

Optimierung der pyrolytischen Vorbehandlung von Leiterplattenschrotten unter besonderer Betrachtung der Bromgewinnung

Philipp Stuhlpfarrer, Stefan Luidold und Helmut Antrekowitsch

1.	Metallanreicherung bei Leiterplattenschrotten.....	325
2.	Charakterisierung des Einsatzmaterials.....	335
3.	Metallanreicherung durch pyrolytische Vorbehandlung.....	337
4.	Gewinnung von Brom aus Prozessabwässern	340
5.	Zusammenfassung	341
6.	Literatur.....	342

1. Metallanreicherung bei Leiterplattenschrotten

Durch den wachsenden Bedarf an elektronischen Gütern steigt auch der produzierte Schrott. Allgemein stellt dieser einen der größten Abfallströme dar, mit einer jährlichen Zunahme von 2,7 Prozent in Europa. Weitere Abschätzungen gehen von einem Reststoffvolumen von 20-50 Millionen Tonnen pro Jahr aus und einer Wachstumsrate von 4 Prozent. Diese Schwankungen treten aufgrund des unterschiedlich definierten Begriffs *Elektronikschrott* der einzelnen Länder auf und verhindern eine genaue Abschätzung. [6, 36, 46]

Bild 1 zeigt den verkauften, gesammelten bzw. recycelten E-Schrott und das Rücklaufziel der einzelnen Länder der Europäischen Union. Die Richtlinie 2002/96/EG beschreibt eine Sammlung aus privaten Haushalten für EAGs von 4 kg pro Einwohner. Die Quote gilt bis Ende 2015 und wird danach durch die 2012/19/EU ersetzt, welche diese anders definiert. So soll der Rücklauf über die produzierte Menge oder verkauften Einheiten nach dem End-of-Life-Zyklus (EoL) als Berechnungsbasis erfolgen. Die vorgeschlagenen Prozentsätze zur Sammlung verschärfen sich 2019 um weiter 20 Prozent. [10, 38, 39]

Die Daten aus dem Jahr 2012 geben die produzierten Elektro(nik)produkte mit 64,814 Millionen Tonnen sowie 49.000.000 Tonnen WEEE (waste of electric and electronic equipment) an. Europa generierte im selben Zeitraum zirka 9 Millionen Tonnen EAGs (Elektroaltgeräte). Weitere Angaben beziffern die jährlich entstandenen EoL-Produkte mit 12.000.000 Tonnen. Die Menge an Leiterplatten (PCBs, printed circuit boards) erfolgt durch eine Abschätzung und beträgt zwischen 2 und 6 Prozent. Viele Referenzen beziehen sich dabei auf drei Prozent dieses Abfallstromes. [5, 6, 12, 27, 36, 43, 47]

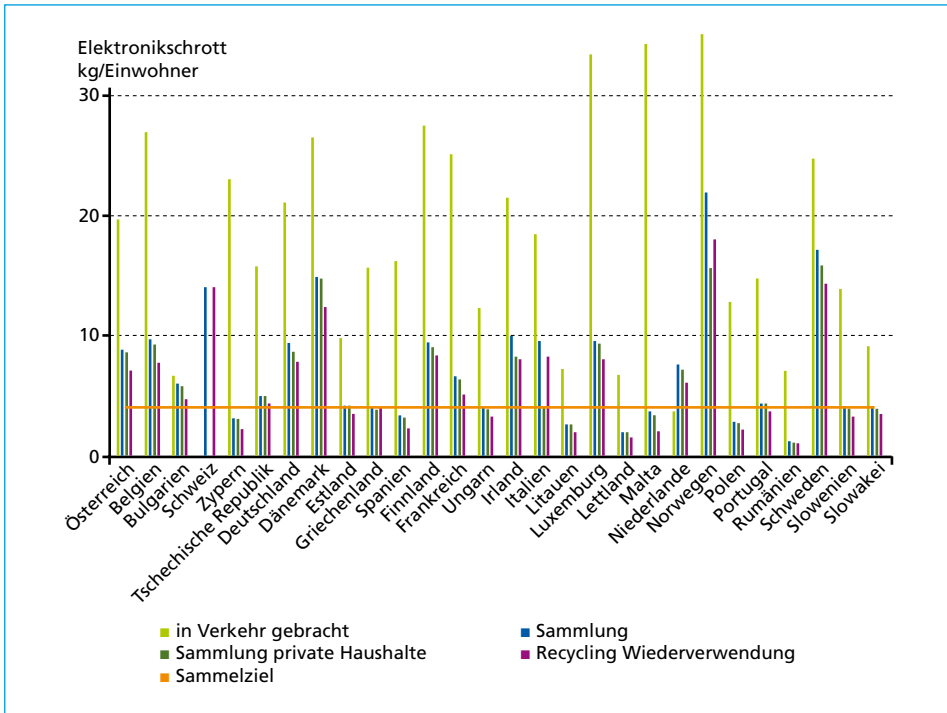


Bild 1: Aufstellung der in Umlauf gebrachten und gesammelten Elektro(nik)-Geräte in 2010

Quelle: EEa-Europa: Internet: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/electric-and-electronic-equipment-put/#tab-chart_1

Grundsätzlich bestehen PCBs aus einer Vielzahl an chemischen Elementen. Bild 2 gibt einen Überblick, wobei diese hauptsächlich aus Kupfer, Eisen, Silizium, Aluminium und Brom bestehen. [36]

Die Metallkonzentrationen in diesen sekundären Reststoffen übersteigen jene aus der primären Produktion deutlich. Verglichen mit den Erzen sind diese beim *Urban Mining* um den Faktor 40 größer. Die Unterschiede bei der Betrachtung zwischen dem Bauteil und der Leiterplatte sind immens und betragen im Falle des Goldes den Faktor fünf. [4, 19]

Tabelle 1: Vergleich der Metallkonzentration im Bergbau und in End-Of-Life Produkten

Metall	Lagerstätte prim.	Lagerstätte sek.	
		Gerät	Leiterplatte
		g/t	
Gold	5	280	1.400
Palladium	5	73	370
Platin	3	3	14
Gallium	100	23	118
Lithium	7.000 bis 20.000	10.000 bis 20.000 (Batterien)	

Quelle: Böni, H.: Seltene Metalle in Elektro- und Elektronikaltgeräten. Präsentation, Internet: EMPA Akademie, Internet: www.empa.ch/plugin/template/empa/*/116094

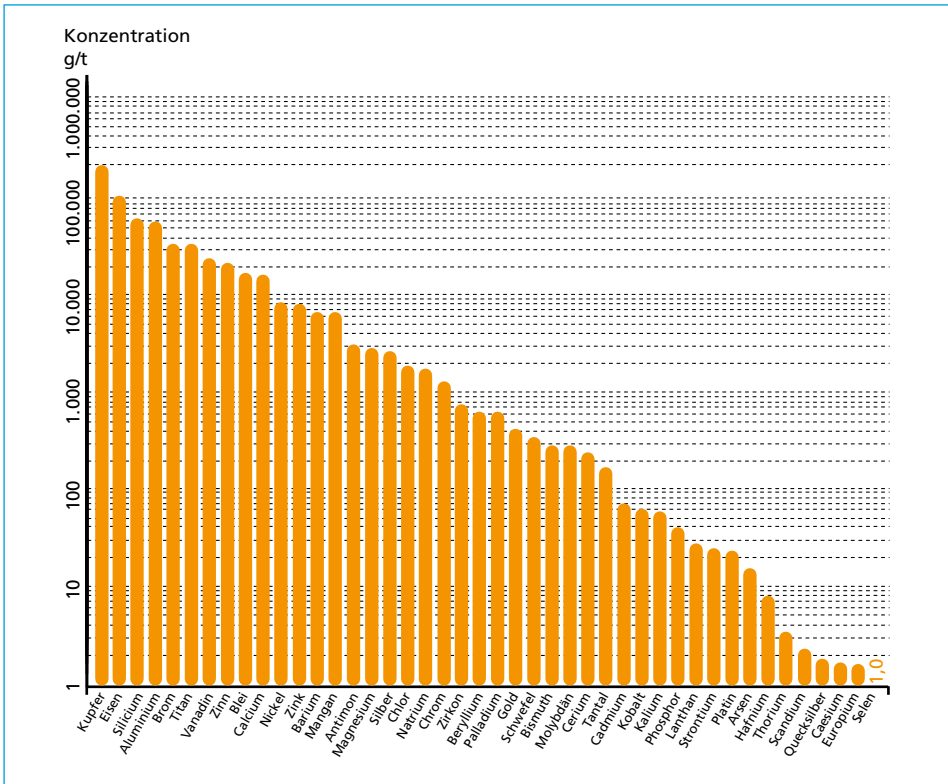


Bild 2: Elementvielfalt einer typischen Leiterplatte

Quelle: Reuter, M. A.; Hudson, C.; van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C.: UNEP Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, 2013

