehalte an Silber. Der Silbergehalt steigt bei den Versuchen mit höheren Badturbulenzen an.

Tabelle 12: XRF-Analyse Flugstaub (Versuche A, B, C)

	Br	Cu	Pb	Cl	Zn	Cd	K	Ca	Sb	As	Sn	Ag
A	47,8%	30,2%	4,97%	3,86%	5,39%	0,05%	1,07%	1,97%	1,37%	0,14%	1,43%	0,05%
B	42,0%	38,0%	5,09%	3,22%	1,98%	1,90%	1,71%	1,49%	1,05%	0,88%	0,84%	0,18%
C	44,0%	38,1%	5,73%	1,83%	2,42%	0,40%	1,26%	0,10%	1,42%	1,09%	1,23%	0,21%

Abbildung 24 zeigt eine Phasenanalyse für den Flugstaub aus Versuch B. Cu und Br, welche zusammen ca. 80 Gew.% des gesamten Flugstaubgehaltes ausmacht, wird darin als CuBr identifiziert.

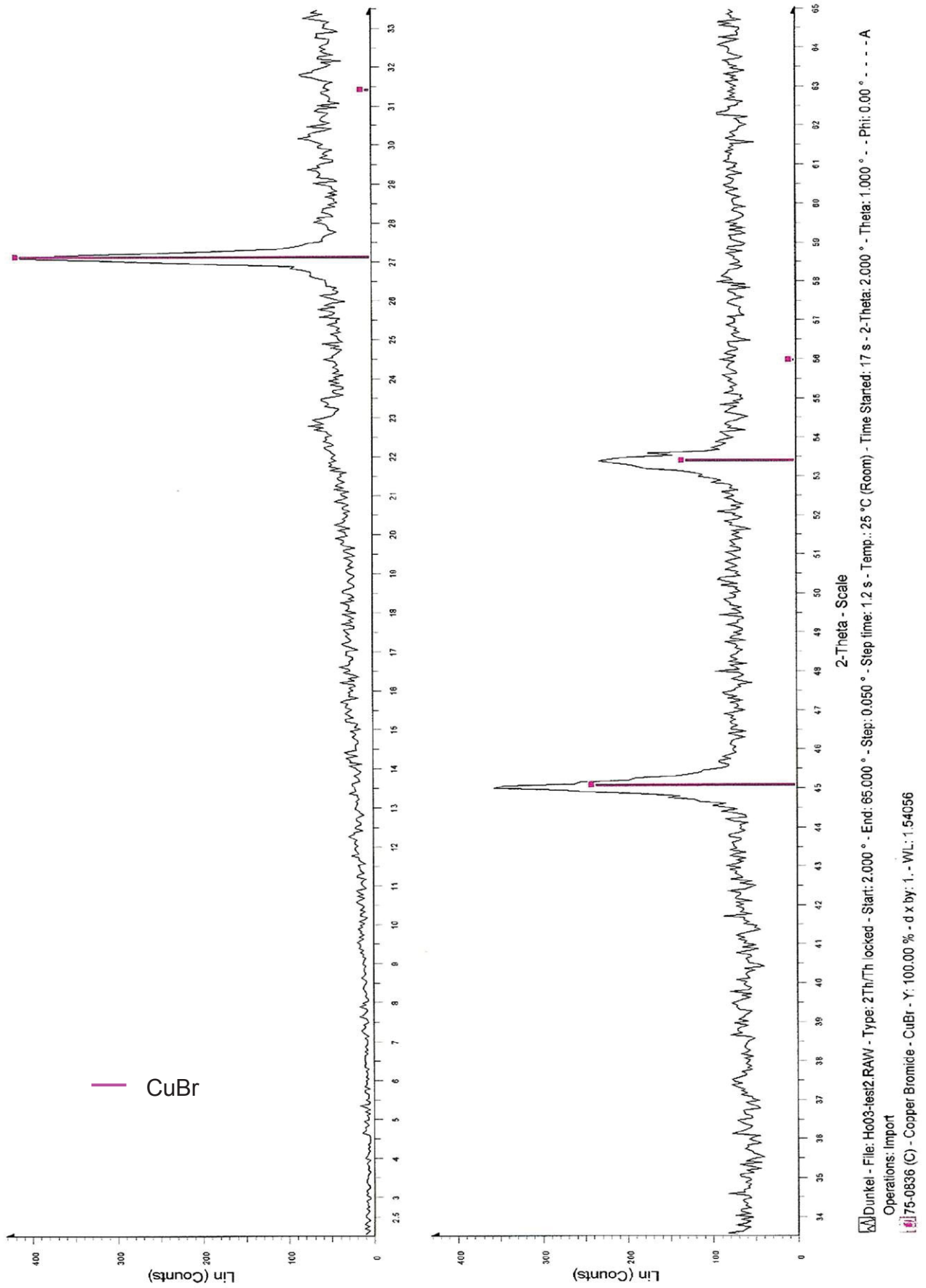


Abbildung 24: Phasenanalyse Flugstaub - Versuch B

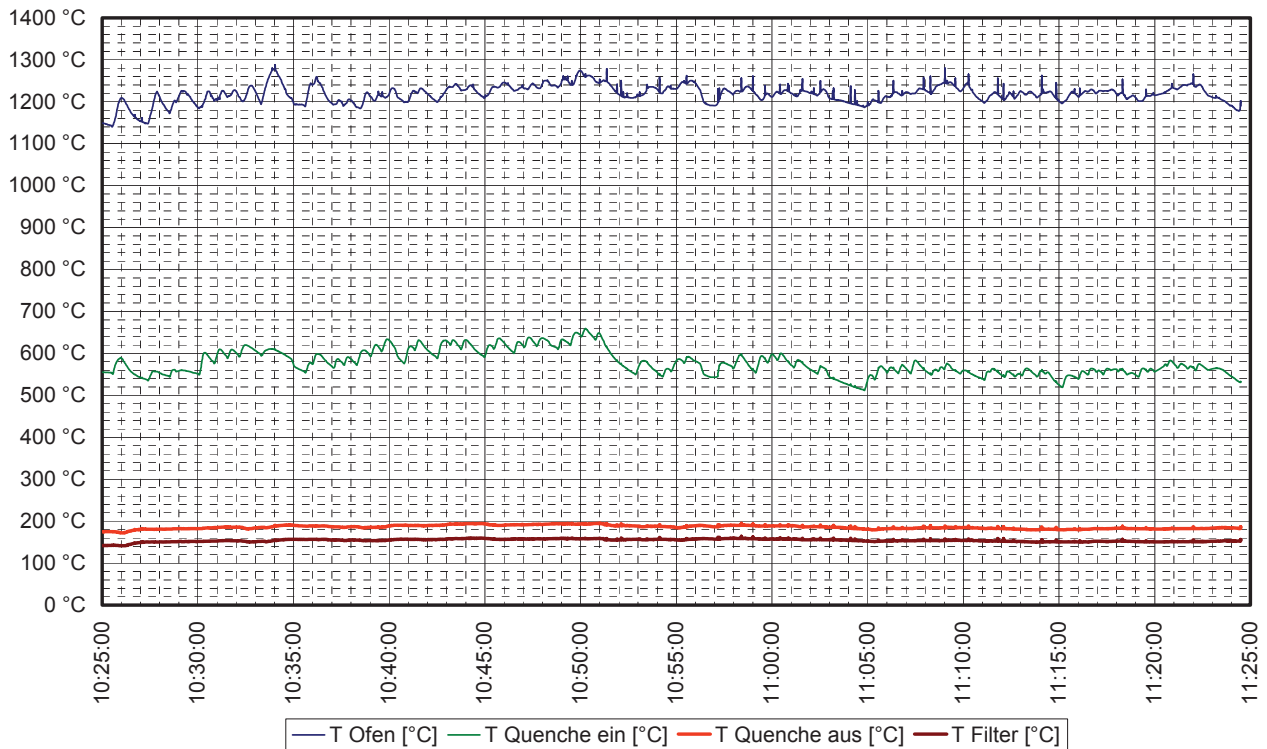


Abbildung 25: Temperaturverlauf Versuch B

Abbildung 25 zeigt die Temperatureaufnahme für Versuch B. Im Temperaturverlauf kann man auch gut den Temperatursprung zwischen Ein- und Austrittstemperatur des Abgases in der Quenche erkennen. Wie bereits erwähnt, findet im Temperaturbereich von 550 °C – 250 °C die Dioxinrückbildung (De-novo Synthese) statt. Bei entsprechend niedrigen Verweilzeiten (< 1 Sekunde) kann diese Rückbildung wirksam eingeschränkt werden.

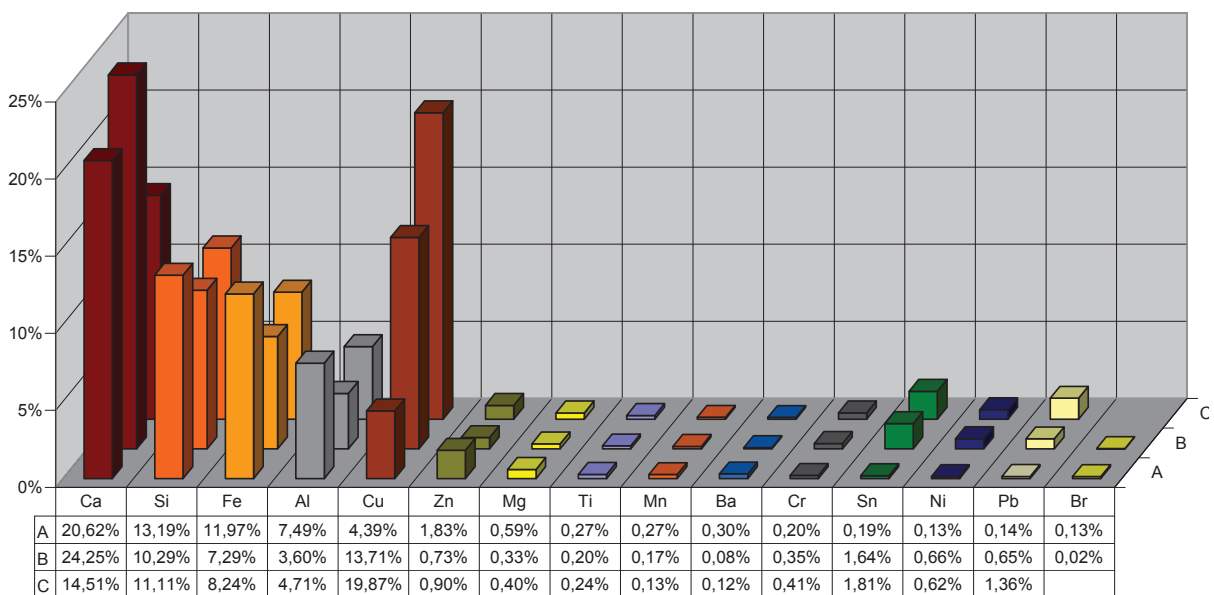


Abbildung 26: XRF - Analyse Schlacke (Versuch A , B , C)

In Abbildung 26 ist die stark ansteigende Verschlackung des Kupfers zu erkennen, die mit der Erhöhung der Badturbulenz zusammenhängt. Bei niedrigerer Badturbulenz und neutraler Schlackenbasizität wird mehr Fe, Al, Zn und Mg in die Schlacke eingebracht.

Wenn davon ausgegangen wird, dass nahezu keine Verunreinigungen der Metallphase aus dem zugesetzten Kathodenkupfer stammen, sind sämtliche im Metallregulus enthaltenen Komponenten aus dem Leiterplattenschrott überführt worden.

In Tabelle 13 ist der Silberanteil, bezogen auf die zugegebene Menge an Leiterplatten, dargestellt. Gold sowie andere Gehalte an Edelmetallen konnten nicht festgestellt werden.

Tabelle 13: Silbergehalt (Versuche A, B, C)

Versuch:		A	B		C	
Ag	Metallregulus:		8,61 g	99,5%	6,83 g	99,7%
	Flugstaub:	0,01 g	0,05 g	0,5%	0,02 g	0,3%
	Summe:	0,01 g	8,66 g	100,0%	6,85 g	100,0%
Ag/LP T		0,00%	1,35%		1,73%	

In Versuch A konnte trotz hohem Leiterplattenschrotteinsatzes kein Silbergehalt bestimmt werden. Dies dürfte auf die Probennahme zurückzuführen sein. Der Probenkörper für die XRF-Analyse wurde aus dem Kupferblock selber herausgeschnitten. Bei der Erstarrung der Metallschmelze dürften Entmischungsvorgänge zu inhomogener Zusammensetzung im Metallregulus geführt haben. Bei allen anderen Versuchen wurde die Probe direkt von der Metallschmelze gezogen. Tabelle 14 gibt die Elementverteilung zwischen Schlacke, Flugstaub und Metallregulus wieder.

Tabelle 14: Elementverteilung - Versuch B

Element	Schlacke	Flugstaub	Metallregulus
Ca	24,3%	1,5%	
Si	10,3%	0,3%	
Fe	7,3%		
Al	3,6%		
Cu	13,7%	38,0%	99,4%
Zn	0,7%	2,0%	
Sn	1,6%	0,8%	
Ni	0,7%		0,2%
Pb	0,7%	5,1%	0,2%
Br	0,0%	42,0%	
Na	0,1%	0,4%	
Cl	0,0%	3,2%	
Sb	0,3%	1,1%	0,1%

3.3.3.2 Versuch D

Das Kathodenkupfer wurde im Tiegel aufgeschmolzen und auf ca. 1300 °C Badtemperatur erhitzt. Lanze groß wurde wieder mit 30 NI/min Pressluft gefahren. Bei diesem Versuch wurde ein ruhiges Schlackenbad angestrebt. Deshalb wurde Lanze klein so positioniert, dass sich die Düse knapp über der Schlackenbadoberfläche befand. Der Pressluftstrom von Lanze klein wurde von 2 NI/min auf 4 NI/min im Laufe des Versuches erhöht. Trotz der geringen Menge an anfallendem Filterstaub stieg der Druckverlust im Filtergehäuse stark an und der Versuch musste immer wieder unterbrochen werden um den Filterbeutel manuell abzuklopfen. In Tabelle 15 und Tabelle 16 sind die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken-, Flugstaubphase sowie die Abgasmessung abgebildet.

Tabelle 15: Massenbilanz - Versuch D

Versuch:	D	
LP T:	650 g	6,5%
Kathodenkupfer:	9250 g	92,2%
Schlackenbildner:	135 g	1,3%
Summe:	10035 g	
Metallregulus:	9245 g	92,1%
Schlacke:	629 g	6,3%
Flugstaub:	11 g	0,11%
Verlust:	150 g	1,5%
Summe:	10035 g	
Ausbringung:	99%	

Tabelle 16: CO/CO₂-Anteil - Versuch D

	Verbindung	Versuch D	
Volumen	CO	0,070 Nm ³	0,38%
	CO ₂	0,134 Nm ³	0,73%
	CO/CO ₂	0,52	
	Vol _{Ges}	18,41 Nm ³	
Masse	CO	87,10 g	
	CO ₂	263,7 g	
	Summe _{C-ges}	350,8 g	

Tabelle 17: Basizität und Verhältniss LP T/CaO - Versuch D

	Versuch:	D
Schlackenbildner/Leiterplattenschrott	CaO/LP T	0,21
Basizität ₁	CaO/SiO ₂	1,0
Badturbulenz		ruhig

Es wurde eine dünnflüssige Schlacke erzeugt. Dies dürfte zum einen auf die höhere Badtemperatur von 1300 °C zurückzuführen sein, zum anderen führt die höhere Eisenkonzentration in der Schlacke zu höheren Gehalten an Eisen(II)oxid, welches netzwerkwendend wirkt. Insgesamt wurde weniger Kupferoxid in die Schlacke überführt als in der Versuchreihe A - C. Die Schlacke selber erstarrte glasartig (Abbildung 27).

