



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7301

Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten – die „Haloclean“-Pyrolyse

W. Koch

Institut für Technische Chemie

Juli 2007

Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7301

**Entwicklung eines thermisch-chemischen
Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus
Elektro- und Elektronikaltgeräten - die
„Haloclean“-Pyrolyse**

Wolfgang Koch

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073016

**Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur
Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten
- die „Haloclean“-Pyrolyse**

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Wolfgang Koch
aus Aachen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Seifert
Mitberichter: Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2006

Institut für Technische Chemie
Forschungszentrum Karlsruhe

2006

Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten - die „Haloclean“-Pyrolyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein thermisch-chemisches Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott getestet, erweitert und verbessert. Das Verfahren teilt geschredderten Elektronikschrott in einen Wertstoff- und einen Energiestrom auf, so dass eine Weiterverwertung des Elektronikschrottes in existierenden Verfahren optimiert werden kann.

In einer zweistufigen Pyrolyse werden die Kunststoffbestandteile in Öl und Gas umgewandelt. Daraus lassen sich durch einen weiteren chemischen Verfahrensschritt Brom und andere Halogene wiedergewinnen; die entstandenen Öle und Gase sind als chemischer Rohstoff oder Brennmaterial einsetzbar. Aus dem verbleibenden Rückstand der Pyrolyse werden Edelmetalle und andere Metalle abgeschieden.

Herzstück des Verfahrens ist ein gasdichtes Drehrohr mit Förderschnecke und Kugeln als Wärmeträger, der patentrechtlich geschützte Haloclean[®]-Reaktor. Hierzu wurden Anlagen im Labor- und im Technikumsmaßstab aufgebaut und in Betrieb genommen. Sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab wurden unterschiedlichste Elektronikschrottfractionen zersetzt. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage für die Planung und Entwicklung einer großtechnischen Anlage, die von der Firma Sea Marconi, Italien, verwirklicht wird.

Development of a thermal-chemical process for the treatment of waste electrical and electronic equipment - „the Haloclean“- pyrolysis

In the context of these studies a thermal-chemical process for the treatment of electronic scrap was tested, extended and improved. The process divides shredded electronic scrap into a valuable material stream and an energy flow, so that a further use of the electronic scrap in existing processes can be optimized. In a two-stage pyrolysis the plastic components are converted into oil and gas. A further chemical process step recovers bromine and other halogens out of these products. From the remaining pyrolysis residue precious metals and other metals can be separated. Heart of the process is a gas-tight rotary kiln equipped with a screw and spheres for improving heat transfer, the patented Haloclean[®] reactor. Therefore, different plants have been developed and set into operation in laboratory and technical scale. Both in laboratory and technical scale different electronic scrap fractions have been decomposed. The results gained in this work lead to the technical base for engineering a demonstration plant, which will be carried out by the company Sea Marconi, Italy.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung	7
2 Verfahren zur Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten (ohne Pyrolyseverfahren)	11
2.1 Mechanische Aufbereitung von Elektronikschrott	13
2.2 Der Kupferschmelzprozess	14
2.3 Spezielle Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott	15
2.3.1 Regranulat für die Herstellung von TV-Gehäusen Sysplast®	15
2.3.2 Der CreaSolv®-Prozess	16
2.3.3 Hydrometallurgische Recyclingverfahren	17
2.4 Energetische Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten	18
2.4.1 Verbrennung	18
2.4.2 Der Oxyreducer™-Prozess	19
3 Pyrolytische Verfahren zur Behandlung von Elektronikschrott	21
3.1 Bekannte Verfahren zur Pyrolyse von Elektronikschrott	21
3.2 Die fraktionierte Pyrolyse	24
3.3 Haloclean® - der aktuelle Prozess	26
3.4 Der Haloclean®-Reaktor	28
4 Versuchseinrichtungen zur gestuften Pyrolyse	33
4.1 Das Labordrehrohr	33
4.2 Der Haloclean®-Reaktor im Technikumsmaßstab	35
4.3 Die Anlage Haloclean® und PYDRA im Forschungszentrum Karlsruhe	36
5 Versuche im Pyrolyse-Drehrohrsystem	40
5.1 Versuchsdurchführung, Betriebsweisen des Haloclean®-Reaktors	40
5.2 Vorversuche zur Pyrolyse von Elektronikschrott im Haloclean®-Reaktor	42
5.2.1 Versuche zur Zersetzung von Elektronikschrott im Labordrehrohr	42
5.2.2 Ermittlung der Verweilzeitverteilung des konventionellen Drehrohres der PYDRA ..	43
5.2.3 Verfahrenstechnische Prüfungen zum Haloclean®-Reaktor	44
5.2.4 Vorversuche zur Pyrolyse von Elektronikschrott im Haloclean®-Reaktor mit Elektroniklaminaten der Firma Isola	46
5.3 Versuche an der Haloclean®-Anlage mit Elektronikschrott aus Leiterplatten	48
5.3.1 Untersuchung der Pyrolyserückstände	49

5.3.2 Untersuchung der Pyrolyseöle	56
5.4 Versuche an der Haloclean [®] -Anlage mit Elektronikschrott aus Monitorgehäusen.....	61
5.5 Versuche an der Haloclean [®] -Anlage mit Elektronikschrott aus Mobiltelefonen.....	64
6 Beschreibung der Zersetzung von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Reaktor mit formalkinetischen Daten.....	68
6.1 Grundlagen zur Formalkinetik	68
6.2 Bestimmung der formalkinetischen Daten	69
6.3 Die Zersetzung im Labordrehrohr	70
6.4 Die Zersetzung im Haloclean [®] -Reaktor	71
7 Debromierung der Pyrolyseöle.....	73
7.1 Untersuchungen im Mikromaßstab zur Pyrolyse von Elektronikschrott mit Scavengern und Katalysatoren.....	73
7.2 Untersuchungen im Labordrehrohr mit Scavengern	79
7.3 Nachbehandlung der Pyrolyseöle mit Katalysatoren	82
7.4 Behandlung der Pyrolyseöle mit Polypropylen.....	89
7.4.1 Grundlagen.....	89
7.4.2 Vorversuche	90
7.4.3 Der Polypropylen-Reaktor	94
7.4.4 Erste Versuche im Polypropylen-Reaktor.....	97
8 Optimierung der Haloclean[®]-Anlage.....	100
9 Zusammenfassung und Ausblick	109
9 Anhang	111
9.1 Übersicht der Pyrolyseversuche	111
9.2 Verwendete Elektronikschrottfractionen.....	113
9.3 Gaschromatogramme, identifizierte Verbindungen	113
9.3 Schematische Darstellung des Labordrehrohr.....	117
9.4 Schematische Darstellung des Haloclean [®] -Drehrohrs im Technikumsmaßstab	119
9.5 Publikationen/Tagungsbeiträge	120
Symbolverzeichnis.....	122
Literaturverzeichnis.....	124

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylbutadienstyrol
DTG-Kurve	differenzierte thermogravimetrische Kurve
EAG	Elektro- und Elektronikaltgeräte
ElektroG	Elektro- und Elektronikgerätegesetz
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
HIPS	Schlagzähes Polystyrol
PBDD	Polybromierte Dibenzo-p-dioxine
PBDF	Polybromierte Dibenzofurane
PCB	Polychlorierte Bisphenole
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PYDRA	Pyrolyse-Drehrohranlage (im Forschungszentrum Karlsruhe)
RoHS	Restriction of the use of certain hazardous substances
SAN	Styrolacrylnitrilcopolymer
TBBA	Tetrabromobisphenol-A
TG-MS	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment

1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Der Markt der Elektro- und Elektronikgeräte gehört zu den am schnellsten wachsenden Märkten überhaupt. Es gibt kaum noch Lebensbereiche, in die Elektro- und Elektronikgeräte keinen Einzug gehalten haben. Der Austausch dieser Geräte durch technische Innovationen und durch ständig neue Anwendungsgebiete beschleunigt sich außerdem immer stärker. 1998 fielen in der Europäischen Union schon ca. 6 Millionen Tonnen Elektro- und Elektronikaltgeräte (EAGs, „Elektronikschrott“) an, wobei dieser Wert voraussichtlich um mindestens 3-5 % jährlich zunehmen wird.^[1, 2] Das prognostizierte Elektronikschrottaufkommen für Deutschland wird mangels fundierter Zahlen mit 800 000 bis 2 000 000 Tonnen pro Jahr angegeben.^[3-7]

Elektro- und Elektronikaltgeräte umfassen Produkte mit sehr unterschiedlicher Nutzungsdauer, weit auseinander klaffenden Anschaffungspreisen und sehr unterschiedlichen Nutzungsprofilen. Aus ökologischer Sicht stellt diese große Produktpalette ein schwer kalkulierbares Gemisch von Schad- und Wertstoffen dar. Bei den Wertstoffen handelt es sich um Metalle, besonders Edelmetalle. Schadstoffhaltige Bauteile sind z.B. Quecksilberschalter, PCB-haltige Kondensatoren, Bildschirme, FCKW-haltige PUR-Schäume oder Leiterplatten.^[8]

Zur Zeit werden mehr als 90 % der Elektro- und Elektronikaltgeräte auf Abfalldeponien gelagert, in Müllverbrennungsanlagen verbrannt oder ohne Vorbehandlung verwertet, wodurch Wertstoffe verloren gehen und Schadstoffe in die Umwelt gelangen können.^[1] Mit dem Ziel einer Verringerung der Umweltbelastung durch Elektro- und Elektronikaltgeräte hat die Europäische Union in Produktverantwortung der Hersteller am 27. Januar 2003 zwei Richtlinien erlassen: die **Richtlinie 2002/96/EG über Elektro- und Elektronik-Altgeräte („WEEE Richtlinie“)** und die **Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten („RoHS Richtlinie“)**. Diese Richtlinien enthalten Regelungen für Produktkonzeption, getrennte Sammlung, Behandlung und Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten, wobei nach verschiedenen Gerätekategorien unterschieden wird (vgl. Tabelle 1.1). Prinzipiell ist dabei der **Wiederverwendung** ganzer Geräte („reuse“) der **Verwertung** der Vorzug zu geben. Unter Wiederverwendung werden dabei alle Maßnahmen verstanden, bei denen die Elektro- und Elektronikaltgeräte oder deren Bauteile zu dem gleichen Zweck verwendet werden, für den sie entworfen wurden. Bei der Verwertung wird zwischen stofflicher, rohstofflicher und energetischer Verwertung unterschieden. Rohstoffliche bzw. wertstoffliche Verwertung („**Recycling**“) ist die in einem Produktionsprozess erfolgende Wiederaufarbeitung der Abfallmaterialien für den ursprünglichen Zweck oder für andere

Zwecke, jedoch unter Ausschluss der energetischen Verwertung. Unter energetischer Verwertung versteht man die Verwendung von brennbarem Abfall zur Energieerzeugung durch direkte Verbrennung mit oder ohne Abfall anderer Art.

Bis zum 31. Dezember 2006 müssen je nach Gerätekategorie 70 % bis 80 % aller Elektro- und Elektronikaltgeräte verwertet werden, wobei die meisten Geräte der Wiederverwendung oder dem Recycling zugeführt werden müssen. Die Wiederverwertungs- und Recyclingquoten liegen zwischen 50 % und 75 % aller Elektro- und Elektronikaltgeräte (siehe Tabelle 1.1).

Gerätekategorie	Verwertungs- quote	Wiederverwendungs- und Recyclingquote
Haushaltsgroßgeräte (Kühlschränke, Waschmaschinen etc.)	80 %	75 %
Automatische Ausgabegeräte (z.B. Heißgetränkeautomaten)	80 %	75 %
Haushaltskleingeräte (Toaster, Waagen etc.)	70 %	50 %
Beleuchtungskörper (Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen, Natriumdampflampen etc.; ausgenommen sind Wohnraumleuchten und Glühbirnen)	70 %	50 %
Elektrische und elektronische Werkzeuge (Bohrer, Nähmaschinen etc.)	70 %	50 %
Spielzeug, Freizeit- und Sportgeräte (elektrische Eisenbahnen, Videospiele, Geldspielautomaten etc.)	70 %	50 %
Überwachungs- und Kontrollinstrumente (z.B. Rauchmelder, Thermostate)	70 %	50 %
IT- und Telekommunikationsgeräte (Computer, Drucker, Telefone etc.)	75 %	65 %
Geräte der Unterhaltungselektronik (Fernsehgeräte, Hi-Fi-Anlagen etc.)	75 %	65 %
Medizinische Geräte (z.B. Dialysegeräte)	80 %	75 %

Tabelle 1.1: Verwertungs-, Wiederverwendungs- und Recyclingquoten von Elektro- und Elektronikaltgeräten nach Gerätekategorien gemäß der WEEE-Richtlinie.

Die WEEE- und RoHS-Richtlinien traten am 13. Februar 2003 in Kraft, für ihre Umsetzung in nationales Recht hatten die Mitgliedstaaten Zeit bis zum 13. August 2004. In Deutschland wurde am 23. März 2005 die nationale Umsetzung, das Gesetz über das Inverkehrbringen, die

Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (**Elektro- und Elektronikgerätegesetz – ElektroG**), im Bundesgesetzblatt veröffentlicht.

Der Anteil der Kunststoffe in Elektro- und Elektronikgeräten liegt je nach Gerätekategorie zwischen 3 % (Medizinausrüstung) und 58 % (Telekommunikationsgeräte). Durchschnittlich wird er mit etwa 20 % angegeben.^[9] Um die in der WEEE-Richtlinie geforderten Wiederverwendungs- und Recyclingquoten zu erfüllen, muss ein Teil dieser Kunststoffe in Zukunft recycelt werden. Bislang gibt es jedoch nur sehr wenige Verfahren zum Recyceln der je nach Gerätekategorie unterschiedlich stark schadstoffbelasteten Kunststoffe aus Elektro- und Elektronikgeräten (vgl. Kapitel 2). Es besteht daher ein dringender Bedarf an der Entwicklung neuer Verfahren,¹ wobei nach dem ElektroG dafür in Deutschland sowohl mit den Herstellern als auch mit den Entsorgern zusammengearbeitet werden muss.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, ein neues Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Kunststoffe aus Elektro- und Elektronikgeräten zu realisieren. Es sollte die thermische Zersetzung verschiedener Elektronikschrottfractionen im Labor- und Pilotmaßstab mit Hilfe der Zersetzung im Mikromaßstab beschrieben und nach Wegen gesucht werden, die Schadstoffbildung zu minimieren. Die Arbeit entstand im Rahmen zweier EU-Projekte, Halocleanconversion und Halocleanapplication.^[13, 14]

Das Prozessprinzip ist eine zweistufige Pyrolyse in einem geeigneten Reaktor, dem patent- und markenrechtlich geschützten Haloclean[®]-Reaktor.^[15] Das Einsatzmaterial wird dabei thermisch zu **Pyrolysedampf** zersetzt, der teilweise zu **Pyrolyseöl** kondensiert werden kann, übrig bleibt ein **Pyrolysepermanentgas**. Ein weiteres Pyrolyseprodukt ist der **Pyrolyserückstand**.

Hauptziel des Prozesses ist es, die Produkte Pyrolyseöl, Pyrolysepermanentgas und Rückstand weiterverwenden zu können. Dabei ist der Pyrolyserückstand, bedingt durch seinen oft hohen Edelmetallgehalt, das ökonomisch wichtigste Produkt. Hier sollte besonders Wert auf die Möglichkeit einer weiteren mechanischen Aufbereitung gelegt werden. Das bedeutet, dass der Rückstand nicht verklumpen soll, er sollte so beschaffen sein, dass er z.B. durch Sieben in verschiedenen Fraktionen, wie Metalle, Inerte und Koks, aufgetrennt werden kann. Außerdem sollte die Konzentration an Gefahrstoffen (Dioxinen und Furanen) die in der Chemikalien-

¹ Dies betonen z. B. auch Plastics Europe Deutschland^[10] die Technologieentwicklungs GmbH für ökoeffiziente Polymerverwertung^[11] und der ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V.^[12] in einer gemeinsamen Presse – Information vom 11.08.2004.

verbotsverordnung aufgeführten Grenzwerte nicht überschreiten, um so z. B. einen Transport ohne Auflagen zu gewährleisten.

Die Pyrolyseöle andererseits sollten mindestens so weit frei von Schadstoffen (Halogenen) sein, dass sie als Energieträger in einem Dieselaggregat verwendet werden können. Noch besser sollten sie so beschaffen sein, dass sie in einem existierenden rohstofflichen Verfahren wie der Synthesegasherstellung für die Methanol-Synthese verwendet werden können. Insbesondere sollte auf die Rückgewinnung von Brom als Wertstoff eingegangen werden. Das Pyrolysepermanentgas sollte als Prozessenergie genutzt werden können.

Nach einer Zusammenfassung der bekannten Verfahren und Methoden zur Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten in Kapitel 2 mit Ausnahme der Pyrolyse wird in Kapitel 3 auf ein Pyrolyseverfahren und insbesondere auf die Besonderheiten des in dieser Arbeit optimierten Haloclean[®]-Prozesses und des dabei zum Einsatz gebrachten Haloclean[®]-Reaktors eingegangen. In Kapitel 4 werden die verwendeten Versuchseinrichtungen zum Haloclean[®]-Prozess beschrieben, zu einem das einmal das für den Labormaßstab entwickelte und gebaute Drehrohr und zum anderen das im Technikumsmaßstab eingesetzte Drehrohr. Letzteres wurde in eine bereits existierende Anlage zur Pyrolyse von Kunststoffen (PYDRA) im Forschungszentrum Karlsruhe integriert. In den Kapiteln 5 bis 8 werden schließlich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente vorgestellt, wobei zunächst die Versuche zur Verwertung von Elektronikschrottfractionen in den beiden Haloclean[®]-Reaktoren zusammengefasst werden (Kapitel 5). In Kapitel 6 wird die Zersetzung von Elektronikschrott mit Hilfe von formalkinetischen Daten aus dem Mikromaßstab beschrieben und in Kapitel 7 schließlich auf die Versuche mit Katalysatoren und Scavengern bzw. die Nachbehandlung der Pyrolyseöle eingegangen, worauf der hierfür entwickelten „Polypropylenreaktors“ ausführlich beschrieben wird. In Kapitel 8 werden die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln durch detaillierte Untersuchungen zu einem in kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführten Versuch ergänzt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 9.

2 Verfahren zur Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten (ohne Pyrolyseverfahren)

Die Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten erfolgt in Deutschland momentan nach separater Sammlung und manueller Zerlegung. Die Demontage wird auch weiterhin vom Gesetzgeber vorgeschrieben. Hierbei entstehen im Wesentlichen sieben unterschiedliche Fraktionen, die sich in ihrer Zusammensetzung und damit in ihrer Schadstoffbelastung und den Möglichkeiten zu ihrer Verwertung prinzipiell unterscheiden. ^[2, 16] Diese sind zum einen funktionsfähige Bauteile, die als einzige direkt weiterverwendet werden können, zum anderen Metalle, reine Kunststoffe, außerdem Kabel, Gehäuse, Leiterplatten sowie eine Fraktion aus Steckern und Schaltern. Bei der Verwertung der letzten vier der genannten Fraktionen ist problematisch, dass sie einen hohen Anteil an Schadstoffen aus flammgeschützten Kunststoffen aufweisen. Zu ihrer rohstofflichen/werkstofflichen Verwertung existieren bislang nur sehr wenige und teilweise sehr spezielle Verfahren. In größerem Maßstab werden nur zwei Verfahren angewandt: die mechanische Aufbereitung sowie das Kupferschmelzverfahren.^[17]

In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Fraktionen aufgeführt, die bei der manuellen Zerlegung von Elektro- und Elektronikaltgeräten anfallen. Daneben sind ohne Anspruch auf Vollständigkeit Verfahren aufgelistet, die für die Verwertung der verschiedenen Fraktionen in Frage kommen, wobei deutlich gemacht wird, inwieweit das entsprechende Verfahren einer rohstofflichen/werkstofflichen Verwertung im Sinne der WEEE-Richtlinie entspricht, oder ob dabei einzelne, kleinere Fraktionen entstehen, die wieder deponiert bzw. energetisch verwertet werden müssen.

Beispielsweise können die aus Elektro- und Elektronikaltgeräten ausgebauten Leiterplatten mit ihrem hohen Anteil an Edelmetallen und flammgeschützten Kunststoffen direkt dem Kupferschmelzverfahren zugeführt werden. Dies entspricht einer rohstofflichen/werkstofflichen Verwertung der Metalle dieser Fraktion, der Kunststoffanteil dieser Fraktion wird dabei nur zum Teil als Reduktionsmittel verwendet, hauptsächlich wird er energetisch genutzt. Es lohnt sich darüber hinaus aber auch, die Leiterplatten hydrometallurgisch aufzubereiten. Dies entspricht ebenfalls einer rohstofflichen/werkstofflichen Verwertung der Metalle, der dabei anfallende Rest muss allerdings deponiert oder verbrannt werden. Als drittes Verfahren für die Verwertung der Leiterplattenfraktion aus Elektro- und Elektronikaltgeräten kommt die mechanische Aufbereitung in Frage; hierbei wird eine fast reine Metallfraktion erhalten, die verhüttet werden kann, die anfallende Kunststofffraktion wird entweder deponiert oder energetisch verwertet. Bei

der energetischen Verwertung können neben der üblichen Verbrennung prinzipiell auch spezielle Verfahren wie der Oxyreducer™-Prozess angewendet werden.