Hinderlich für eine schnelle Aufarbeitung erscheinen die organischen Komponenten sowie die zugesetzten Substanzen zur flammhemmenden Wirkung. Aus ökonomischen, ökologischen und sozialen Gesichtspunkten ist ein Recycling dieser Reststoffe unumgänglich. Die Abtrennung der Kunststoffe ermöglicht eine Anreicherung der Zielmetalle im festen Rückstand und steigert den Durchsatz der sekundären Metallerzeugung. Eine Möglichkeit bietet hierbei die Pyrolyse, welche durch das inerte Prozessgas die Bildung gesundheits- und umweltbedenklicher Substanzen verhindert. In diesem Fall erweisen sich bromierte Flammschutzmittel als gefährlich, aufgrund der Formation höherer Verbindung mit einer Neigung zur Wasserlöslichkeit und Verflüchtigung an Luft, Bioakkumulation und einer Adsorption an Sedimenten, welche das Ökosystem besonders bedrohen. Diese Wirkung verstärkt sich bei niedrigbromierten Materialien welche polychlorierten Biphenylen, Dibenzodioxinen (PCDD) bzw. Dibenzofurane (PCDF) ähneln. Davon sind derzeit 75 mit einem Sauerstoff- und 135 mit zwei O-Atomen bekannt. Diese entstehen bei der Verbrennung zwischen 300 bis 400 °C, verlieren ihre Struktur aber ab 900 °C wieder. Die PCDDs und PCDFs zeichnen sich durch ihren chlorierten, ebenen, aromatischen Aufbau aus und weisen zwei Benzolringe auf.

Tabelle 2: Auszugsweise Metallpreise und -gehalte einer Leiterplatte

	Referenz	Cu	Al	Pb	Ni	Fe	Sn	Au	Ag
Metallpreis EUR/kg	LME (Metal prices) (Price ...)	5,21	1,58	1,60	12,73	0,42 (Stahl)	16,49	33.018,8	444,5
Metallgehalt Gew.-%	(Zhou)	24,69	1,59	-	0,11	0,22	2,31	0,0076	0,0242
	(Li)	20	2	2	2	8	4	0,1	0,2
	(Qiu)	26,8	4,7	-	0,47	5,3	1,0	0,008	0,33
	(Development)	20	1,8	2,3	-	1,3	1,8	0,024	0,057
	(Development)	19	1,8	0,98	-	3,7	1,6	0,063	0,11
	(Development)	33	1,5	1,3	-	1,8	3,5	0,15	0,38
	(Kim)	15,6	-	1,35	0,28	1,4	3,24	0,042	0,124
	(Li)	22	-	1,55	0,32	3,6	2,6	0,035	-
	(Li)	17,85	4,78	4,19	1,63	2,0	5,28	0,035	0,13
	(Ogunniyi)	23,47	1,33	0,99	2,35	1,22	1,54	0,057	0,3301
	(Hadi)	7	7	0,3	2,3	12	0,3	0,03	0,3
	(Hadi)	27	1	3	0,2	2	3	0,1	0,04
	(Hadi)	27	1	0	0,2	2	2,5	0,1	0,1
	(Li, 2010)	26,3	2,88	-	-	-	-	-	-
	(Goosey)	16	-	-	2	3	-	0,03	0,05
	(Duan)	5,8	7,2	2,35	0,26	2,19	1,63	-	0,072
	(Zhang)	23,73	4,7	4,48	3,32	7,47	3,65	0,08	0,08
	(Xu)	26,8	4,7	-	0,47	5,3	1,0	0,008	0,33
	(Yamane)	34,49	0,26	1,87	2,63	10,57	3,39	0,00	0,21
	(Yamane)	20,19	5,7	5,53	0,43	7,33	8,83	0,13	0,16
(Yamane)	20	5	1,5	1	7	3	0,025	0,1	
Durchschnittlicher Metallgehalt		21,60	3,27	2,11	1,17	4,37	2,85	0,05	0,16

Quellen:

Development of a Process Model for a Peirce-Smith Converter, Internet: https://pure.ltu.se/portal/files/52769535/Andreas_Lennartsson_Konfidentiell.pdf

Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X.: Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 392–399

Goosey, M.; Kellner, R.: Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, 29, 2003, 33–37

Hadi, P.; Xu, M.; Lin, C. S.K.; Hui, C-W; McKay, G.: Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 2015, 234–243

Kim, B-S.; Lee, J-C.; Seo, S-P; Park, Y-K.; Sohn, H.Y.: A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, *JOM*, 2004, 56/12, 55–58

Li, J.; Duan, H.; Yu, K.; Wang, S.: Interfacial and Mechanical Property Analysis of Waste Printed Circuit Boards Subject to Thermal Shock, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, 2010, 229–236

LME, Internet: <https://www.lme.com>

Metal prices, Internet: <http://www.metalprices.com>

Ogunniyi, I.O.; Vermaak, M.K.G.; Groot, D.R.: Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, *Waste Management*, 29, 2009, 2140–2146

Price of Raw Materials, *Erzmetall-World of Metallurgy*, Vol.67, 2014, S. 320

Qiu, K.; Zhou, Y.: A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, 2010, S. 823–828

Xu, Z.; Guo, J.; Guo, J.: Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 2009, 567–590

Yamane, L.H.; Moraes, V. T.; de Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S.: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, 31, 2011, 2553–2558

Zhang, Y.; Liu, S.; Xie, H.; Zeng, X.; Li, J.: Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 2012, 560–568

Zhou, G.; Luo Z.; Zhai X.: Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB, *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, 2007, S. 155-162

Die Position und Anzahl der Chloratome ist für die Unterscheidung von Bedeutung. Neben diesen unter dem Sammelbegriff Dioxine zusammengefassten Stoffen, gibt es noch die dioxinähnlichen polychlorierten Biphenyle (dl-PCBs). Lediglich zwölf der 209 möglichen Verbindungen weisen einen vergleichbaren Charakter auf und sind seit 1978 (offene Anwendung) bzw. 1989 (geschlossene Verwendungen) verboten. Zirka 90 Prozent aller in Umlauf gebrachten Dioxine bzw. dl-PCBs sammeln sich im Boden oder an Sedimenten und gelangen in weiterer Folge auch in die Nahrungsmittelkette. [11, 23, 25, 45]

Eine typische Leiterplatte besteht aus zirka 30 Prozent Kunststoffen, 40 Prozent Metallen und 30 Prozent keramischen Bestandteilen. Da ökonomische Gesichtspunkte starke Treiber für einen Recyclingprozess darstellen, sind vor allem die hohen Kupfer- und Edelmetallgehalte von Interesse. Weiteres besitzen auch noch Blei, Nickel und Zinn eine Bedeutung. Die Tabelle 2 weist auf die verschiedenen Gehalte einer PCB hin und zeigt dabei auch den Preis der gelisteten Metalle. Dadurch ergibt sich bei der Betrachtung von eine Tonne PCB-Schrott ein monetärer Wertinhalt von etwa 1.125 EUR Cu, 34 EUR Pb, 149 EUR Ni, 470 EUR Sn, 711 EUR Ag und 16.509 EUR Au. [25, 48]

Eine Leiterplatte besteht zumeist aus mehreren Schichten und beinhaltet unterschiedliche Kunststoffarten. Diese sind nach Li und Zeng [25] Polyethylen (9,9 Prozent), Polypropylen (4,8 Prozent), Polyester (4,8 Prozent) Epoxide (4,8 Prozent), Polyvinylchlorid (2,4 Prozent), Polytetrafluoroethan (2,4 Prozent) und Nylon (0,9 Prozent). In Bezug auf chemische Elemente ergeben sich dabei Gehalte von 27 Prozent C, 6,3 Prozent H, 2,4 Prozent N, 1 Prozent P, 3,64 Prozent Br und 0,129 Prozent Cl [15]. Weitere Analysen weisen Kohlenstoff zu 27 Prozent, Sauerstoff mit 30 Prozent, 2,3 Prozent Wasserstoff und 0,55 Prozent Stickstoff aus, mit einem Bromgehalt von 9 Prozent. Letzterer entspricht zirka 2,7 Prozent des gesamten Leiterplattengewichtes [44].