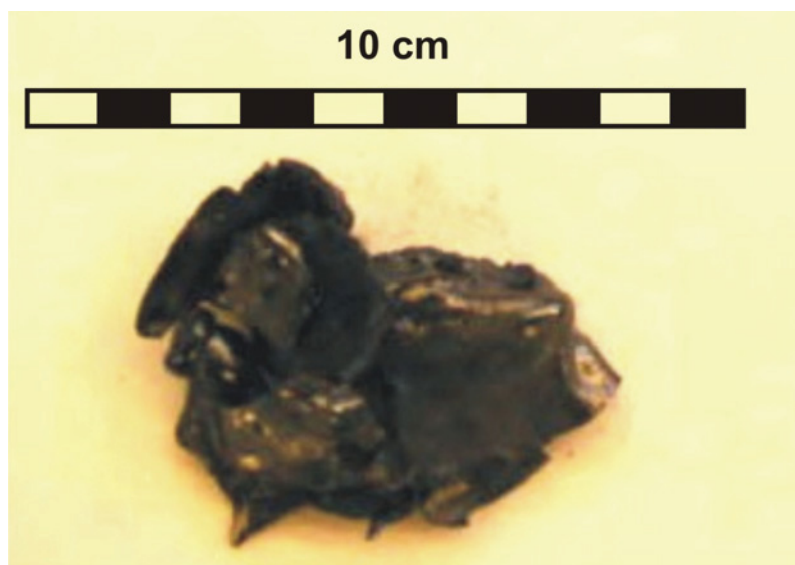


Abbildung 27: erstarre Schlacke Versuch D

Tabelle 18: XRF-Analyse - Versuch D

Element	Flugstaub	Metallregulus	Schlacke
Ca	1,03%		17,26%
Si	0,69%		11,18%
Fe	0,14%		12,84%
Al			6,16%
Cu	31,66%	99,30%	8,58%
Zn	6,60%		2,12%
Sn	1,27%	0,10%	1,76%
Ni		0,13%	0,44%
Pb	5,23%	0,11%	0,92%
Br	43,76%		0,05%
Na	0,27%	0,11%	0,10%
Ag	0,13%	0,07%	
Cl	4,70%		
Sb	1,31%	0,06%	
As	0,85%	0,09%	

In Tabelle 18 ist die Elementverteilung zwischen Flugstaub, Schlacke und Metallregulus dargestellt. Tabelle 19 zeigt, dass der größte Teil des Silbergehaltes in den Metallregulus übergeführt wurde. Geringe Mengen findet man aber auch im Flugstaub. Der Silbergehalt liegt etwa im gleichen Bereich wie bei den Versuchen B und C.

Tabelle 19: Silbergehalt Versuch D

	Metallregulus	Flugstaub	Gesamt
Ag	6,56 g	0,02 g	6,58 g
	99,68%	0,32%	100,00%
Ag/LP T	1,010%	0,003%	1,013%

In Abbildung 28 ist ein Ausschnitt der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung für den Flugstaub dargestellt, welches mit dem Computerprogramm HSC 5.0 generiert wurde. Die Abbildung zeigt nur einen tendenziellen Überblick der Phasenzusammensetzung und berücksichtigt keine kinetischen Einflüsse für den Reaktionsablauf. Laut dieser Simulation liegt Silber hauptsächlich als AgBrO_3 vor.

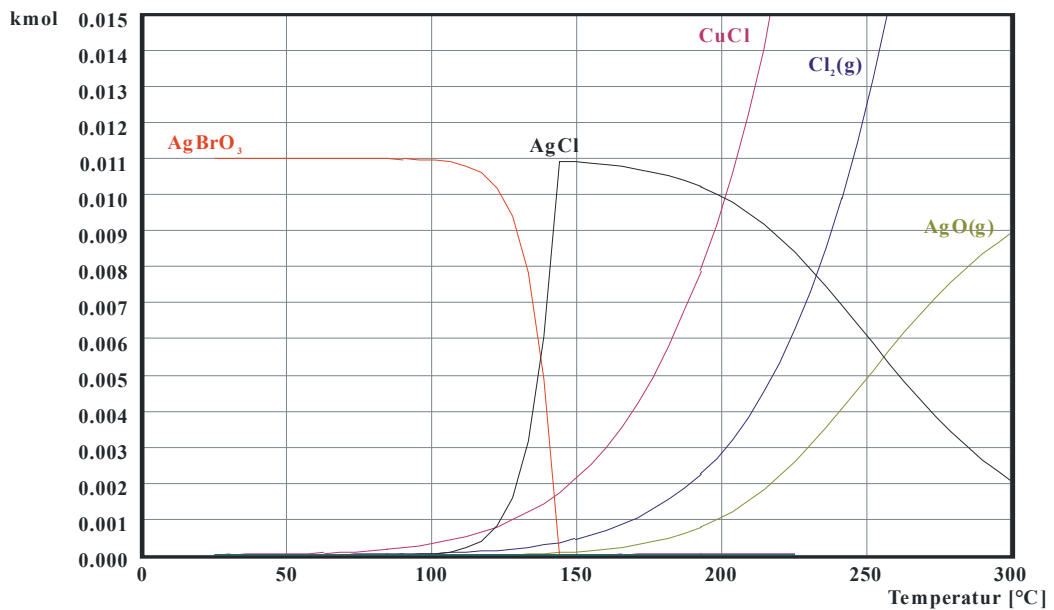


Abbildung 28: Gleichgewichtszusammensetzung des Flugstaubes laut HSC für Versuch D (Ausschnitt)

3.3.3.3 Versuche E, J, K:

In den Versuchen E, J, K wurde als Einsatzmaterial pyrolysierter Leiterplattenschrott der Sorte LP T verwendet. Das Kathodenkupfer wurde aufgeschmolzen und auf ca. 1300 °C Badtemperatur erhitzt. Da durch die Verwendung des pyrolysierten Einsatzmaterials keine so heftigen Verbrennungsreaktionen zu erwarten waren, wurde Lanze groß nur mit 5 NI/min Pressluft gefahren. *Lanze klein* wurde so positioniert, dass die Düse sich etwa 5 cm über der Schlackenbadoberfläche befand und der Pressluftstrom wurde auf 4 NI/min eingestellt.

In Tabelle 20 ist die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken-, Flugstaubphase sowie in Tabelle 21 die Abgasmessung abgebildet.

Tabelle 20: Massenbilanz (Versuche E, J, K)

Versuch:	E		J		K	
LP T	795,0 g	7,63%	857,0 g	10,02%	878,0 g	10,39%
Kathodenkupfer	9485 g	91,03%	7560 g	88,40%	7460 g	88,30%
Schlackenbildner	140,0 g	1,34%	135,0 g	1,58%	110,0 g	1,30%
Summe	10420 g		8552 g		8448 g	
Metallphase	9555 g	91,70%	7550 g	88,3%	7480 g	88,5%
Schlacke	643,0 g	6,20%	759,0 g	8,87%	715,0 g	8,5%
Flugstaub	10,30 g	0,10%	11,30 g	0,14%	17,30 g	0,21%
Verlust	211 g	2,0%	232 g	2,70%	236 g	2,80%
Summe	10420 g		8552 g		8448 g	
Ausbringung	98%		97%		97%	

Tabelle 21: CO/CO₂-Anteil (Versuch E, J, K)

	Verbindung	Versuch E		Versuch J		Versuch K	
Volumen	CO	0,005 Nm ³	0,07%	0,022 Nm ³	0,23%	0,028 Nm ³	0,28%
	CO ₂	0,026 Nm ³	0,35%	0,073 Nm ³	0,75%	0,072 Nm ³	0,73%
	CO/CO ₂	0,19		0,30		0,39	
	Vol _{Ges}	7,49 Nm ³		9,76 Nm ³		9,86 Nm ³	
Masse	CO	6,4 g		27,5 g		35,0 g	
	CO ₂	51,8 g		143,3 g		141,4 g	
	Summe _{C-ges}	58,2 g		170,8 g		176,4 g	

Es wurde angenommen, dass sich durch die Verwendung des pyrolysierten Einsatzmaterials der Anteil an keramischen und metallischen Bestandteilen erhöht, und somit unter anderem die SiO₂-Konzentration ansteigt, welche zu stärkerer Vernetzung der Schlacke führt. Trotzdem wurde aber eine relativ dünnflüssige Schlacke erzeugt und es wurde insgesamt etwa gleich viel CaO als Schlackenbildner zugesetzt wie in

Versuch D (Tabelle 23). Der hohe Eisengehalt in der Schlacke dürfte für die niedrige Viskosität der Schlacke verantwortlich sein. Die basische Schlacke in Versuch E zeigte hierbei das beste Ergebnis (Tabelle 22). Basische bis neutrale Schlacken nehmen mehr Fe und Zn auf.

Tabelle 22: Schlackenzusammensetzung (Versuche E, J, K)

Versuch:	E	J	K
Ca	18,84%	16,11%	21,80%
Si	11,32%	19,23%	17,22%
Fe	21,09%	9,420%	9,260%
Al	5,230%	7,210%	5,810%
Cu	2,970%	1,890%	2,080%
Zn	1,370%	0,757%	1,030%
Mg	0,386%	0,684%	0,455%
Mn	0,375%	0,321%	0,193%
Sn	0,135%	0,566%	0,382%
Ni	0,153%	0,133%	0,093%
Pb	0,103%	0,187%	0,183%
Br	0,163%	0,251%	0,132%
Na	0,075%	0,298%	0,334%
Cl	0,057%	0,052%	0,024%

Tabelle 23: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuche E, J, K)

	Versuch:	E	J	K
Schlackenbildner/Leiterplattenschrott	CaO/LP T	0,18	0,16	0,13
Basizität	CaO/SiO₂	1,1	0,6	0,8
Badturbulenz		niedrig	niedrig	niedrig

Das pyrolysierte Einsatzmaterial löste weitaus weniger heftige Verbrennungsreaktion aus als bei den Versuchen zuvor, welche sich auch in der Abgasmessung durch den geringen CO- bzw. CO₂-Gehalt bestätigte. Dadurch konnte mehr Einsatzmaterial pro Charge zugeführt werden. Die Schlacken erstarrten glasartig (*siehe untenstehende Abbildungen*).

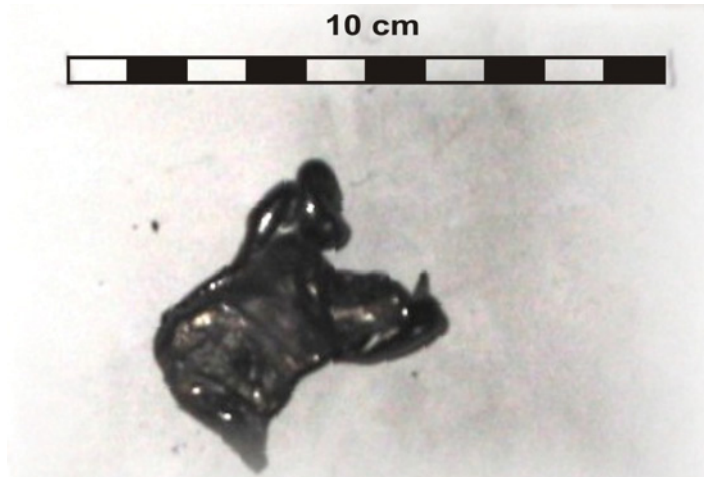


Abbildung 29: Erstarre Schlacke Versuch E

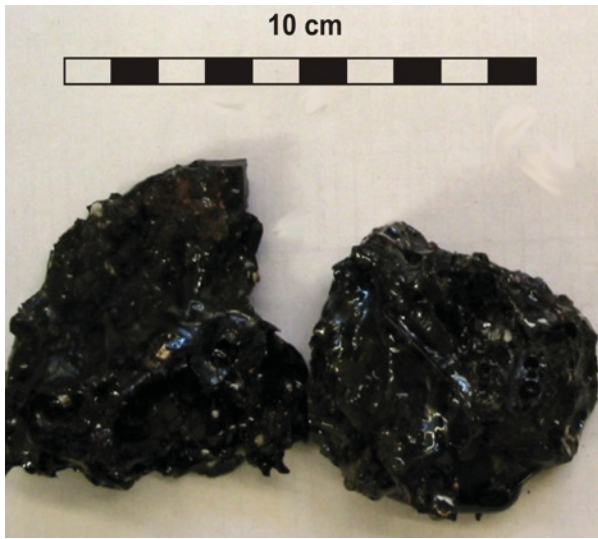


Abbildung 30: Erstarre Schlacke Versuch J



Abbildung 31: Erstarre Schlacke Versuch K

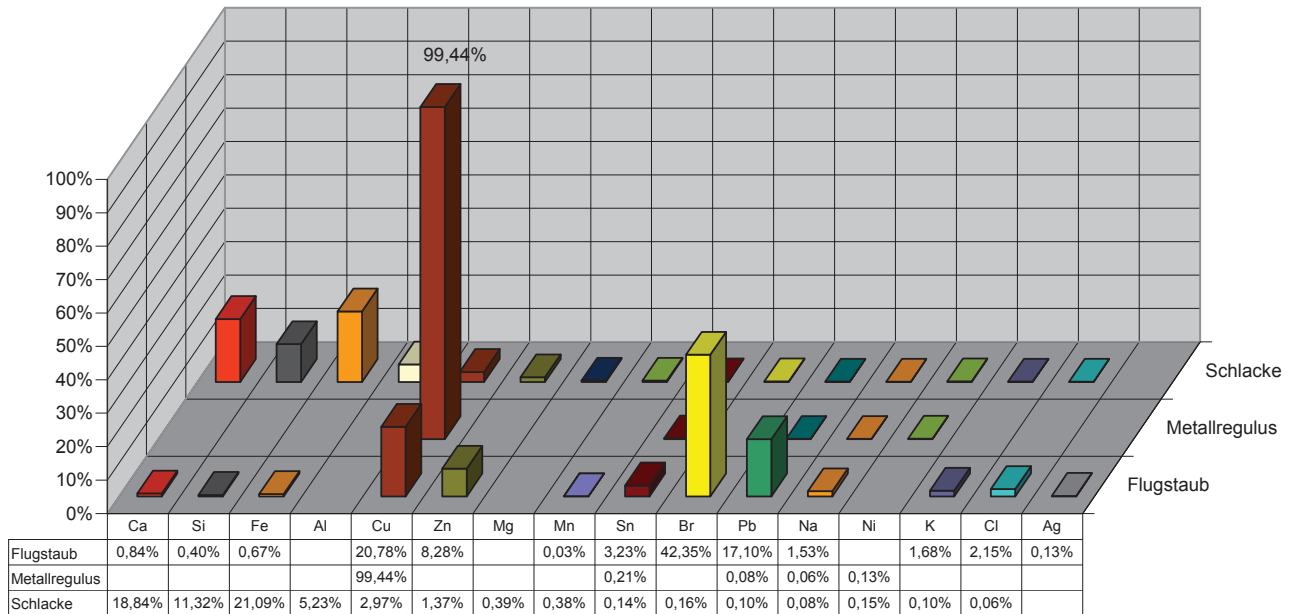


Abbildung 32: XRF-Analyse Versuch E

Da der Metallgehalt im pyrolysierten Leiterplattenschrott höher ist als im unpyrolysierten Einsatzmaterial, wurde angenommen, dass auch der Edelmetallgehalt im Metallregulus höher sein müsste. Die XRF-Analyse in Abbildung 32 zeigt nur geringe Silbergehalte im Flugstaub. Im Metallregulus wurde kein Edelmetall identifiziert.