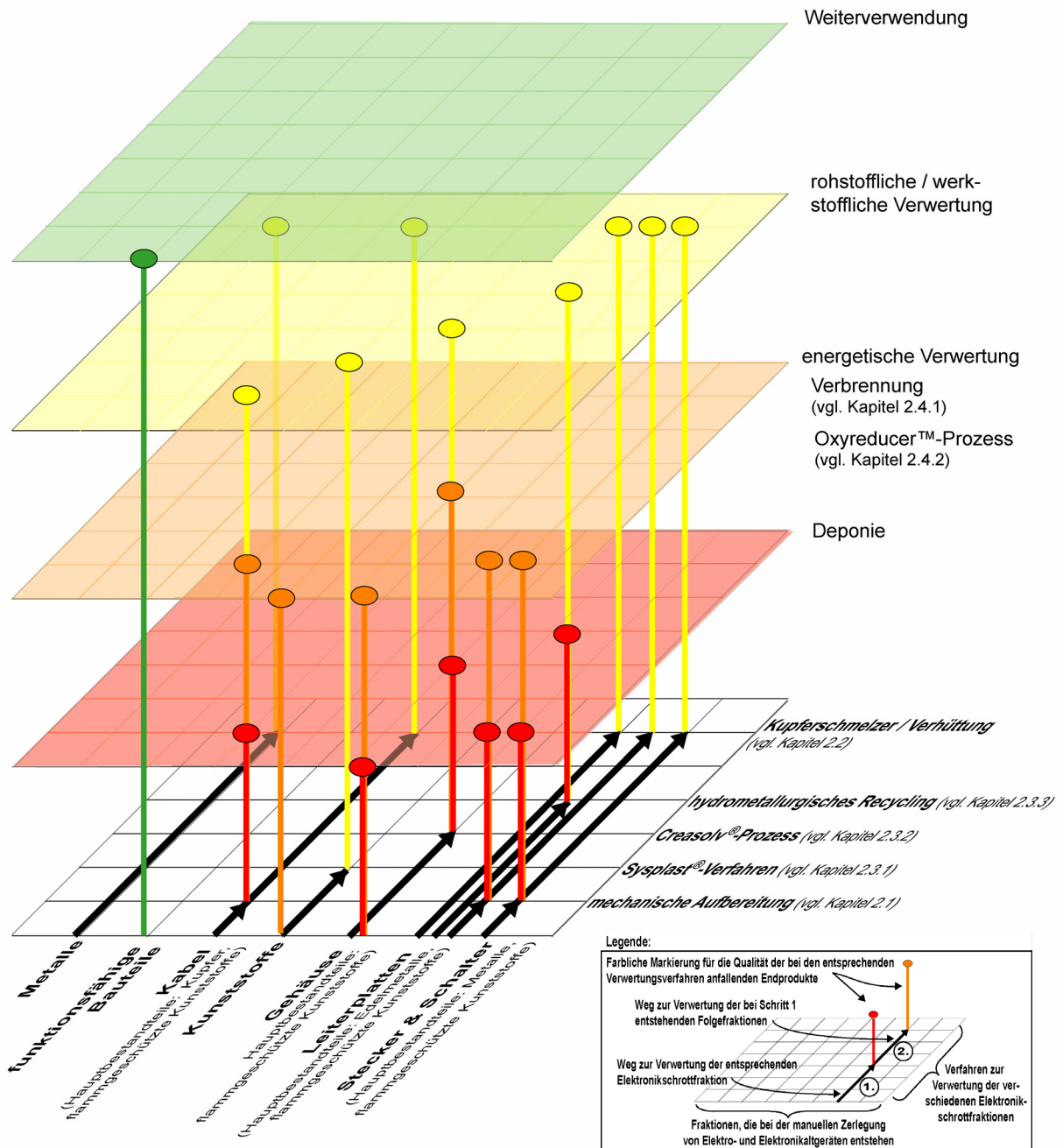


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einiger Verfahren zur Verwertung der verschiedenen Fraktionen, die bei der manuellen Zerlegung von Elektro- und Elektronikaltgeräten anfallen.

Um einen Überblick über den Stand der Technik zu geben, werden im Folgenden die verschiedenen in Abbildung 2.1 aufgeführten Verfahren detailliert beschrieben.

2.1 Mechanische Aufbereitung von Elektronikschrott

Die mechanische Aufbereitung stellt derzeit das am häufigsten angewendete Verfahren zur Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten dar.^[17] Hierbei werden die nach der Demontage der Geräte anfallenden Fraktionen, die aus mehr oder weniger stark verbundenen Metall-Kunststoff-Gemischen bestehen, mechanisch auf Korngrößen von unter 1 mm zerkleinert und die einzelnen Komponenten auf Grund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften angereichert. Die hierbei zum Einsatz kommenden Verfahren sind das Windsichten, die Flotation, die Magnetabscheidung oder Verfahren, die auf der unterschiedlichen Infrarotlicht-Absorption der verschiedenen Kunststoffe basieren.^[18, 19]

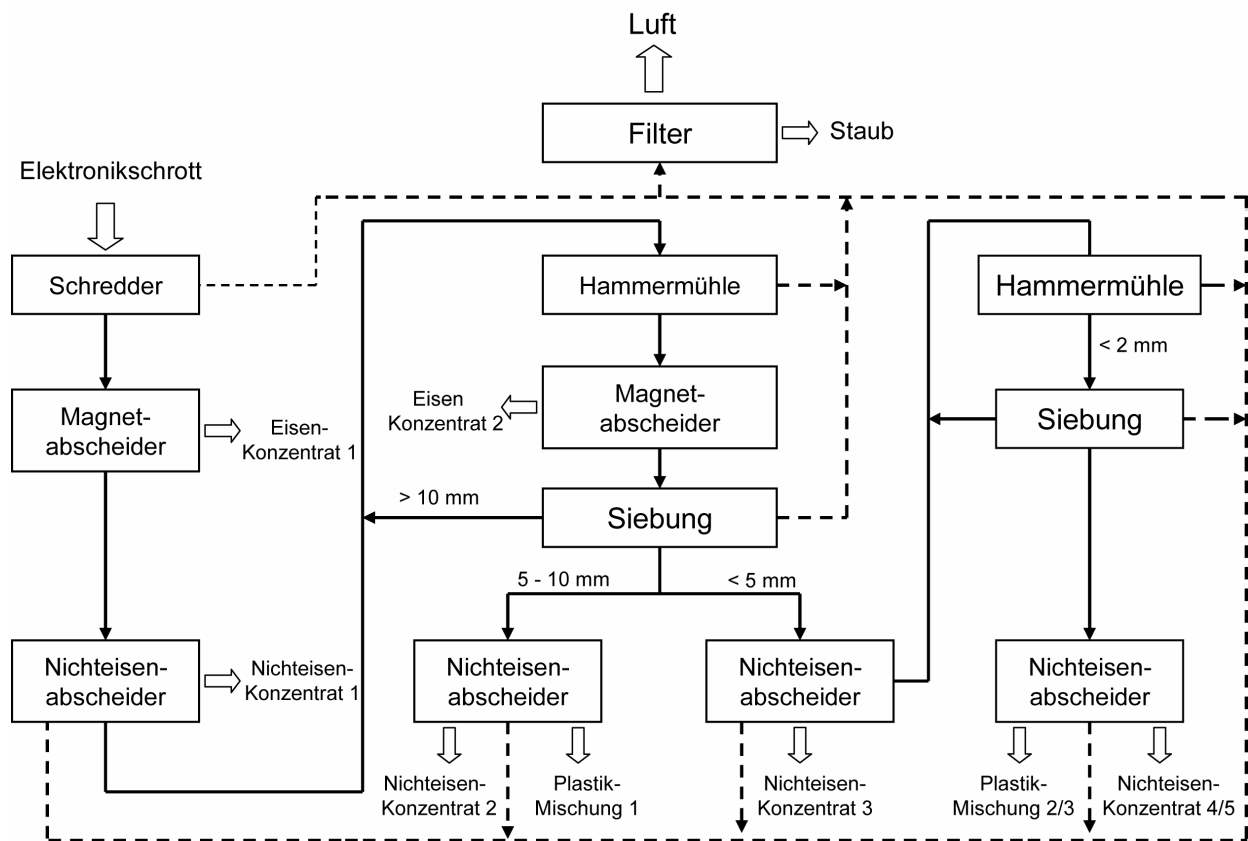


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der mechanischen Recyclinganlage Electrocyling.^[20]

Ein Beispiel für eine Anlage, in der Elektronikschrott mechanisch aufbereitet wird, ist die 1994 für die Firmen Alcatel SEL, Deutsche Telekom AG, Preussag AG und Siemens AG^[20-22] konstruierte und in Betrieb genommene Electrocyling-Anlage. Sie wurde auf einen maximalen Umsatz von 21000 t/a ausgelegt. Die Recyclinganlage wurde modular aufgebaut und ist somit leicht zu modifizieren. In ihrem Trennprinzip basiert sie auf einer dreistufigen Anreicherungsanlage, wobei in jeder Stufe jeweils die Operationen Zerkleinern, Windsichten und

Magnetabscheidung eingesetzt werden (Abbildung 2.2). Als nicht recycelfähiger Rückstand verbleibt ein Staub (ca. 10 Gew.-% Aluminium) und halogenhaltige Plastikmischungen mit Füllstoffen (Glasfasern) von den Leiterplatten, welche derzeit noch verbrannt oder auf Sondermülldeponien gelagert werden.

2.2 Der Kupferschmelzprozess

In Europa gibt es derzeit drei Firmen, die Prozesse zur Kupferherstellung betreiben, die Norddeutsche Affinerie (Hamburg und Lünen), die Firma Umicore (Hoboken bei Brüssel) und die Firma Boliden Mineral AB (Rönnskär, Schweden). Bei der Herstellung von Kupfer aus Primärrohstoffen wird zunächst ein Teil der vorwiegend sulfidischen Kupfererze durch Rösten mit Sand und Kalk in Kupferoxid umgewandelt, wobei sich in der Schlacke Eisen, Silizium und Calciumoxid anreichern und so abgetrennt werden können. Kupferoxid und Kupfersulfid reagieren anschließend im Konverter zu Rohkupfer und Schwefeldioxid, das enthaltene Eisen reagiert mit Siliziumdioxid zur Schlacke.

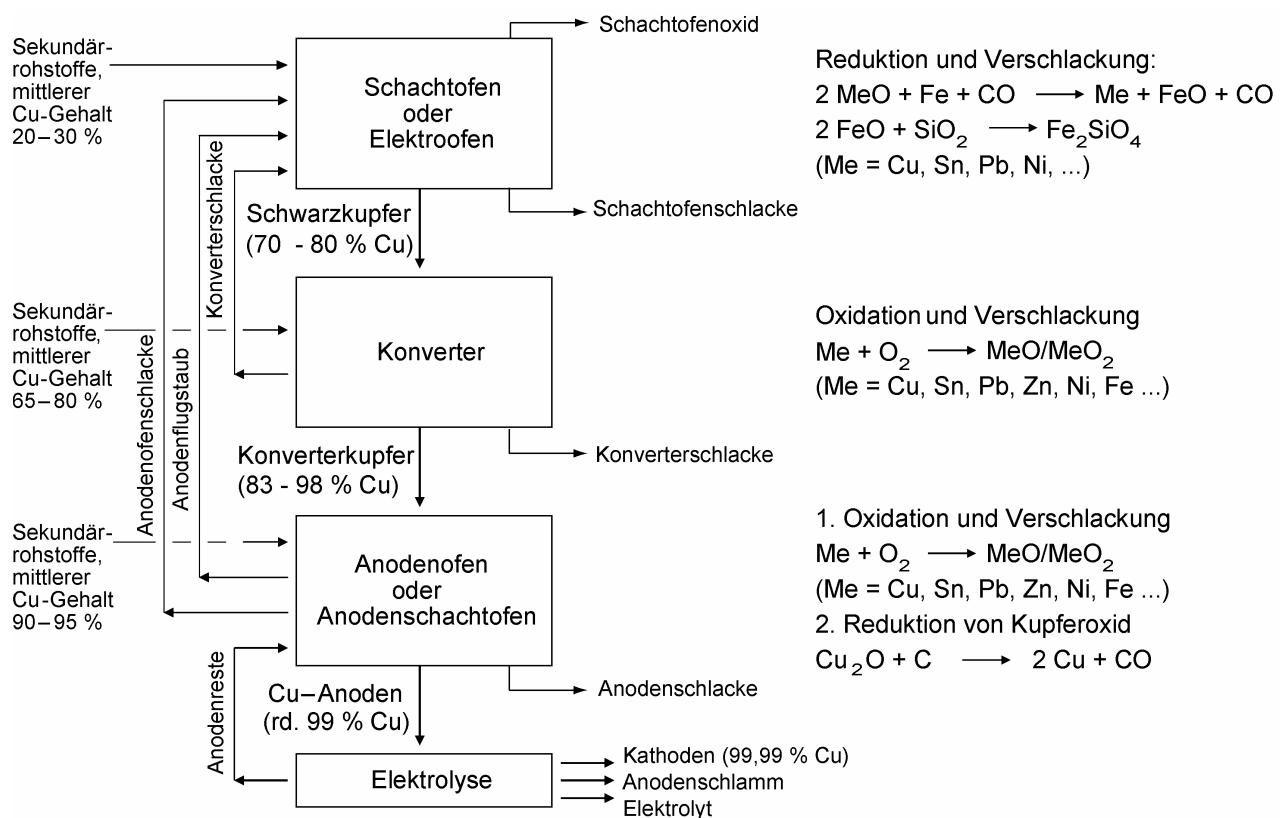


Abbildung 2.3: Grundfließbild der Kupferherstellung aus Sekundärrohstoffen^[23] und die in den einzelnen Prozessschritten ablaufenden Reaktionen.

Im Anodenofen werden schließlich die verbleibenden unedlen Metalle wie Zink, Blei, Arsen oder Antimon durch Oxidation und Verschlackung entfernt, in einem Reduktionsschritt wird dann übriges Kupferoxid durch Reduktion mit Kohlenstoff aus einer Kohlenstoffquelle reduziert. Das Rohkupfer wird zu Anoden gegossen und in der anschließenden Elektrolyse werden Kupfer und alle unedleren Metalle gelöst. Kupfer mit einer Reinheit von 99,95 % scheidet sich an der Kathode ab. Alle unedleren Metalle bleiben in Lösung, die Edelmetalle finden sich konzentriert im Anodenschlamm wieder.

Je nach Kupfergehalt können in diesem Prozess an verschiedenen Stellen auch Sekundärrohstoffe für Kupfer eingesetzt werden. Die in den einzelnen Prozessschritten ablaufenden Reaktionen ändern sich dann leicht, insbesondere spielen in einer reinen Sekundärkupferhütte alle Reaktionen, an denen schwefelhaltige Verbindungen beteiligt sind, keine Rolle. In Abbildung 2.3 sind die einzelnen Verfahrensschritte für die Gewinnung von Kupfer in einer Sekundärkupferhütte zusammengefasst. Elektronikschrott bietet sich als Sekundärrohstoff im Kupferschmelzer vor allem dann an, wenn der Edelmetallgehalt in den entsprechenden Fraktionen vergleichsweise hoch ist (beispielsweise wird im belgischen Kupferschmelzofen der Firma Umicore, je nach Edelmetallpreisen ein Edelmetallgehalt von mindestens 100 g/t benötigt, da die Aufarbeitung etwa 500 € pro Tonne kostet).^[24, 25] Problematisch bei der Verwendung von Fraktionen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten ist, dass die hierin enthaltenen Kunststoffe schnell verbrennen und somit vor allem im Nachverbrennungsbereich des Ofens zu viel Hitze erzeugen und nur wenig zur Reduktion und zum Schmelzgewinnungsprozess beitragen. Der Eintrag kunststoffhaltiger Elektronikschrottfractionen ist daher stark limitiert.

2.3 Spezielle Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott

Neben der mechanischen Aufbereitung und dem Kupferschmelzprozess gibt es bislang nur sehr wenige Verfahren, die eine rohstoffliche/werkstoffliche Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten ermöglichen. Insbesondere zur Verwertung der stark schadstoffhaltigen Kunststoffe aus Elektro- und Elektronikaltgeräten gibt es nur sehr wenige Ansätze.^[26] Die im Folgenden vorgestellten Verfahren stellen Spezialfälle dar.

2.3.1 Regranulat für die Herstellung von TV-Gehäusen Sysplast®

Bei der Herstellung von Kunststoffen werden üblicherweise die anfallenden Verarbeitungsabfälle und Ausschussprodukte aus wirtschaftlichen Gründen erfasst, zerkleinert und durch Extruder

compoundiert und somit der Neuware wieder zugefügt. Die Zugabe erfolgt jedoch nur in geringen Prozentsätzen, um die Produktqualität nicht zu beeinträchtigen.

Die Firma Grundig entwickelte und produzierte einen Werkstoff für die Herstellung von Fernsehgehäusen, der die Materialanforderungen als Gehäusewerkstoff auch erfüllt, wenn er zu 100 % aus Recyclat hergestellt wird. Dafür wurde die manuelle Demontage von alten Fernsehern so verfeinert, dass eine sortenreine Acrylbutadienstyrol (ABS) -Kunststofffraktion entsteht. So konnte der Werkstoff wieder für die Herstellung von neuen Fernsehgehäusen eingesetzt werden. Der Kunststoff mit dem Markennamen SYSPLAST[®] [27] wurde bei Grundig in einer Menge von ca. 800 t/a produziert. Im alltäglichen Produktionsprozess stammte allerdings nur ein Teil der Eingangsmaterialien für die Produktion aus alten Fernsehgehäusen, daneben kamen Produktionsabfälle und auch zugekaufte definierte Mahlgüter zum Einsatz, die aus „Nicht-Elektro/Elektronikanwendungen“ stammten.

2.3.2 Der CreaSolv[®]-Prozess

Das erste Verfahren, bei dem stark schadstoffbelastete Kunststoffe rohstofflich verwertet werden, ist das neue vom Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in Zusammenarbeit mit der CreaCycle GmbH, Grevenbroich optimierte Recycling-Verfahren, der CreaSolv[®]-Prozess.^[28-30] Der Prozess (vgl. Abbildung 2.4) beruht auf der selektiven Extraktion des Zielpolymers aus dem Kunststoffabfall (durch Lösung, Reinigung, Fällung und Trocknung). Fremdmaterialien, wie unerwünschte Additive, z.B. Flammschutzmittel, und toxische Zerfallsprodukte werden abgetrennt.

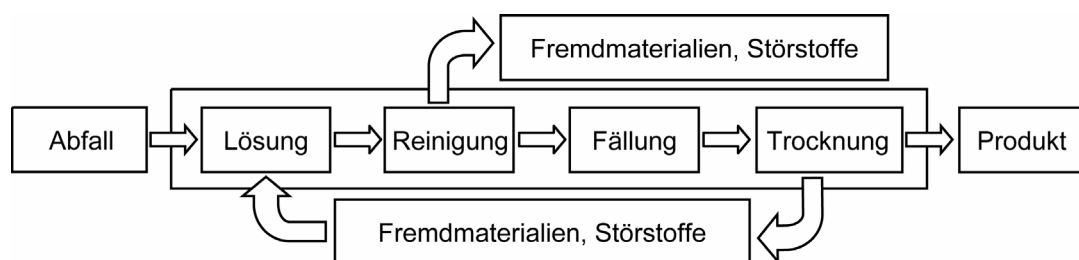


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des CreaSolv[®]-Prozesses.^[29]

Problematisch hierbei ist, dass die Abtrennung der Gefahrstoffe allein noch kein vollständiges Konzept zum Recyceln flammgeschützter Gehäusekunststoffe darstellt, da die dadurch entstehenden Fraktionen polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) enthalten. Außerdem stellen die Entsorgungskosten der abgetrennten Gefahrstofffraktion die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage.

2.3.3 Hydrometallurgische Recyclingverfahren

Hydrometallurgische Verfahren zum Recyceln von Elektronikschrott kommen sehr selten zum Einsatz. Meistens werden Leiterplatten mechanisch konditioniert und gegebenenfalls thermisch behandelt, um das Lötzinn zu entfernen, dann werden die metallischen Komponenten der Entsorgungsprodukte mittels eines nasschemischen Prozesses gelöst, meist durch Säuren in Ätzbädern.^[31] Eine weitere Auftrennung in die einzelnen Elemente bzw. Elementgruppen erfolgt durch Anwendung von elektrochemischen Verfahren (z. B. Elektrolyse) mit speziellen Badbedingungen^[32, 33] oder durch Extraktion, Fällung, Ionentauscher und Filtration.^[34]

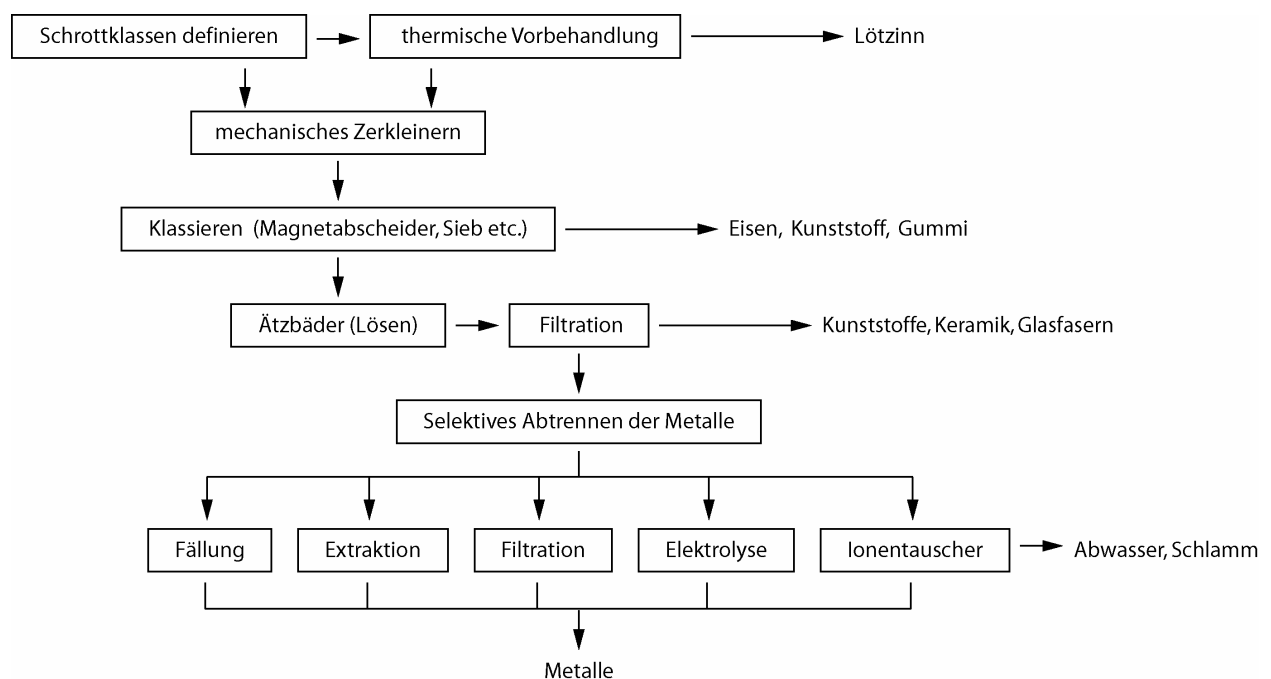


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des hydrometallurgischen Recyclingverfahrens.

Diese Verfahren sind relativ kostenintensiv. Daher arbeitet man im Falle von Elektronikschrott in der Regel nur bei großen Recycelmengen und den teuren Elementen Gold, Palladium und Platin wirtschaftlich. Es werden nur die Metalle wiedergewonnen. Ein Beispiel für eine Anlage, in der Elektronikschrott auf diese Art und Weise aufbereitet wird, ist das Kreislaufverfahren zur Aufarbeitung metallischer Reststoffe aus Elektronikschrott der Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH (EUT).