Derzeit finden schon einige pyrometallurgische Aufarbeitsverfahren im größeren Maßstab Anwendung, wobei Tabelle 3 diese bereits eingesetzten als auch in der Entwicklung befindlichen Konzepte zeigt. Viele davon konzentrieren sich nicht nur auch die Rückgewinnung von Cu und den Edelmetallen, sondern bieten auch Prozessschritte zur Anreicherung bzw. Rückgewinnung von Neben- und Sondermetallen an. [37]

Der Vollständigkeit halber werden an dieser Stelle auch hydrometallurgische Verfahren erwähnt, wobei diese noch nicht großtechnisch zum Einsatz kommen. Die Literatur bietet eine Vielzahl an Lösungs- und Extraktionsmittel zur Gewinnung der wertvollen Metalle aus den *urbanen* Lagerstätten.

Nachfolgend finden exemplarisch Beschreibungen zu bereits industriell umgesetzten pyrometallurgischen Rückgewinnungsverfahren statt. Bei der Firma Umicore in Hoboken, Belgien, erfolgt eine Chargierung der Schrotte in die bereits bestehende Cu- bzw. Bleiroute. Bild 3 zeigt die Flussdiagramme zur pyrometallurgischen Metallherstellung unter Berücksichtigung der Schrottzugabe (10 Prozent des Gesamteinsatz). Weiters sind daraus die Wege des Recyclings von anderen Produkten (z.B. PGM, In, usw.) ersichtlich. [1, 7, 18]

Tabelle 3: Derzeit eingesetzte pyrometallurgische Recyclingverfahren

Firma/Prozess	Metalle	Prozess
Umicore, Belgien	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Isasmelt, Kupferlaugung, Elektrolyse und PGM Raffination
Outotec TSL	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge	Ausmelt TSL, Cu-, Pb-, Zn-Route
Rönnskär, Schweden	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Zn, Pb	Kaldo-Ofen, Cu-Route
Noranda, Kanada	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Te, Ni	Cu-Route
Rönnskär smelters test	Cu, PGM	Zn-Schlackenverblaseverfahren
Umicore's trails	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Tests zum Einsatz von Kunststoffen als Reduktionsmittel und Energielieferant
Dowa mining Koska Japan	Cu, Au, Ag	TSL und Cu-Route
LS-Nikko's recycling, Korea	Au, Ag, PGM	TSL und Elektrolyse
Aurubis recycling, Deutschland	Cu, Pb, Zn, Sn, Edelmetalle	TSL, Cu-Route

Quelle: Rhamdhani, M., Khaliq, A., Brooks, G. und Masood, S.: Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, Resources, 3, (2014), 152–179.

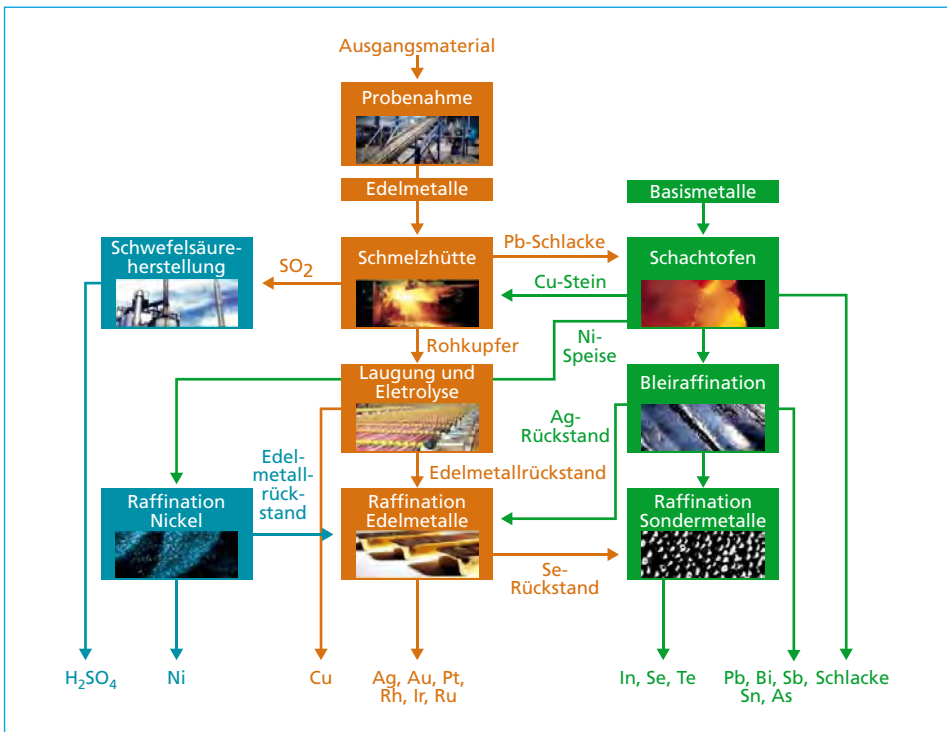


Bild 3a: Verfahrensabläufe zur Gewinnung von Massen- und Technologiemetallen der Firma Umicore Hoboken (Belgien)

Quellen:

Akcil, A.; Tuncuk, A.; Stazi, V.; Yazici, E.Y.; Devenci, H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25, 2012, 28–37

Hagelücken, C.: Edelmetallrecycling – Status und Entwicklungen. Heft 121 der Schriftenreihe der GDMB, 163-178, 2010, Deutschland

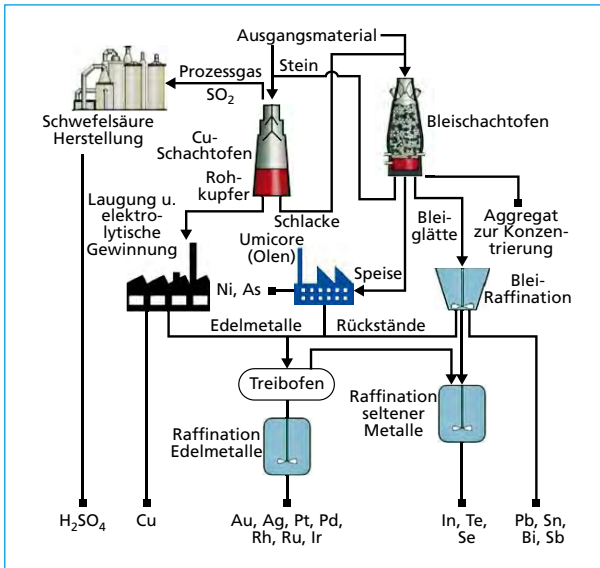


Bild 3b:

Verfahrensabläufe zur Gewinnung von Massen- und Technologiemetallen der Firma Umicore Hoboken (Belgien) – Fortsetzung –

Quellen:

Akcil, A.; Tuncuk, A.; Stazi, V.; Yazici, E.Y.; Deveci, H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25, 2012, 28–37

Hagelücken, C.: Edelmetallrecycling – Status und Entwicklungen. Heft 121 der Schriftenreihe der GDMB, 163-178, 2010, Deutschland

Eine weitere Aufarbeitung von Elektronikschrotten findet in Kanada (Noranda Smelting) statt. Die jährlich 100.000 Tonnen eingesetzten Reststoff folgen der primären Kupferproduktion. Dabei fungiert Cu als Sammler und trennt während des Prozesses die oxidischen Verunreinigungen (Fe, Pb und Zn) ab, welche in die Schlacke gelangen. [7]

Der direkte Einsatz in die Prozessroute erfordert aufgrund der organischen und flammhemmenden Bestandteile eine aufwändige Nachbehandlung der Abgasströme. Die Bildung von Dioxinen und Furanen bzw. deren Zerstörung ist durch adiabatischen Kühler, Wäscher, Filtersystemen und katalytischen Nachverbrennungen gewährleistet. [18]

Aus diesem Grund und durch die unkontrollierte Verbrennung der Organik empfiehlt es sich, den Einsatzstoff vorab zu pyrolysieren. Nachfolgend sind Verfahren vorgestellt, welche im Labor- bzw. Technikumsmaßstab getestet wurden. Die Verwendung ohne Vorbehandlung ruft das Problem der unkontrollierten Verbrennung hervor. Die Kunststoffe der Leiterplatten stellen mit einem Brennwert von 22 bis 24 MJ/kg gute Energiespender dar. Eine thermische Zersetzung unter inerter Atmosphäre erlaubt die Abtrennung umweltschädlicher Substanzen sowie eine Anreicherung der metallischen Bestandteile. Die Pyrolyse wird von sechs Hauptfaktoren (Art des Kunststoffes bzw. Harzes, Temperatur und Zeit, Aufheizrate, Reaktionsgefäß, Druck sowie Anwesenheit von Katalysatoren) beeinflusst. So bestimmt z.B. der verwendete Kunststoff und das Harz die Struktur und Menge der Pyrolyseprodukte. Den größten Einfluss hat die Temperatur. So entstehen über 600 °C kurze, gasförmige Kohlenwasserstoffe bzw. unter 400 °C viskose, flüssige Verbindungen. Die Pyrolyse von Leiterplattenpolymeren startet typischerweise bei 300 °C und ist in vier Teilbereiche gegliedert. Zum einen in die Zersetzung in Monomere sowie einer anschließenden willkürlichen Aufspaltung zu mittleren Kohlenwasserstoffketten. Bei weiterer Temperatursteigerung findet eine erneute Zersetzung durch Kombination der beiden ersten Effekte statt. Der letzte