Die RDX-Phasenanalyse in Abbildung 33 zeigt, dass die Hauptkomponenten Cu, Br und Pb als folgende Verbindungen vorkommen:

CuBr,

Pb₂O₃,

PbO,

CuO

Daneben sind aber noch zahlreiche andere Peaks von Verbindungen vorhanden, die jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht identifiziert werden konnten.

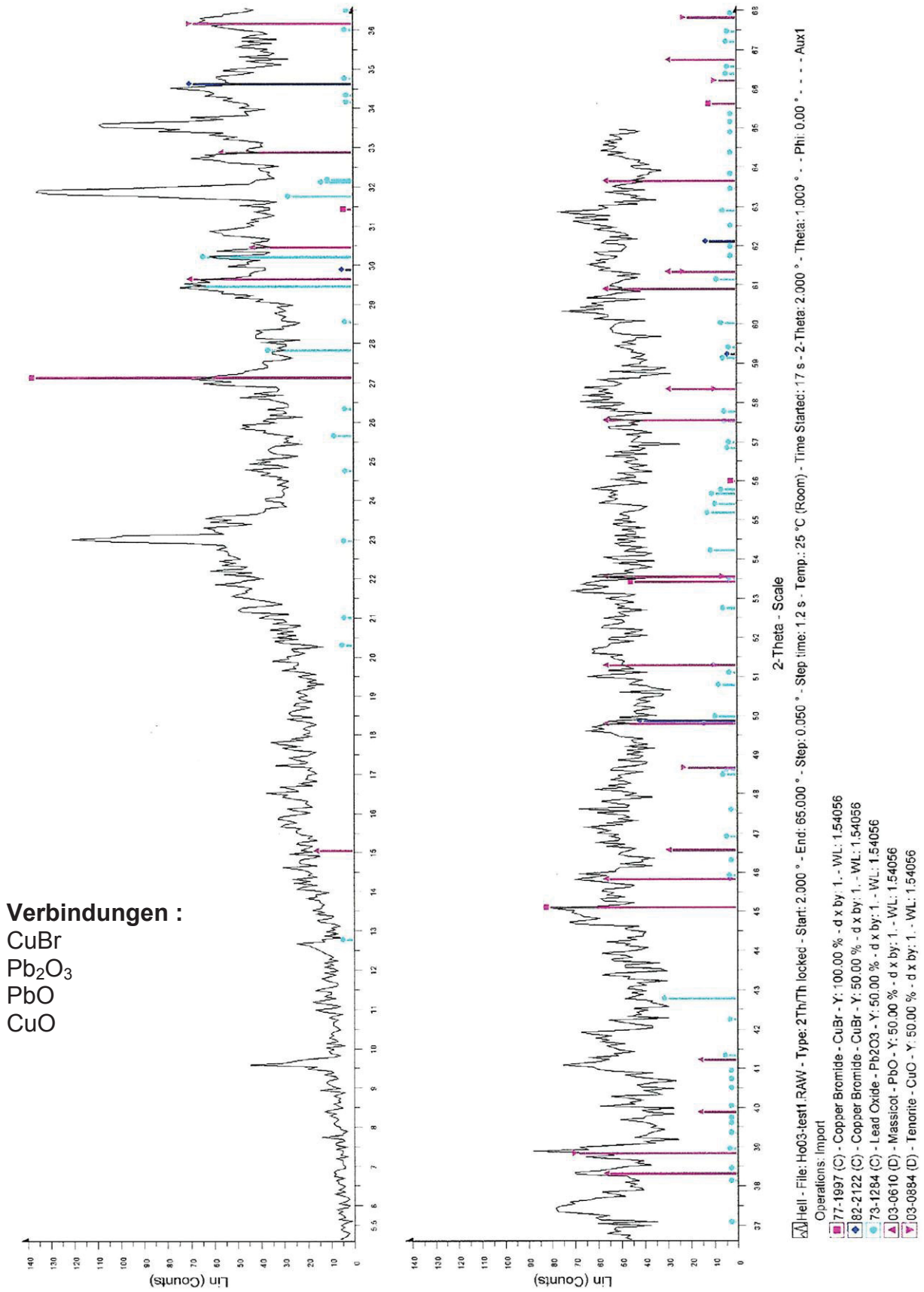


Abbildung 33: Phasenanalyse Versuch E

3.3.3.4 Versuche F, G:

Als Einsatzmaterial wurde pyrolysiertes Leiterplattenschrott der Sorte LP T verwendet. Die Kupferschmelze wurde bis auf eine Temperatur von 1300 °C erhitzt. *Lanze klein* wurde so positioniert, dass die Düse sich knapp unterhalb der Schlackenbadoberfläche befand. Bei Versuch F verstopfte leider die Zapfstelle für die Abgasaufnahme während des Versuches, sodass die Abgasmessaufnahme fehlerhaft war.

In Tabelle 24 sind die verschiedenen Einwaagen bzw. Versuchsparameter für die Versuche F und G angeführt.

Tabelle 24: Versuchsparameter (Versuch F, G)

Nr	Datum	Einwaage			Versuchsparameter		Badturbulenz
		Kathodenkupfer	CaO	LP T	Lanze klein	Lanze groß	
F	06.06.2003	8890 g	250 g	1525 g	4 - 10,0 NI/min	30 NI/min	hoch
G	15.08.2003	8690 g	90 g	920 g	1,5 - 2,5 NI/min	30 NI/min	niedrig

In Tabelle 25 ist die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken- und Flugstaubphase ersichtlich.

Tabelle 25: Massenbilanz (Versuche F, G)

Versuch:	F		G	
LP T	1525 g	14,3%	920 g	9,5%
Kathodenkupfer	8890 g	83,4%	8690 g	89,6%
Schlackenbildner	250 g	2,3%	90 g	0,9%
Summe	10665 g		9700 g	
Metallphase	9150 g	85,8%	8950 g	92,3%
Schlacke	1254 g	11,8%	670 g	6,9%
Flugstaub	15 g	0,1%	12 g	0,1%
Verlust	246 g	2,3%	68 g	0,7%
Summe	10665 g		9700 g	
Ausbringung	98%		99%	

Zusätzlich zur CO/CO₂-Messaufnahme wurde hier auch der Sauerstoffgehalt im Abgasstrom gemessen). Der errechnete Sauerstoff-Mittelwert von ca. 20 % zeigt, dass im Wesentlichen keine Verbrennungsvorgänge mehr ablaufen. Auch der Falschluffanteil im Abgasstrom erhöht den Sauerstoffgehalt.

Tabelle 26: CO/CO₂- sowie O₂-Anteil (Versuch G)

	Verbindung	Versuch G	
Volumen	CO	0,010 Nm ³	0,18%
	CO ₂	0,042 Nm ³	0,79%
	CO/CO ₂	0,23	
	O ₂	1,062 Nm ³	20,03%
	Vol _{Ges}	5,299 Nm ³	
Masse	CO	11,87 g	
	CO ₂	81,88 g	
	Summe _{C-ges}	93,75 g	

Tabelle 27: Basizität und Verhältniss LP T/CaO (Versuch F, G)

	Versuch:	F	G
Schlackenbildner/Leiterplattenschrott	CaO/LP T	0,16	0,10
Basizität	CaO/SiO ₂	1,2	0,6
Badturbulenz		hoch	niedrig

In Versuch F bildete sich in Folge der großen Menge an Einsatzmaterial eine ausgeprägte Schlackenphase. Dadurch war es notwendig den Pressluftstrom in Lanze klein sogar bis 10 NI/min zu erhöhen, um eine ausreichende Turbulenz im Schlackenbad zu erzeugen.

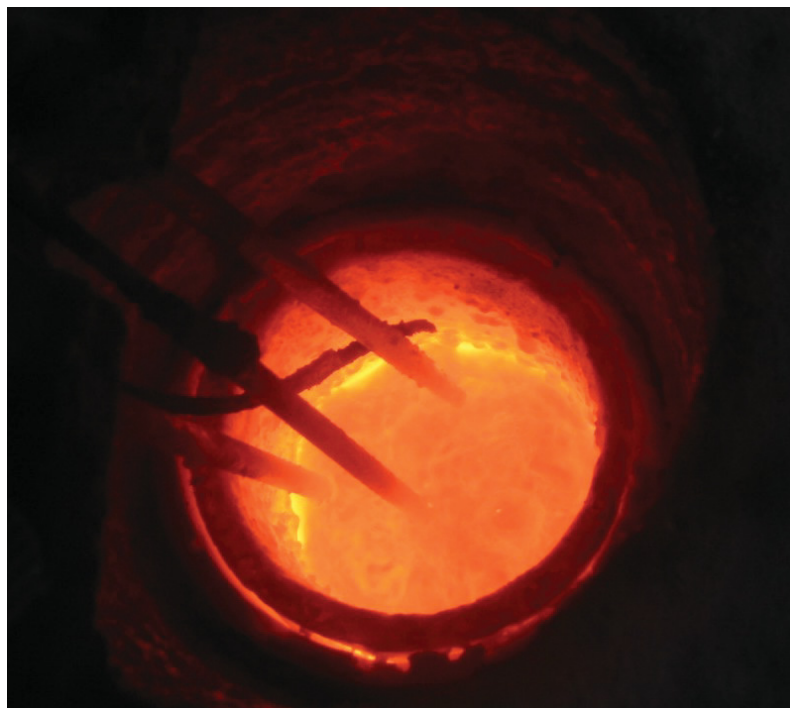


Abbildung 34: Ofenaufnahme nach dem Ende des Chargierens (Versuch F)

Bei der Schlacke konnte eine dünnflüssige Konsistenz und niedrige Viskosität festgestellt werden (Abbildung 34). Die erstarrte Schlacke wies eine gleichmäßige glasige Struktur auf.

In Versuch G wurde weniger Kalziumoxid eingesetzt als in Versuch F. Die Schlacke hatte eine dementsprechend höhere Viskosität. Der Basizitätskoeffizient von 0,6 lässt auch auf eine höhere Zähigkeit der Schlacke schließen. Durch die alkalische Zusammensetzung der Schlacke wurde auch der Tiegel stärker angegriffen als in den Versuchen zuvor.

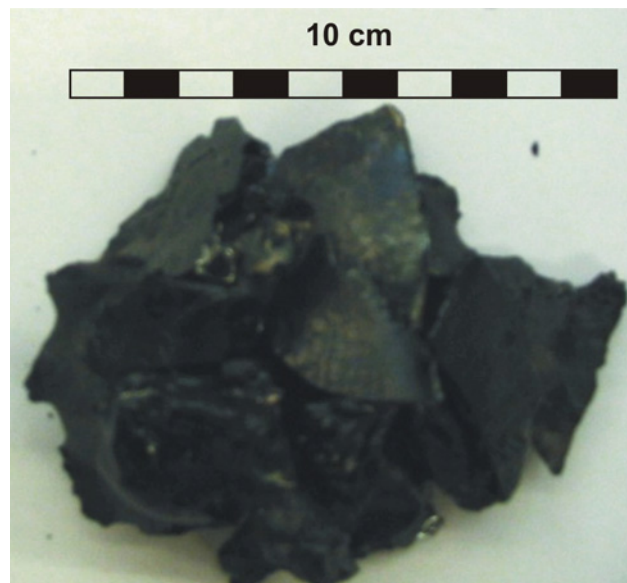


Abbildung 35: Erstarrte Schlacke Versuch G

In den folgenden Tabellen sind auszugsweise die Zusammensetzungen der Schlacken (Tabelle 28), der Flugstäube (Tabelle 29) und der Metallphasen (Tabelle 30) dargestellt.

Tabelle 28: Schlackenzusammensetzung (Versuche F, G)

Versuch:	F	G
Ca	20,60%	13,46%
Si	11,48%	13,86%
Fe	16,88%	18,36%
Al	5,930%	7,460%
Cu	3,610%	2,260%
Zn	1,900%	1,750%
Mg	3,600%	0,499%
Mn	0,408%	0,500%
Sn	0,424%	0,515%
Ni	0,250%	0,161%
Pb	0,219%	0,136%

Tabelle 29: Flugstaubzusammensetzung (Versuche F, G)

Versuch:	F	G
Datum:	06.06.03	15.08.2003
Br	40,43%	45,43%
Cu	15,25%	11,46%
Pb	16,60%	16,59%
Cl	3,820%	1,580%
Zn	13,13%	5,740%
Sn	3,400%	6,750%
Na	0,977%	0,822%
Si	0,325%	0,207%
Ag	0,157%	
Fe	2,060%	1,350%

Tabelle 30: Metallphasenzusammensetzung (Versuche F, G)

Versuch:	F	G
Cu	98,92%	99,03%
Ni	0,284%	0,119%
Pb	0,136%	0,113%
Ag	0,025%	
Sb	0,048%	0,029%
Sn	0,527%	0,320%
Na	0,058%	0,155%
Fe		0,097%
Cl		0,067%
Zn		0,068%

Die XRF-Analyse ergab wieder nur einen sehr geringen Silbergehalt bei Versuch G im Flugstaub und auch einen geringen Silberanteil im Metallregulus. Bezogen auf die Einsatzmenge ist der Edelmetallanteil jedoch sehr gering (Tabelle 31).

Tabelle 31: Silberverteilung - Versuch G

	Metallregulus	Flugstaub	Gesamt
Ag	2,251 g	0,024 g	2,275 g
	98,96%	1,04%	100%
Ag/LP T	0,148%	0,002%	0,150%

3.3.3.5 Versuch H:

Bei Versuch H wurde als Einsatzmaterial pyrolysiertes Leiterplattenschrott der Sorte LP K verwendet. Sonst wurde gleich verfahren wie in Versuch F. Lanze groß wurde mit 30 NI/min Pressluft gefahren. *Lanze klein* wurde so positioniert, dass sich die Düse knapp unterhalb der Schlackenbadoberfläche befand und der Pressluftstrom wurde von 1,5 NI/min und 2,5 NI/min im Laufe des Versuches erhöht. In Tabelle 32 ist die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken-, Flugstaubphase sowie in

Tabelle 33 die Abgasmessung abgebildet.