2.4 Energetische Verwertung von Elektro- und Elektronikaltgeräten

Unter einer energetischen Verwertung versteht man üblicherweise die Verbrennung mit Nutzung der Prozesswärme. Sie wird in der WEEE-Richtlinie von der rohstofflichen bzw. werkstofflichen Verwertung unterschieden, da hierbei mögliche Rohstoffe und Wertstoffe wie Kunststoffe einer wirtschaftlichen Ressourcenrückführung verloren gehen. Außerdem lässt sich das im Schlackenrückstand enthaltene Metallgemisch oft nur mit großem metallurgischen Aufwand auftrennen, man erhält also nur ein minderwertiges Wirtschaftsgut. Es gibt aber auch besondere energetische Verfahren wie den OxyreducerTM-Prozess, bei dem zum Teil auch Metalle wiedergewonnen werden.

2.4.1 Verbrennung

Die Verbrennung ist die am weitesten entwickelte Methode zur Behandlung von Abfällen.^[35] Soll die dabei freiwerdende Energie genutzt werden, müssen die Anlagen über gute Systeme zur Abgasbehandlung verfügen, um die Bildung von Schadstoffen z. B. aus den Halogenen der Flammschutzmittel zu unterdrücken.^[25]

Bei Tests zur Mitverbrennung von Kunststoffabfällen aus dem Elektro- und Elektronikbereich in der Pilotanlage TAMARA im Forschungszentrum Karlsruhe, deren Ergebnisse sich im Wesentlichen auf Großanlagen übertragen lassen, konnte gezeigt werden, dass eine solche Entsorgung für dezentral anfallende geringe Mengen dieser Materialien sowohl ökologisch vorteilhaft als auch ökonomisch sinnvoll ist.^[36, 37] Damit wird nicht nur der Energieinhalt der Kunststoffe zurückgewonnen, es werden auch alle organischen Schadstoffe wie Flammschutzmittel und bromierte Dioxine sicher zerstört. Eine Bromrückgewinnung aus den Absalzungen der Gaswäscher ist möglich, bei geringem Eintrag aber ökonomisch nicht sinnvoll. In eine existierende Abfallverbrennungsanlage sollten allerdings nur Materialien mit geringem Metallgehalt eingetragen werden, also z. B. keine Platinen. Auch sollte auf eine gute Einmischung des Materials geachtet werden. Selbst wenn die Zugabemenge zu Hausmüll auf ca. 3 Gew.-% beschränkt bleiben sollte, um das Auftreten elementaren Broms zu verhindern,^[38, 39] ließen sich auf diesem Wege derzeit in Deutschland mehr als 400 000 t dieser kritischen Abfallfraktion in den bestehenden Abfallverbrennungsanlagen entsorgen.

2.4.2 Der Oxyreducer™-Prozess

Die 1991 gegründete Firma CITRON (Schweiz) hat den Oxyreducer™-Prozess zur Verwertung von schwermetallhaltigen Abfällen entwickelt und großtechnisch realisiert.^[25] Die industrielle Anlage mit einer jährlichen Verarbeitungskapazität von 130 000 t wurde im September 1999 in Betrieb genommen. Das Herzstück des Prozesses (vgl. Abbildung 2.6) ist der Oxyreducer™; ein Drehherdofen.

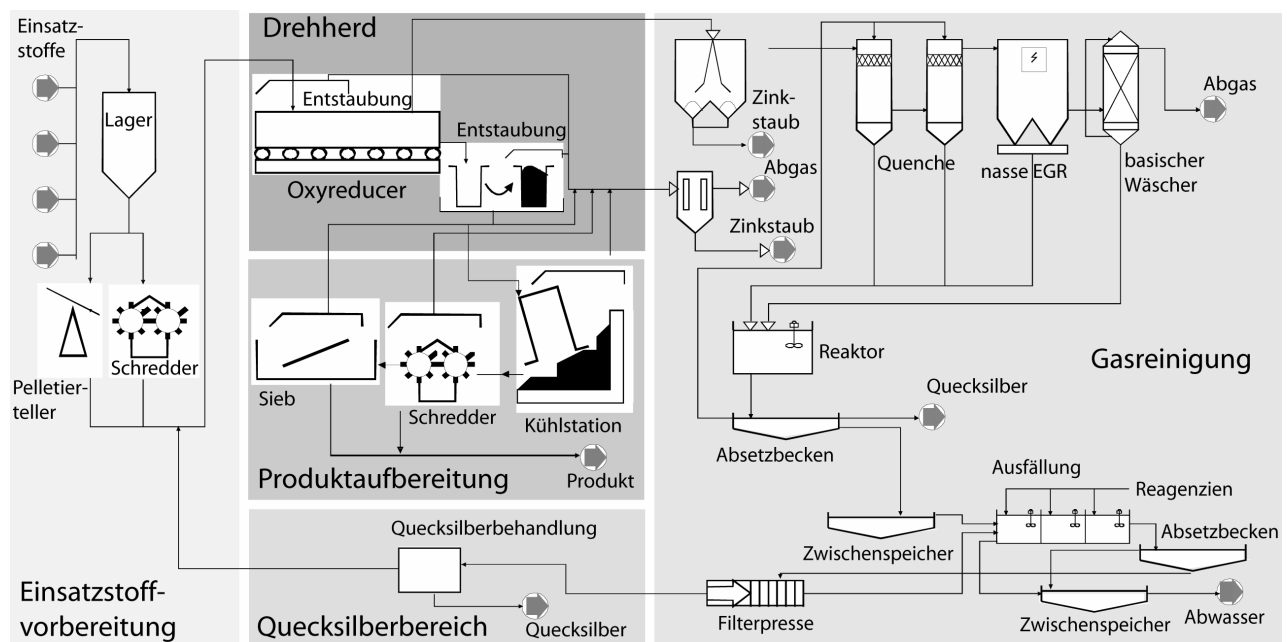


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Oxyreducer™-Prozesses. ^[40]

Die Einsatzstoffe werden zunächst durch Pelletieren, Schreddern, Brechen und Trocknen in eine Form gebracht, die den mechanischen Anforderungen der Anlage genügen. Den meisten Einsatzstoffen wird Kohle als Reduktionsmittel zugesetzt. Die Einsatzstoffe werden in einer dünnen Schicht auf den Drehherd chargiert und dort auf maximal 1800 °C erhitzt. Die Brennlufzufuhr ist so geregelt, dass zuerst reduzierende, am Ende oxidierende Bedingungen herrschen. Dadurch werden die eingebrachten Metalloxide bzw. -hydroxide reduziert. Metalle bzw. Verbindungen und Salze mit niedrigen Siedepunkt, insbesondere Zink, Cadmium, Blei und Quecksilber verdampfen und werden mit Ausnahme des Quecksilbers im Gastrom oxidiert. Die Metalloxide werden bei rund 1100 °C aus dem Gastrom abgeschieden, so dass sie nicht mit Quecksilber verunreinigt werden und können als verkaufsfähiges Produkt aus dem Prozess ausgeschleust werden.

In der nassen Gaswäsche, bestehend aus zwei Quenchen, einem nassen elektrostatischen Abscheider und einem basischem Wäscher, wird das Quecksilber kondensiert und abgezogen.

Das Quecksilber wird nach einer chemischen Vorbehandlung in einem Destillationsofen zur Gewinnung von reinem Quecksilber weiterverarbeitet.

Das feste Produkt wird in gekühlten Behältern chargiert, um eine Reoxidation der reduzierten Metalle zu vermeiden. Nach einer mechanischen Aufbereitung kann eine marktfähige Fraktion isoliert werden, die z.B. in der Stahlindustrie eingesetzt wird.

3 Pyrolytische Verfahren zur Behandlung von Elektronikschrott

Vor der Entwicklung des Haloclean[®]-Pyrolyseprozesses waren bereits andere Verfahren für die Behandlung von Leiterplattenabfällen und Kunststoffen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten durch Pyrolyse bekannt, das PYROCOM-Verfahren und das Pyromaat-Verfahren, die hier zunächst kurz vorgestellt werden sollen (Kapitel 3.1). Eine gestufte Pyrolyse weist im Vergleich dazu einige Vorteile auf, wie anhand von Laborversuchen zur Zersetzung von Elektronikschrott gezeigt wurde (Kapitel 3.2). Der Haloclean[®]-Prozess schließlich wurde aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pilot- und Laborversuchen zur gestuften Zersetzung von Elektronikschrott entwickelt (Kapitel 3.3). Am Ende dieses Kapitels wird der Haloclean[®]-Reaktor ausführlich beschrieben (Kapitel 3.4).

3.1 Bekannte Verfahren zur Pyrolyse von Elektronikschrott

Das Pyrocom- Verfahren ^[41] wurde in den Jahren 1993 bis 1995 von der BC-Consult, Berlin entwickelt. 1998 wurden im Auftrag der BASF AG Versuche zur Behandlung von Abfallfraktionen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten durchgeführt. Das Pyrocom- Verfahren stellt ein Verfahren der gestuften Verbrennung mit den beiden Modulen Pyrolyse und Verbrennung dar (vgl. Abbildung 3.1).

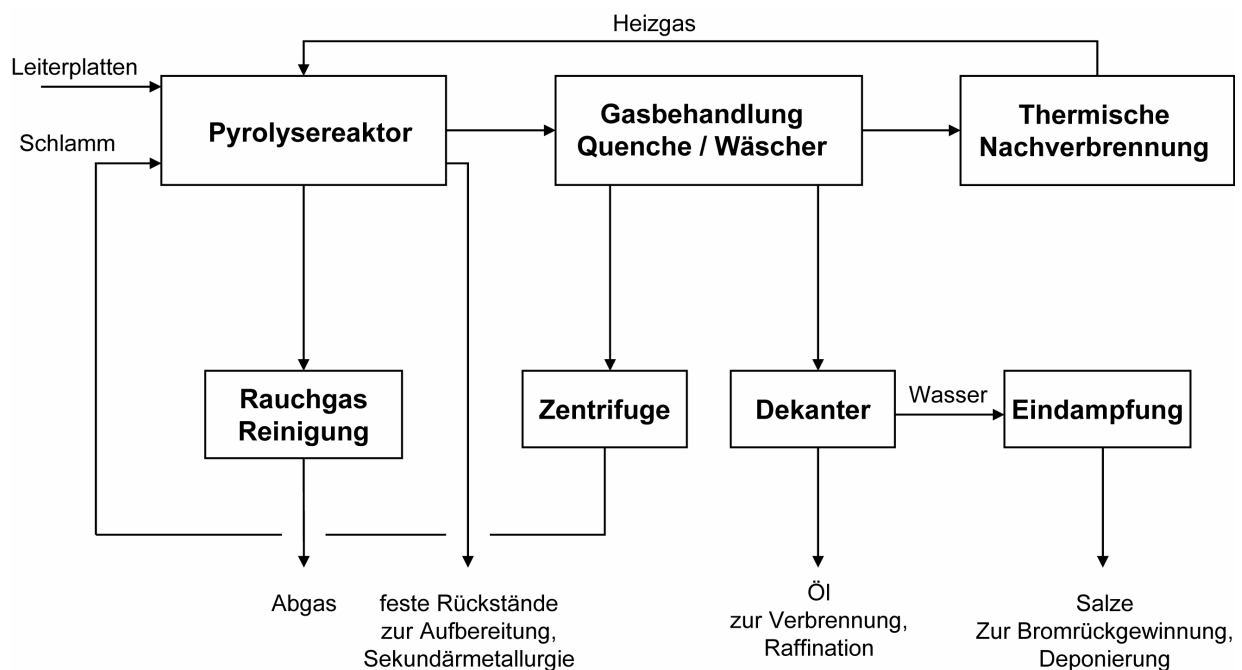


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Pyrocom-Verfahrens.^[42]

Der Pyrolyseschritt erfolgt in einem gasdichten indirekt beheizten Drehrohr, dort findet die thermische Zersetzung der organischen Materialien unter reduzierenden Bedingungen statt. Die im Einsatzgut vorliegenden Metalle verbleiben im Pyrolyserückstand und können daraus wiedergewonnen werden. Für die gasförmigen Pyrolyseprodukte sieht das Verfahren eine Nutzung als Heizgas vor. In der halbtechnischen Anlage wurden unter Einsatz unterschiedlicher Abfallgemische der Pyrolyseprozess, die entstehenden Produkte und ihre Verwertbarkeit untersucht. Die Pyrolyse findet bei 650-850 °C statt. Die Verweilzeit lässt sich durch die Neigung und die Drehzahl des Drehrohres einstellen. Die festen Pyrolyserückstände (Pyrolysekoks) werden entweder über ein trockenes oder ein nasses System ausgetragen und für die weitere Verwendung gelagert. Das Pyrolysegas dient nach einer mehrstufigen Gasreinigung inklusive Aktivkohlefilter als Heizgas.

Es wurden zwei unterschiedliche aufbereitete Materialien, eine metallhaltige Grobfraction und eine metallabgereicherte Feinfraction eingesetzt. Bei den Versuchen mit der Feinfraction gab es trotz vorhandener Abreinigungseinrichtungen im Drehrohr Probleme mit Anbackungen an der Reaktorwand. Dies führte zum vorzeitigen Abbruch des Versuches. Beim Einsatz der metallhaltigen Grobfraction gab es keine Probleme. Die Metallteile vermindern die Anbackungen an der Behälterwand und verbessern den Wärmeübergang in das Material.

Die Pyrolyse spaltet das Einsatzgut in einen festen Rückstand mit einem geringen organischen Anteil und in einen Pyrolysedampf; der Dampfanteil liegt bei 23-55 %. Der Pyrolysedampf lässt sich in einer Gasbehandlung zu 23-43 % als Pyrolyseöl abscheiden. Insgesamt entstehen zwischen 5-19 % Pyrolyseöl. Die im Einsatzgut vorliegenden Metalle werden schonend ohne Oxidation aufgeschlossen. Die im Einsatzgut vorhandenen organischen Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCB) und halogenierte Dioxine und Furane werden aufgrund der reduzierenden Atmosphäre im Drehrohr weitgehend zerstört. Die Verwertung der Pyrolyseprodukte ist schwierig und erfordert eine aufwändige Vorbehandlung: Das Pyrolysegas ist nach einer fünfstufigen Gasreinigung (Quenche, drei Wäscher, Aktivkohlefilter) als Heizgas geeignet. Für den festen Rückstand bietet sich die Auftrennung in Metallkonzentrate, in eine kohlenstoffhaltige Brennstofffraction und in eine deponiefähige Inertstofffraction an. Die Metallkonzentrate sind für den Einsatz in einer Sekundärkupferhütte geeignet, die Brennstofffraction ist wegen hoher Schwermetallgehalte (Kupfer, Zink, Blei, Antimon) nur in Abfallverbrennungsanlagen nutzbar. Die Inertstofffraction ist für eine Deponierung grundsätzlich geeignet. Als Alternative ist der Direkteinsatz des Pyrolyserückstandes in einer Sekundärkupferhütte denkbar, wobei Hüttenbetreiber die grundsätzliche Realisierbarkeit bestätigen. Die Verwertung der Pyrolyseöle stellt das größte Problem dar. Ein Einsatz in der

Petrochemie oder Kokerei scheiterte an der Elementarzusammensetzung und am Halogengehalt. Der Heizwert ist laut ^[43] 30-40 MJ/kg und macht die Pyrolyseöle als Stützbrennstoff interessant, aufgrund des hohen Halogengehaltes aber nur für Anlagen mit entsprechend dimensionierten Rauchgasreinigungsanlagen. Das Problem der Halogenabscheidung konnte nicht gelöst werden.^[44]

Das vorrangige Ziel des Pyromaat-Verfahrens dagegen war, mit Hilfe einer gestuften Vergasung Brom aus Kunststoffen von Elektro- und Elektronikaltgeräten wiederzugewinnen. Diese Untersuchungen wurde am ECN (Energie Forschungszentrum der Niederlande) durchgeführt.^[45] Der Prozess besteht aus den drei Bereichen: Pyrolyse, Vergasung und Schmelztechnologie. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau: Das Einsatzmaterial wird im Pyromaat, einem Pyrolysereaktor mit integrierter Spirale (Verweilzeit >15 min), pyrolysiert. Der entstehende Pyrolysekoks kann in einem Schmelzofen zu Mineralschlacke für Baustoffe eingeschmolzen werden. Der Pyrolysedampf wird in einem weiteren Verfahrensschritt zu Synthesegas vergast. Dieses wird verbrannt oder kann in einem Gasmotor zur Stromerzeugung genutzt werden.

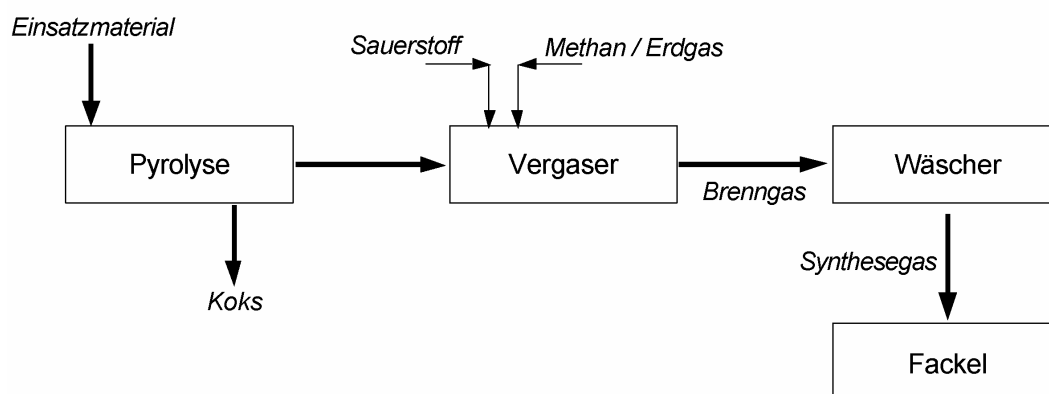


Abbildung 3.2: Schematischer Versuchsaufbau des Pyromaat- Verfahrens am ECN. ^[46]

Die Versuche mit Elektronikschrott wurden mit einem Durchsatz von 1,2 bis 1,5 kg/h im Pyromaat durchgeführt.^[46, 47] Dieser Reaktor soll ein großtechnisches Drehrohr bei 500 °C und ca. 1 Stunde Verweilzeit simulieren. Bei diesen Versuchen wurde der Elektronikschrott erst bei 550 °C pyrolysiert und der Pyrolysedampf bei über 1230 °C vergast. Das Brom wurde mit einer alkalischen Wäsche aus dem Synthesegas gewonnen. Der Rückstand wurde in einem geschlossenen Behälter gesammelt. So konnte bis zu 95 % des eingetragenen Broms ausgewaschen werden. Jedoch bereitete die Bildung von Ablagerungen und Verstopfungen durch große Mengen Ruß Probleme, die aber mit Hilfe von Hilfsgasen vermindert werden konnten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass aus Elektro- und Elektronikaltgeräten in einer Großanlage etwa 53 % Synthesegas, 22 % Pyrolysekoks und 10 bis 30 kg elementares Brom pro Tonne Einsatzmaterial hergestellt werden könnten.

3.2 Die fraktionierte Pyrolyse

Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von Thermoplasten verdeutlichten, dass die fraktionierte Pyrolyse eine Möglichkeit zur rohstofflichen Verwertung von Kunststoffen darstellt.^[48] In einer Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren (vgl. Kapitel 3.4) konnte gezeigt werden, dass eine aus kinetischen Daten errechnete Umsetzung von Kunststoffen auf den Labormaßstab (3 kg/h) übertragen werden kann.^[49] In einer ersten Pyrolysestufe wurden dabei aus einem Gemisch von Thermoplasten die Schadstoffe abgetrennt, PVC wurde zu Chlorwasserstoff und einem Restkunststoff umgesetzt. Eine zweite Stufe wurde zur Gewinnung eines Rohstoffes, nämlich Styrol bzw. Ethylbenzol genutzt, in einer dritten Stufe wurde ein chlorabgereichertes Produkt hergestellt.

Prinzipiell ist dies auch mit Kunststoffen aus Elektronikschrott möglich. Bei der Zersetzung von SAN und ABS aus Elektro- und Elektronikaltgeräten (EAGs) entstehen als Hauptprodukte Phenylbutyronitril, Styrol und Bisphenol-A.^[50]

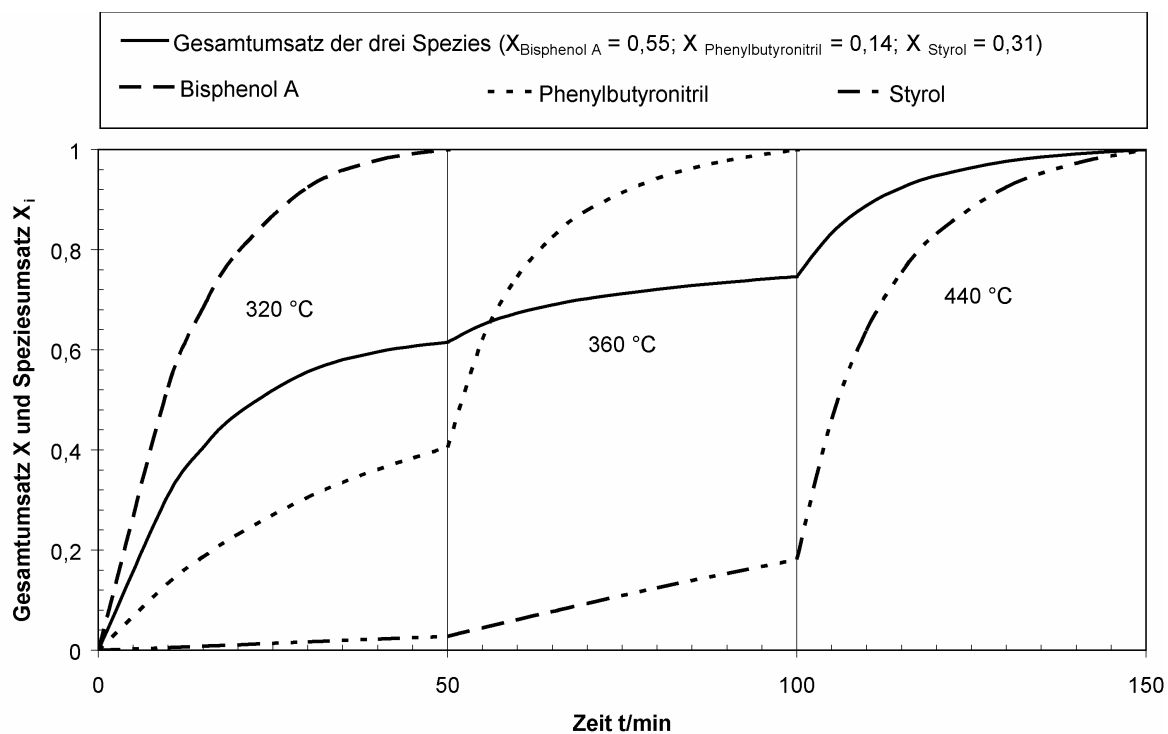


Abbildung 3.3: Berechnung der Umwandlungsgeraden für drei Hauptprodukte der halogenfreien organischen Phase bei der thermischen Zersetzung.^[50]

Abbildung 3.3 zeigt die aus den formalkinetischen Parametern errechneten Bildungskurven von Phenylbutyronitril, Styrol und Bisphenol-A und den Gesamtumsatz bei einem Massenverhältnis 3,9:2,2:1 bei einer isothermen Zersetzung bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 320 °C das gesamte Bisphenol-A und ca. 40 % des Phenylbutyronitril entstehen. Bei einer Temperaturerhöhung auf 380 °C bilden sich das restliche Phenylbutyronitril und ca. 20 % des Styrols. Das restliche Styrol entsteht erst bei einer Temperaturerhöhung auf 440 °C.