Prozessschritt trennt heterogene Moleküle, wie Vinylchlorid oder Vinylacetat, welches HCl bzw. $C_2H_4O_2$ erzeugt. Beim Einsatz von Thermoplasten und vernetzten Polymeren werden diese bei der Temperaturbehandlung gespalten und verbinden sich zu einem porösen, verkohlten Rückstand. Dieser besteht zu einem Großteil aus C und H, wobei sich auch noch O, N, Cl, Br und F darin befinden. [28]

Einen einfachen Aufbau der thermischen Behandlung unter Stickstoff Atmosphäre zeigt Bild 4. Die Probenmenge wird in einem Reaktor platziert und mittels widerstandsbeheiztem Ofen auf 700 °C erwärmt. Die Versuchszeit richtet sich dabei nach der Abgasmenge und endet, wenn der Volumenstrom nur noch aus N_2 besteht. Die gebildeten Produkte passieren dabei einen Rückflusskühler, wobei die Öle auskondensieren. Ein Filter aus Glaswolle trennt etwaige mitgerissene, flüssige Bestandteile ab. Dieser Versuch kann nur mit sehr geringen Mengen betrieben werden, da dieses System über keine Abgasreinigung verfügt. [35]

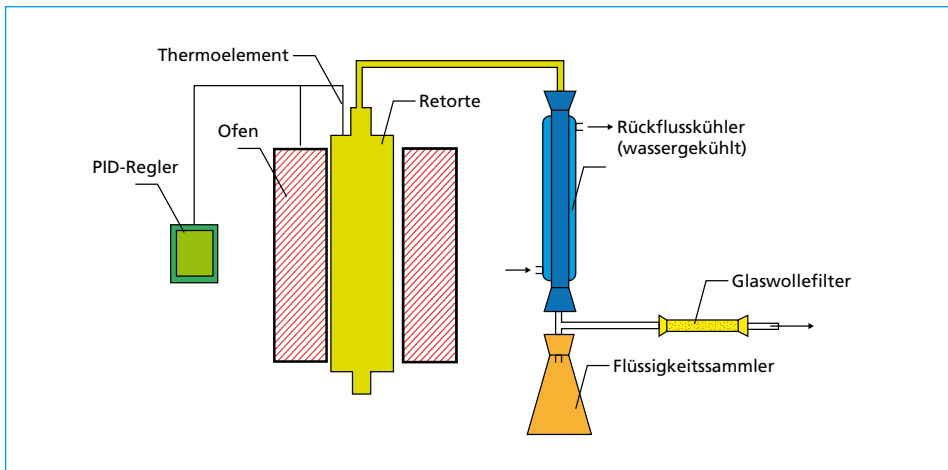


Bild 4: Schematische Darstellung einer Pyrolyse mit Abgasreinigungssystem

Quelle: Quan, C.; Li, A.; Gao, N.; Dan, Z.: Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 89, 2010, 102–106

Eine weitere Möglichkeit mit nachgeschalteter Abluftreinigung bietet das zwischen 1993 und 1995 entwickelte *Pyrocom*-Verfahren. Dieses beinhaltet eine thermische Nachverbrennung zur Nutzung der Pyrolyseprodukte als Heizgas. Der Reaktor ist dabei ein indirekt beheiztes Drehrohr, welches die Verweilzeit des Aufgabegutes über die Drehzahl und Neigung bestimmt. Die Versuchstemperatur beträgt hierbei zwischen 650 bis 850 °C. Der Heizwert der Materialien zur Nachverbrennung beläuft sich auf 30 bis 40 MJ/kg und dient als Stützbrennstoff. Die großen Halogenmengen erfordern eine spezielle und aufwändige Nachbehandlung der entweichenden Gase. [23]

Eine Weiterentwicklung mit Berücksichtigung der Bromgewinnung stellt der *Pyromaat*-Prozess dar. Dieser verbindet ein dreistufiges Verfahren mit einer Vergasung der Abluft und anschließender Schmelztechnologie. Ein alkalischer Wäscher am Ende des Abgas-systems ermöglicht eine Bromabscheidung mit einer Ausbeute von 95 Prozent. [3, 23]

Weitere Überlegungen fanden in der fraktionierten Pyrolyse Umsetzung. Diese trennt die entstehenden Abgasströme in ein brom- bzw. halogenan- und ein abgereichertes Öl zur nachfolgenden Verwendung. Aufgrund der mangelhaften Trennwirkung stellten die Forscher den Prozess wieder um und sammelten das Abgas beider Ströme gemeinsam (Bild 5, Haloclean-Prozess). Anschließend erfolgten eine thermisch-chemische Aufbereitung und Unterscheidung zwischen einer bromreichen und einer Br-abgereicherten Fraktion sowie ein Pyrolysegas zur Erzeugung von Prozessenergie. [23]

Die Verwendung einer Wirbelschicht sieht den Einsatz von feinem Schrottpulver mit einer Korngröße von $< 354 \mu\text{m}$ (45 Mesh) vor. Der Eintrag erfolgt über eine Förderschnecke, gemeinsam mit Sand zur Aufrechterhaltung des Wirbelbettes nach der Reaktion. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wirbelmediums liegt bei diesem Versuchsaufbau zwischen 0,19 bis 0,48 m/s N_2 . Je nach Versuchsvorgabe ist die Einsatztemperatur in einem Bereich von 400 bis 600 °C eingestellt. [16]

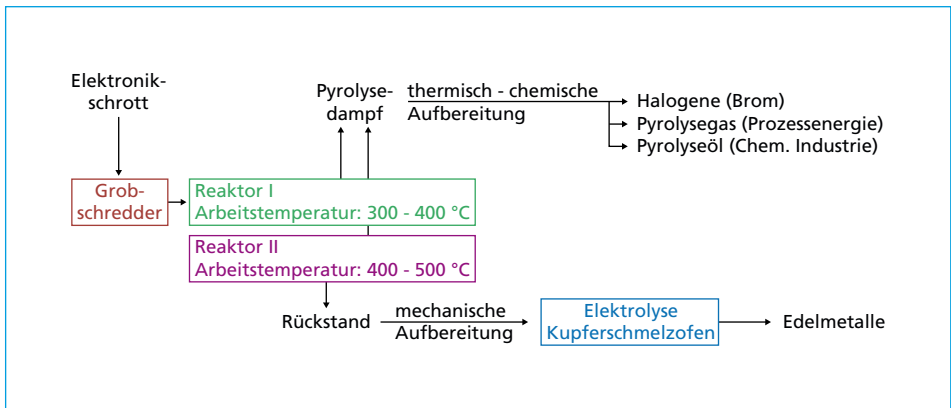


Bild 5: Weiterentwicklung der gestuften Pyrolyse zum Haloclean-Verfahren

Quelle: Koch, W.: Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro und Elektronikgeräten – die Haloclean-Pyrolyse, Institut für technische Chemie von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart, 2007

Die Metallfraktion der festen Produkte aus dem Pyrolyseprozess ändert sich aufgrund der vorherrschenden Temperatur und Atmosphäre nicht im Vergleich zu den Analysen der Einsatzstoffe. Einen groben Überblick der dabei entstehenden Rückstände und deren Mengenverhältnisse gibt Tabelle 4. Dabei fällt auf, dass die Verteilung stark nach der verwendeten Pyrolysetemperatur und Art der sauerstofffreien Atmosphäre abhängt.