Tabelle 32: Massenbilanz (Versuch H)

Versuch		
LP K	720 g	8%
Kathodenkupfer	8575 g	91%
Schlackenbildner	150 g	2%
Summe	9445 g	
Metallphase	8125 g	86%
Schlacke	422 g	4,5%
Flugstaub	11 g	0,13%
Verlust	887 g	9,4 %
Summe	9445 g	
Ausbringung	91%	

Tabelle 33: CO/CO₂- bzw. O₂-Anteil (Versuch H)

	Verbindung	Versuch G	
Volumen	CO	0,014 Nm ³	0,14%
	CO ₂	0,061 Nm ³	0,64%
	CO/CO ₂	0,22	
	O ₂	1,93 Nm ³	20,14%
	Vol _{Ges}	9,61 Nm ³	
Masse	CO	17,00 g	
	CO ₂	120,4 g	
	Summe _{C-ges}	137,36 g	

n diesem Versuch ergaben sich Probleme beim Aufschmelzen des Einsatzmaterials. Es konnte der Leiterplattenschrott nur teilweise erschmolzen werden. Weder eine Erhöhung der Schmelzbadtemperatur (1300 °C), noch weitere Zugabe von Schlackenbildner führte zu einer Verbesserung. Es wurde beobachtet, dass die nicht aufgeschmolzenen Anteile des pyrolysierten Leiterplattenschrottes auf dem

Schlackenbad aufschwammen. Trotz hoher Basizität (*Tabelle 34*), welche für die Schlackenviskosität von Vorteil ist, war die Schlacke selber sehr zähflüssig bis teigig. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das hohe CaO/SiO₂-Verhältnis von 1,6 und der geringe Eisenoxidgehalt von 3 Gew.% laut *Abbildung 13* außerhalb des günstigen Bereiches für niedrigschmelzende Schlacken liegt. Die erstarrte Schlacke hatte eine glasartig, aber ungleichmäßige Struktur (*Abbildung 36*).

Tabelle 34: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuch H)

	Versuch:	H
Schlackenbildner/Leiterplattenschrott	CaO/LP T	0,2
Basizität	CaO/SiO ₂	1,6
Badturbulenz		niedrig

10 cm

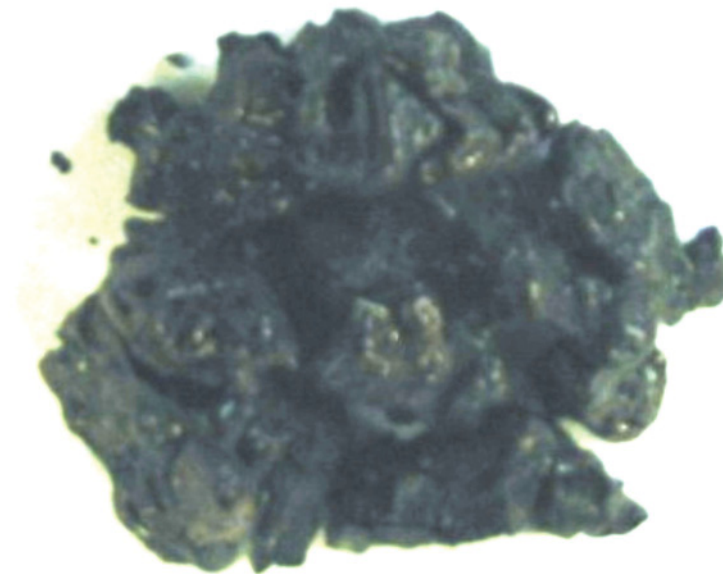


Abbildung 36: erstarrte Schlacke (Versuch H)

Die XRF-Analyse ergab weder einen Edelmetallgehalt im Flugstaub noch im Metallregulus. In *Tabelle 1* *Tabelle 35* ist ein Auszug der Elementverteilung zwischen Flugstaub, Schlacke und Metallregulus dargestellt.

Tabelle 35: XRF-Analyse (Versuch H)

Element	Schlacke	Flugstaub	Metallregulus
Ca	33,96%	1,51%	
Si	13,57%	0,61%	
Fe	4,42%	3,08%	
Al	4,38%		
Cu	1,79%	16,28%	98,44%
Zn	0,08%	3,41%	
Mn	0,27%	0,07%	
Sn	0,03%	1,34%	
Ni	0,08%	0,03%	0,04%
Pb		7,64%	
Br	0,86%	52,99%	
Na	0,09%	0,68%	0,52%
Zr	0,07%		0,04%
K	0,02%	0,79%	0,03%
Cl	0,05%	0,49%	0,18%
Mo	0,11%		0,56%

3.3.3.6 Versuch I:

In Versuch I wurde diesmal unpyrolysierter Leiterplattenschrott der Sorte LP K verwendet. Lanze groß wurde mit 30 NI/min Pressluft gefahren. *Lanze klein* taucht gerade noch in das Schlackenbad ein. Der Pressluftstrom wurde von 2 NI/min auf 4 NI/min im Laufe des Versuches erhöht. In Tabelle 36 ist die Massenverteilung zwischen Metall-, Schlacken-, Flugstaubphase sowie in Tabelle 30 die Abgasmessung angeführt.

Tabelle 36: Massenbilanz (Versuch I)

Versuch	I	
LP K:	715 g	9%
Kathodenkupfer:	7400 g	89%
Schlackenbildner:	170 g	2%
Summe:	8285 g	
Metallphase:	7400 g	89,3%
Schlacke:	525 g	6,3%
Flugstaub:	64 g	0,7%
Verlust:	296 g	3,5%
Summe:	8285 g	
Ausbringung:	96%	

Tabelle 37: : CO/CO₂-Anteil (Versuch I)

	Verbindung	Versuch I	
Volumen	CO	0,052 Nm ³	0,37%
	CO ₂	0,188 Nm ³	1,32%
	CO/CO ₂	0,28	
	O ₂	2,73 Nm ³	19,21%
	Vol _{Ges}	14,2 Nm ³	
Masse	CO	65,5 g	
	CO ₂	369,9 g	
	Summe _{C-ges}	435,40 g	

Mit 64 g ist der Flugstaubanteil im Vergleich zu allen anderen Versuchen bei weitem am größten. Der Flugstaub des Leiterplattenmaterials LP K ist vergleichsweise zum Leiterplattenmaterial LP T viel grobkörniger. Daher steigt auch die Abscheideleistung des Filters an. Auch der hohe organische Anteil von LP K führt zu größeren Mengen an Flugstaub. Die starken Verbrennungsreaktionen führten zu sehr hohen Feuerraumtemperaturen und zusammen mit der hohen Badturbulenz, hervorgerufen durch die dünnflüssige Schlacke, konnten sämtliche Leiterplattenkomponenten aufgeschmolzen werden. Die Schlacke erstarrte gleichmäßig und glasartig (*Abbildung 37*).

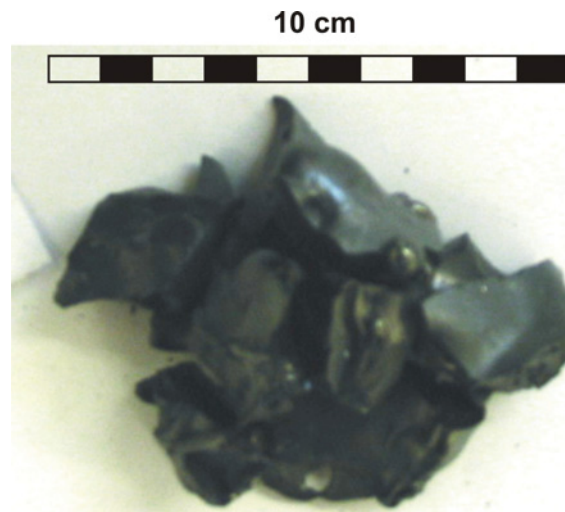


Abbildung 37: Erstarrte Schlacke (Versuch I)

Tabelle 38: Basizität und Verhältnis LP K/CaO (Versuch I)

	Versuch:	F
Schlackenbildne/Leiterplattenschrott	CaO/LP K	0,2
Basizität	CaO/SiO ₂	1,0
Badturbulenz		hoch

Tabelle 39: XRF-Analyse (Versuch I)

Element	Schlacke	Flugstaub	Metallregulus
Ca	21,54%	2,08%	
Si	13,58%		
Fe	14,80%	0,20%	
Al	4,38%		
Cu	4,73%	34,17%	99,20%
Zn	0,59%	5,06%	
Mg	0,66%		
Ti	0,44%		
Mn	0,12%	1,79%	
Ni	0,13%		
Pb	0,03%	1,31%	
Br	0,05%	36,02%	
Na	0,14%	0,70%	0,58%
K	0,10%	1,38%	0,04%
Cl		1,52%	0,18%

Die XRF–Analyse ergab keinen Edelmetallgehalt im Flugstaub oder im Metallregulus. In Tabelle 39 ist ein Auszug der Elementverteilung zwischen Flugstaub, Schlacke und Metallregulus dargestellt.

3.4 DISKUSSION DER HAUPVERSUCHE

In Tabelle 40 ist die Metallausbringung im Metallregulus für sämtliche Versuche - außer jenen mit dem minderwertigen Leiterplattenschrott (Versuch H, I) - zusammengefasst.

Tabelle 40: Zusammenfassung der Kupferausbringung im Metallregulus und Edelmetallgehalt

LP	Versuch:	Cu [Gew.%]	Ag [Gew.%]	Ag [g]	Ag/LP T [Gew.%]
LP T un-behandelt	A	99,8%			
	B	98,7%	0,102%	8,6 g	1,35 %
	C	94,1%	0,078%	6,8 g	1,73 %
	D	99,3%	0,071%	6,6 g	1,01 %
LP T pyrolysiert	E	96,9%			
	J	99,4%			
	K	99,4%			
	F	101,8%	0,025%	2,3 g	0,15 %
	G	100,2%			

In den Versuchen mit unbehandeltem Schrott konnten Silberanteile im Metall festgestellt werden. Bezogen auf das gesamt eingesetzte Leiterplattenmaterial liegt der Silbergehalt zwischen 1 und 1,7 Gew%. Bei pyrolysiertem Leiterplattenmaterial konnte lediglich in Versuch F ein gewisser Silbergehalt bestimmt werden; bezogen auf die Menge an eingesetztem Schrott ist dieser Gehalt mit 0,15 Gew.% jedoch sehr gering.

In Tabelle 41 ist die Kupferbilanz dargestellt. Versuch H und I wurden wiederum nicht angeführt, weil der Metallgehalt im minderwertigen Leiterplattenschrott nur sehr gering ist.

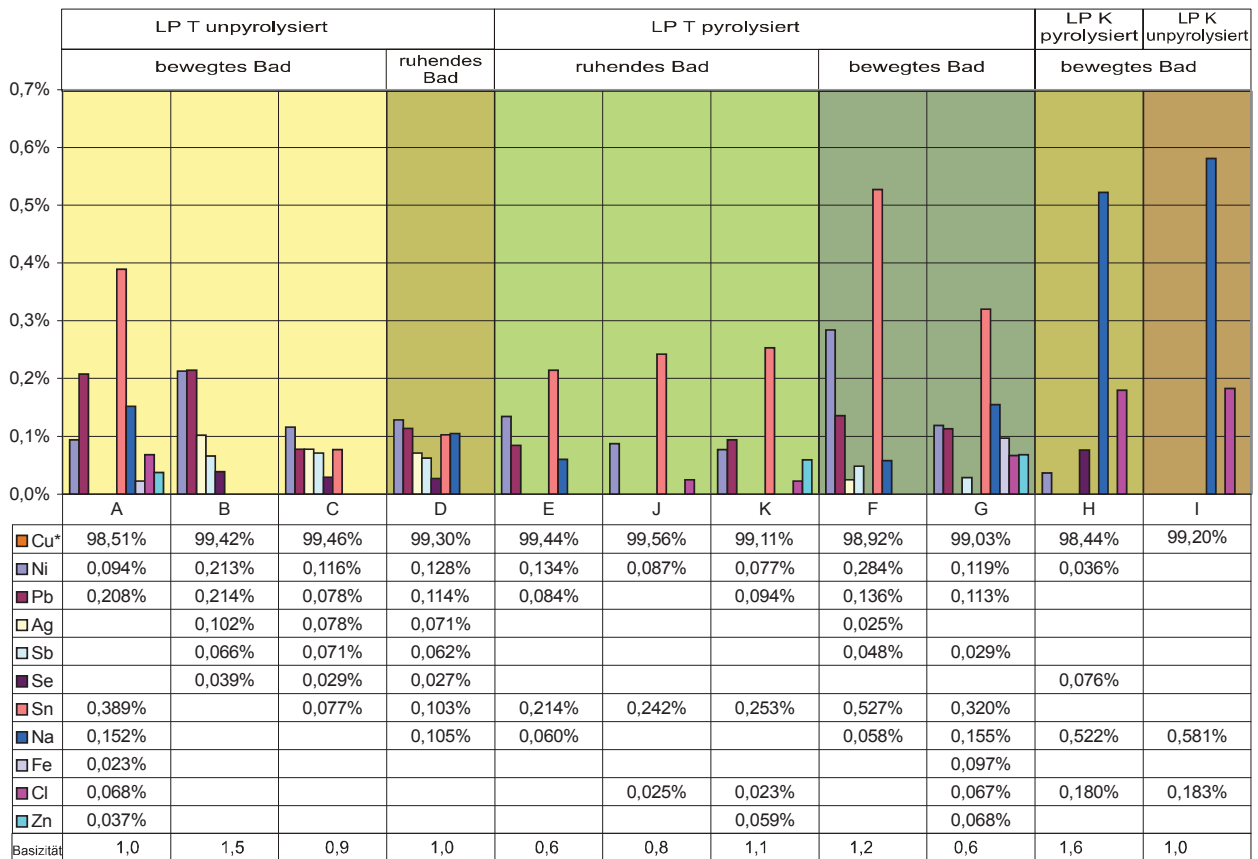
Tabelle 41: Übersicht Kupferausbringen

Versuch	A	B	C	D	E	J	K	F	G
Kathodenkupfer	9390,0 g	8505,0 g	9400,0 g	9250,0 g	9485,0 g	7560,0 g	7460,0 g	8890,0 g	8690,0 g
Cu in Schlacke	34,2 g	103,3 g	65,6 g	53,9 g	19,1 g	14,4 g	14,9 g	45,3 g	15,1 g
Cu in Metallregulus	9378,0 g	8396,0 g	8842,0 g	9189,0 g	9193,0 g	7517,0 g	7413,0 g	9051,0 g	8711,0 g
Cu in Flugstaub	3,6 g	9,9 g	3,9 g	5,3 g	2,1 g	1,3 g	1,4 g	2,1 g	21,8 g
Summe Austrag	9415,8 g	8509,2 g	8911 g	9248,2 g	9214,2 g	7532,7 g	7429,3 g	9098,4 g	8748,0 g
Differenz	25,8 g	4,2 g	-489,1 g	-1,8 g	-270,8 g	-27,3 g	-30,7 g	208,4 g	58,0 g
Differenz	+	+	-	-	-	-	-	+	+
Badkinetik	bewegt			ruhend	ruhend			bewegt	
Turbulenz	niedrig	mittel	hoch	()	()	()	()	hoch	niedrig
Basizität	1,0	1,5	0,9	1,0	1,1	0,6	0,8	1,2	0,6
Leiterplatten	unpyrolysiert				pyrolysiert				

Pyrometallurgische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Leiterplattenschrotte

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Kupfereintrag im LP T in den Versuchen mangels Analyse nicht berücksichtigt wurde. Die Ausbringzahlen nach dem Versuch müssten sich eigentlich auf die Gesamtsumme des Eintrags beziehen

Aus der Bilanz ist ersichtlich, dass jene Versuche mit bewegtem Schmelzbad - ausgenommen von Versuch C - eine positive Kupferausbringung zeigen. Das heißt, dass Kupfer aus dem Leiterplattenschrott überführt wird. Lediglich in Versuch F und G wurde Kupfer in die Metallphase überführt. Bei pyrolysiertem Leiterplattenschrott ist der Kupferverlust im ruhenden Bad höher als beim unbehandelten Schrott. Aus der Schlackenbasizität sind keine Trends ersichtlich. In Abbildung 1 ist eine Zusammenstellung der Metallphasenzusammensetzung dargestellt.