Diese Untersuchungen zeigen, dass es möglich sein sollte, bei geeigneter Temperatur- und Verweilzeitführung Elektronikschrott fraktioniert zu pyrolysieren, d.h. Ölphasen zu generieren, in denen ein ganz bestimmtes Produkt angereichert vorliegt. Über die Freisetzung bromhaltiger Pyrolyseprodukte bei dieser Temperaturführung können zunächst keine Aussagen getroffen werden. Es zeigte sich jedoch, dass es mit Hilfe geeigneter Zuschlagstoffe (Scavenger oder Katalysatoren) möglich sein sollte, das Brom im Rückstand anzureichern. ^[51, 52] Abbildung 3.4 zeigt schematisch den aus diesen Überlegungen hervorgegangenen Prozess.

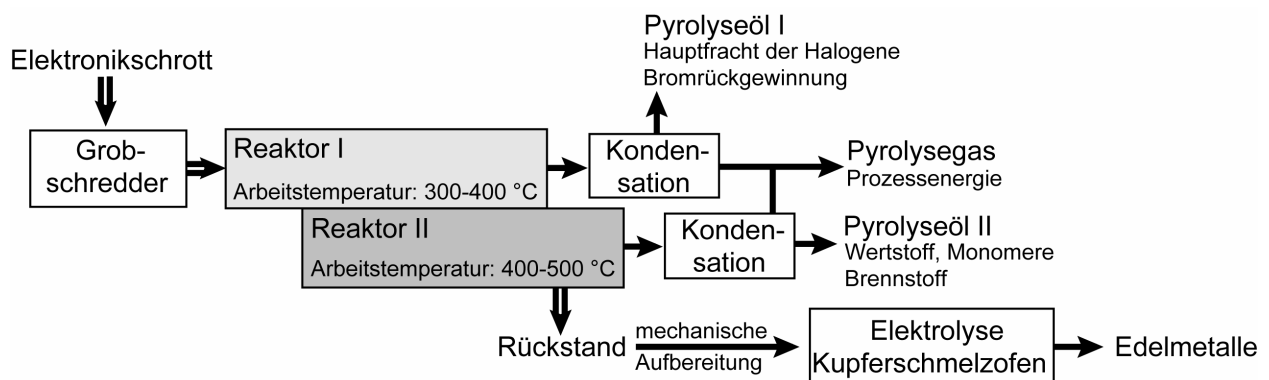


Abbildung 3.4: Prozessschema zur gestuften Pyrolyse von Elektronikschrott.

Demnach müssten nach der Demontage der Elektro- und Elektronikaltgeräte die Elektronikschrottfractionen grob geschreddert und in einen ersten Reaktor befördert werden. Dort entsteht bei einer Prozesstemperatur zwischen 300 und 400 °C ein Pyrolysedampf. Das aus diesem Dampf kondensierbare Pyrolyseöl enthält die Hauptfracht der Halogene und würde sich für die Rückgewinnung von Brom eignen. Der entstehende Rückstand wird in einem zweiten Reaktor befördert, dort entsteht bei einer Prozesstemperatur zwischen 400 und 500 °C ein zweiter Pyrolysedampf. Das aus diesem Dampf kondensierbare Pyrolyseöl enthält Produkte zur Wertstoffgewinnung, es kann mindestens ohne weitere Aufbereitung als Brennstoff Verwendung finden. Das in beiden Stufen entstehende permanente Pyrolysegas soll in einem oxidativen Verfahrensschritt als Prozessenergie Verwendung finden. Als viertes Produkt dieses Prozesses

entsteht ein Rückstand, der nach einer einfachen mechanischen Aufbreitung dem Kupferschmelzofen zur Gewinnung der Edelmetalle zugeführt werden kann.

Dieser Prozess, der für die rohstoffliche Verwertung von Elektronikschrott genutzt werden kann, erhielt den Namen Haloclean[®] und wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt.

3.3 Haloclean[®] - der aktuelle Prozess

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass mit Hilfe der fraktionierten Pyrolyse aus Elektronikschrott keine unterschiedlichen Produkte generiert werden können. Die bei verschiedenen Prozesstemperaturen entstehenden Pyrolyseöle sind in ihrer Zusammensetzung fast identisch (vgl. Kapitel 5.3.1). Es zeigt sich jedoch (Kapitel 5.3), dass nur bei einer gestuften Pyrolyse der Rückstand die für eine Weiterverwendung notwendigen Merkmale (hohe Konzentration an Metallen, leichte mechanische Verarbeitbarkeit, geringe Schadstoffbelastung, vgl. Kapitel 1) aufweist. Eine Entfernung der Halogene aus den Pyrolyseölen ist weder über verschiedene Prozesstemperaturen noch über die Verwendung von Katalysatoren und Scavengern prozessintegriert zu erreichen (vgl. Kapitel 7.2). Daher wurden die Pyrolyseöle einer Nachbehandlung zugeführt, wobei neben Brom ein halogenabgereichertes Pyrolyseöl entsteht (vgl. Kapitel 7.3 und Kapitel 7.4).

Abbildung 3.5 zeigt das Prozessschema zum modifizierten Haloclean[®]-Prozess. Auch hier werden nach der Demontage der Elektro- und Elektronikaltgeräte die Elektronikschrottfractionen grob geschreddert und erst bei einer Prozesstemperatur zwischen 300 und 400 °C und dann bei einer Prozesstemperatur zwischen 400 und 500 °C pyrolysiert. Die in der ersten und zweiten Stufe gewonnenen Pyrolysedämpfe werden im Vergleich zu dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren zusammengeführt und einer thermisch-chemischen Nachbehandlung unterzogen. Hierbei entsteht ein bromabgereichertes Pyrolyseöl, das in der chemischen Industrie weiterverwertet werden kann, außerdem Brom und ein permanentes Pyrolysegas, das als Prozessenergie genutzt werden kann. Als weiteres Produkt entsteht der Rückstand. Dieser lässt sich mechanisch in eine Grob- und Feinfraktion aufteilen. Die Grobfraktion enthält Eisen und Buntmetalle, die Feinfraktion Pyrolysekoks, Inerte und die Edelmetalle. Beide Fraktionen könnten z. B. im Kupferschmelzofen eingesetzt werden. Dadurch kann der Durchsatz des Sekundärrohstoffes Elektronikschrott im Kupferschmelzer optimiert werden, da die energiereichen Kunststoffe von den Metallen abgetrennt werden. Die Energie der Kunststoffe kann gezielt an den Stellen des Prozesses eingesetzt werden, an denen Energie benötigt wird,

oder, falls dies nicht nötig ist, bei anderen Prozessen der chemischen Industrie verwendet werden. Die Metalle können dann direkt, ohne dass Probleme durch Überhitzen des Reaktionsgemisches auftreten, wiedergewonnen werden. Weiterführende Arbeiten versuchen außerdem alternative Wege zur Nutzung der Rückstandfraktion zu erörtern.

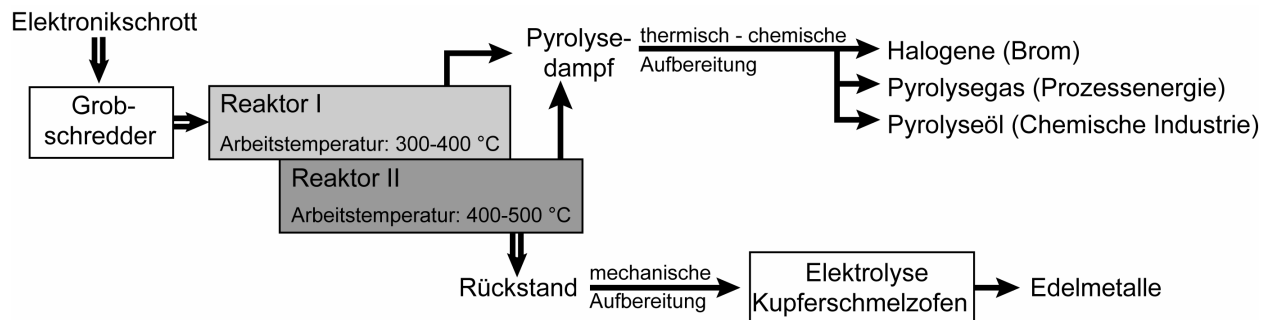


Abbildung 3.5: Verbessertes Prozessschema zur gestuften Pyrolyse von Elektronikschrott, der Haloclean®-Prozess.

Wird das in Kapitel 2 vorgestellte Schema der Methoden und Verfahren zur Verwertung der verschiedenen Elektronikschrottfractionen (siehe Abbildung 2.1) durch den Haloclean®-Prozess erweitert (Abbildung 3.6), so wird klar, dass dieser nicht nur ein eigenständiges Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott darstellt, sondern auch andere Verfahren ergänzen kann. In Abbildung 3.6 sind die Stoffströme, die den Haloclean®-Prozess betreffen, schwarz eingezeichnet, grau dagegen die Stoffströme, die durch den Haloclean®-Prozess nicht verändert werden. So konnte beispielsweise die Gehäusefraktion bisher nur deponiert oder im CreaSolv®-Prozess verwertet werden, bei dem wiederum eine zu deponierende Fraktion entstand. Mit Hilfe des Haloclean®-Prozesses kann nun sowohl die Gehäusefraktion direkt als auch die problematische Fraktion aus dem CreaSolv®-Prozess einer rohstofflichen/werkstofflichen Verwertung zugeführt werden.

Wird der Haloclean®-Prozess als Vorstufe für den Kupferschmelzprozess eingesetzt, so hat dies den Vorteil, dass durch das Aufteilen des Elektronikschrotts in Metall- und energiereiche Pyrolyseproduktfraktionen diese effizient an verschiedenen Stellen im Prozess eingesetzt werden können, um den Durchsatz des Sekundärrohstoffes Elektronikschrott im Kupferschmelzer zu erhöhen. So können die Energie aus den Kunststoffen und die Metalle vollständig verwertet werden. Der Haloclean®-Prozess kann somit dazu beitragen, die Vorgaben der Europäischen Union zur WEEE-Richtlinie zu erfüllen.

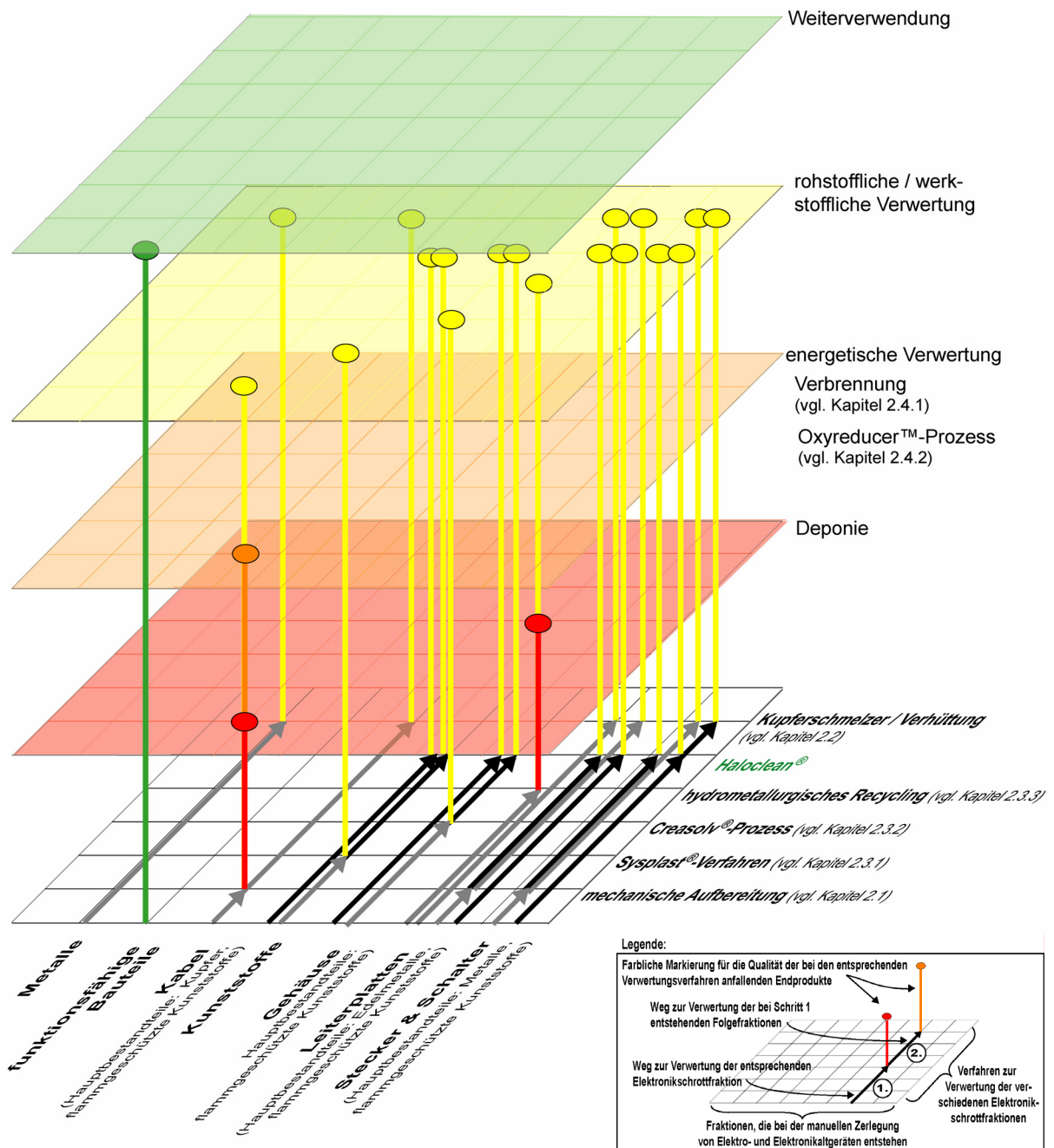


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Verfahren zur Verwertung der verschiedenen Elektronikschrottfractionen unter Berücksichtigung des Haloclean®-Prozesses, der ein Recycling im Sinne der WEEE-Richtlinie ermöglicht.

3.4 Der Haloclean®-Reaktor

Grundlage für die Entwicklung des Reaktorprinzips Haloclean® waren Erfahrungen aus der Entwicklung und dem Betrieb der bereits erwähnten Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren.^[49] Der Kugelkreislaufreaktor war eine speziell zur Umsetzung viskoser und hochviskoser Polymerschmelzen in dünnen Filmen entwickelte Reaktoreinheit, mit der gezielt

Reaktionsbedingungen eingestellt werden konnten (homogene Temperaturverteilung, präzise Verweilzeiten des Einsatzmaterials im Reaktor, schneller Austrag der flüchtigen Produkte).^[53, 54] Dies wurde dadurch erreicht, dass in der Heiz- bzw. Reaktionszone Edelstahlkugeln mit Hilfe einer Transportschnecke im Kreis gefördert wurden; die benötigte Energie wurde mittels elektrischer Wand-, Boden-, Innenrohrheizung und Gaserhitzern bereitgestellt. Eine ausführliche Beschreibung und detaillierte Skizzen finden sich in.^[49]

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, konnte mit Hilfe der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren gezeigt werden, dass die gestufte Pyrolyse von Elektronikschrott prinzipiell eine Möglichkeit darstellt, diesen rohstofflich zu verwerten,^[55] für die Zersetzung von Kunststoffgemischen aus Duroplasten mit hohem Inertstoffanteil ist der Kugelkreislaufreaktor verfahrenstechnisch jedoch nur bedingt geeignet.^[51] Dies war der Ausgangspunkt zur Entwicklung des Haloclean[®]-Reaktors, der die gleichen Vorteile wie der Kugelkreislaufreaktor bietet und darüber hinaus die thermische Zersetzung von Kunststoffen mit einem hohen Inertstoffanteil ermöglicht. Der Haloclean[®]-Reaktor wurde patent- und markenrechtlich geschützt.^[15]

Bei seiner Entwicklung wurde Wert darauf gelegt, dass eine bekannte Reaktortechnologie verwendet wurde, damit eine Vermarktung des Prozesses nicht durch einen unbekanntem Reaktortyp behindert würde, und dass folgende technisch chemische Randbedingungen gegeben sind:

- Möglichkeit des Transports auch von größeren Mengen an Inertmaterial
- Gute Durchmischung der Einsatzmaterialien
- Exakt definierte und einstellbare Verweilzeit
- Kurze Verweilzeit der flüchtigen Produkte
- Möglichst homogene Temperaturverteilung
- Optimierter Wärmeeintrag

Da Drehrohre sich gut für die thermische Behandlung von Abfällen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften eignen,^[56] ist der nach diesen Vorgaben entwickelte Haloclean[®]-Reaktor ebenfalls ein modifiziertes Drehrohr (Abbildung 3.7), genauer, ein indirekt beheiztes, horizontales gasdichtes Drehrohr, in dem eine Schnecke montiert ist. Die Schnecke dient dazu, jede gewünschte Verweilzeit in dem Reaktor einzustellen. Sie ist hohl, so dass temperierter Stickstoff in den Reaktor geleitet werden kann, der dafür sorgt, dass die flüchtigen Reaktionsprodukte schnell ausgetragen werden. Außerdem ist die Schnecke mit einer Heizung versehen, so dass der Reaktor nicht nur von außen, sondern auch von innen beheizt wird, was eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet. Die Vermischung des

Einsatzmaterials im Reaktor erfolgt durch die Drehbewegung des Rohres, darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch eine Vorwärts- und Rückwärtsbewegung der Schnecke die Durchmischung zu optimieren. Dem Reaktionsgemisch können wie beim Kugelkreislaufreaktor Edelstahlkugeln zugesetzt werden; diese verbessern den Wärmeeintrag in das zu zersetzende Material signifikant (s.u.), insbesondere wenn sie mit Reaktionstemperatur eingetragen werden.

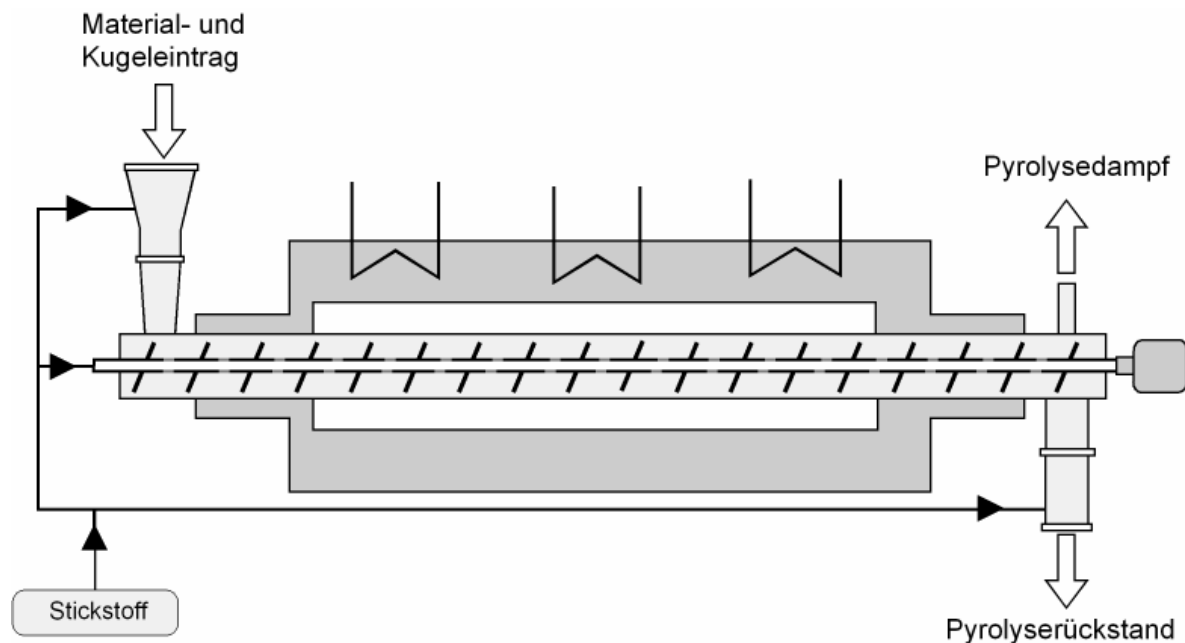


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Haloclean®-Drehrohrs.

Der Haloclean®-Reaktor – ein „segregierter“ Reaktor

Mathematische Modellierungen herkömmlicher Pyrolysedrehrohröfen existieren,^[57] jedoch sind diese nicht auf den Haloclean®-Reaktor übertragbar. Beim Haloclean®-Reaktor handelt es sich um einen „segregierten“ Reaktor; das Material verlässt den Schneckengang nicht, vermischt sich also nicht mit neu zugegebenem Material. Abbildung 3.8 zeigt den Bilanzraum eines Schneckenganges. Dieser Gang ist mit Kugeln und Material bis unterhalb der Schneckenwelle gefüllt. Durch die Vorwärts- und Rückwärtsbewegung der Schnecke und die Rotation des Drehrohrs werden die Kugeln und das Material ständig durchmischt. Durch den Stickstoffstrom, eingeblasen durch die hohle Schnecke, wird die Gasphase ständig aus dem Reaktor entfernt. Wie im konventionellen Drehrohr^[58] wird dadurch die Gasphase von der festen bzw. flüssigen Phase separiert.