Hauptbestandteil der flüssigen Produkte ist Phenol, welches abhängig von den Verfahrensparametern zwischen 58 Prozent $\pm 7,8$ bzw. 26 Prozent $\pm 3,7$ anfällt. Der Brennwert des Öls liegt dabei zwischen 26,5 und 30,79 MJ/kg. [6, 29]

Zu den flüssigen Produkten zählt auch Brom, welches sich in den Wäschern sammelt und sich dort mit 9,6 g/l (Wäscher 1) sowie 20,4 g/l (Wäscher 2) vorliegt. Durch eine Kreislaufführung der Flüssigkeit gelingt es die Konzentration bis auf 50,2 g/l bzw. 18,1 g/l zu steigern. [2]

Tabelle 4: Auflistung einiger Mengenverhältnisse von Pyrolyseprodukten

Referenz	Temperatur	Atmosphäre	Feste Produkte	Flüssige Produkte	Gasförmige Produkte
	°C				
(Jie)	300	N ₂	84,94	5,21	9,85
(Jie)	600	N ₂	77,69	9,13	13,18
(Jie)	700	N ₂	77,23	8,87	13,9
(Qiu)	600	Vakuum	67,91–72,22	21,57–27,84	4,25–6,21
(Hall)	800	N ₂	67–70,7	21–24,4	4,2–5,2
(Hall)	800	N ₂	81,6–82,8	14,7–15,7	2,1–2,4
(Goosey)	600	Vakuum	69,5–75,7	20,0–27,8	2,7–4,3
(Marco)	500	N ₂	76,5	16,2	7,3

Quellen:

Goosey, M.; Kellner, R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, 29, 2003, 33–37

Jie, G.; Ying-Shun, L.; Mai-Xi, L.: Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, 2008, 185–189

Qiu, K.; Zhou, Y.; Wu, W.: Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology, *Waste Management*, Vol. 31, 2011, 2569–2576

Marco, I. de.; Caballero, B.M.; Chomón, M.J.; Laresgoiti, M.F.; Torres, A.; Fernández, G.; Arnaiz, S.: Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, 2008, 179–183

Hall, W. J.; Williams, P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 51, 2007, 691–709

Tabelle 5: Auszugsweise Zusammensetzung des Pyrolyseabgases verschiedener Referenzen

Referenz	Einheit	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Buten
(Hall)	%	1,0	14,7	64,7	6,4	8,9
(Hall*)	%	4,6	27	51	10,3	0,8
(Hall*)	%	5,7	36,1	45,8	6,4	1
(Jie)	Vol.-%	38,52	7,23	7,93	9,55	#
(Chiang)	mg/g	0,4 bis 4,0	60 bis 115	30 bis 95	1,1 bis 10	#

Quellen:

Chiang, H.-L.; Lin, K.-H.: Exhaust constituent emission factors of printed circuit board pyrolysis processes and its exhaust control, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 264, 2014, 545–551

Hall, W.J.; Williams, P.T.: Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 79 2007, 375–386

*Hall, W. J.; Williams, P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 51, 2007, 691–709

Jie, G.; Ying-Shun, L.; Mai-Xi, L.: Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, 2008, 185–189

Diese Lösung bzw. Gemisch eignet sich zur Br-Gewinnung durch die Zuhilfenahme von verfahrenstechnischen Prinzipien aus der primären Herstellung. Die beiden Prozesse *Steaming-out* bzw. *Blowing-out* beruhen auf der Tatsache der Oxidation des Broms unter Einsatz von gasförmigen Chlor. Das Bromid ist dabei flüchtiger und leichter zu oxidieren als das Chlorid. Bild 6 zeigt weitere thermische Prozesse der Br-Herstellung. [13]

Die letzte Rückstandsgruppe aus dem Pyrolyseprozess sind die gasförmigen Verbindungen. Die Analysen aus Tabelle 5 zeigen die Zusammensetzung des Volumenstroms mit den Hauptkomponenten H_2 , CO , CO_2 und Methan. Diese verändert sich aufgrund der Versuchstemperatur, Einsatzmaterial und den verwendeten Abscheidvorgängen signifikant.

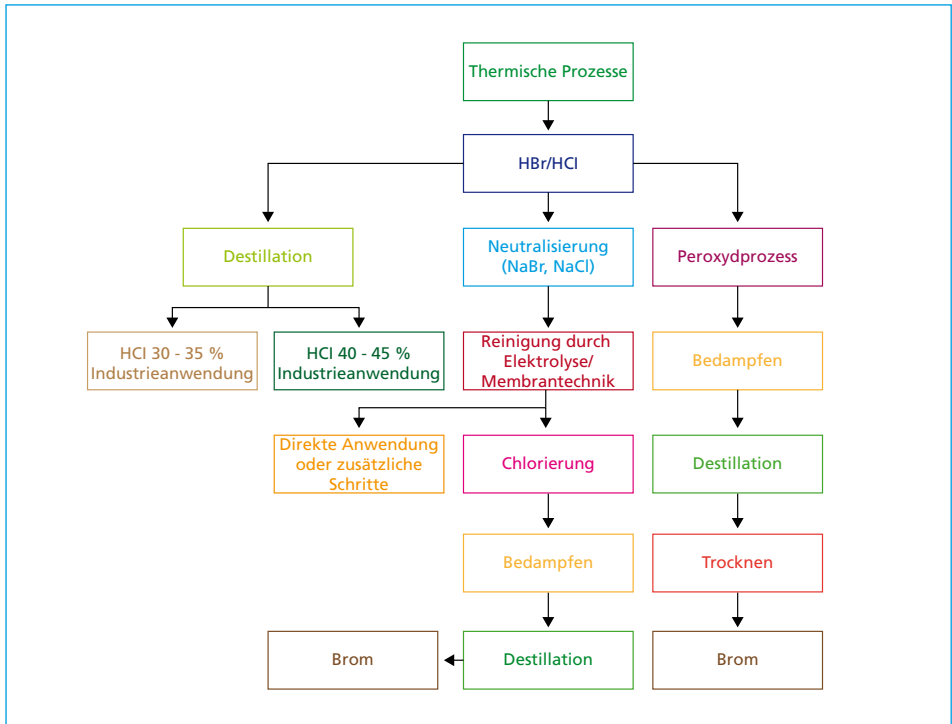


Bild 6: Mögliche Verfahrensabläufe zur Rückgewinnung von Brom aus WEEE

Quelle: Association of Plastics Manufacturers in Europe: Internet: <http://china.bsef.com/uploads/library/Tamara.pdf>

2. Charakterisierung des Einsatzmaterials

Als Probenmaterial kamen für die Versuche Leiterplatten aus gesammelten PCs und Laptops zum Einsatz, welche zuvor durch einen Schredder zerkleinert wurden. Für die Charakterisierung sind diese nach der Aufbereitung noch mittels flüssigen Stickstoffs zu mahlen, um eine Korngröße zwischen $500\ \mu\text{m}$ und $707\ \mu\text{m}$ zu erlangen. Die sehr duktile Kupferlaminatschicht musste entfernt werden, da diese trotz des kryogenen Mahlvorgangs keine Zerkleinerung erfuhr. Die Aufnahmen des Stereo- und Rasterelektronenmikroskops (REM) zeigen die Fraktion. Die Messung mittels energiedispersiver Röntgenanalyse verdeutlicht die Elementvielfalt, wobei die Hauptmetalle Al, Fe, Cu, Sn und Pb sind, sowie Si aus der Glasfasermatrix bzw. Br aus den flammhemmenden Substanzen. Die REM-Aufnahmen aus Bild 7 ermöglichen einen Einblick in die Struktur dieses Pulvers.

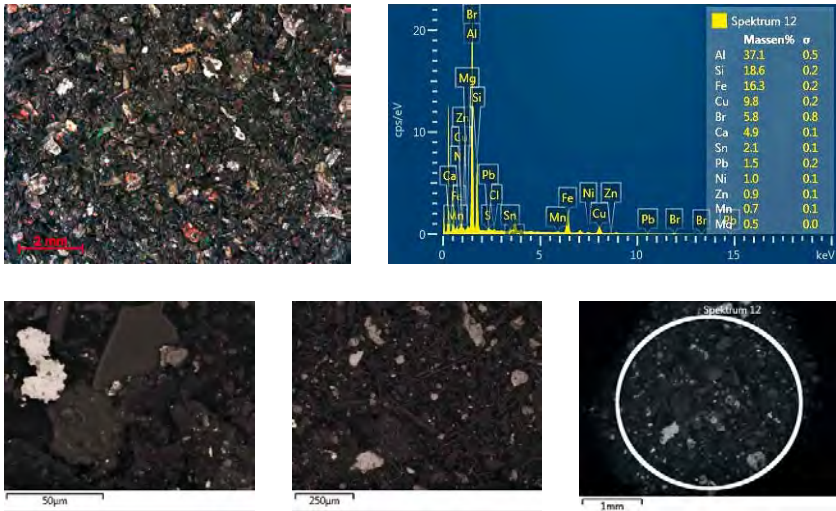


Bild 7: Stereomikroskopie, REM-Aufnahmen und EDX-Analysen der kryogen gemahlenden E-Schrottfraction