* ... nicht in Tabelle dargestellt

Abbildung 38: Zusammensetzung Metallregulus auszugsweise

In Abbildung 39 ist die Schlackenzusammensetzungen auszugsweise zusammengefasst.

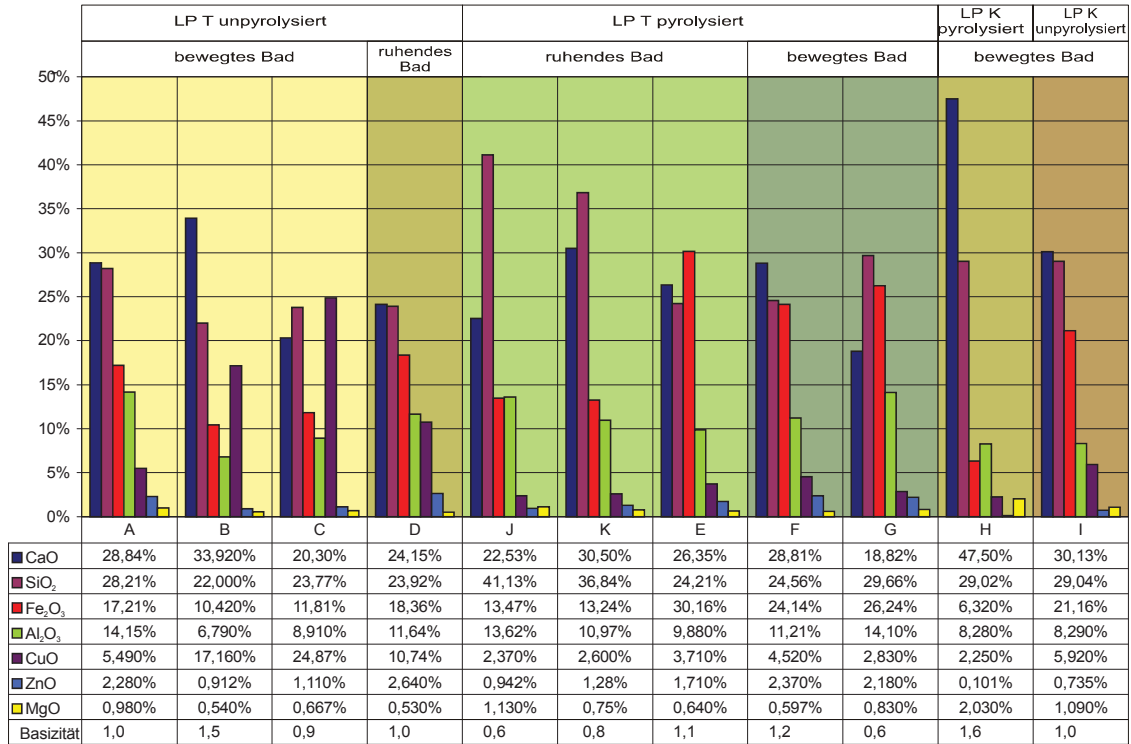


Abbildung 39: Schlackenzusammensetzung auszugsweise

Die Badturbulenz beeinflusst die Schlackenzusammensetzung unabhängig vom eingesetzten Material (LP T, LP K, pyrolysiert oder unbehandelt) unwesentlich. Der SiO₂-Gehalt bewegt sich um die 25 Gew.%. Nur bei sauren Schlacken von pyrolysiertem LP T ist der Anteil höher (> 30 Gew.%)

Bei den Versuchen mit den hochwertigen, unpyrolysierten Leiterplattenschrotten konnte festgestellt werden, dass nicht nur der Metallregulus Silbergehalte enthält, sondern auch im Flugstaub nicht unerhebliche Silberanteile (bis zu 0,2 Gew.%) enthalten sind. Die Flugstaubzusammensetzung ist unabhängig von den Prozessbedingungen für alle Versuche einheitlich. Der Bromgehalt bewegt sich zwischen 40-50 Gew.%. Der Kupfergehalt (15-30 Gew.%) steigt mit der Badturbulenz an. Der Bleigehalt beträgt bei unpyrolysiertem Material um die 5 Gew.% und bei pyrolysiertem Material ca. 17 Gew.%.

In Abbildung 40 ist Flugstaubzusammensetzung angeführt.

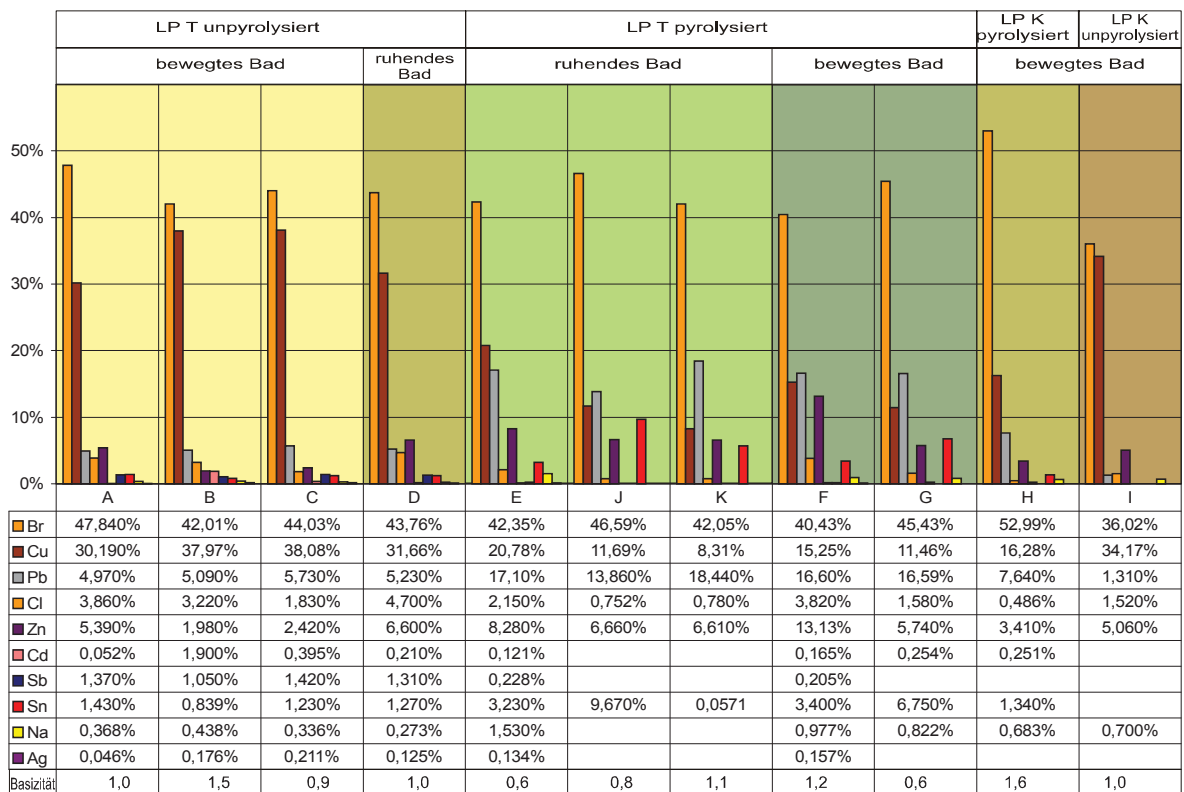


Abbildung 40: Flugstaubzusammensetzung auszugswise

Tabelle 42: Flugstaubgehalt bezogen auf den eingesetzten Schrott

	LP T unbehandelt				LP T pyrolysiert				
	A	B	C	D	E	J	K	F	G
Br	0,50%	1,70%	1,15%	1,13%	0,55%	0,61%	0,80%	0,40%	0,60%
Cu	0,31%	1,50%	0,99%	0,81%	0,27%	0,15%	0,16%	0,15%	0,15%
Cl	0,04%	0,13%	0,05%	0,21%	0,03%	0,01%	0,02%	0,04%	0,02%

Aus Tabelle 42 ist ersichtlicht, dass bei unbehandeltem Schrott der Brom-, Kupfer- und Chlorgehalt bezogen auf die Einsatzmenge trendmäßig größer ist als bei pyrolysiertem Material.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Untersucht wurden zwei verschiedene Kategorien von Leiterplattenschrotten. Es wurde Leiterplattenmaterial aus höherwertigen Geräten eingesetzt, welches einen hohen Metall- sowie Edelmetallgehalt aufweist. Weiters wurde Leiterplattenmaterial untersucht, welches einen wesentlich niedrigeren Metallanteil und damit niedrigen Edelmetallgehalt aufzeigt. Eine Analyse des Ausgangsmaterials war aufgrund der Inhomogenität nicht möglich. Jeweils ein Teil der Leiterplattenschrotte wurden pyrolysiert. Die Versuche wurden an einem Induktionsofen mit Feuerraum, sowie geschlossener Abgasführung durchgeführt.

Insgesamt wurden 18 Versuche inklusive Vorversuche durchgeführt.

Entsprechend der Zielsetzung, die Zusammensetzung der Metallphase, der Schlacke bzw. der Flugasche zu untersuchen, wurden folgende Prozessbedingungen variiert:

- Leiterplattenart (hoch- bzw. minderwertiger Schrott; pyrolysiert bzw. unpyrolysiert)
- Schlackenzusammensetzung (Basizität, CaO/SiO₂-Verhältnis)
- Kinetik (Badbewegung, ruhend oder bewegt)

Die Untersuchung des Metallregulus, der Schlacke und des Flugstaubes erfolgte mittels XRF-Analyse. Auch die CO/CO₂-Konzentration sowie der Sauerstoffgehalt im Abgas wurden gemessen. Durch die Beobachtung des CO/CO₂-Verhältnisses konnte die Verbrennungsqualität bestimmt werden.

Erschwerend für die Interpretation der Untersuchungsergebnisse war die große Inhomogenität des Einsatzmaterialies. Das Einsatzmaterial wurde so wie es aus dem Schredder gekommen ist, für die Versuche übernommen, weshalb eine recht grobe Korngröße (0,5–3 cm) vorlag. Dadurch war auch bei bester Durchmischung keine homogene Komponentenverteilung möglich. Eindeutige Trends konnten daher nicht festgestellt werden. Dennoch sind einige Aussagen möglich:

Der minderwertige Leiterplattenschrott wurde wegen des niedrigen Metallgehaltes hauptsächlich bei den Vorversuchen eingesetzt.

Jene Versuche mit bewegtem Schmelzbad zeigten eine positive Kupferausbringung, d.h. Kupfer wurde aus dem Leiterplattenschrott gewonnen. Bei pyrolysiertem Leiterplattenschrott ist der Kupferverlust im ruhenden Bad höher als beim

unbehandelten Schrott. Bei den Versuchen mit den hochwertigen, unbehandeltem Leiterplattenschrotten konnte festgestellt werden, dass nicht nur der Metallregulus Silbergehalte enthält (bis zu 0,1 Gew%), sondern auch im Flugstaub nicht unerhebliche Silberanteile (bis zu 0,2 Gew.%) enthalten sind, welche vermutlich in halogenierter Form vorliegen. Die Badturbulenz hatte auf den Silbergehalt im Metallregulus weniger Einfluss, wohl aber auf die Verbrennungsgüte. Bei höheren Badturbulenzen stieg auch die Verschlackung des Kupfers an, was zu einer Aufkonzentrierung des Silbers in der Metallphase führte. Dünnflüssige Schlacken sind nicht nur für die Metallabsetzung wichtig, sie verhindern auch, dass zuviel Leiterplattenmaterial auf der Schlackenbadoberfläche aufschwimmt und damit die Überführung der Wertmetalle in die Metallphase verlangsamt oder sogar verhindert wird.

Entgegen der Annahme, dass im pyrolysierten Leiterplattenschrott der Wertmetallanteil ansteigt, konnten im Metallregulus keine Edelmetalle bestimmt werden.

Die Flugstaubzusammensetzung ist unabhängig von den Prozessbedingungen für alle Versuche einheitlich. Der Bromgehalt bewegt sich zwischen 40-50 Gew.%. Der Kupfergehalt (15-30 Gew.%) steigt mit der Badturbulenz an.

Abschließend ist festzuhalten, dass jene Versuche, welche mit unbehandeltem Leiterplattenmaterial durchgeführt wurden, für die Umsetzung der Wertmetalle als besser geeignet erscheinen lassen. Gründe dafür sind:

- Durch die heftigen Verbrennungsreaktionen und den damit verbundenen hohen Temperaturen werden die organischen Schadstoffe vollständig zerstört.
- Durch die hohen Verbrennungstemperaturen werden auch die schwerer zu schmelzenden Komponenten im Schrott aufgeschmolzen und umgesetzt.
- Die Schlacken zeigen eine niedrigere Viskosität und damit eine bessere Metallumsetzung.
- Der Silbergehalt im Metallregulus mit bis zu 0,1 Gew.% ist gegenüber allen anderen Versuchen am höchsten.

Warum es bei den Versuchen mit pyrolysiertem Leiterplattenschrott zu so geringer bis gar keiner Umsetzung der Wertmetalle in den Metallregulus kam, sollte weiters untersucht werden. Der Weg des Schrottes von der Pyrolyse bis zum Abgasfilter sollte durch ausreichende Probenahme und Analyse in den Rohrleitungen dokumentiert werden. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn größere Schrottmengen verarbeitet werden können. Durch den Einsatz von Gasbrennlanzen könnten bei pyrolysiertem

Leiterplattenschrott höhere Verbrennungstemperaturen erreicht werden, welche zu besserer Stoffumsetzung führen. Die große Inhomogenität in der Materialzusammensetzung der Schrotte machte eine Interpretation der Ergebnisse schwierig, weshalb bei weiteren Versuchen Methoden angewendet werden sollten, die eine bessere Materialbilanzierung zulassen. Das Einsatzmaterial fein genug zu zerkleinern und ausreichend zu homogenisieren würde eine Verbesserung bringen. Dies bedeutet jedoch, dass durch die Zerkleinerung zusätzliche Nebeneffekte auftreten können, wie zum Beispiel der Austrag von Wertmetall während des Chargierens durch die Saugwirkung des Ventilators oder die raschere Oxidation von Metallen wie Kupfer durch die größere spezifische Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit um die Materialhomogenisierung zu optimieren, wäre die Versuche in einer größeren Versuchsanlage durchzuführen, in der höhere Mengen an Leiterplattenschrott verarbeitet werden können.