Der Bilanzraum Schneckengang kann daher in zwei Reaktoren aufgeteilt werden, einen für die Gasphase und einen für die feste bzw. flüssige Phase. Der Reaktor für die Gasphase ist ein

Strömungsrohr. Der Reaktor für die flüssige bzw. feste Phase ist anders als bei Extrudern kein „Pfropfenströmungsreaktor“ („PlugFlow“-Reaktor) sondern ein Rührkessel. In Extrudern dreht sich die Schnecke verhältnismäßig schnell,^[59] im Gegensatz dazu ist die Transportgeschwindigkeit im Haloclean[®]-Reaktor sehr langsam. Wegen der Vorwärts- und Rückwärtsbewegung der Schnecke und der Rotation des Drehrohrs, die für die Durchmischung des Einsatzmaterials vorgesehen sind, ist der Rührkessel das bessere Ersatzbild für die feste bzw. schmelzflüssige Phase. Der Rührkessel wird immer halbkontinuierlich betrieben, d.h. es wird kein Edukt zugeführt, aber es werden ständig gasförmige Zersetzungsprodukte abgeführt. Die Verweilzeit im Rührkessel ist durch die Verweilzeit des Schneckengangs in der beheizbaren Zone des Reaktors definiert.

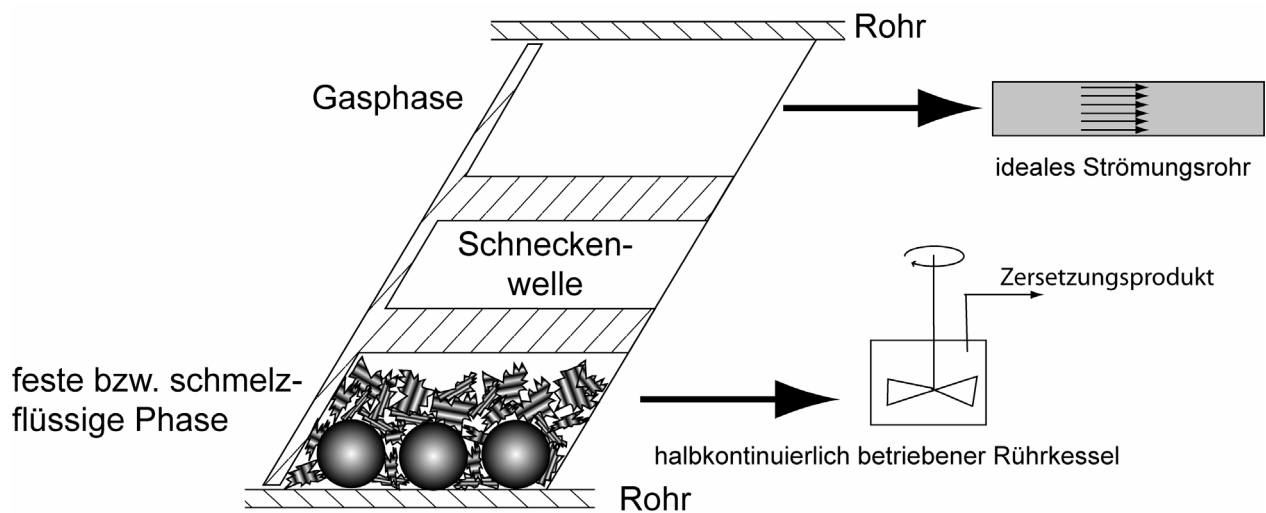


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines Schneckensegmentes und der darin ablaufenden Vorgänge.

Der gesamte Reaktor setzt sich also aus einer Aneinanderreihung mehrerer Rührkessel zusammen, wobei die Anzahl der Rührkessel der Anzahl der Schneckengänge im Ofen des Drehrohres entspricht. Die gesamte Gasphase kann dann immer noch als ein einziges Strömungsrohr angesehen werden, in ihr sind immer gleichzeitig alle Komponenten vorhanden, die bei einem einzigen Rührkessel nacheinander entstehen.

Der Haloclean[®]-Reaktor – Verbesserung des Wärmetransports durch den Einsatz von Kugeln

Die zugesetzten Kugeln verbessern den Wärmetransport im Haloclean[®]-Reaktor. Unter der Annahme, dass die zugesetzten Kugeln eine einheitliche Schüttungsporosität ψ besitzen, der Elektronikschrott sich wie ein Fluid verhält und die Zwischenräume der Kugelschüttung vollständig ausfüllt, kann die Wärmeleitfähigkeit dieser Kugelschüttung mit Hilfe des Modells von Zehner, Bauer und Schlünder ermittelt werden.^[60] Die bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung beträgt

$$k_{Schüttung} = \frac{\lambda_{Schüttung}}{\lambda_{Fluid}} \quad (3-1)$$

Sie wird aus der Schüttungsporosität ψ und der bezogenen Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle k_c ermittelt.

$$k_{Schüttung} = 1 - \sqrt{1 - \psi} + \sqrt{1 - \psi} \cdot k_c \quad (3-2)$$

$$\text{Wobei sich } k_c \text{ aus } k_c = \frac{2}{N} \cdot \left(\frac{B}{N^2} \cdot \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \frac{k_p}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (3-3)$$

$$\text{mit } N = 1 - \frac{B}{k_p} \quad (3-4)$$

berechnet. Hierbei sind der Verformungsparameter B und die bezogene Wärmeleitfähigkeit der Kugel k_p wie folgt definiert:

$$B = 1,25 \cdot \left(1 - \frac{\psi}{\psi} \right)^{\frac{10}{9}} \quad (3-5)$$

$$k_p = \frac{\lambda_{Kugel}}{\lambda_{Fluid}} \quad (3-6)$$

Als Modell für Elektronikschrott dient Phenolharz mit einer Wärmeleitfähigkeit von $0,25 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Die Wärmeleitfähigkeit der Kugeln entspricht derjenigen von Wälzlagerstahl mit etwa $35 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Die Schüttungsporosität ψ bei einer einfachen kubischen Kugelpackung beträgt 0,48. Die daraus ermittelte bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung beträgt $k_{Schüttung} = 7,3$, damit ist nach Gleichung (3-1) die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung $\lambda_{Schüttung} = 1,83 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Verglichen mit reinem Phenolharz entspricht dies einem um den Faktor 7,3 verbesserten Wärmetransport.

4 Versuchseinrichtungen zur gestuften Pyrolyse

Nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Prinzip wurden ein Labordrehrohr (Kapitel 4.1) und ein Haloclean[®]-Reaktor im Technikumsmaßstab (Kapitel 4.2) konstruiert und aufgebaut. Letzteres wurde im Technikum des Forschungszentrums Karlsruhe in die bestehende Pyrolyseanlage PYDRA integriert (Kapitel 4.3).

4.1 Das Labordrehrohr

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Prinzip funktionierendes Labordrehrohrsystem entwickelt, konstruiert und aufgebaut. Das Drehrohr wurde so ausgelegt, dass der Durchsatz bei einer Verweilzeit von 1 h ca. 2 kg/h beträgt. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Labordrehrohrs mit innenliegender Schnecke.

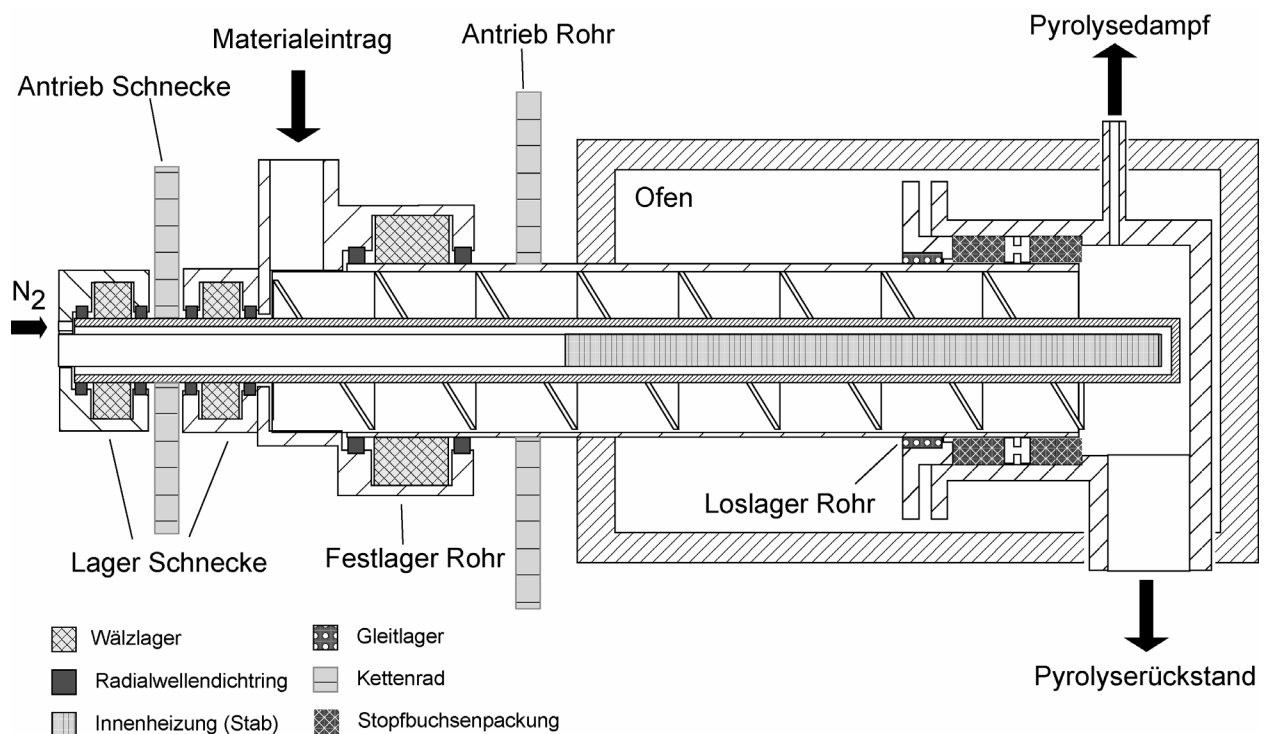


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Labordrehrohrs mit integrierter Schnecke.

Das Rohr besteht aus hitzebeständigem Stahl (1.4841) und hat einen Innendurchmesser von 100 mm. Um Wärmebrücken und damit Kondensationsprobleme zu vermeiden, ist der Austrag im Ofen integriert. Die Abdichtungen des Drehrohres und der Schnecke bestehen im kalten Teil aus Wellendichtringen und im warmen Teil aus einer Stopfbuchsenpackung. Diese besteht aus

vier Graphitringen (16 x 16 mm Garlock), die in der Mitte mit Stickstoff gespült werden, um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern. Der Ofen besteht aus fünf Fibrothal-Heizhalbschalen (Kanthal GmbH, 2 kW, 150 V) und einer Fibrothal-Isohalbschale für den Austrag; jede dieser Halbschalen besitzt eine Länge von 400 mm, Endstücke von 10 mm Dicke dienen als Isolierung. Zur Regelung der Temperatur werden Eurotherm Regler (2116) verwendet. Die Steuerung des Versuchsaufbaus übernimmt eine Siemens SPS S7-200. Bedient wird diese Steuerung mit Hilfe eines Touchpanels (TP70).

Die Schnecke besteht aus Schneckenflügeln (98 mm Durchmesser, 60 mm Steigung, 40 mm Bohrung), die auf ein Rohr 40 x 5 mm (1.4571) aufgeschweißt wurden. Im Inneren der Schnecke steckt eine metrische Firerod Heizpatrone mit integriertem Thermoelement Typ K (Watlow GmbH) (Durchmesser 20 mm, Länge 1020 mm) in einem Rohr (1.4571) (26,9 x 2,6 mm) als Innenheizung. In der Schneckenwelle sind drei Bohrungen angebracht, durch die der vorgeheizte Stickstoff in das Drehrohr strömt.



Abbildung 4.2: Labordrehrohr mit innen beheizter Schnecke für die Pyrolyse von Elektronikschrott.

Als Antrieb für die Schnecke und das Rohr werden Kegelradtriebmotoren (0,37 kW) mit Kraftübertragung mit Hilfe von Kettenradscheiben und Einfach-Rollenketten der Firma Stöber

Antriebstechnik GmbH + Co. KG verwendet. Ein induktiver Näherungsschalter (Ifm-Electronics) ist an der Kettenradscheibe montiert; er kontrolliert den Antrieb der Schnecke.

Als Eintrag dient eine Schleuse, die aus einem Kugelhahn DN50 und aus einem Quetschventil DN50 besteht. Der Kugelhahn wird manuell betrieben, das Quetschventil wird pneumatisch über das Panel bedient. Der Austrag wird mit einem Schieber abgeschlossen. Entstehende Pyrolysedämpfe werden im beheizten Austragsbereich durch einen Filter in einen Laborglaskühler geleitet. Eine Pumpe sorgt für den benötigten Unterdruck im System. Der Druck im Drehrohr wird mit Hilfe eines kapazitiven Transmitters der Serie 41 (± 10 mbar) der Firma Keller, Gesellschaft für Druckmesstechnik mbH, überwacht und geregelt.

Abbildung 4.2 zeigt ein Foto des Labordrehrohres. Im Anhang 9.3 finden sich zwei Skizzen zum Aufbau des Labordrehrohres.

4.2 Der Haloclean[®]-Reaktor im Technikumsmaßstab

Abbildung 4.3 zeigt das im Rahmen des EU-Projektes Halocleanconversion^[13] im Technikumsmaßstab entwickelte Haloclean[®]-Drehrohr, das von der Firma AHT- Anlagenbau-Hochtemperaturtechnik Gesellschaft m.b.H., Weitersfeld (Österreich) gebaut wurde (eine schematische Darstellung des Haloclean[®]-Drehrohres befindet sich im Anhang 9.4). Das Drehrohr wurde für einen Durchsatz von 40 kg/h ausgelegt. Die Gesamtlänge des Reaktors beträgt 4500 mm. Der Ofen besitzt eine beheizbare Länge von 1500 mm. Das Rohr des Reaktors hat einen Innendurchmesser von 253 mm. Die innenliegende Schnecke besteht hier aus 24 Gängen mit einer Steigung von 120 mm, besitzt einen Außendurchmesser von 235 mm und einen Wellendurchmesser von 125 mm. Die Welle ist hohl. In jedem Schneckengang sind vier Sintermetallplättchen mit einem Durchmesser von 20 mm eingelassen. Durch die Sintermetallplättchen kann Stickstoff in den Reaktorraum geleitet werden. In der hohlen Schnecke steckt in jeder Seite ein 11 m langes mineralisiertes Heizkabel, das über ein 40 mm dickes Rohr gewickelt ist.

Die Steuerung der zwei Innenheizungen und der drei Ofenzonen wird von fünf Eurotherm-Reglern 2408 geregelt. Sämtliche Motoren können manuell oder mit Hilfe einer SPS7-200 von Siemens gesteuert werden. Auch alle Ventile, Massendurchflussregler und sonstige Anlagenteile werden mit dieser Steuerung geregelt.

Abbildung 4.3 zeigt Fotos des Haloclean[®]-Drehrohres im Technikumsmaßstab und das Technikum des Forschungszentrum Karlsruhe.

4.3 Die Anlage Haloclean[®] und PYDRA im Forschungszentrum Karlsruhe

Das in Kapitel 4.1 beschriebene Haloclean[®]-Drehrohr ist im Forschungszentrum Karlsruhe in einer Pyrolyse-Drehrohranlage (PYDRA) integriert (siehe Abbildung 4.4). Die PYDRA ist ein gasdichtes, indirekt beheiztes, konventionelles Drehrohr, das im PYROCOM-Verfahren^[41] eingesetzt wurde. Mit einer beheizbaren Länge von 3 m, einem Neigungswinkel von 0 bis 4° und einem Rohrdurchmesser von 300 mm ist es vergleichbar mit dem Haloclean[®]-Drehrohr. Das Rohr besteht aus Inconel 600 (2.4816). Die Verweilzeit kann über den Winkel und die Rotationsgeschwindigkeit des Drehrohres eingestellt werden. Die PYDRA besitzt einen Nassaustrag, der auch die Gasdichtigkeit des Systems gewährleistet. Für die Beseitigung der Pyrolysedämpfe steht eine Brennkammer (ausgelegt für zersetzbares Einsatzmaterial von 40 kg pro Stunde), die mit einem Stützbrenner (Fa. Hegwein, 35 kW) bestückt ist, zur Verfügung.

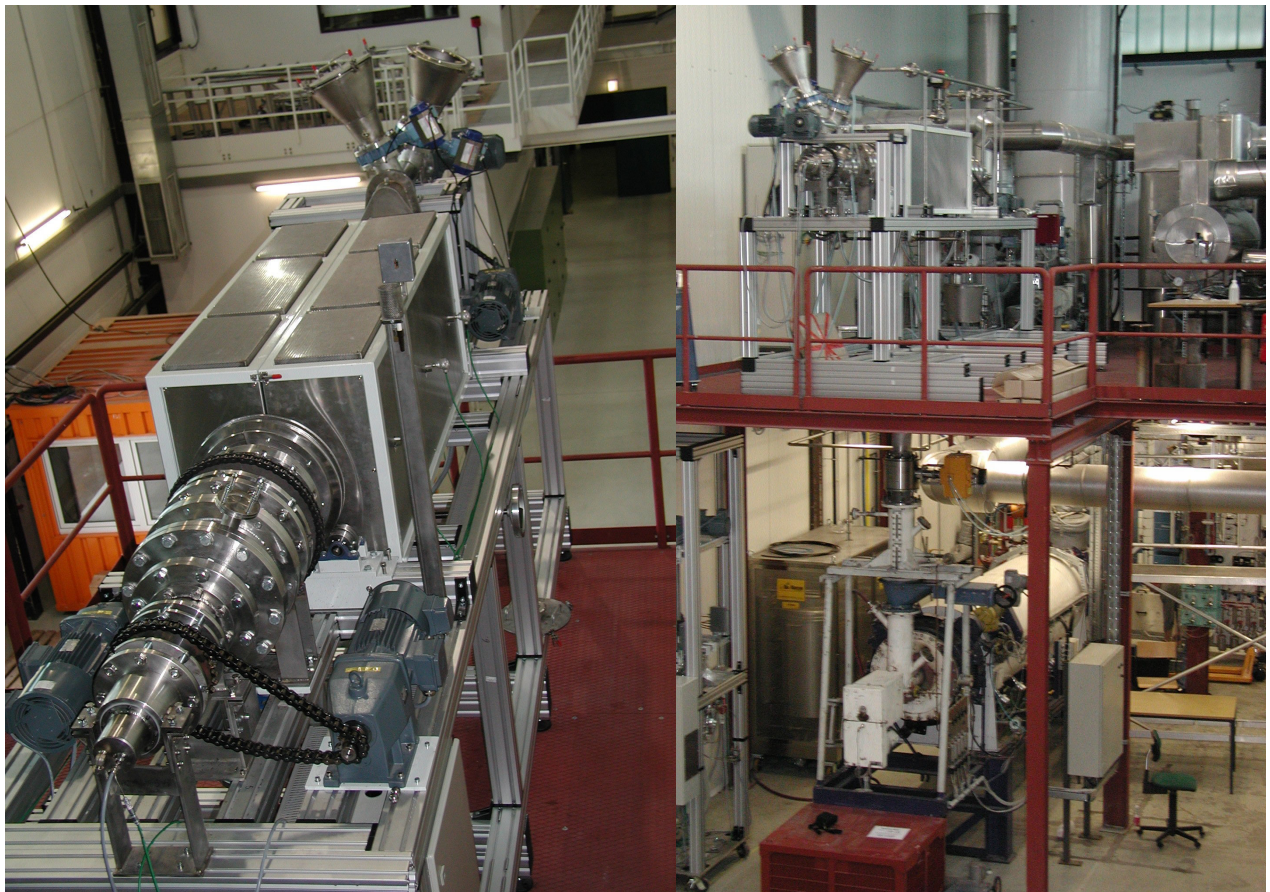


Abbildung 4.3: Haloclean Drehrohr (Detail links) und das Technikum des Forschungszentrum Karlsruhe.

Als Abgasbehandlung werden ein luftgekühlter Wärmetauscher und ein Heißgaswäscher der Firma Wolfgang Hermuth (400 Nm³/h) verwendet. Ein Hauptgebläse sorgt für den Unterdruck in

der Brennkammer und somit auch in den Pyrolysedrehrohren. Ein Sauerstoffmessgerät der Firma Siemens (Oxymat 6) überwacht den Sauerstoffgehalt sowohl in den Drehrohren als auch in der Brennkammer. Bei einer wesentlichen Störung, z.B. Ausfall der Brennkammer oder Drucküberschreitung in den Drehrohren, können die Pyrolysedämpfe direkt aus den Drehrohren in einen Kondensator geleitet werden. Alle nicht kondensierbaren Gase werden in einer Notfackel außerhalb der Halle verbrannt.

Die Steuerung der PYDRA und Überwachung einzelner Prozessgrößen übernimmt eine Siemens SPS7-400. Die Bedienung der gesamten PYDRA erfolgt zentral über einen Rechner mit WinCC.