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung bietet die thermogravimetrische Analyse (TG/DTA), welche eine geringe Probenmenge (rund 50 mg) unter konstanter Aufheizrate (10 °C/min) erwärmt und den Massenverlust detektiert. Das zweite Signal, die sogenannte Differenz-Thermoanalyse, zeigt die Änderung der Temperatur zwischen einem Tiegel mit Probenmaterial und einem leeren Referenzgefäß. Durch das Einstellen einer neutralen Umgebung mittels Stickstoff lassen sich die Vorgänge einer Pyrolyse simulieren. Die in Bild 8 aufgezeichneten Messsignale stellen Versuche in inerter Atmosphäre (rote Linie) und unter Zufuhr von synthetischer Luft (grüne, unterbrochene Linie) dar. Der Startpunkt der Pyrolyse (einheitlich gewählt nach zwei Prozent Massenabnahme) ist bei beiden Versuchen nahezu ident und liegt bei 299 °C (N₂) und 288 °C (Luft). Ab 600 °C bleiben die Massen konstant und diese Temperatur stellt somit das Ende der Kunststoffabtrennung dar. Die Verluste, bzw. die zersetzte Organik betragen 20 Prozent unter Stickstoff. Durch die Sauerstoffzugabe bei der Verbrennung mittels synthetischer Luft erfolgt auch eine Oxidation des Kohlenstoffes. Die Gewichtsabnahme ist im Versuch bei 600 °C mit insgesamt 25 Prozent zu beziffern.

Die Aufnahmen des Schattenbilds mittels Erhitzungsmikroskop (EMI) zeigen eine Vergrößerung der Fläche aufgrund der Ausgasungsprozesse von organischen Bestandteilen. Das Material sinkt nach dem ersten Aufblähen wieder zusammen und durchläuft den Bereich zwischen 400 bis 600 °C ohne weitere Veränderung. Nachfolgend einsetzende und durch Energieeintrag gesteuerte Prozesse lassen die Probe bei zirka 1.250 °C auf ein Viertel ihrer Ausgangsfläche zusammenschmelzen.

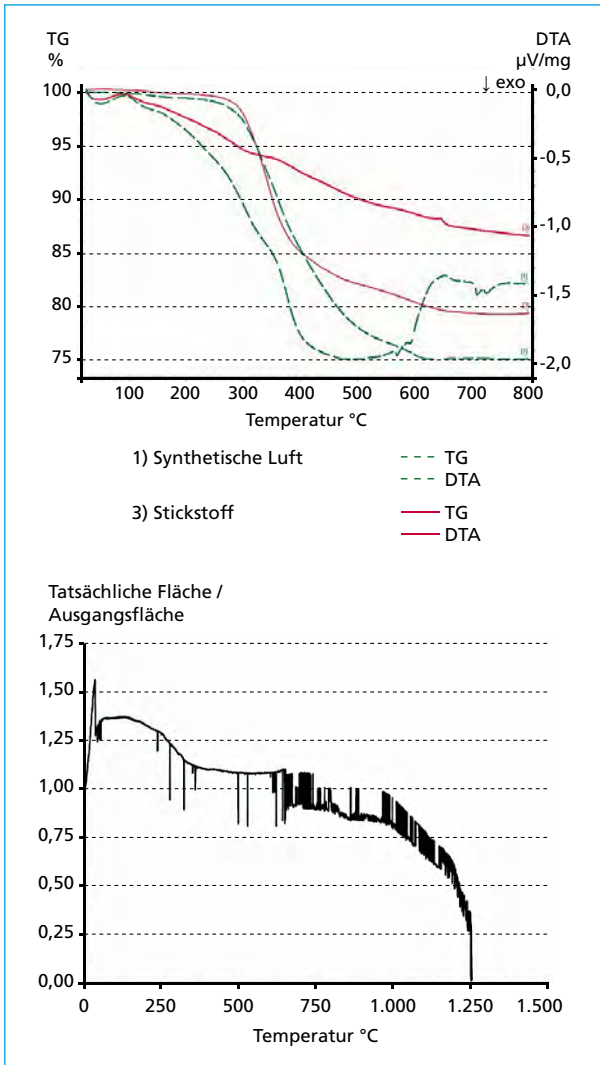


Bild 8:

TG-/DTA-Aufzeichnungen (oben) zum Vergleich zwischen Stickstoff (rot) und synthetischer Luft (grün, unterbrochen) und Schattenbildfläche des Leiterplattenschrottes bei steigender Temperatur im EMI (unten)

3. Metellanreicherung durch pyrolytische Vorbehandlung

Die Auswahl der Versuchsparameter für die drei Pyrolyseaggregate erfolgte unter Zuhilfenahme der TG-/DTA-Messungen. Der Temperaturbereich wurde zwischen 250 °C und 600 °C gewählt, aufgrund der Darstellung des gesamten Entgasungsbereiches. Die Versuchszeit variiert zwischen 30 Minuten und vier Stunden, um einerseits die Vorgänge bei kurzer thermischer Kontaktierung und andererseits mit ausreichender Zeit die auftretenden Verdampfungsprozesse zu untersuchen. Bild 9 zeigt die eingestellten Parameter bei den jeweiligen Aggregaten. Jene Versuche, welche mit einem Symbol (Stern [41] bzw. Dreieck [40]) gekennzeichnet sind, entstammen aus einer betreuten Master- bzw. Bachelorarbeit.

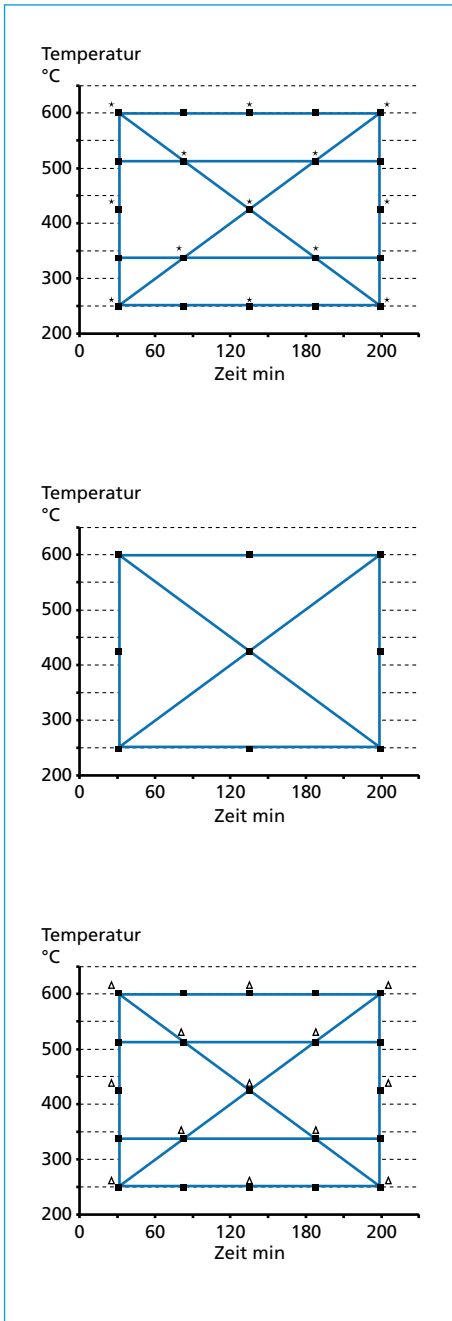


Bild 9: Illustrierung der Versuchsparameter für die stehende (oben), Upscale- (Mitte) und rotierende (unten) Pyrolyse

Die restlichen Experimente verlaufen nach einem Versuchsraaster, welche die mehrmalige Wiederholung der sogenannten Zentrumsparameter (425 °C, 135 Minuten) erfordert. Die eingesetzte Menge an geschredderten Leiterplattenschrotte beträgt 0,5 kg, 3 kg und 8 kg (rotierende-, stehende- sowie *UpScale*-Pyrolyse). Die beiden Varianten der Pyrolyse bzw. der Schritt zur Erhöhung des Einsatzes (sog. *UpScale*) ermöglichen einen Einblick in die Anreicherung von Kupfer und Edelmetalle aus PCBs.