5 ANHANG A

Tabelle 43: XRF – Analyse - Flugstaub [%]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Br	47,840%	42,01%	44,03%	43,76%	42,35%	40,43%	45,43%	52,99%	36,02%	46,59%	42,05%
Cu	30,190%	37,97%	38,08%	31,66%	20,78%	15,25%	11,46%	16,28%	34,17%	11,69%	8,310%
Pb	4,970%	5,090%	5,730%	5,230%	17,10%	16,60%	16,59%	7,640%	1,310%	13,860%	18,44%
Cl	3,860%	3,220%	1,830%	4,700%	2,150%	3,820%	1,580%	0,486%	1,520%	0,752%	0,780%
Zn	5,390%	1,980%	2,420%	6,600%	8,280%	13,13%	5,740%	3,410%	5,060%	6,660%	6,610%
Cd	0,052%	1,900%	0,395%	0,210%	0,121%	0,165%	0,254%	0,251%			
K	1,070%	1,710%	1,260%	1,530%	1,680%	2,040%	0,340%	0,791%	1,380%	0,187%	0,459%
Ca	1,970%	1,490%	0,096%	1,030%	0,841%	0,926%	0,403%	1,510%	2,080%	0,631%	
Sb	1,370%	1,050%	1,420%	1,310%	0,228%	0,205%					
As	0,135%	0,875%	1,090%	0,851%	0,094%			0,574%	0,353%		
Sn	1,430%	0,839%	1,230%	1,270%	3,230%	3,400%	6,750%	1,340%		9,670%	5,710%
Na	0,368%	0,438%	0,336%	0,273%	1,530%	0,977%	0,822%	0,683%	0,700%		
Px	0,192%	0,390%	0,164%	0,310%	0,053%	0,054%				0,156%	0,090%
Si	0,608%	0,338%	0,336%	0,688%	0,396%	0,325%	0,207%	0,613%			0,268%
Se	0,110%	0,188%	0,181%	0,105%	0,000%	0,031%		0,04%	0,10%		0,805%
Ag	0,046%	0,176%	0,211%	0,125%	0,134%	0,157%					
Fe	0,275%	0,12%	0,09%	0,14%	0,672%	2,060%	1,35%	3,08%	0,196%	0,537%	2,230%
Sx	0,137%	0,10%	0,12%	0,18%	0,294%	0,374%	0,06%	0,09%	0,507%	0,101%	0,074%
Bi		0,07%	0,07%	0,05%	0,027%						
Ni		0,03%	0,03%		0,000%			0,03%		0,019%	0,021%
Mn					0,034%	0,049%	0,03%	0,07%	1,790%		0,029%
Nb							0,08%	0,07%	0,137%		
La								0,04%			
Ti								0,08%		0,02%	
Mo											3,150%
Sr											0,650%
Cr											0,034%

Tabelle 44: XRF – Analyse - Flugstaub [g]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Br	5,74 g	10,92 g	4,54 g	7,31 g	4,36 g	6,10 g	5,54 g	5,88 g	23,02 g	5,265 g	7,27 g
Cu	3,62 g	9,87 g	3,92 g	5,29 g	2,14 g	2,30 g	1,40 g	1,81 g	21,83 g	1,321 g	1,44 g
Pb	0,596 g	1,32 g	0,590 g	0,873 g	1,76 g	2,51 g	2,02 g	0,848 g	0,837 g	1,566 g	3,19 g
Cl	0,463 g	0,837 g	0,188 g	0,785 g	0,221 g	0,577 g	0,193 g	0,054 g	0,971 g	0,085 g	0,13 g
Zn	0,647 g	0,515 g	0,249 g	1,10 g	0,853 g	1,98 g	0,700 g	0,379 g	3,233 g	0,753 g	1,14 g
Cd	0,006 g	0,494 g	0,041 g	0,035 g	0,012 g	0,025 g	0,03 g	0,028 g			
K	0,128 g	0,445 g	0,130 g	0,256 g	0,173 g	0,308 g	0,04 g	0,088 g	0,882 g	0,021 g	0,08 g
Ca	0,236 g	0,387 g	0,010 g	0,172 g	0,087 g	0,140 g	0,05 g	0,168 g	1,329 g	0,071 g	
Sb	0,164 g	0,273 g	0,146 g	0,219 g	0,023 g	0,031 g					
As	0,016 g	0,228 g	0,112 g	0,142 g	0,010 g			0,064 g	0,226 g		
Sn	0,172 g	0,218 g	0,127 g	0,212 g	0,333 g	0,513 g	0,82 g	0,149 g		1,093 g	0,99 g
Na	0,044 g	0,114 g	0,035 g	0,046 g	0,158 g	0,148 g	0,10 g	0,076 g	0,447 g		
Px	0,023 g	0,101 g	0,017 g	0,052 g	0,005 g	0,008 g				0,018 g	0,02 g
Si	0,073 g	0,088 g	0,035 g	0,115 g	0,041 g	0,049 g	0,03 g	0,068 g			0,05 g
Se	0,013 g	0,049 g	0,019 g	0,018 g		0,005 g		0,004 g	0,065 g		0,14 g
Ag	0,006 g	0,046 g	0,022 g	0,021 g	0,014 g	0,024 g					
Fe	0,033 g	0,030 g	0,009 g	0,023 g	0,069 g	0,311 g	0,16 g	0,342 g	0,125 g	0,061 g	0,39 g
Sx	0,016 g	0,027 g	0,013 g	0,029 g	0,030 g	0,056 g	0,01 g	0,010 g	0,324 g	0,011 g	0,01 g
Bi		0,017 g	0,008 g	0,009 g	0,003 g						
Ni		0,009 g	0,003 g					0,003 g		0,002 g	0,00 g
Mn					0,003 g	0,007 g	0,00 g	0,008 g	1,144 g		0,01 g
Nb							0,01 g	0,008 g	0,088 g		
La								0,004 g			
Ti								0,008 g		0,002 g	
Mo											0,54 g
Sr											0,11 g
Cr											0,01 g

Pyrometallurgische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Leiterplattenschrotte

Tabelle 45: XRF-Analyse – Schlacke [%]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Ca	20,62%	24,25%	14,51%	17,26%	18,84%	20,60%	13,46%	33,96%	21,54%	16,11%	21,80%
Si	13,19%	10,29%	11,11%	11,18%	11,32%	11,48%	13,86%	13,57%	13,58%	19,23%	17,22%
Fe	11,97%	7,29%	8,240%	12,84%	21,09%	16,88%	18,36%	4,420%	14,80%	9,420%	9,260%
Al	7,490%	3,600%	4,710%	6,160%	5,230%	5,930%	7,460%	4,380%	4,380%	7,210%	5,810%
Cu	4,390%	13,71%	19,87%	8,580%	2,970%	3,610%	2,260%	1,790%	4,730%	1,890%	2,080%
Zn	1,830%	0,733%	0,90%	2,120%	1,370%	1,900%	1,750%	0,081%	0,591%	0,757%	1,030%
Mg	0,592%	0,325%	0,40%	0,352%	0,386%	3,600%	0,499%	1,220%	0,657%	0,684%	0,455%
Ti	0,271%	0,198%	0,24%	0,272%	0,271%	0,300%	0,411%	0,566%	0,436%	0,413%	0,327%
Mn	0,266%	0,166%	0,13%	0,588%	0,375%	0,408%	0,500%	0,272%	0,118%	0,321%	0,193%
Ba	0,302%	0,081%	0,12%	0,354%	0,353%	0,509%	0,574%	0,042%	0,038%	0,156%	
Cr	0,204%	0,353%	0,41%	0,112%	0,119%	0,153%	0,136%	0,093%	0,117%	0,132%	0,109%
Sn	0,190%	1,640%	1,81%	1,760%	0,135%	0,424%	0,515%	0,029%	0,050%	0,566%	0,382%
Ni	0,128%	0,657%	0,62%	0,440%	0,153%	0,250%	0,161%	0,082%	0,129%	0,133%	0,093%
Pb	0,136%	0,651%	1,36%	0,917%	0,103%	0,219%	0,136%		0,033%	0,187%	0,183%
Br	0,131%	0,023%		0,049%	0,163%	0,058%	0,079%	0,858%	0,047%	0,251%	0,132%
Na	0,084%	0,073%		0,096%	0,075%		0,210%	0,088%	0,139%	0,298%	0,334%
Zr	0,082%	1,390%	1,23%	1,210%	0,428%	0,197%	0,275%	0,067%	0,714%	0,508%	0,301%
Px	0,041%	0,037%		0,042%	0,053%	0,061%	0,070%	0,617%	0,367%	0,190%	0,175%
K	0,075%	0,076%	0,18%	0,117%	0,098%	0,056%	0,137%	0,020%	0,098%	0,327%	0,246%
Cl	0,085%	0,039%	0,04%	0,055%	0,057%	0,045%		0,049%		0,052%	0,024%
Mo	0,056%	0,036%	0,03%	0,021%	0,050%	0,060%	0,324%	0,106%			0,113%
Sr	0,070%	0,038%	0,04%	0,052%	0,084%	0,085%	0,080%	0,070%	0,031%	0,088%	0,067%
Co	0,045%	0,022%	0,07%	0,087%	0,035%	0,054%	0,066%			0,023%	0,021%
Ta	0,044%					0,00038	0,072%	0,056%	0,057%	0,025%	0,065%
Sb	0,025%	0,279%	0,21%	0,110%							
As		0,555%		0,070%							
Sx		0,024%	0,03%							0,029%	
Cd		0,039%	0,27%				0,056%				
Au							(0,122 %)				

Tabelle 46: XRF-Analyse – Schlacke [g]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Ca	160,6 g	182,8 g	113,0 g	108,48 g	121,14	258,26 g	90,18 g	143,3 g	113,085 g	122,3 g	155,9 g
Si	102,7 g	77,56 g	86,51 g	70,27 g	72,788	143,92 g	92,86 g	57,27 g	71,295 g	145,96 g	123,1 g
Fe	93,21 g	54,94 g	64,16 g	80,70 g	135,61	211,62 g	123,01 g	18,65 g	77,700 g	71,50 g	66,21 g
Al	58,32 g	27,13 g	36,68 g	38,72 g	33,63	74,34 g	49,98 g	18,48 g	22,995 g	54,72 g	41,54 g
Cu	34,18 g	103,3 g	154,7 g	53,93 g	19,10	45,26 g	15,14 g	7,554 g	24,833 g	14,345 g	14,87 g
Zn	14,25 g	5,525 g	6,969 g	13,32 g	8,809	23,82 g	11,73 g	0,342 g	3,103 g	5,746 g	7,365 g
Mg	4,610 g	2,450 g	3,130 g	2,212 g	2,482	45,13 g	3,343 g	5,148 g	3,449 g	5,192 g	3,253 g
Ti	2,110 g	1,492 g	1,877 g	1,710 g	1,743	3,761 g	2,754 g	2,389 g	2,289 g	3,135 g	2,338 g
Mn	2,071 g	1,251 g	1,005 g	3,696 g	2,411	5,115 g	3,350 g	1,148 g	0,620 g	2,436 g	1,380 g
Ba	2,352 g	0,610 g	0,919 g	2,225 g	2,270	6,381 g	3,846 g	0,177 g	0,201 g	1,184 g	
Cr	1,589 g	2,661 g	3,162 g	0,704 g	0,765	1,918 g	0,911 g	0,392 g	0,614 g	1,002 g	0,779 g
Sn	1,480 g	12,36 g	14,09 g	11,06 g	0,868	5,316 g	3,451 g	0,124 g	0,263 g	4,296 g	2,731 g
Ni	0,997 g	4,952 g	4,805 g	2,765 g	0,984	3,134 g	1,079 g	0,346 g	0,677 g	1,009 g	0,665 g
Pb	1,059 g	4,907 g	10,59 g	5,763 g	0,662	2,746 g	0,911 g		0,172 g	1,41933	1,308 g
Br	1,020 g	0,170 g		0,308 g	1,048	0,727 g	0,529 g	3,621 g	0,247 g	1,905 g	0,944 g
Na	0,654 g	0,550 g		0,603 g	0,482		1,407 g	0,371 g	0,730 g	2,262 g	2,388 g
Zr	0,639 g	10,48 g	9,578 g	7,605 g	2,752	2,470 g	1,843 g	0,283 g	3,749 g	3,856 g	2,152 g
Px	0,322 g	0,277 g		0,261 g	0,341	0,761 g	0,467 g	2,604 g	1,927 g	1,442 g	1,251 g
K	0,584 g	0,573 g	1,386 g	0,735 g	0,630	0,702 g	0,918 g	0,086 g	0,515 g	2,482 g	1,759 g
Cl	0,662 g	0,295 g	0,283 g	0,346 g	0,367	0,564 g		0,207 g		0,395 g	0,169 g
Mo	0,437 g	0,272 g	0,248 g	0,131 g	0,323	0,752 g	2,171 g	0,447 g			0,808 g
Sr	0,545 g	0,283 g	0,295 g	0,327 g	0,540	1,066 g	0,536 g	0,295 g	0,165 g	0,668 g	0,479 g
Co	0,347 g	0,165 g	0,545 g	0,547 g	0,226	0,677 g	0,442 g			0,177606	0,149 g
Ta	0,345 g					0,478 g	0,482 g	0,236 g	0,299 g	0,192 g	0,465 g
Sb	0,195 g	2,103 g	1,596 g	0,691 g							
As		4,183 g		0,440 g							
Sx		0,183 g	0,206 g							0,216315	
Cd		0,295 g	2,134 g				0,375 g				
Au							(0,8174 g)				

Pyrometallurgische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Leiterplattenschrotte

Tabelle 47: XRF-Analyse – Schlacke [%]; auf oxidische Form umgerechnet

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
	6.5.03	8.5.03	20.5.03	21.5.03	5.6.03	6.6.03	15.8.03	19.8.03	22.8.03		
CaO	28,84%	33,920%	20,30%	24,15%	26,35%	28,81%	18,82%	47,50%	30,13%	22,53%	30,50%
SiO ₂	28,21%	22,000%	23,77%	23,92%	24,21%	24,56%	29,66%	29,02%	29,04%	41,13%	36,84%
Fe ₂ O ₃	17,21%	10,420%	11,81%	18,36%	30,16%	24,14%	26,24%	6,320%	21,160%	13,47%	13,24%
CuO	5,490%	17,160%	24,87%	10,74%	3,710%	4,520%	2,830%	2,250%	5,920%	2,370%	2,600%
ZnO	2,280%	0,912%	1,110%	2,640%	1,710%	2,370%	2,180%	0,101%	0,735%	0,942%	1,280%
MgO	0,980%	0,540%	0,667%	0,530%	0,640%	0,597%	0,830%	2,030%	1,090%	1,130%	0,754%
TiO ₂	0,452%	0,331%	0,402%	0,453%	0,452%	0,500%	0,685%	0,944%	0,726%	0,689%	0,545%
MnO	0,344%	0,214%	0,167%	0,759%	0,484%	0,526%	0,646%	0,352%	0,153%	0,414%	0,249%
BaO	0,338%	0,090%	0,132%	0,395%	0,394%	0,568%	0,641%	0,047%	0,043%	0,174%	
Cr ₂ O ₃	0,298%	0,516%	0,593%	0,164%	0,174%	0,224%	0,198%	0,135%	0,170%	0,192%	0,159%
SnO ₂	0,242%	2,080%	2,290%	2,240%	0,171%	0,539%	0,654%	0,037%	0,064%	0,718%	0,484%
NiO	0,162%	0,836%	0,785%	0,560%	0,195%	0,318%	0,204%	0,104%	0,164%	0,169%	0,118%
PbO	0,147%	0,702%	1,460%	0,980%	0,111%	0,236%	0,147%		0,035%	0,201%	0,197%
Br	0,131%	0,020%		0,049%	0,163%	0,058%	0,079%	0,858%	0,047%	0,251%	0,132%
Na ₂ O	0,113%	0,098%		0,093%	0,101%		0,284%	0,119%	0,187%	0,401%	0,451%
ZrO ₂	0,110%	1,880%	1,660%	1,640%	0,579%	0,267%	0,372%	0,090%	0,965%	0,686%	0,407%
P ₂ O ₅	0,095%	0,084%		0,095%	0,121%	0,139%	0,160%	1,410%		0,434%	0,400%
K ₂ O	0,090%	0,091%	0,214%	0,140%	0,118%	0,067%	0,165%	0,024%	0,118%	0,394%	0,297%
Cl	0,085%	0,039%	0,036%	0,055%	0,057%	0,045%		0,049%		0,052%	0,024%
MoO ₃	0,084%	0,054%	0,048%	0,031%	0,075%	0,090%	0,486%	0,160%			0,169%
SrO	0,084%	0,044%	0,045%	0,062%	0,099%	0,101%	0,095%	0,082%	0,037%	0,104%	0,079%
Co ₃ O ₄	0,057%	0,028%	0,089%	0,111%	0,045%	0,069%	0,084%			0,030%	0,027%
Ta ₂ O ₅	0,054%	0,000%				0,046%	0,084%	0,068%	0,070%	0,031%	0,079%
Sb ₂ O ₃	0,030%	0,333%	0,245%	0,132%							
As ₂ O ₃		0,733%		0,093%							
SO ₃		0,061%	0,027%								
CdO		0,040%	0,362%				0,064%				
Au							(0,122 %)				