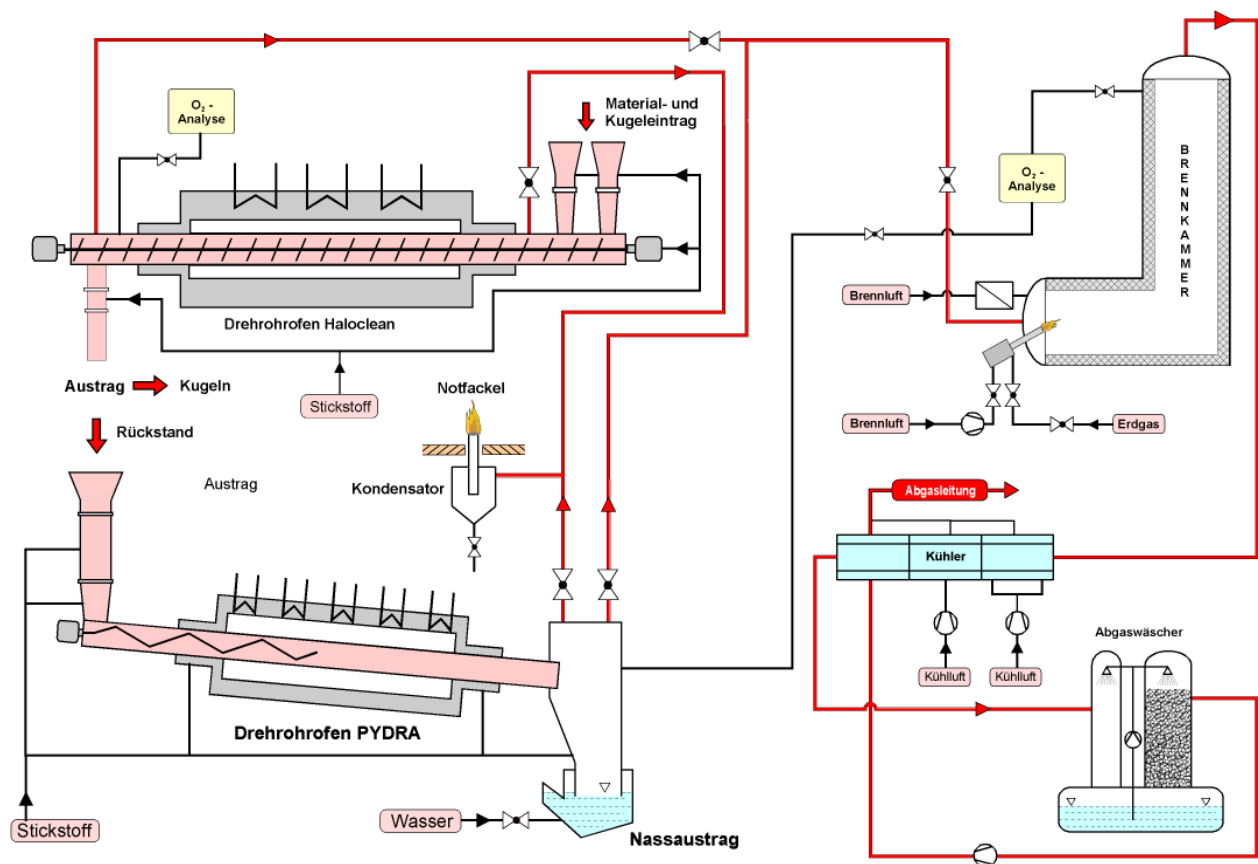


Abbildung 4.4: Fließbild der Pyrolyseanlagen PYDRA und Haloclean im Forschungszentrum Karlsruhe.

Durch die Integration des Haloclean[®]-Drehrohrs in diese Anlage (siehe Abbildung 4.4) gestaltet sich der Materialfluss bei einer zweistufigen Pyrolyse folgendermaßen: Das Einsatzmaterial wird mit Kugeln vermisch und über einen Aufgabetrichter in die Eintragungsschleuse des Haloclean[®]-Reaktors gegeben. Von dort wird das Material mit Hilfe der Schnecke in die heiße Zone des Drehrohrs gefördert und dort pyrolysiert. Der dabei entstehende Pyrolysedampf wird in der Brennkammer verbrannt. In ihr kann überprüft werden, ob die Pyrolyse des Elektronikschrotts vonstatten geht. Die Flamme des Pyrolysedampfes leuchtet meist nach wenigen Minuten

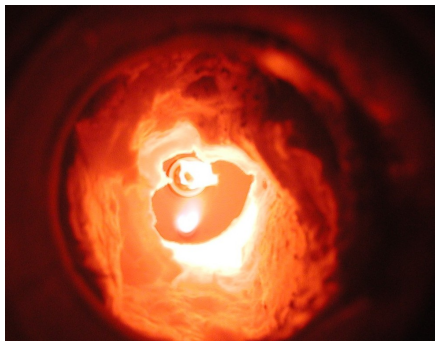


Abbildung 4.5: Flamme des Pyrolysedampfes in der Mitte des Sichtfensters (unten Stützbrenner).

erkennbar und brennt zwischen 20 und 90 Minuten (siehe Abbildung 4.5). Die entstehenden Rauchgase werden im Wärmetauscher abgekühlt, um dann im alkalischen Wäscher gereinigt zu werden. Der Wäscher wird mit Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Der Rückstand kann über eine Austragsschleuse aus dem Haloclean[®]-Reaktor entfernt, von den Kugeln separiert und schließlich über die Eintragsschleuse in die PYDRA gegeben werden, um hier ein zweites Mal pyrolysiert zu werden. Auch hier

werden die entstehenden Pyrolysedämpfe in der Brennkammer verbrannt. Der Pyrolyserückstand kann dann über den Nassaustrag aus der PYDRA ausgetragen werden.

Zur Analyse der Pyrolysedämpfe gibt es eine mobile Laborkühleinheit. Eine Pumpe saugt aus einer Probenentnahmestelle, z. B. aus der Pyrolysegasleitung zwischen Haloclean[®]-Drehrohr und Brenner, einen Teil der Pyrolysedämpfe ab; diese werden zuerst über einen Soxhlet-Filter geleitet und zunächst auf 50 °C und anschließend auf 3 °C abgekühlt. Das auf diese Art und Weise nicht kondensierbare permanente Pyrolysegas wird in die Brennkammer geleitet und dort verbrannt.

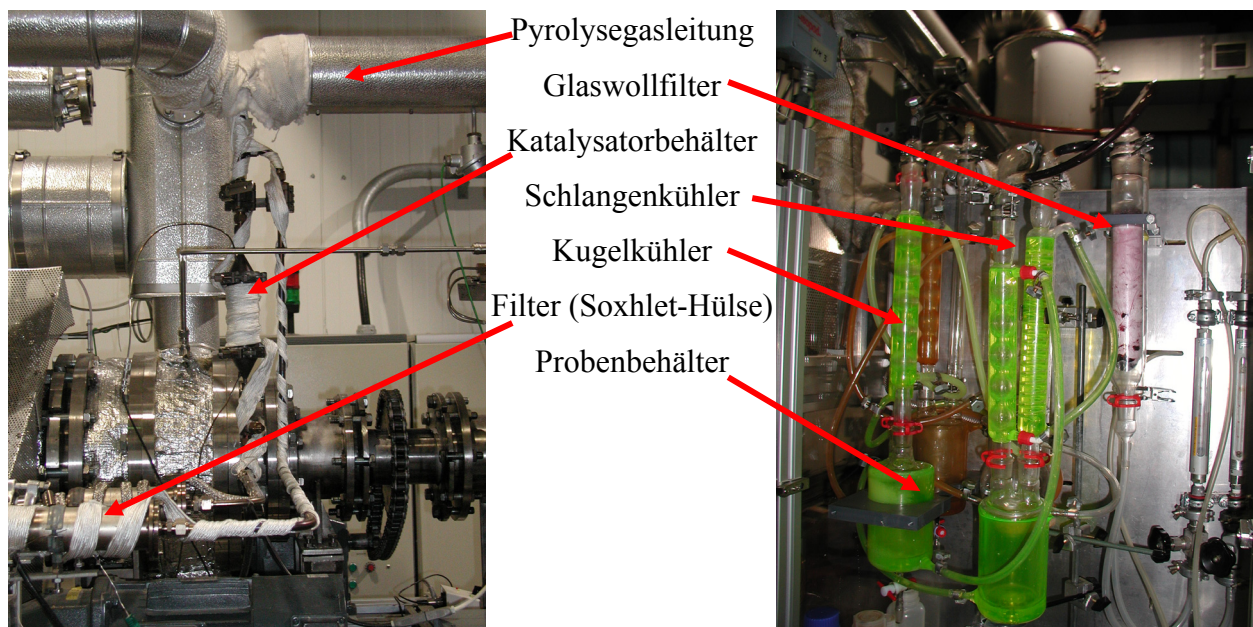


Abbildung 4.6: mobile Probeentnahmeeinheit.

Abbildung 4.6 zeigt auf der linken Seite die Pyrolysegasleitung zwischen Brennkammer und Drehrohr. Es können zwei Teilströme abgezweigt werden, also zeitgleich zwei Proben entnommen werden. In einem Teilstrom kann ein Behälter für Katalysatorversuche zur

anschließenden Reinigung der Pyrolyseöle installiert werden (siehe Kapitel 7). Die Rohre, der Katalysatorbehälter und der Filter sind mit Heizband umwickelt. Auf der rechten Seite ist die Kondensationseinheit für zwei Probeentnahmen zu sehen. Sie besteht aus einem doppelwandigen Probebehälter, einem Kugel- bzw. Schlangenkühler und einem Glaswollfilter zur Abscheidung von Aerosolen.

5 Versuche im Pyrolyse-Drehrohrsystem

Prinzipiell wurden die Versuche zur Pyrolyse von Elektronikschrott in beiden Haloclean[®]-Drehrohren, dem Labordrehrohr und dem im Technikum integrierten Reaktor auf die gleiche Art und Weise durchgeführt. Der Unterschied beim Betrieb der beiden verschiedenen Haloclean[®]-Drehrohre bestand neben der unterschiedlichen Menge einsetzbaren Materials vor allem darin, dass im Technikumsbetrieb die Zusatzaggregate wie Brennkammer oder Wäscher zusätzlich in Betrieb genommen werden mussten. Im Folgenden (Kapitel 5.1) wird beispielhaft beschrieben, wie der Haloclean[®]-Reaktor, der in der PYDRA integriert ist, betrieben wurde. Anschließend werden die für den Haloclean[®]-Prozess durchgeführten verfahrenstechnischen Prüfungen und Vorversuche vorgestellt (Kapitel 5.2), bevor schließlich auf Versuche mit verschiedenen Arten von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Reaktor eingegangen wird (Kapitel 5.3 bis 5.5). Eine Übersicht sämtlicher in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogenen Versuche befindet sich im Anhang 9.1.

5.1 Versuchsdurchführung, Betriebsweisen des Haloclean[®]-Reaktors

Vor jedem Versuch muss die Brennkammer der PYDRA auf mindestens 500 °C vorgeheizt werden und alle Begleitheizungen auf 400 °C geregelt werden, der Wäscher muss eingeschaltet, die Notfackel gezündet und die Anlage solange mit Stickstoff gespült werden, bis der Sauerstoffgehalt unter 0,1 % liegt; erst dann kann auch der Haloclean[®]-Reaktor schrittweise (100 °C/h) beheizt werden. Dabei ist es wichtig, dass sich das Rohr und die Schnecke die ganze Zeit drehen, weil sie sich sonst verformen könnten. Im Vorlagenbehälter wird eine Mischung aus Einsatzmaterial und Vollstahlkugeln (d = 25 mm) vorgelegt.

Bei der **Einzelchargenbetriebsweise** wird die Transportschnecke so befüllt, dass sich in jedem befüllten Schneckengang fünf bis sechs Vollstahlkugeln (d = 25 mm) und soviel Material befinden, dass der Schneckengang bis zur Schneckenwelle befüllt ist (ca. 1,2 l). Vor dem ersten und letzten Schneckengang ist je ein Schneckengang mit 20-30 Kugeln befüllt. Dafür werden in einem Vorlagebehälter 20-30 Kugeln und in dem zweiten Vorlagebehälter das mit Kugeln gemischte Einsatzmaterial vorgelegt. Die Deckel der Behälter werden geschlossen und der Behälter wird mit Stickstoff mindestens 1 min lang gespült. Die Transportschnecke wird gestoppt und die 20-30 Kugeln werden in den ersten Schneckengang transportiert. Der Vorlagebehälter wird wiederum mit 20-30 Kugeln aufgefüllt und mit Stickstoff gespült. Das Einsatzmaterial wird auf drei bis acht Schneckengänge verteilt. Als letztes werden die zweiten 20-30 Kugeln in den

Reaktor befördert. Dann wird die Transportschnecke so lange weiter gedreht, bis sich das Material in der Mitte des Reaktors befindet. Sodann wird die Steuerung der Transportschnecke so eingestellt, dass sich die Schnecke automatisch eine Umdrehung vorwärts und eine Umdrehung rückwärts dreht. So wird eine gute Durchmischung des Materials auch mit den Kugeln realisiert. Nach der gewünschten Verweilzeit wird der Rückstand mit Hilfe der Transportschnecke aus dem Reaktor in den Austragsbehälter transportiert.

Für die **kontinuierliche Chargenbetriebsweise** wird in gewissen zeitlichen Abständen Material, das mit fünf bis sechs Kugeln gemischt wurde, in den Reaktor befördert. Die gewünschte Verweilzeit der Pyrolyse definiert die Abstände. Da sich in der beheizten Zone des Ofens etwa zwölf Schneckengänge befinden, ergibt sich für eine Verweilzeit von zwei Stunden eine Befüllung alle acht Minuten. Bei einer Verweilzeit von einer Stunde verkürzt sich der Befüllungstakt auf vier Minuten. Dafür wird in einem Vorlagebehälter das mit den Kugeln gemischte Einsatzmaterial vorgelegt. Der Deckel des Behälters wird geschlossen und mindestens eine Minute mit Stickstoff gespült. Die Transportschnecke wird gestoppt und der erste Schneckengang wird befüllt. Dann wird die Steuerung der Transportschnecke so eingestellt, dass sich die Schnecke automatisch eine Umdrehung vorwärts und eine Umdrehung rückwärts dreht. Vor dem weiteren Befüllen wird die Transportschnecke weiter gedreht, dabei wird darauf geachtet, dass genau eine Umdrehung erfolgt, weil sich sonst die Verweilzeit verändert.

Für einen kontinuierlichen Betrieb sind die Steuerung und die Konstruktion des Haloclean[®]-Drehrohres im Technikumsmaßstab nur bedingt geeignet. So muss zum einen das Einsatzmaterial portioniert und mit Kugeln vermischt werden, das Einsatzmaterial muss aufgegeben, die Schnecke manuell bedient und der Rückstand entnommen werden, zum anderen müssen Produktproben genommen werden. Aus diesem Grunde wurden hauptsächlich Einzelchargen-Versuche durchgeführt.

Da es sich bei dem Haloclean[®]-Reaktor um einen segregierten Reaktor handelt (siehe Kapitel 3.4), wird das Einsatzmaterial unabhängig von der Art der Betriebsweise zersetzt. Lediglich in der Gasphase könnten bei kontinuierlich betriebenen Versuchen Sekundärreaktionen ablaufen, die bei halbkontinuierlicher Betriebsweise nicht auftreten, da hier die Entstehung der Pyrolyseprodukte zeitlich aufgeteilt ist. Versuche in kontinuierlicher Chargenbetriebsweise (Versuch DH1) mussten also nur durchgeführt werden, um zu zeigen, dass dies überhaupt möglich ist, und um die hierbei gefundenen Ergebnisse und Annahmen für die Versuche in Einzelchargenbetriebsweise mit denen aus den halbkontinuierlichen Versuchen zu validieren.

5.2 Vorversuche zur Pyrolyse von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Reaktor

Vor den Versuchen im Pyrolyse-Drehrohrsystem im Technikumsmaßstab wurden einige verfahrenstechnische Prüfungen durchgeführt; dazu wurde anhand von Versuchen im Labordrehrohr zunächst eine Massenbilanz erstellt. Außerdem wurde überprüft, ob sich das konventionelle Drehrohr der PYDRA für die zweite Stufe des Haloclean[®]-Prozesses eignet, inwieweit die gewählten Temperaturen im Reaktor auch tatsächlich vorliegen und schließlich, ob sich das Haloclean[®]-Drehrohr prinzipiell dafür eignet, Elektronikschrott bei den vorgesehenen Prozesstemperaturen zu zersetzen.

5.2.1 Versuche zur Zersetzung von Elektronikschrott im Labordrehrohr

Für die Versuche im Labordrehrohr wurden bestückte Leiterplatten aus Computern (LP1, der Firma Von Roll MBB Recycling GmbH, Schrobenhausen) eingesetzt; die Versuche wurden diskontinuierlich bei 350 °C und 550 °C durchgeführt, eine Transportschnecke wurde nicht verwendet. Die Massenbilanz nach einem gesamten Durchsatz von etwa 30 kg einer Fraktion mit hohem Goldgehalt (Klasse 1) ergab, dass etwa 83 % des eingesetzten Elektronikschrotts im Rückstand verbleiben. Mit Hilfe eines Laborkühlers konnte bei -10 °C ca. 65 % der entstehenden Pyrolysedämpfe als Pyrolyseöl auskondensiert werden (Abbildung 5.1).

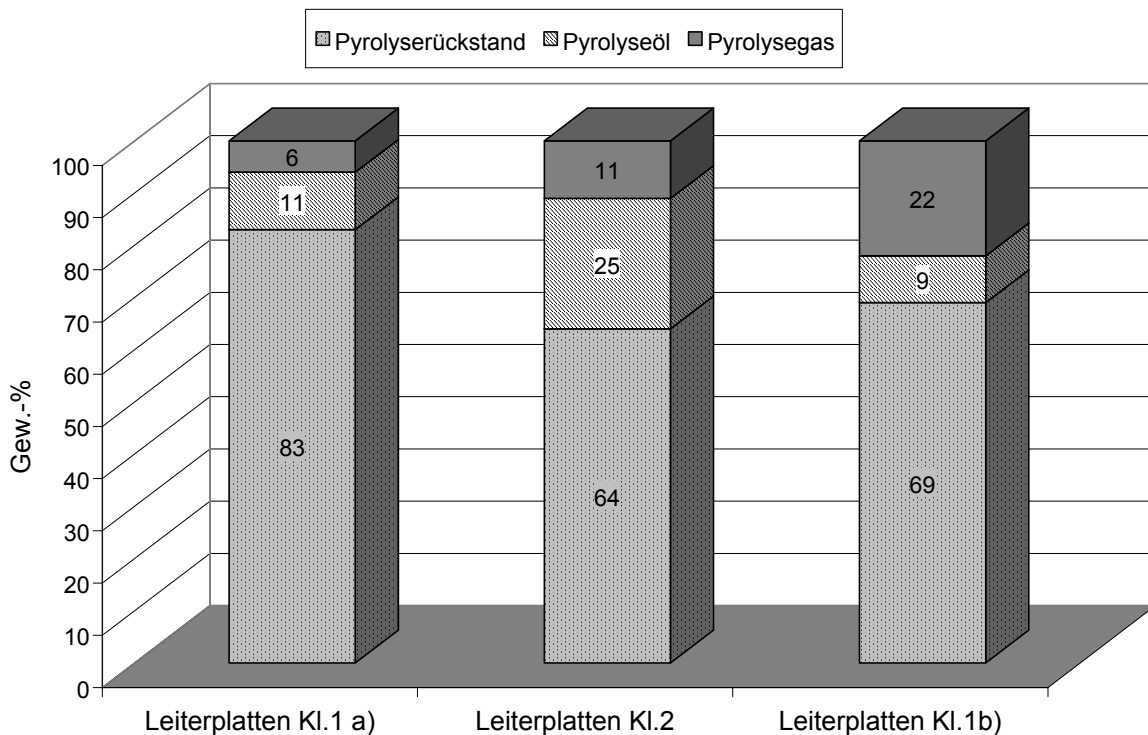


Abbildung 5.1: Massenbilanz der Pyrolyse (bei 350 °C und 550 °C) von Leiterplatten verschiedener Leiterplattenfraktionen.

Der gleiche Versuch mit einer anderen Probe der gleichen Fraktion Elektronikschrott ergab, dass nur etwa 70 % Rückstand verbleibt, unter den gleichen Bedingungen konnte nur etwa ein Drittel der Pyrolysedämpfe auskondensiert werden. Bei einer anderen Fraktion Elektronikschrott, einer Leiterplattenfraktion aus der Unterhaltungselektronik (Klasse 2), waren die Verhältnisse wieder anders (vergleiche Abbildung 5.1).

Diese unterschiedlichen Ergebnisse bei der Bilanzierung der Massen aus Leiterplattenfraktionen machen deutlich, dass die allgemein gängige Klassifizierung von Leiterplattenfraktionen mit Hilfe des Edelmetallgehalts keine Aussage über das chemische und physikalische Verhalten bei der Pyrolyse zulässt. Verschiedene Fraktionen von Elektronikschrott, selbst wenn sie einen ähnlichen Halogen- und Edelmetallgehalt aufweisen, können nur bedingt miteinander verglichen werden, weil Leiterplatten aus den verschiedensten Kunststoffen mit unterschiedlichen Flammenschutzmitteln und Additiven versehen sind. Die Herausforderung an einen Prozess zur Behandlung von Abfällen aus EAGs besteht darin, dass verschiedene Fraktionen ausnahmslos verwertet werden können, ohne dass aufwendige Prozessparameter geändert werden müssen.

5.2.2 Ermittlung der Verweilzeitverteilung des konventionellen Drehrohres der PYDRA

Die Pyrolyse von Elektronikschrott sollte als zweistufiger Prozess erfolgen. Prinzipiell würde es sich daher anbieten, hierfür sowohl den neuen Haloclean[®]-Reaktor als auch das vorhandene konventionelle Drehrohr PYDRA zu verwenden. Bei Versuchen zur Pyrolyse von Elektronikschrott ist es jedoch wichtig, dass die Verweilzeit des Einsatzmaterials im Reaktor zwischen 30 Minuten und mehreren Stunden variiert und trotzdem exakt definiert werden kann. Zum Vergleich wurden daher Versuche zur Verweilzeit beim Drehrohr PYDRA durchgeführt.

Abbildung 5.2 zeigt die Verweilzeitverteilung beim konventionellen Drehrohr PYDRA in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rohres. So beträgt bei 7, 10 bzw. 20 % der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit des Rohres die mittlere Verweilzeit 89,6, 52,0 bzw. 39,4 Minuten, die Standardabweichung σ beträgt hierbei 16,8, 11,5 bzw. 12,1 Minuten. Im Vergleich dazu werden im Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab etwa 15 der 24 Schneckengänge durch den Ofen beheizt. Für eine Verweilzeit des Materials von 120 Minuten muss sich daher die Schnecke innerhalb von 8 Minuten einmal vorwärts bewegen. Unter der Annahme, dass in diesen 8 Minuten das Material gleichmäßig aus dem Reaktor fällt, ergibt sich eine mittlere Verweilzeit von 123,5 Minuten mit einer Standardabweichung σ von 2,29 Minuten.