Das entwickelte Aggregat aus Bild 10 (oben) umfasst eine stehende Stahlretorte, welche durch ein Rohr mit dem Abgaswäschersystem verbunden ist. Die drei Kilogramm Versuchsmaterial werden in einem Behälter platziert, im Stahlzylinder positioniert und nach dem Verschließen durch Einleiten von Stickstoff in eine inerte Atmosphäre gebracht. Je nach Versuchsparemeter erfährt die Probe eine Behandlung gemäß den gewählten Einstellungen. Die Haltezeit startet ab dem Erreichen der Prozesstemperatur. Nach deren Ende erfolgt ein Gegenwiegen und somit eine Bestimmung des verflüchtigten organischen Anteils. Das Wäschersystem besteht aus einem 120 Liter fassenden Wassertank ohne chemische Zusätze. Drei Pumpen drücken das Wasser durch Kegeldüsen, welche an verschiedenen Positionen angebracht sind. Dies ermöglicht eine Reinigung des Abluftstromes und das Auswaschen der freigesetzten Halogene. Im Anschluss folgen weiterer Behandlungsschritte durch einen Staubabscheider, bzw. einer zusätzlichen Abgasreinigung. Die Aufheizrate des Widerstandsofens liegt bei zirka 200 °C/h. Das *UpScale*-Aggregat beinhaltet einen

leistungsstärkeren Abgaswäscher mit zirka dem dreifachen Wassereinsatz. Die dabei eingesetzten acht Kilogramm Leiterplattenschrott werden durch einen Stahlbehälter von der Umgebung abgeschottet und mit N_2 umspült.



Bild 10: Entwickelte Pyrolyseeinrichtungen in stehender (oben) und rotierender (unten) Ausführung

Im Gegensatz dazu besteht die rotierende Pyrolyse aus einem Kurztrommelofen, in welchem die Retorte horizontal eingeschoben wird. Dort erfährt das Material eine Behandlung entsprechend den jeweiligen Temperaturen bzw. Zeiten. Die Drehzahl dieses Aggregates steuert ein Phasenwandler, welche bei konstant vier Umdrehungen in der Minute liegt und ein kaskadenartiges Wiegen erlaubt. Zur Bewegung des Einsatzgutes sind drei Krählarms im inneren Zylinder verschweißt. Das Einleiten des Abgases in das Wäschersystem (120 Liter) ermöglicht ein Abtrennen der Halogenverbindungen. Durch die Drehbewegung der Retorte kommt es auch zu einer besseren Durchmischung des Einsatzgutes und daraus folglich auch zu einer bessere Entgasung. Beim Vergleich der Ergebnisse aus Bild 11 fallen nicht nur die größere Massenabnahme auf, es zeigt sich auch die erhöhte Abtrennung der Organik bei geringerer Temperatur oder kürzeren

Pyrolysezeiten. Dies ist durch die zuvor genannten Effekte möglich. Beim Zentrumsversuch des stehenden Aggregats ist die durchschnittliche Gewichtsreduktion mit zirka 20 Prozent zu beziffern. Die Ergebnisse der rotierenden Pyrolyse sind im Schnitt um 4 bis 5 Prozent höher. Die Einstellung der maximale T- und t-Bedingungen erlauben zwischen 21 Prozent (stehend) und 27 Prozent (rotierend) Massenabnahme. Zur Bestätigung der Untersuchungen (stehende Bauart) wurden Experimente in einer größeren Pyrolysevorrichtung mit einem Einsatz von acht Kilogramm getätigt. Diese Steigerung ermöglicht den Vergleich bezüglich der Ergebnisse aus Versuchen im Labor- bzw. Technikumsmaßstab (sog. *UpScale*). Beide Formen des stehenden Einsatzes zeigen nahezu idente Ergebnisse. Einziger Unterschied ist die etwas kleineren Massenabnahme in allen Temperatur- und Zeitbereichen aufgrund der höheren Schütthöhe und so der schlechteren Wirkung der Ausgasung bei der Abtrennung von organischen Substanzen.

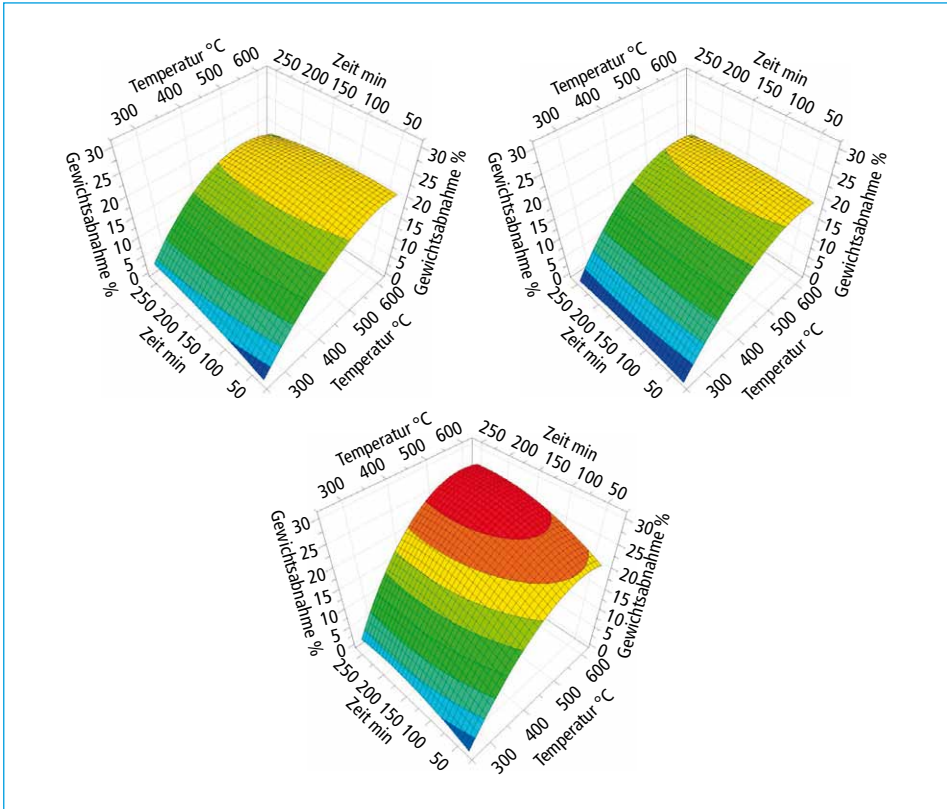


Bild 11: Darstellung der Versuchsergebnisse der stehenden, *UpScale*- und rotierenden Pyrolyse in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

4. Gewinnung von Brom aus Prozessabwässern

Die Wasserproben zur Bromrückgewinnung durchliefen das Auswaschen der Pyrolyseprodukte von 18,5 kg geschreddertem E-Schrott aus Experimenten mit verschiedenen Parametern und einer dabei zersetzter, verflüchtigten Organik von 2,7 kg. Die verwendete Flüssigkeit stammt aus dem 120 Liter fassenden Vorratsbehälter des Abgaswäschers. Die Analyse der vier entnommenen Proben (je 2 Liter) ergab einen durchschnittlichen Br-Gehalt von 653,25 mg/l (Sb: 0,03 mg/l; Cl: 97,25 mg/l; F: 2,6 mg/l). Aufgerechnet auf den gesamten Wasserinhalt ergibt dies eine Bromaufnahme von über 78 g. Zur Erhöhung der Konzentration wurden die vier Proben eingedampft, wobei das Destillat ständig einen pH-Wert von 7 aufwies und somit kein Säureaustrag stattfand. Zur weiteren Steigerung des Br-Gehaltes bildete jeweils zwei Proben das Einsatzmaterial für einen Versuch. Das Filtrieren und Erhitzen in einem Dreihalsrundkolben bis auf 85 °C zählte zu den Maßnahmen vor der Zugabe des Reaktionsmediums. Das durch das Mischen von Kaliumpermanganat und Salzsäure entstandene Chlorgas färbte beim Einleiten in die erwärmte Probenlösung die leicht grün-bräunlich, beinahe

durchsichtige Wäscherflüssigkeit in eine rot-orange Lösung. Der Gaseintrag erfolgte durch einen keramischen Spülstein, um die Kontaktzeit sowie -fläche zu erhöhen und für eine Durchmischung zu sorgen. Das $\text{Cl}_2(\text{g})$ oxidiert das Bromid-Ion zum Br-Molekül, welches durch Erhöhung des Partialdruckes ausdampfen kann. Dieser reichte jedoch während des Versuches, trotz nachgeschalteter Stickstoffspülung, nicht aus, um in die Dampfphase überzugehen. Es sammelte sich im flüssigen Aggregatzustand und ist in Bild 12 gut anhand der charakteristischen Färbung und dem zähen Fließverhalten zu erkennen. Der Auffangbehälter der Destillationskolone füllte sich nach geraumer Zeit der N_2 -Spülung mit bromangereichertem Wasser.



Bild 12: Versuchsaufbau zur Br-Herstellung (links) und gewonnenes Brom aus Prozessabwässern der Pyrolyse (rechts)

Ein Grund für die unzureichende Verdampfung könnte der Kontakt mit dem kalten Spülgas sein, welches so den Vorgang hemmt. Die Experimente zeigten jedoch, dass es durch die Zuhilfenahme von Verfahren aus der primären Br-Gewinnung möglich ist, einen toxischen Reststoff wieder in eine Quelle neuer Ressourcen umzuwandeln.