Tabelle 48: XRF-Analyse – Schlacke [g]; auf oxidische Form umgerechnet

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
CaO	224,6 g	255,7 g	158,1 g	151,8 g	169,4	361,2 g	126,1 g	200,5 g	158,2 g	312,2 g	218,1 g
SiO ₂	219,7 g	165,8 g	185,1 g	150,3 g	155,7	307,9 g	198,7 g	122,5 g	152,5 g	102,2 g	263,4 g
Fe ₂ O ₃	134,0 g	78,54 g	91,96 g	115,4 g	193,9	302,6 g	175,8 g	26,67 g	111,09 g	103,4 g	94,67 g
Al ₂ O ₃	110,2 g	51,18 g	69,38 g	73,16 g	63,53	140,5 g	94,47 g	34,94 g	43,52 g	17,99 g	78,44 g
CuO	42,75 g	129,3 g	193,7 g	67,50 g	23,86	56,67 g	18,96 g	9,495 g	31,080 g	7,150 g	18,59 g
ZnO	17,75 g	6,874 g	8,644 g	16,59 g	11,00	29,71 g	14,61 g	0,426 g	3,859 g	8,577 g	9,152 g
MgO	7,631 g	4,070 g	5,194 g	3,331 g	4,115	7,485 g	5,561 g	8,567 g	5,723 g	5,230 g	5,391 g
TiO ₂	3,520 g	2,495 g	3,130 g	2,847 g	2,906	6,269 g	4,590 g	3,984 g	3,812 g	3,142 g	3,897 g
MnO	2,679 g	1,613 g	1,300 g	4,770 g	3,112	6,594 g	4,328 g	1,485 g	0,803 g	1,321 g	1,780 g
BaO	2,632 g	0,678 g	1,028 g	2,483 g	2,533	7,121 g	4,295 g	0,198 g	0,226 g	1,457 g	
Cr ₂ O ₃	2,321 g	3,889 g	4,618 g	1,031 g	1,119	2,808 g	1,327 g	0,570 g	0,893 g	5,450 g	1,137 g
SnO ₂	1,884 g	15,68 g	17,83 g	14,08 g	1,100	6,757 g	4,382 g	0,157 g	0,336 g	1,283 g	3,461 g
NiO	1,261 g	6,301 g	6,113 g	3,520 g	1,254	3,987 g	1,367 g	0,439 g	0,861 g	1,526 g	0,844 g
PbO	1,145 g	5,291 g	11,37 g	6,159 g	0,714	2,959 g	0,985 g		0,1848	1,90509	1,409 g
Br	1,020 g	0,192 g		0,308 g	1,048	0,727 g	0,529 g	3,621 g	0,247 g	3,044 g	0,944 g
Na ₂ O	0,880 g	0,739 g		0,585 g	0,649		1,903 g	0,502 g	0,982 g	5,207 g	3,225 g
ZrO ₂	0,857 g	14,17 g	12,93 g	10,31 g	3,723	3,347 g	2,492 g	0,380 g	5,066 g	3,294 g	2,910 g
P ₂ O ₅	0,740 g	0,633 g		0,597 g	0,778	1,743 g	1,072 g	5,950 g		2,990 g	2,860
K ₂ O	0,701 g	0,686 g	1,666 g	0,880 g	0,759	0,840 g	1,106 g	0,103 g	0,620 g	0,395 g	2,124 g
Cl	0,662 g	0,295 g	0,283 g	0,346 g	0,367	0,564 g		0,207 g			0,169 g
MoO ₃	0,654 g	0,407 g	0,374 g	0,197 g	0,482	1,128 g	3,256 g	0,675 g		0,789 g	1,208 g
SrO	0,654 g	0,332 g	0,350 g	0,390 g	0,637	1,266 g	0,637 g	0,346 g	0,195 g	0,226 g	0,565 g
Co ₃ O ₄	0,444 g	0,210 g	0,693 g	0,698 g	0,289	0,865 g	0,563 g			0,23529	0,189 g
Ta ₂ O ₅	0,420 g					0,577 g	0,563 g	0,287 g	0,368 g		0,565 g
Sb ₂ O ₃	0,234 g	2,510 g	1,908 g	0,830 g							
As ₂ O ₃		5,525 g		0,585 g							
SO ₃		0,460 g	0,206 g								
CdO		0,301 g	2,819 g				0,429 g				
Au							(0,8174 g)				

Tabelle 49: XRF-analyse – Metallregulus [%]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Cu	98,51%	99,42%	99,46%	99,30%	99,44%	98,92%	99,03%	98,44%	99,20%	99,56%	99,11%
Ni	0,094%	0,213%	0,116%	0,128%	0,134%	0,284%	0,119%	0,036%		0,087%	0,077%
Pb	0,208%	0,214%	0,078%	0,114%	0,084%	0,136%	0,113%				0,094%
Ag		0,102%	0,078%	0,071%		0,025%					
Au											
Pt											
Sb		0,066%	0,071%	0,062%		0,048%	0,029%				
Se		0,039%	0,029%	0,027%				0,076%			
As		0,034%	0,091%	0,087%							
Sn	0,389%		0,077%	0,103%	0,214%	0,527%	0,320%			0,242%	0,253%
Na	0,152%			0,105%	0,060%	0,058%	0,155%	0,522%	0,581%		
Nb	0,023%							0,035%			0,387%
Fe	0,023%						0,097%				
Zr	0,035%							0,037%			
Cl	0,068%						0,067%	0,180%	0,183%	0,025%	0,023%
Mo	0,480%							0,558%			
Zn	0,037%						0,068%				0,059%
K								0,026%	0,041%		
Cd								0,085%			

Tabelle 50: XRF-Analyse – Metallregulus [g]

Versuch:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Datum:	06.05.03	08.05.03	20.05.03	21.05.03	05.06.03	06.06.03	15.08.2003	19.08.2003	22.08.2003	01.10.2003	01.10.2003
Cu	9378 g	8396 g	8713 g	9180 g	9193 g	9051 g	8863 g	7998 g	7341 g	7517 g	7413 g
Ni	8,949 g	17,99 g	10,16 g	11,83 g	12,39 g	25,99 g	10,65 g	2,95 g		6,267 g	5,760 g
Pb	19,80 g	18,07 g	6,833 g	10,54 g	7,766 g	12,44 g	10,11 g			6,569 g	7,031 g
Ag		8,614 g	6,833 g	6,564 g		2,251 g					
Au											
Pt											
Sb		5,574 g	6,220 g	5,732 g		4,392 g	2,578 g				
Se		3,285 g	2,567 g	2,468 g				6,18 g			
As		2,829 g	7,972 g	8,043 g							
Sn	37,03 g		6,745 g	9,522 g	19,78 g	48,221 g	28,64 g			18,27 g	18,92 g
Na	14,47 g			9,707 g	5,547 g	5,307 g	13,87 g	42,41 g	42,99 g		
Nb	2,161 g							2,844 g			
Fe	2,142 g						8,682 g				28,95 g
Zr	3,313 g							3,006 g			
Cl	6,474 g						5,997 g	14,63 g	13,54 g	1,872 g	1,698 g
Mo	45,70 g							45,34 g			
Zn	3,522 g						6,086 g				4,413 g
K								2,145 g	3,034 g		
Cd								6,906 g			

ANHANG B

Matlap – Programm: (Einlesen.m; Auswerten.m)

Einlesen.m

```
close all;
clear
s=load('abgas.txt','ASCII','TAB');
                                % Einlesen aus ASCII- Datei
t=s(:,1);                          % Länge des Vektors bestimmen
co=s(:,2);                          % CO aus Vektor herauslesen
co2=s(:,3);                          % CO2 aus Vektor herauslesen
o2=s(:,4);                          % O2 aus Vektor herauslesen
v=s(:,5);                          % Volumenstrom Gesamt aus Vektor herauslesen
t1=length(t)                        % Messzeit bestimmen
time1=s(t1,1);
start=s(1,1);                        % Messzeit bestimmen
S=[t co co2 o2 v];                  % Vektor für Berechnung erzeugen
Berechnung1                          % Simulink Modell öffnen
```

Auswerten.m

```
r=length(GAS1);                      % Umwandlung der Vektoren in skalare Werte
GasCO=GAS1(r,1)                      % Gesamtvolumen CO [Nm³]
l=length(GAS2);
GASCO2=GAS2(l,1)                     % Gesamtvolumen CO₂ [Nm³]
t=length(GAS3);
GASO2=GAS3(t,1)                      % Gasvolumen O₂ [Nm³]
e=length(GAS4);
GASVOL=GAS4(e,1)                     % Gesamtvolumen Abgas [Nm³]
relCO=GasCO/GASVOL                   % Berechnung CO - Anteil [%]
relCO2=GASCO2/GASVOL                 % Berechnung CO₂ - Anteil [%]
relO2=GASO2/GASVOL                  % Berechnung O₂ - Anteil [%]
```

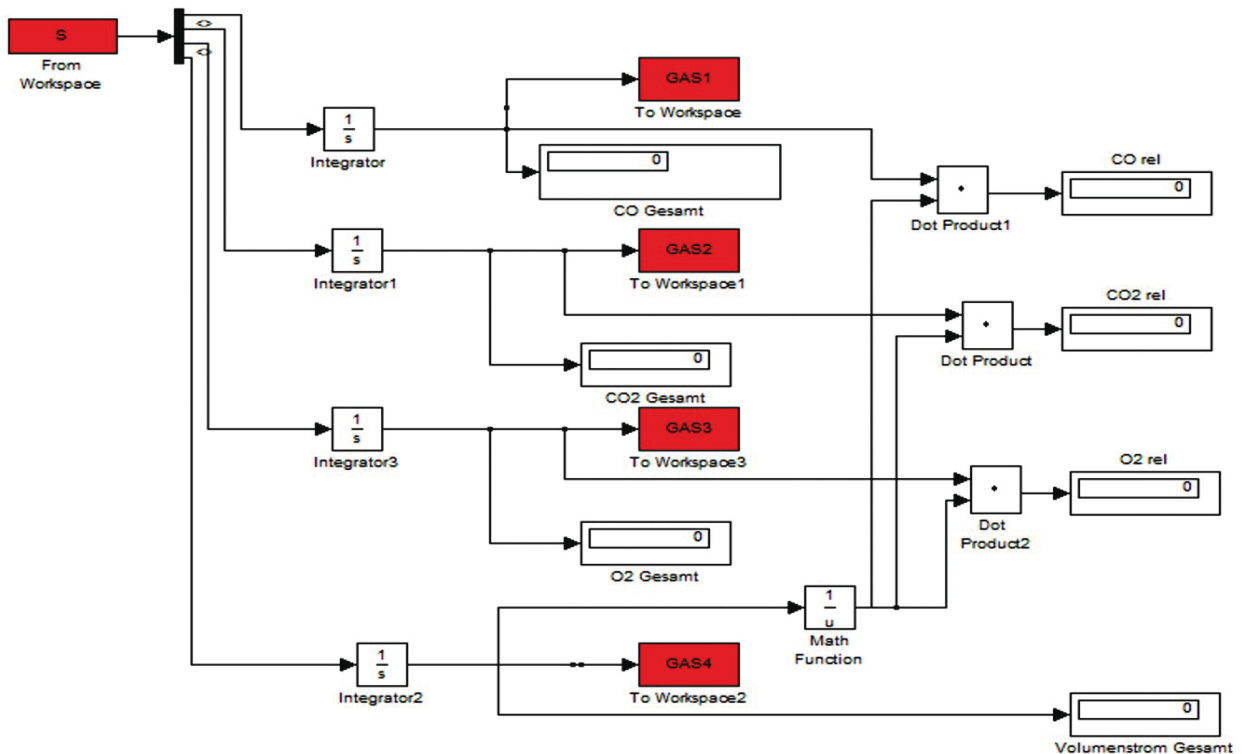


Abbildung 41: Matlap - Simulink - Modell: Abgasvolumen

ANHANG C

Versuchsvorbereitung

- Einschalten der Gasanalytoren bzw. Gasaufbereitung.
- Die Wartezeit nach dem Einschalten bis zur Betriebsbereitschaft ist einzuhalten:
 - CO mindestens 15 Min. Aufwärmzeit
 - CO₂ mindestens 15 Min. Aufwärmzeit
 - O₂ unmittelbar nach Inbetriebnahme
- Der barometrische Luftdruck ist in den Systemparametern der Analytoren einzustellen.
- Einstellen des Gasdurchflusses an der Gasaufbereitung für die Analytoren (< 1,5 l/min) innerhalb der Betriebsparameter.
- Ein Nullgasabgleich ist durchzuführen.
- Zusätzlich ist einmal wöchentlich ein Prüfgasabgleich durchzuführen.
- Überprüfen der richtigen Position des Anemometers im Durchflussmessrohr. Die Drehachse des Flügelrades soll mit der Rohrachse fluchten.
- Gasdichtes Abkleben der Originalöffnung des Filtersackes (Staubsaugeranschlussstutzen).
- Bestimmen des Nettogewichtes des Filterbeutel.
- Einsetzen des Filterbeutel im Filtergehäuse. Überprüfen auf Dichtheit zwischen Filter und Ansaugfilterstutzen.
- Einstellen des Kühlwasserstromes bei der Gasquenche.
- Öffnen des Kühlwasserstromes für den Frequenzgenerator bzw. die Induktorkühlung.
- Einbringen des Kathodenkupfers.
- Starten des Messaufnahmeprogrammes bzw. Messprotokolls.
- Einschalten des Induktionsofens.
- Einschalten des Saugzugventilators für das Abgassystem. Die Durchflussgeschwindigkeit am Anemometer sollte 1,1 m/s nicht überschreiten, um ein laminares Strömungsprofil zu gewährleisten.
- Abwarten bis das Kupfer geschmolzen ist und nachführen des Schutzrohres für das Thermoelement (Temperaturregelung des Ofens), bis es in die Schmelze eintaucht.
- Warten, bis die Prozesstemperatur erreicht ist.
- Öffnen der Ventile für die Pressluftzuführung.