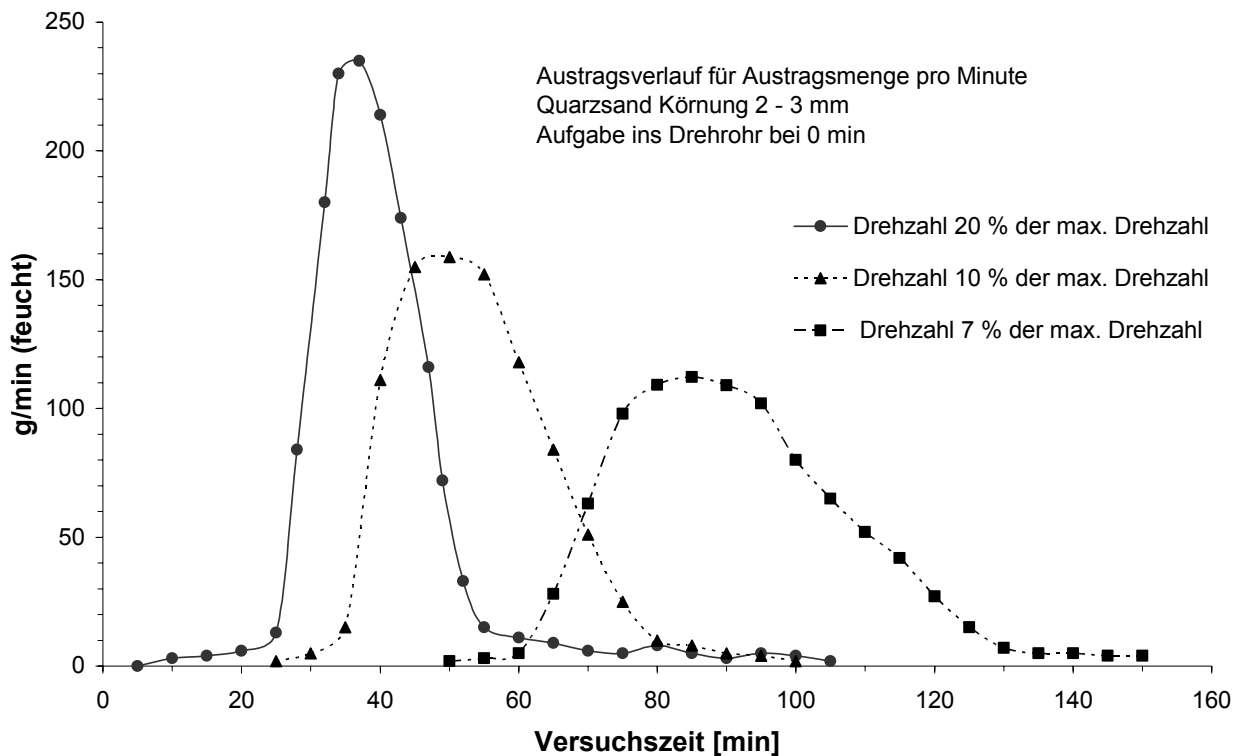


Abbildung 5.2: Verweilzeitverteilung bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der PYDRA.

In der Praxis ergeben sich jedoch noch wesentlich bessere Werte, weil sich die Schnecke kontinuierlich vor- und rückwärts bewegt und dadurch das gesamte Material eines Schneckengangs innerhalb sehr viel kürzerer Zeit als diese acht Minuten den Reaktor verlässt.

Da also in der PYDRA im Vergleich zum Haloclean[®]-Drehrohr die Verweilzeit nicht so genau gesteuert werden kann, außerdem die Möglichkeit fehlt, Kugeln als Wärmeträger einzusetzen und zudem der Rückstand nur nass ausgetragen werden kann, wurde das Drehrohr der PYDRA nicht als zweite Stufe für die Pyrolyseversuche verwendet. Zweistufige Versuche wurden ausschließlich im Haloclean[®]-Reaktor durchgeführt. Das Einsatzmaterial wurde bei einer ersten Temperatur pyrolysiert und aus dem Reaktor befördert. Dann wurde die Temperatur des Haloclean[®]-Drehrohres verändert und der Rückstand bei einer zweiten Temperatur pyrolysiert.

5.2.3 Verfahrenstechnische Prüfungen zum Haloclean[®]-Reaktor

Vor Beginn der Pyrolyseversuche im Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab sollte überprüft werden, ob und wann die im Ofen und in der Welle der Transportschnecken eingestellte Temperatur auch im Inneren des Drehrohres erreicht wird. Dafür wurden Vollstahlkugeln, die später auch in den Versuchen verwendet werden sollten, im Drehrohr

aufgeheizt und nach unterschiedlichen Zeiten wieder heraustransportiert. Ihre Temperatur wurde kalorimetrisch bestimmt (eine Wärmeleitung in die Kugeln, also ein möglicher Temperaturgradient in den Kugeln, wurde hierbei nicht berücksichtigt, dies ist z. B. bei einer schnellen Durchwärmung der Kugeln gegeben). Es wurde eine Wärmebilanz aufgestellt: Die aufgenommene Wärme des Wassers muss gleich der abgegebenen Wärme der Kugeln sein:

$$Q_{H_2O} = Q_{Kugel} \quad (5-1)$$

Die aufgenommene Wärme des Wassers Q_{H_2O} im Kalorimeter berechnet sich aus dem Produkt der Wärmekapazität, der Masse und der Temperaturänderung des Wassers:

$$Q_{H_2O} = c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot (T_{H_2O,1} - T_{H_2O,0}) \quad (5-2)$$

Die abgegebene Wärme der Kugeln Q_{Kugel} ist das Produkt aus der Wärmekapazität, der Masse und der Temperaturänderung der Vollstahlkugeln:

$$Q_{Kugel} = c_{p,Kugel} \cdot m_{Kugel} \cdot (T_{Kugel,0} - T_{Kugel,1}) \quad (5-3)$$

Die Wärmekapazität der Vollstahlkugeln mit einem Gewicht von je 63,8 g wurde mit Hilfe von definiert aufgeheizten Kugeln bestimmt. Aus $T_{H_2O,1} = T_{Kugel,1}$ und der Wärmekapazität des Wassers $c_{p,H_2O} = 4,18 \text{ kg kJ}^{-1} \text{ K}^{-1}$ folgt eine Wärmekapazität der Kugeln $c_{p,Kugel} = 0,48 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Der Vergleich dieses Wertes mit der Wärmekapazität des verwendeten Wälzlagerstahls ($c_{p,Stahl} = 0,47 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) zeigt, dass die Messmethode hinreichend genau ist. Die Temperatur der Kugeln aus dem Drehrohr wurde mit Hilfe der ermittelten Wärmekapazität der Kugeln $c_{p,Kugel} = 0,48 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt, dadurch werden systematische Fehler, die sich z. B. aus der Wärmekapazität des Kalorimeters ergeben, minimiert.

Es zeigte sich, dass trotz Verweilzeiten der Kugeln von bis zu 30 Minuten im Drehrohr die Differenz zwischen der Kugel- und der Ofentemperatur bis zu 100 °C betrug. Dieser Wert verringerte sich etwas, wenn die Zeit zwischen dem Erreichen der Prozesstemperatur an der Ofenheizung und dem Einfördern der Kugeln vergrößert wurde. Um einen stationären Zustand der Anlage schneller zu erreichen, wurde bei allen Versuchen die Temperatur in der Aufheizphase des Reaktors um 50 °C erhöht und nach einer Haltezeit von einer Stunde auf die

Prozesstemperatur eingestellt. So konnte die Temperaturdifferenz zwischen Kugel- und Ofentemperatur auf wenige 10 bis 20 °C minimiert werden.

Weitere Vorversuche, mit dem Ziel Kondensationsstellen im Reaktor zu detektieren, wurden mit Hohlstahlkugeln, die eine Bohrung aufweisen, durchgeführt. In diese wurden verschiedene in Glaswolle getränkte Lösungsmittel gefüllt. Diese so präparierten Hohlstahlkugeln wurden in die heiße Zone des Drehrohrs transportiert. Mit Hilfe der Pyrolysegasflamme konnte beurteilt werden, ob das Lösungsmittel in der Pyrolysegasflamme verbrannt oder an kalten Stellen wieder auskondensiert wurde.

Bei Versuchen mit Hexan (Siedepunkt 68 °C) konnte eine starke gelbe Pyrolyseflamme festgestellt werden. Jedoch konnte bei Verwendung der höher siedenden Lösungsmittel Pentanol (Siedepunkt 138 °C), Octanol (Siedepunkt 188 °C) und Dodecan (Siedepunkt 216 °C) zunächst keine Pyrolyseflamme beobachtet werden. Dies war erst nach der Installation von zusätzlichen Heizungen am Ein- und Austrag (maximal 250 °C) und nach Isolation sämtlicher drehender Teile möglich.

5.2.4 Vorversuche zur Pyrolyse von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Reaktor mit Elektroniklaminaten der Firma Isola

Vor den eigentlichen Versuchen zur Verwertung von Elektronikschrott mussten sämtliche Anlagenteile des Haloclean[®]-Reaktors daraufhin überprüft werden, ob sie bei Versuchen mit Elektronikschrott beständig und funktionell sind. Bei diesen Versuchen sollten Materialien mit möglichst geringem Schadstoffpotential eingesetzt werden. Zum Einsatz kamen Leiterplatten der Firma Isola (Düren). Diese kupferkaschierten, glasfaserverstärkten Basismaterialien (Elektroniklaminat) sind mit nicht bromhaltigen Flammenschutzmitteln beaufschlagt. Die Pyrolyseprodukte enthalten daher keine bromhaltigen Verbindungen. Das Gefahrenpotential, z.B. durch die Entstehung von PBDDs und PBDFs dieser ersten zum Austesten der Anlage gedachten Versuche war daher nicht sehr groß.

Mit Hilfe einer Hammermühle wurden die Elektroniklaminat zunächst auf eine Korngröße von 20 bis 25 mm zerkleinert. Hiermit wurden in der Haloclean[®]-Anlage Versuche in Einzelchargenbetriebsweise durchgeführt. Bei Verweilzeiten zwischen 15 und 180 min betrug die Temperatur einmal 300 °C und einmal 400 °C (vergleiche Abbildung 5.3). Es wurden jeweils 2 kg Material eingesetzt. Die Nummerierung der Versuche in Abbildung 5.3 entspricht der Reihenfolge, in der die Versuche durchgeführt wurden. Da die Gasphase weder volumetrisch

gemessen noch vollständig auskondensiert werden kann, sondern in der Brennkammer verbrannt wird, konnte eine Bilanzierung nur über die Rückstandsmenge erfolgen. Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, ist zwar bei 400 °C der Masseverlust signifikant höher als bei 300 °C, jedoch ist bei den so durchgeführten Versuchen keine Abhängigkeit der Masse des Rückstandes von der Reaktionszeit zu erkennen.

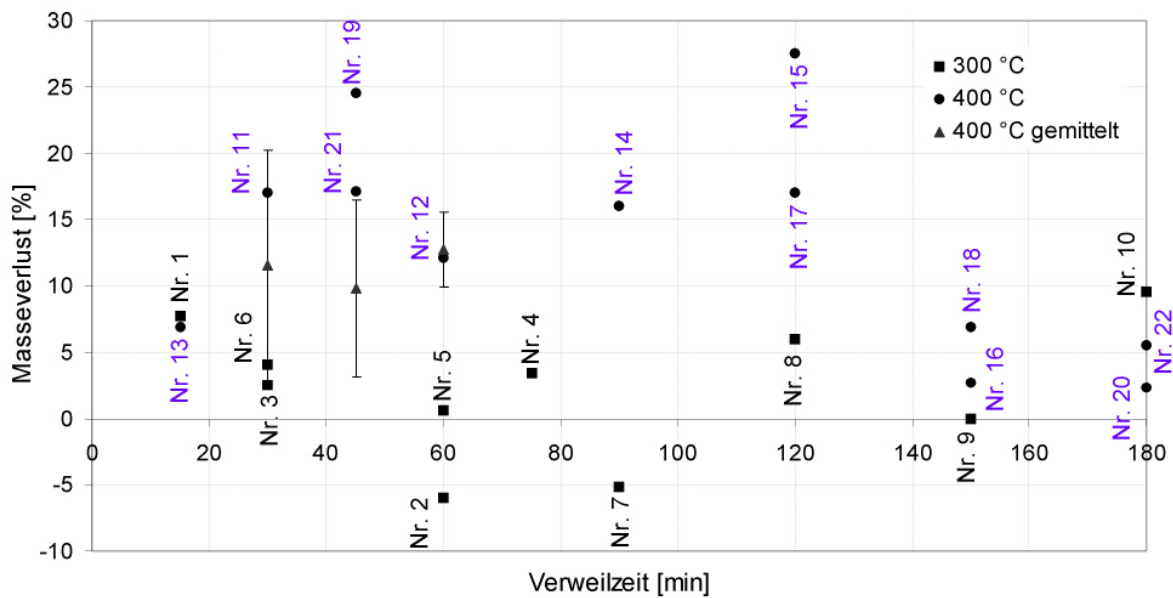


Abbildung 5.3: Versuche im Haloclean®-Drehrohr mit nicht bromhaltigen Leiterplatten (Isola): Masseverlust bei verschiedenen Verweilzeiten bei 300 °C und 400 °C.

Bei zwei Versuchen, den Versuchen Nr. 2 und Nr. 7, hat der ausgetragene Rückstand sogar eine größere Masse als das eingeförderte Material. Um den bei der Ermittlung des Massenverlustes auftretenden Fehler zu quantifizieren, wurden bei 400 °C direkt hintereinander mehrere Versuche mit einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt, dann mehrere Versuche mit einer Verweilzeit von 45 min und schließlich mit einer Verweilzeit von 60 min. Der Mittelwert des bei der jeweiligen Verweilzeit ermittelten Masseverlustes ist in dem Diagramm in Abbildung 5.3 ebenfalls eingetragen. Auch bei diesen Versuchen ist kein Zusammenhang zwischen Rückstandsmenge und Zeit zu erkennen.

Bei allen Versuchen verbleibt ein Teil des Rückstandes im Reaktor und wird mit dem Rückstand des nächsten Versuches ausgetragen. Der maximale Fehler, der hierbei auftreten kann, lässt sich mit Hilfe der Reaktorgeometrie abschätzen. Der Spalt zwischen Schnecke und Rohrrinnenseite im Haloclean®-Drehrohr beträgt 9 mm. Dadurch entsteht ein Totvolumen, das theoretisch so mit Material gefüllt sein kann, dass die Schnecke dieses Material nicht mehr transportieren kann. Unter der Annahme, dass das Material bis zur Außenkante der Schnecke nicht transportiert wird,

beträgt das Volumen, das so verloren geht, pro Schneckengang 0,07 l. Bei 24 Windungen ergibt das in der gesamten Anlage ein Totvolumen von 1,56 l. Das eingesetzte Isola-Material besitzt bei dieser Körnung eine Schüttdichte von ca. 800 g/l. Damit können von den eingesetzten 2 kg (2.5 l) 1240 g in der Anlage verbleiben. Der gemessene Masseverlust kann damit 1240 g oder 62,5 % größer oder kleiner als der tatsächliche sein. Der bei den direkt hintereinander durchgeführten Versuchen ermittelte Masseverlust zeigt jedoch nur eine Standardabweichung von bis zu 8 %. Dies ist der Fehler, der tatsächlich bei der Bilanzierung der Versuche über die Masse des Rückstandes auftritt. Er ist deutlich kleiner, weil sich erstens das Rohr dreht und damit Material immer wieder aufgewirbelt wird und zweitens stückige Materialien wie Metallteile auch einen Teil des feinen Materials mitnehmen.

Zusammengefasst zeigte sich, dass nach den Änderungen, die auf Grund der Erkenntnisse aus den verschiedenen Vorversuchen am Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab sowie an der Versuchsdurchführung vorgenommen wurden, das Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab alle Voraussetzungen für die Pyrolyse von Elektronikschrott (siehe Kapitel 3.4) erfüllt.

5.3 Versuche an der Haloclean[®]-Anlage mit Elektronikschrott aus Leiterplatten

Für die ersten Versuche mit bromhaltigem Elektronikschrott wurde eine edelmetallreiche Leiterplattenfraktion ausgewählt, die aufgrund ihres hohen Edelmetallgehaltes in allen Recyclingverfahren zur Edelmetallrückgewinnung eingesetzt wird. Sie ist aber aufgrund ihres hohen Bromgehalts eine Fraktion mit hohem Schadstoffpotential und daher bei ihrer Verarbeitung nicht unproblematisch.

Die für Versuche in der Haloclean[®]-Anlage benötigten größeren Mengen an Material (2 kg für einen Versuch, siehe Beschreibung der Anlage in Kapitel 4.2) stellte die Firma Demet, Alzenau, zur Verfügung. Das schon mehrfach angesprochene Problem der inhomogenen Zusammensetzung einer Elektronikschrottfraktion wird bereits bei der optischen Prüfung der Elektronikschrottfraktion deutlich (siehe Abbildung 5.4). Die Zusammensetzung ändert sich von Probe zu Probe stets ein wenig, dennoch erlauben es die im Folgenden vorgestellten Versuche, einige prinzipielle Überlegungen über die Verwertung von Elektronikschrott in einem Haloclean[®]-System anzustellen. Bei der Elektronikschrottfraktion der Firma Demet handelt es sich um Material aus Produktionsabfällen; die Platinen sind kaum bestückt.

Die Elektronikschrottfraktion wurde mit unterschiedlichen Prozessparametern in insgesamt acht verschiedenen Versuchen immer in zwei Stufen thermisch verwertet. Dabei erfolgten beide Pyrolysestufen im Haloclean[®]-Drehrohr. Tabelle 5.1 zeigt einen Ausschnitt der Tabelle in

Anhang 9.1 mit allen im Rahmen dieser Arbeit relevanten Versuchen. Es sind die Temperaturen und Verweilzeiten der mit dem Material der Firma Demet durchgeführten Versuche aufgelistet. Hierbei wurde für die erste Pyrolysestufe eine Temperatur zwischen 250 und 400 °C gewählt. Die Versuche können in kurzer und in langer Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe unterteilt werden, wobei eine kurze Verweilzeit eine Stunde und eine lange Verweilzeit zwei Stunden dauert. Nur bei den Versuchen bei 250 °C wurden als kurze Verweilzeit drei Stunden und als lange Verweilzeit vier Stunden gewählt. Die Verweilzeit in der zweiten Stufe wurde mit zwei Stunden nicht variiert, die Temperatur betrug 450 °C bzw. 550 °C.

Versuch Nr.	Verweilzeit/ Temperatur 1. Stufe	Verweilzeit/ Temperatur 2. Stufe	Versuch Nr.	Verweilzeit/ Temperatur 1. Stufe	Verweilzeit/ Temperatur 2. Stufe
Dk1	3 h/ 250 °C	2 h/ 450 °C	DI1	4 h/ 250 °C	2 h/ 450 °C
Dk2	1 h/ 300 °C	2 h/ 450 °C	DI2	2 h/ 300 °C	2 h/ 450 °C
Dk3	1 h/ 350 °C	2 h/ 450 °C	DI3	2 h/ 350 °C	2 h/ 450 °C
			DI4	2 h/ 350 °C	2 h/ 550 °C
			DI5	2 h/ 400 °C	2 h/ 550 °C

Tabelle 5.1: Ausschnitt aus der Übersicht aller zur Auswertung herangezogenen Versuche (Anhang 9.1), Prozessparameter für die Pyrolyse von Demet Leiterplatten im Haloclean®-Drehrohr (Versuche Dk1 bis Dk3 mit der bei der entsprechenden Temperatur jeweils kürzeren Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe, Versuche DI1 bis DI5 mit der jeweils längeren Verweilzeit)

Da die Pyrolyserückstände wegen ihres hohen Metallgehalts ein Wirtschaftsgut darstellen, ist es wichtig, dass sie ohne Auflagen transportiert werden können, um sie dann z.B. im Kupferschmelzofen zu verwerten. Die bei den Versuchen mit der Elektronikschrottfraction der Firma Demet im Haloclean®-Drehrohr erhaltenen Rückstände wurden daher insbesondere auf ihren Gehalt an Dioxinen und Furanen untersucht. Bei der Analyse der Pyrolyseöle wurde entsprechend der Zielsetzung des Haloclean®-Prozesses daneben besonderen Wert auf die Untersuchung ihres Halogengehaltes gelegt.

5.3.1 Untersuchung der Pyrolyserückstände

Die Pyrolyserückstände sollten so beschaffen sein, dass eine weitere mechanische Aufbereitung möglich ist. Das bedeutet, dass der Rückstand nicht verklumpen darf, er sollte so beschaffen sein, dass er z.B. durch Sieben in verschiedenen Fraktionen, wie Metalle, Inerte und Koks, aufgetrennt werden kann. Außerdem sollte die Konzentration an Gefahrstoffen (Dioxinen und Furanen) die in der Chemikalienverbotsverordnung aufgeführten Grenzwerte nicht überschreiten, um so z.B. einen Transport ohne Auflagen zu gewährleisten.

Abbildung 5.4 zeigt das Foto eines typischen Rückstandes nach einer zweistufigen Pyrolyse (aus Versuch DI3). Der Rückstand ist trocken und schwarz. Metallteile sind sichtbar. Eine einfache Klassifizierung z.B. durch Sieben ist möglich und wird in weiterführenden Arbeiten näher untersucht.

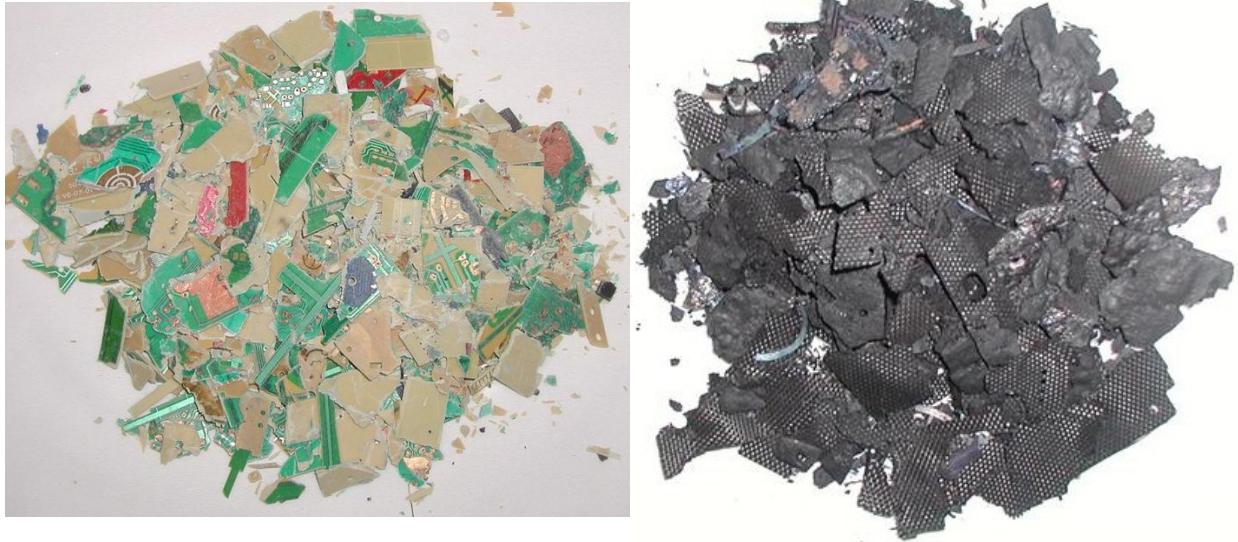


Abbildung 5.4: Zerleinerte Leiterplatten der Firma Demet und der Rückstand nach einer zweistufigen Pyrolyse bei 350 °C und 450 °C für jeweils zwei Stunden (Versuch DI3).