5. Zusammenfassung

Durch den Einsatz von modernen Analysemethoden zum besseren Verständnis der Vorgänge zur thermischen Entfernung von Leiterplattenkunststoffen wurden Voraussetzungen für die Versuchsplanungen geschaffen. Die Erweiterung der Pyrolyseuntersuchungen um eine Komponente (Drehbewegung des Einsatzgutes) ermöglichte nicht nur eine bessere Abtrennung der organischen Bestandteile bei geringeren Temperaturen und Verweilzeiten, sondern auch eine Steigerung der Überführung der Kunststoffe in die Gasphase. Das Erhöhen der Einsatzmengen zeigte nahezu dieselben Ergebnisse, wie die Experimente in kleinerem Maßstab. Die Pyrolyse verbessert die Eigenschaften beim Einschmelzen aufgrund des genauer vorherzusagenden und gleichmäßigeren Energieeintrages und ermöglicht die Nutzung der anfallenden flüssigen und gasförmigen Produkte innerhalb der Prozesskette. Die Anreicherung der Metalle im festen Produkt der pyrolytischen Vorbehandlung erlaubt die Gewinnung von Kupfer, Nickel und den Edelmetallen. Durch den Einsatz eines Gaswäschers ist die Reinigung des

Volumenstroms von Br, Cl und F gewährleistet. Die dabei auftretende Konzentrierung von Bromiden ermöglicht deren Aufarbeitung nach bereits in der primären Herstellung erprobten Systemen. Diese Maßnahme entspricht auch dem Recyclinggedanken, in dem sich die gebildeten Produkte zu neuen Rohstoffquellen entwickeln.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (BMWF) für die finanzielle Unterstützung.

6. Literatur

- [1] Akcil, A.; Tuncuk, A.; Stazi, V.; Yazici, E.Y.; Deveci, H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25, 2012, 28–37
- [2] Association of Plastics Manufacturers in Europe: Internet: <http://china.bsef.com/uploads/library/Tamara.pdf>
- [3] Boerrigter, H.: Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase II, Unit ECN Biomass of the Netherlands Energy Research Foundation (ECN), 2001
- [4] Böni, H.: Seltene Metalle in Elektro- und Elektronikaltgeräten, Präsentation, Internet: EMPA Akademie, Internet: www.empa.ch/plugin/template/empa/*/116094
- [5] Chiang, H.-L.; Lin, K.-H.: Exhaust constituent emission factors of printed circuit board pyrolysis processes and its exhaust control, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 264, 2014, S. 545–551
- [6] Chiang, H.-L.; Lin, K.-H.: Liquid oil and residual characteristics of printed circuit board recycle by pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 271, 2014, 258–265
- [7] Cui, J.; Zhang, L.: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2008, 228–256
- [8] Development of a Process Model for a Peirce-Smith Converter, Internet: https://pure.ltu.se/portal/files/52769535/Andreas_Lennartsson_Konfidentiell.pdf
- [9] Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X.: Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 392–399
- [10] EEa-Europa: Internet: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/electric-and-electronic-equipment-put/#tab-chart_1
- [11] Environment Australia : Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra, 1999
- [12] Foulletier, J.; Flandinet, L.; Tedjar, F.; Ghetta, V.: Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213–214, 2012, S. 485–490
- [13] Gerhartz, W. (Hrsg): Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Volume A4, 5. Auflage, VCH-Verl.-Ges, 1986, 391–403
- [14] Goosey, M.; Kellner, R.: Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, 29, 2003, 33–37

- [15] Grause, G.; Furusawa, M.; Okuwaki, A.; Yoshioka, T.: Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere*, Vol. 71(5), 2008, 872–878
- [16] Guo, Q.; Yue, X.; Wang, M.; Liu, Y.: Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed, *Powder Technology*, Vol. 198, 2010, 422–428
- [17] Hadi, P.; Xu, M.; Lin, C. S.K.; Hui, C-W.; McKay, G.: Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 2015, S. 234–243
- [18] Hagelücken, C.: Edelmetallrecycling – Status und Entwicklungen. Heft 121 der Schriftreihe der GDMB, 163–178, 2010, Deutschland
- [19] Hall, W.J.; Williams, P.T.: Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 79, 2007, S. 375–386
- [20] Hall, W. J.; Williams, P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 51, 2007, 691–709
- [21] Jie, G.; Ying-Shun, L.; Mai-Xi, L.: Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, 2008, 185–189
- [22] Kim, B.-S.; Lee, J.-C.; Seo, S.-P.; Park, Y.-K.; Sohn, H.Y.: A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, *JOM*, 2004, 56/12, 55–58
- [23] Koch, W.: Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro und Elektronikgeräten – die Haloclean-Pyrolyse, Institut für technische Chemie von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart, 2007
- [24] Li, J.; Duan, H.; Yu, K.; Wang, S.: Interfacial and Mechanical Property Analysis of Waste Printed Circuit Boards Subject to Thermal Shock, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, 2010, 229–236
- [25] Li, J.; Zeng, X.: Recycling printed circuit boards, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 2012, Woodhead Publishing Limited, 287–311
- [26] LME, Internet: <https://www.lme.com>
- [27] Long, L.; Sun, S.; Zhong, S.; Dai, W.; Liu, J.; Song, W.: Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177, 2010, S. 626–632
- [28] Luda, M.P.: Pyrolysis of WEEE plastics, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 2012, Woodhead Publishing Limited, 239–263
- [29] Marco, I. de.; Caballero, B.M.; Chomón, M.J.; Laresgoiti, M.F.; Torres, A.; Fernández, G.; Arnaiz, S.: Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, 2008, 179–183
- [30] Metal prices, Internet: <http://www.metalprices.com>
- [31] Ogunniyi, I.O.; Vermaak, M.K.G.; Groot, D.R.: Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, *Waste Management*, 29, 2009, 2140–2146
- [32] Price of Raw Materials, *Erzmetall-World of Metallurgy*, Vol.67, 2014, 320
- [33] Qiu, K.; Zhou, Y.: A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, 2010, S. 823–828
- [34] Qiu, K.; Zhou, Y.; Wu, W.: Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology, *Waste Management*, Vol. 31, 2011, 2569–2576

- [35] Quan, C.; Li, A.; Gao, N.; Dan, Z.: Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 89, 2010, 102–106
- [36] Reuter, M. A.; Hudson, C.; van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C.: *UNEP Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel*, 2013
- [37] Rhamdhani, M.; Khaliq, A.; Brooks, G.; Masood, S.: Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, 3, 2014, 152–179
- [38] Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlamentes und Rates über Elektro- und Elektronik-Altgeräte. *Amtsblatt der Europäischen Union*. 2003
- [39] Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlamentes und Rates über Elektro- und Elektronik-Altgeräte. *Amtsblatt der Europäischen Union*. 2012
- [40] Sagadin, C.: laufende Bachelorarbeit: Arbeitstitel: Optimierung der Pyrolyse von Elektronikschrotten der Abfallkategorie 3, Montanuniversität Leoben, voraussichtlicher Abschluss 2015
- [41] Sorger, C.: Masterarbeit: Auswirkungen der Pyrolyse auf die metallurgische Weiterverarbeitung von Elektronikschrotten, Montanuniversität Leoben, 2014
- [42] StEp: Internet: <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-world.html>
- [43] StEp: Internet: <http://www.step-initiative.org/index.php/overview-eu.html>
- [44] Tukker, A.: Chemical or feedstock recycling of WEEE products, *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 2012, Woodhead Publishing Limited, 265–283
- [45] Umweltbundesamt (Hrsg.): *Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten*, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>, 2014
- [46] UNEP: E-waste, the hidden side of IT equipment`s manufacturing and use: Internet: http://www.grid.unep.ch/products/3_Reports/ew_ewaste.en.pdf
- [47] Williams, I.D.; Ongondo, F.O.; Cherrett, T.J.: How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, *Waste Management*, 31, 2011, S. 714–730
- [48] Xu, Z.; Guo, J.; Guo, J.: Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 2009, 567–590
- [49] Yamane, L.H.; Moraes, V. T. de; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S.: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, 31, 2011, 2553–2558
- [50] Zhang, Y.; Liu, S.; Xie, H.; Zeng, X.; Li, J.: Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 2012, 560–568
- [51] Zhou, G.; Luo Z.; Zhai X.: Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB, *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, 2007, 155-162

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 8

ISBN 978-3-944310-20-6 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Carolin Bienert, Janin Burbott,
Max Müller, Cordula Müller
Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.