- Einstellen der jeweiligen Lanzenpositionen.
- Beginn der Chargierung von LP- bzw. Schlackenbildner (CaO)
- Protokollieren der Parameter (Durchflussgeschwindigkeit, statischer Druck im Durchflussmessrohr)

Versuchende

Die Lanzen werden in einem sicheren Bereich über der Schlackenoberfläche positioniert und von den Zuleitungen abgeschlossen. Der Ofen wird abgeschaltet.

Die Thermoelemente mitsamt den Schutzrohren werden langsam aus der Ofenhaube herausgezogen.

Die Isolierung am Verbindungsrohr wird abgenommen und das Verbindungsrohr vom Abgasstutzen abgezogen. Danach kann die Ofenhaube vorsichtig abgenommen werden. Der Tiegel wird nun mit einer feuerfesten Keramikfasermatte abgedeckt und wieder auf ca. 1250 °C aufgeheizt.

Die Schlacke wird mit einer Abziehkehle so gut wie möglich abgezogen. Danach wird aus der Kupferschmelze eine Probe gezogen.

Die Gießform wird vorgewärmt und zum Abgießen vorbereitet. Der Ofen wird gekippt und die Kupferschmelze vorsichtig in die Form gegossen. Der Ofen wird wieder zurückgekippt und abgeschaltet. Der Tiegel wird aus der Ofenfassung herausgenommen und die Tiegelöffnung mit einer feuerfesten Abdeckung abgeschlossen, damit eine zu rasche Auskühlung des Tiegels verhindert wird. Wenn sich der Induktor auf 300 – 400 °C abgekühlt hat, kann man den Kühlwasserkreislauf abschalten (*verhindert Kondenswasserbildung im Steuergerät*).

Auswertung:

- Filtergehäuse öffnen und Filter herausnehmen. Dabei darauf achten, dass die Filteröffnung verschlossen ist.
- Filtergewicht bestimmen.
- Filter abklopfen und Staubinhalt in Probenbeutel überführen.
- Bestimmung des Einsatzes an Leiterplattenschrott bzw. CaO.
- Bestimmung des Gewichtes der Schlacke und Metallphase.
- Auswertung des Gesamtvolumens an Abgas, bzw. CO, CO₂, O₂ durch ein Matlap - Simulink Modell (*Anhang D*).

- Die Schlacke wird in einer Scheibenschwingmühle so lange gemahlen, bis eine einheitliche Korngröße erreicht wird (ca. 2 min).
- Die Metallprobe wird für die Analyse plangefräst.
- Die Schlacke, der Flugstaub und die Metallphase wird nach der Probenvorbereitung mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF) – analysiert.

Problem der elektromagnetischen Störung bei der Temperaturmessung:

(Abgasanalyse bzw. Durchflussmessung ist davon nicht betroffen)

Durch das Frequenzfeld, das durch den Betrieb des Induktionsofens zwangsläufig erzeugt wird, wird die Temperaturmessaufnahme empfindlich gestört. Dieses Problem wurde durch folgende Maßnahmen reduziert: ($\Delta T < 20^\circ\text{C}$)

- Erden der Apparate
- Potentialausgleich zwischen Induktionsofen und Messaufnehmer
- Führen aller Kabel in metallischen, geerdeten Kabelführungen

Verfälschte Daten ausfiltern:

Der Induktionsofen wird durch eine Zwei-Punktregelung betrieben. Bei Erreichen der Solltemperatur schaltet der Ofen zwischen Betrieb und Nichtbetrieb.

Jene Werte die während des Betriebes aufgezeichnet werden und damit verfälscht sind, werden folgendermaßen ausgefiltert:

- Die Umgebungstemperatur wird mit aufgezeichnet und dient als Referenztemperatur
- Jene Datenpakete in der die gemessene Umgebungstemperatur von der aktuellen Temperatur (richtigen) in genügend großem Abstand abweichen, werden durch eine Autofilterfunktion ausgesondert.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammensetzung des Feinanteils (< 0,5 mm) von gemahlenem Leiterplattenschrott [Gew.%]	2
Abbildung 2: Einteilung der Kunststoffe	2
Abbildung 3: Thermographische Analyse von Leiterplattenschrott	2
Abbildung 4: IR -Spektrum von Personal Computern (1) und Printed Circuit Boards (2) [12].....	2
Abbildung 5: Chemische Struktur einiger Flammhemmmittel [12]	2
Abbildung 6: chem. Grundstruktur von Dioxin bzw. Furan [13].....	2
Abbildung 7: Dioxinbildung in Abhängigkeit von der Temperatur [11]	2
Abbildung 8: Schema des PYROCOM – Verfahrens [5].....	2
Abbildung 9: Massenbilanz des PYROCOM – Verfahrens [5].....	2
Abbildung 10: Precious metal recovery in a blast furnace and converter [19]	2
Abbildung 11: ISASMELT – Reactor [21]	2
Abbildung 12: Pyrometallurgische Kupfergewinnung	2
Abbildung 13: System FeO - SiO ₂ - CaO [17].....	2
Abbildung 14: Einsatz Leiterplatten	2
Abbildung 15: Versuchsaufbau.....	2
Abbildung 16: Induktor mit aufgebrochen dargestellter Ofenhaube.....	2
Abbildung 17: Abgasmessung	2
Abbildung 18: Abgasanalyse (QIR8)	2
Abbildung 19: Versuchsschema	2
Abbildung 20: CO bzw. CO ₂ -Verlauf (Versuch B).....	2
Abbildung 21: erstarrte Schlacke Versuch A	2
Abbildung 22: erstarrte Schlacke Versuch B	2
Abbildung 23: erstarrte Schlacke Versuch C	2
Abbildung 24: Phasenanalyse Flugstaub - Versuch B.....	2
Abbildung 25: Temperaturverlauf Versuch B.....	2
Abbildung 26: XRF - Analyse Schlacke (Versuch A , B , C)	2
Abbildung 27: erstarrte Schlacke Versuch D	2
Abbildung 28: Gleichgewichtszusammensetzung des Flugstaubes laut HSC für Versuch D (Ausschnitt)	2
Abbildung 29: Erstarrte Schlacke Versuch E.....	2
Abbildung 30: Erstarrte Schlacke Versuch J.....	2
Abbildung 31: Erstarrte Schlacke Versuch K.....	2
Abbildung 32: XRF-Analyse Versuch E	2
Abbildung 33: Phasenanalyse Versuch E.....	2
Abbildung 34: Ofenaufnahme nach dem Ende des Chargierens (Versuch F)	2
Abbildung 35: Erstarrte Schlacke Versuch G.....	2
Abbildung 36: erstarrte Schlacke (Versuch H).....	2

Abbildung 37: Erstarrte Schlacke (Versuch I).....	2
Abbildung 38: Zusammensetzung Metallregulus auszugsweise.....	2
Abbildung 39: Schlackenzusammensetzung auszugsweise.....	2
Abbildung 40: Flugstaubzusammensetzung auszugsweise	2
Abbildung 41: Matlap - Simulink - Modell: Abgasvolumen.....	2

7 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Durchschnittlicher Metallgehalt von Leiterplattenschrott aus Computern [5]...</i>	2
<i>Tabelle 2: Kunststoffsorten [12].....</i>	2
<i>Tabelle 3: kommerzielle Flammhemmmittel</i>	2
<i>Tabelle 4: Die Hauptbestandteile der 80.000 Tonnen „Elektroschrott“ in Österreich [20]:</i>	2
<i>Tabelle 5: Edelmetallverteilung [%]</i>	2
<i>Tabelle 6: Schlackenzusammensetzung</i>	2
<i>Tabelle 7: Zusammensetzung von Kupferanoden, -kathoden und Anodenschlamm [5]..</i>	2
<i>Tabelle 8: Versuchsparameter (Versuche A - C).....</i>	2
<i>Tabelle 9: Massenbilanz - Versuche A – C.....</i>	2
<i>Tabelle 10: CO/CO₂-Anteil (Versuche A, B, C).....</i>	2
<i>Tabelle 11: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuche A, B, C).....</i>	2
<i>Tabelle 12: XRF-Analyse Flugstaub (Versuche A, B, C)</i>	2
<i>Tabelle 13: Silbergehalt (Versuche A, B, C)</i>	2
<i>Tabelle 14:Elementverteilung - Versuch B</i>	2
<i>Tabelle 15: Massenbilanz - Versuch D</i>	2
<i>Tabelle 16: CO/CO₂-Anteil - Versuch D.....</i>	2
<i>Tabelle 17: Basizität und Verhältniss LP T/CaO - Versuch D.....</i>	2
<i>Tabelle 18: XRF-Analyse - Versuch D.....</i>	2
<i>Tabelle 19: Silbergehalt Versuch D</i>	2
<i>Tabelle 20: Massenbilanz (Versuche E, J, K).....</i>	2
<i>Tabelle 21: CO/CO₂-Anteil (Versuch E, J, K).....</i>	2
<i>Tabelle 22: Schlackenzusammensetzung (Versuche E, J, K)</i>	2
<i>Tabelle 23: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuche E, J ,K).....</i>	2
<i>Tabelle 24: Versuchsparameter (Versuch F, G)</i>	2
<i>Tabelle 25: Massenbilanz (Versuche F, G).....</i>	2

Tabelle 26: CO/CO ₂ - sowie O ₂ -Anteil (Versuch G)	2
Tabelle 27: Basizität und Verhältniss LP T/CaO (Versuch F, G)	2
Tabelle 28: Schlackenzusammensetzung (Versuche F, G)	2
Tabelle 29: Flugstaubzusammensetzung (Versuche F, G).....	2
Tabelle 30: Metallphasenzusammensetzung (Versuche F, G)	2
Tabelle 31: Silberverteilung - Versuch G	2
Tabelle 32: Massenbilanz (Versuch H)	2
Tabelle 33: CO/CO ₂ - bzw. O ₂ -Anteil (Versuch H)	2
Tabelle 34: Basizität und Verhältnis LP T/CaO (Versuch H)	2
Tabelle 35: XRF-Analyse (Versuch H).....	2
Tabelle 36: Massenbilanz (Versuch I)	2
Tabelle 37: : CO/CO ₂ -Anteil (Versuch I)	2
Tabelle 38: Basizität und Verhältnis LP K/CaO (Versuch I)	2
Tabelle 39: XRF-Analyse (Versuch I)	2
Tabelle 40: Zusammenfassung der Kupferausbringung im Metallregulus und Edelmetallgehalt	2
Tabelle 41: Übersicht Kupferausbringen	2
Tabelle 42: Flugstaubgehalt bezogen auf den eingesetzten Schrott	2
Tabelle 43: XRF – Analyse - Flugstaub [%].....	2
Tabelle 44: XRF – Analyse - Flugstaub [g]	2
Tabelle 45: XRF-Analyse – Schlacke [%]	2
Tabelle 46: XRF-Analyse – Schlacke [g]	2
Tabelle 47: XRF-Analyse – Schlacke [%]; auf oxidische Form umgerechnet	2
Tabelle 48: XRF-Analyse – Schlacke [g]; auf oxidische Form umgerechnet	2
Tabelle 49: XRF-analyse – Metallregulus [%].....	2
Tabelle 50: XRF-Analyse – Metallregulus [g].....	2

8 Symbole und Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymere
BC	Berlin - Consult GmbH
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
FCKW	Flur - Chlor - Kohlenwasserstoffe
IT	Informationstechnologie.
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emmiting Diodes
LP	Leiterplattenschrott
LP K	Leiterplattenschrott Karlsruhe
LP T	Leiterplattenschrott Tattendorf
NA	Norddeutsche Affinerie AG
NE - Metall	Nichteisenmetall
PCB	polychlorierte Biphenyle
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchlorid
PXDD	polychlorierte bzw. polybromierte Dibenzodioxine (X = Brom, Chlor)
PXDF	polychlorierte bzw. polybromierte Dibenzofurane (X = Brom, Chlor)
RDX	Röntgen Diffraktometrie
RGR	Rückstand Rauchgasreinigung
RoHS:	Restrictions on Hazardous Substances
WEEE:	Waste Electrical and Electronic Equipment
XRF	X-Ray Fluorescence Spectroscopy

9 Literaturverzeichnis

- [1] **RICHTLINIE 2002/96/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES** vom 27.1.2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte ;Amtsblatt der Europäischen Union; 2003
- [2] **RICHTLINIE 2002/95/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES** vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten; Amtsblatt der Europäischen Union; 2003
- [3] **Ganhoer, G.:** Neue EU-Richtlinie für Elektro-Schrott; Industriemagazin Verlag Online; www.hbaustria.at/news/haus/hb-haus1000092.shtml; 17.1.03
- [4] **Boghe, D.:** Electronic scrap: a growing resource, Metal Bulletin Monthly, Vol. June; 21-25; 2001
- [5] **Angerer, G., Bätcher, K., Bars, P.:** Verwertung von Elektronikschrott; Stand der Technik, Forschungs- und Technologiebedarf. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis; Berlin; 1993
- [6] **Melcher, M.L.:** Verfahren zur direkten Verarbeitung vorsortierter Platine und Leiterplatten aus Elektronikschrott; Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft Deutsche Metallhütten - und Bergleute; Heft 64; 1992
- [7] **Fink, J. K.:** Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 51;. 239-252; 1998
- [8] **Melcher, G., Melcher, M.L.;** Direkte Umschmelzarbeit von Elektronikschrott, Programm des Bundesministeriums f. Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 1998
- [9] **Jung, V.:** Recovery of Precious Metals from Lead Bullion. J.Met., 33(10); 42 - 44, 1981
- [10] **Matuszewicz, R.W., Baldock, B.R., Robert, J.S.:** Ausmelt technology for recycling of computer boards and other high value materials; EMC 2001; 151 – 163
- [11] **Halocleanconversion (GRD1-CT-1999-10460) Summary Report;** 2002
- [12] **Menad, N., Björkman, Bo., Allain, E. G.:** Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap, Resources, Conservation and Recycling; 24, 65-85; 1998
- [13] **Bjoerkman, M. N. B.:** Thermodynamic Evaluation for the Formation of Dioxins/Furans during Combustion Prozess, Organohalogen Compounds; Vol. 41, 63-68; 1999

- [14] **Olexiy, I.:** Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität, Diss., TU Freiberg, 2002
- [15] **Verein Dt. Eisenhüttenleute.:** Schlackenatlas; Verlag Stahleisen; Düsseldorf; S 1 – 8, 1981
- [16] **Keplinger, W. L.,** Skriptum Mechanische Verfahrenstechnik, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, MU Leoben, 2000
- [17] **Hoffmann, J.E.:** Recovering Precious Metals From Electronic Scrap; JOM; 44(7); 43-48;1992
- [18] **Kühl, T. P. R.:** Charakterisierung und Enthalogenisierung von kondensierten Produkten aus Pyrolyse von Elektronikschrott und flammfesten Kunststoffen, Diss., Universität Duisburg, 1996
- [19] **Beck, G.:** Edelmetall - Taschenbuch; V 1erlag Hüthig, Heidelberg, 1995
- [20] Elektroschrott in Österreich.: Salzburger Wirtschaftskammer; Referat für Umweltpolitik; [www.sbg.wk.or.at/up/Die Umwelt - Ausgabe - September-2000.doc](http://www.sbg.wk.or.at/up/Die_Umwelt_-_Ausgabe_-_September-2000.doc), 12.8.2003
- [21] MIM Process Technologies; <http://www.mimpt.com.au>
<http://www.mimpt.com.au/images/is-diagram.gif>; 29.10.2003