Dieses charakteristische Aussehen besitzt der Rückstand bereits nach der ersten Pyrolysestufe. Jedoch ist hier noch ein deutlicher Unterschied zwischen dem bei 250 °C und dem bei 300 °C oder 350 °C erhaltenen Rückstand zu erkennen. Bei den höheren Temperaturen zerfällt der Rückstand wesentlich stärker, Glasmatten und einzelne Metallstückchen werden sichtbar. (siehe Abbildung 5.5)



Abbildung 5.5: Bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiertes Elektronikschrott aus Leiterplatten nach der ersten Pyrolysestufe (Versuche DI1 bis DI3).

a) Umsatzgrad und Rückstandsbildung

In Tabelle 5.2 ist die Masse des Rückstandes bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Nr.		1. Stufe	2. Stufe	Nr.		1. Stufe	2. Stufe
Dk1	Einsatz	2000 g	1563 g	Dl1	Einsatz	2000 g	1610 g
	Rückstand	1740 g	953 g		Rückstand	1763 g	687 g
	Anteil	0,87	0,61		Anteil	0,88	0,43
Dk2	Einsatz	2000 g	1109 g	Dl2	Einsatz	2000 g	1120 g
	Rückstand	1125 g	772 g		Rückstand	1240 g	761 g
	Anteil	0,56	0,70		Anteil	0,62	0,68
Dk3	Einsatz	2000 g	1004 g	Dl3	Einsatz	2000 g	1054 g
	Rückstand	1108 g	750 g		Rückstand	1168 g	835 g
	Anteil	0,55	0,75		Anteil	0,58	0,79
				Dl4	Einsatz	2000 g	1249 g
					Rückstand	1340 g	958 g
					Anteil	0,67	0,77
				Dl5	Einsatz	2000 g	1003 g
					Rückstand	1075 g	670 g
					Anteil	0,54	0,67

Tabelle 5.2: Rückstandsmenge bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und –verweilzeiten (Versuche Dk1 bis Dk3 mit der bei der entsprechenden Temperatur jeweils kürzeren Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe, Versuche Dl1 bis Dl5 mit der jeweils längeren Verweilzeit).

Abbildung 5.6 zeigt den Anteil des Rückstandes des eingesetzten Materials nach der ersten bzw. zweiten Pyrolysestufe als Funktion der in der ersten Pyrolysestufe gewählten Temperatur. Es ist zu erkennen, dass sich bei 250 °C in der ersten Pyrolysestufe nur etwa 10 % des eingesetzten Materials zersetzt. Ab 300 °C zersetzt sich das Material stärker (zu ca. 40 %). Eine weitere Temperatursteigerung führt nur noch zu einer geringfügig stärkeren Zersetzung (ca. 45 % bei 400 °C). Nach der zweiten Pyrolysestufe sind insgesamt immer etwa 60 % des eingesetzten Materials zersetzt (vorausgesetzt die Temperatur in der ersten Pyrolysestufe beträgt 300 °C oder mehr). Die Unterschiede zwischen der Rückstandsmenge bei den Versuchen mit der bei der jeweiligen Temperatur kürzeren Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe (Dk1 bis Dk3) und der Rückstandsmenge bei den Versuchen mit der jeweils längeren Verweilzeit (Dl1 bis Dl5) liegen innerhalb des auf Grund der Reaktorgeometrie auftretenden Fehlers (vgl. Kapitel 5.2.4). Eine Abhängigkeit der Rückstandsmenge von der Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe ist also nicht zu erkennen.

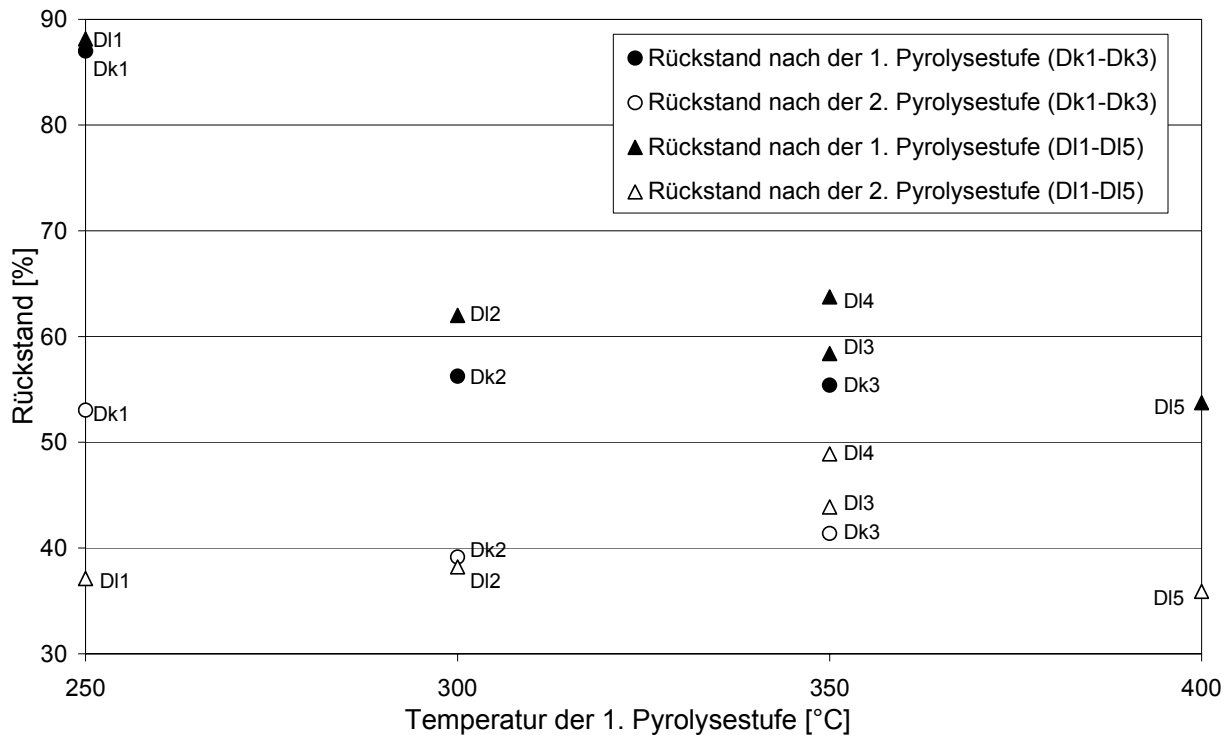


Abbildung 5.6: Anteil des Rückstandes des eingesetzten Materials (in %) nach der ersten (geschlossene Symbole) und zweiten (offene Symbole) Pyrolysestufe bei der Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet im Haloclean[®]-Drehrohr (Versuche Dk1 bis Dk3 mit der bei der entsprechenden Temperatur jeweils kürzeren Verweilzeit in der ersten Pyrolysestufe, Versuche DI1 bis DI5 mit der jeweils längeren Verweilzeit).

b) Dioxin-/Furangehalte

In Tabelle 5.3 ist die Menge (in $\mu\text{g}/\text{kg}$) der nach Extraktion und Analyse mittels GC/MS ermittelten bromierten Dioxine und Furane im Rückstand bei den verschiedenen Versuchen aufgelistet.

Es stellte sich heraus, dass der unbehandelte Elektronikschrott bereits Dioxine und Furane enthält. Wird die Pyrolyse nur einstufig durchgeführt, so sind Dioxin- und Furangehalte im Rückstand teilweise um mehr als den Faktor 1000 erhöht. In der zweistufigen Pyrolyse kann dies bei richtiger Temperaturwahl deutlich verbessert werden.

Temperatur 1./2. Pyrolysestufe	unbehandelt	DI5 (1. Stufe) 400 °C	DI1 (250 °C) 450 °C	DI2 (300 °C) 450 °C	DI3a (350 °C) 450 °C	DI3b (350 °C) 450 °C	DI4 (350 °C) 550 °C	DI5 (400 °C) 550 °C
Dibromfuran	9,119	9027,48	130,00	61,50	34,60	90,54	39,81	130,97
Tribromfuran	4,674	6557,93	200,00	121,00	32,40	49,26	52,38	103,77
Tetrabromfuran	4,897	2608,61	87,00	78,50	13,20	17,46	53,71	48,12
Pentabromfuran	1,198	597,56	94,00	93,70	9,14	2,96	15,13	11,74
Hexabromfuran	0,002	1,97	1,22	1,35	0,13	0,01	0,13	0,07
Heptabromfuran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	0,01
Octabromfuran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibromdioxin	0,015	17,90	4,60	2,13	1,28	0,43	10,05	4,19
Tribromdioxin	0,004	4,98	4,00	3,31	1,07	0,24	8,93	2,46
Tetrabromdioxin	0,706	5,41	2,50	3,16	0,40	0,20	8,17	1,65
Pentabromdioxin	0,014	n.n.	1,50	4,00	0,47	0,03	3,87	1,09
Hexabromdioxin	n.n.	n.n.	0,02	0,04	0,01	n.n.	0,05	0,01
Heptabromdioxin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
Octabromdioxin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	20,63	18821,83	524,84	368,69	92,70	161,12	192,26	304,06

Tabelle 5.3: Konzentration bromierter Dioxin- und Furanverbindungen (in µg/kg) bei unterschiedlichen Prozessparametern im Rückstand.

Optimal erscheint eine Temperatur von 350 °C in der ersten Pyrolysestufe und eine Temperatur von 450 °C in der zweiten Pyrolysestufe (siehe Abbildung 5.7).

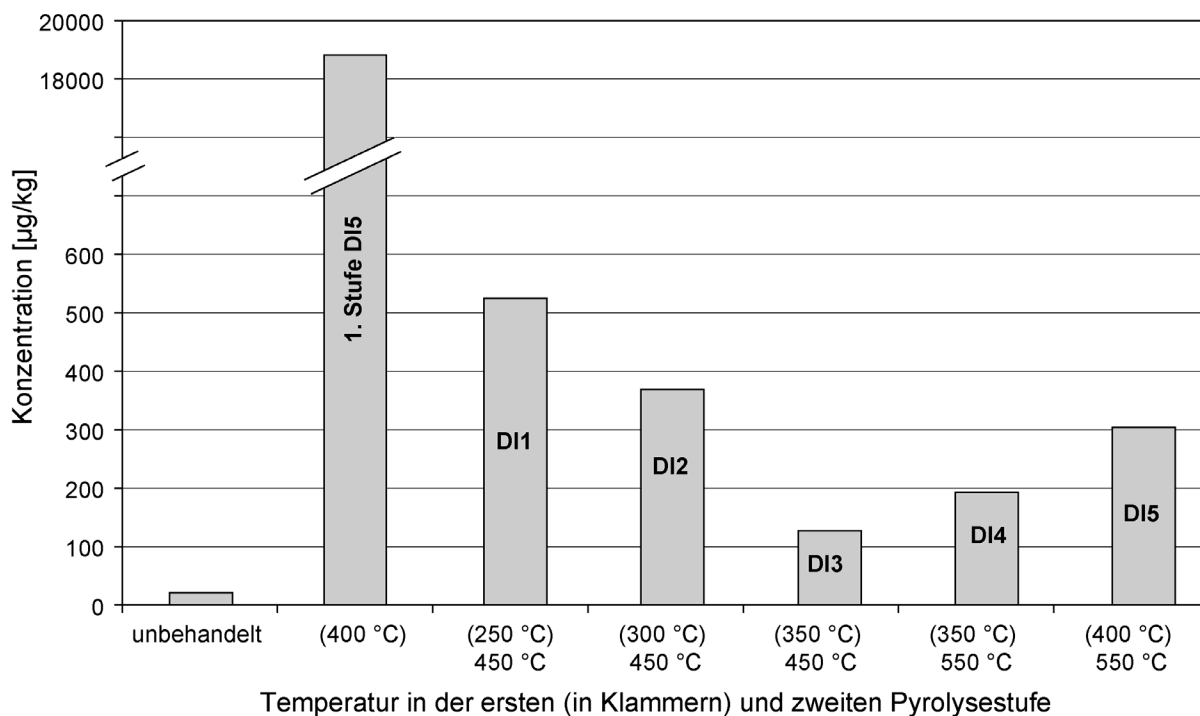


Abbildung 5.7: Summe der bromierten Dioxin- und Furanverbindungen (in µg/kg) bei unterschiedlichen Prozessparametern.

Sowohl bei niedrigeren Temperaturen in der ersten Pyrolysestufe als auch bei höheren Temperaturen in der zweiten Pyrolysestufe werden schlechtere Werte erhalten. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die in der ersten Pyrolysestufe entstehenden Dioxine und Furane zunächst einmal auf dem Pyrolyserückstand kondensieren und erst bei höheren Temperaturen in der zweiten Pyrolysestufe verdampfen. Wird die Temperatur in der zweiten Pyrolysestufe jedoch höher als 450 °C gewählt, so tritt eine erneute Synthese von Dioxinen und Furanen auf. So wird auch in der Literatur^[61] von zwei Bildungsmaxima für Furane berichtet, wobei das erste bei ca. 300 °C liegt, das zweite bei ca. 470 °C (für Dioxine gibt es ein Bildungsmaximum bei ca. 300 °C).

In der Chemikalienverbotsverordnung,^[62] die maßgebend für die Sicherheitsmaßnahmen beim Transport des Rückstandes aus der Pyrolyse von Elektronikschrott ist, sind nur für bestimmte Verbindungen Vorschriften enthalten. Daher wurden zwei Proben (aus den Versuchen DI3 und DI4) mittels hochauftrennender Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie am Fraunhofer Institut für Verpackungstechnik und Verpackung IVV, Freising auf ihre exakte Zusammensetzung hin untersucht (siehe Tabelle 5.4).

Gruppe		DI3	DI4
4	2,3,7,8- Tetrabromdibenzo-p-dioxin	<0,001	<0,001
4	1,2,3,7,8- Pentabromdibenzo-p-dioxin	0,008	0,032
5	1,2,3,6,7,8- Hexabromdibenzo-p-dioxin	< 0,03	0,216
5	1,2,3,4,7,8- Hexabromdibenzo-p-dioxin	< 0,03	0,121
5	1,2,3,7,8,9- Hexabromdibenzo-p-dioxin	< 0,03	0,105
4	2,3,7,8- Tetrabromdibenzofuran	0,431	0,405
5	1,2,3,7,8- Pentabromdibenzofuran	0,103	0,959
4	2,3,4,7,8- Pentabromdibenzofuran	0,068	0,671
Summe Gruppe 4 (<1 µg/kg)		0,51	1,11
Summe Gruppe 4 + Gruppe 5 (<5 µg/kg)		0,61	2,51

Tabelle 5.4: Konzentration in µg/kg bromierter Dioxin- und Furanverbindungen bei unterschiedlichen Prozessparametern und die in der Chemikalienverbotsverordnung zusammengefassten Gruppen.

In Tabelle 5.4 sind die Dioxine und Furane aufgeführt, die in der Chemikalienverbotsverordnung explizit erwähnt werden. Die Grenzwerte für die dort in der Gruppe 4 zusammengefassten Dioxine und Furane liegt bei 1 µg/kg; die Summe der dort in der Gruppe 4 und Gruppe 5 aufgeführten Dioxine und Furane darf eine Konzentration von 5 µg/kg nicht überschreiten. In der Probe aus Versuch DI3 (mit einer Temperatur von 350 °C in der ersten Pyrolysestufe und einer Temperatur von 450 °C in der zweiten Pyrolysestufe) lag die Konzentration der entsprechenden

Dioxine und Furane unterhalb der Grenzwerte. In der Probe aus Versuch DI4 (mit einer Temperatur von 400 °C in der ersten Pyrolysestufe und einer Temperatur von 550 °C in der zweiten Pyrolysestufe) wurde der Grenzwert für die Gefahrstoffe der Gruppe 4 knapp überschritten.

c) Metallgehalte

	Dk1	DI1	Dk2	DI2	Dk3	DI3		
	Original	450 °C, 2 h	450 °C, 2 h	450 °C, 2 h	450 °C, 2 h	450 °C, 2 h	gemittelter	
	Probe	(250 °C, 3 h)	(250 °C, 4 h)	(300 °C, 1 h)	(300 °C, 2 h)	(350 °C, 1 h)	(350 °C, 2 h)	Anreicher-
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	ungsfaktor
Ag	0,0421	0,0243	0,0251	0,0112	0,011	0,0234	0,0098	0,4
Au	0,0244	0,0495	0,0567	0,0489	0,0429	0,0646	0,0435	2,1
Pb	0,2419	0,1732	0,1043	0,142	0,2706	0,1265	0,1375	0,7
Cu	4,465	7,138	7,634	7,013	8,064	7,146	7,73	1,7
Sn	0,1028	0,2058	0,0716	0,1711	0,3542	0,1113	0,0647	1,6
Zn	1,019	0,2864	0,3878	0,2794	0,3856	0,3444	0,5342	0,4
Fe	0,493	0,3441	0,3241	0,2678	0,5951	0,4033	0,385	0,8
Mn	0,0522	0,1603	0,1256	0,1452	0,2302	0,1569	0,1475	3,1
MgO	0,7	1,381	1,216	1,226	1,214	1,278	1,16	1,8
Al ₂ O ₃	2,702	4,825	3,909	5,471	5,473	4,24	5,87	1,8
CaO	3,397	7,732	6,488	7,747	8,835	6,708	8,664	2,3
SiO ₂	8,604	19,2	16,49	18,7	22,02	17,03	20,78	2,2
BaO	0,0277	0,1197	<0,0500	0,0784	<0,0500	0,0532	0,0541	2,8
TiO ₂	0,229	0,3584	0,3388	0,2989	0,2843	0,3552	0,297	1,4
Cl	<0,100	0,17	<0,1000	0,23	0,22	0,18	0,15	1,8
Br	4,9	4,75	4,23	5,2	4,1	4,58		0,8
C		46,01	47,02	34,55	37,35	38,43	32,95	

Tabelle 5.5: Gewichtsprozent einiger Metalle im Rückstand bei unterschiedlichen Prozessparametern (grau unterlegt die für diese Arbeit relevanten Elemente).

Neben der Analyse mittels GC/MS wurde bei einigen Versuchen auch der Metallgehalt des Rückstandes durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Aus Tabelle 5.5 geht neben der Konzentration einiger Metalle sowie von Brom, Chlor und Kohlenstoff auch die mittlere Anreicherung dieser Stoffe hervor. Eine Reduzierung der Masse des eingesetzten Materials um etwa die Hälfte spiegelt sich beispielsweise in einer Verdopplung des Gold- und des Kupfergehaltes wider, Gold und Kupfer werden also vollständig im Rückstand angereichert. Im Gegensatz dazu ist bei Silber eine Abreicherung zu beobachten, im Rückstand ist die Konzentration an Silber im Schnitt nur noch etwa halb so groß wie beim eingesetzten Material. Auch die Metalle Blei, Zink und Eisen werden abgereichert.

Die Abreicherung einiger Metalle kann daran liegen, dass diese über die Gasphase ausgetragen werden. Um dies zu überprüfen, wurde der Filter, durch den die bei der Pyrolyse entstehenden Gase vor der Probenentnahme geleitet werden, analysiert. Da bei diesen Versuchen keine Massenbilanz aufgestellt werden konnte, kann diese Analyse nur Aufschluss darüber geben, ob in einem großtechnischen Prozess ein Filter dazu beitragen kann, sämtliche Edelmetalle zurückzuhalten. Die Analyse des Filterstaubes aus den Versuchen des Typs D13 wurde durch die Firma Umicore durchgeführt. Demnach besteht der Filterstaub aus 46,43 Gew.-% Brom, 0,54 Gew.-% Chlor und 29,12 Gew.-% Kohlenstoff. Die Edelmetalle Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium konnten in geringen Mengen nachgewiesen werden, wobei die Menge an Silber im Vergleich zu den anderen Metallen um eine Größenordnung höher lag. Wie in Kapitel 8 gezeigt werden wird, entspricht der Abreicherung einiger Metalle im Rückstand eine erhöhte Konzentration im Pyrolyseöl. Diese kommt im Falle z. B. von Blei dadurch zustande, dass der Dampfdruck bei 327 °C bereits $4,21 \cdot 10^{-7}$ Pa beträgt.^[63] Im Falle von Gold und Silber wird in der Literatur jedoch erst ab einer Temperatur von 1064 °C bzw. 961 °C ein Dampfdruck von $2,37 \cdot 10^{-4}$ Pa bzw. 0,34 Pa angegeben.^[64, 65] Dass Silber trotzdem über die Gasphase entweicht, kann am Einsatz dieser Metalle in elektrischen Bauteilen liegen: Gold wird als Beschichtung von Kontaktstellen z.B. in Steckverbindungen eingesetzt,^[66] d.h. Gold liegt beschichtet auf größeren Metallteilen vor, Silber wird z.B. als Klebstoff oder Lot eingesetzt, und kann daher leichter ausgetragen werden. Nicht bei allen Metallen entspricht eine Abreicherung im Rückstand einer erhöhten Konzentration in den Pyrolyseölen (vgl. Kapitel 8), unter Umständen kann die deutliche Massenabnahme einiger Metalle daher auch ein Problem der Probenanalyse, -vorbereitung und -aufbereitung sein. Weiterführende Arbeiten beschäftigen sich mit diesem Problem.

5.3.2 Untersuchung der Pyrolyseöle

Bei allen Versuchen konnte ein Teil des in der jeweiligen Prozessstufe entstehenden Dampfes als Pyrolyseöl auskondensiert werden. Dies geschah in der in Kapitel 4.3 beschriebenen Kondensationseinheit. Ein Teil der Pyrolysedämpfe wurde in dem bei 50 °C, ein Teil in dem bei 3 °C gekühlten Kühler auskondensiert. Je höher die Temperatur in der ersten Pyrolysestufe gewählt wurde, desto mehr Pyrolyseöl konnte gewonnen werden. Die auskondensierte Flüssigkeit bestand aus zwei Phasen, einer öligen und einer wässrigen Phase. Die ölige Phase war bernsteinfarben, die wässrige Phase leicht gelblich (vergleiche Abbildung 5.8).

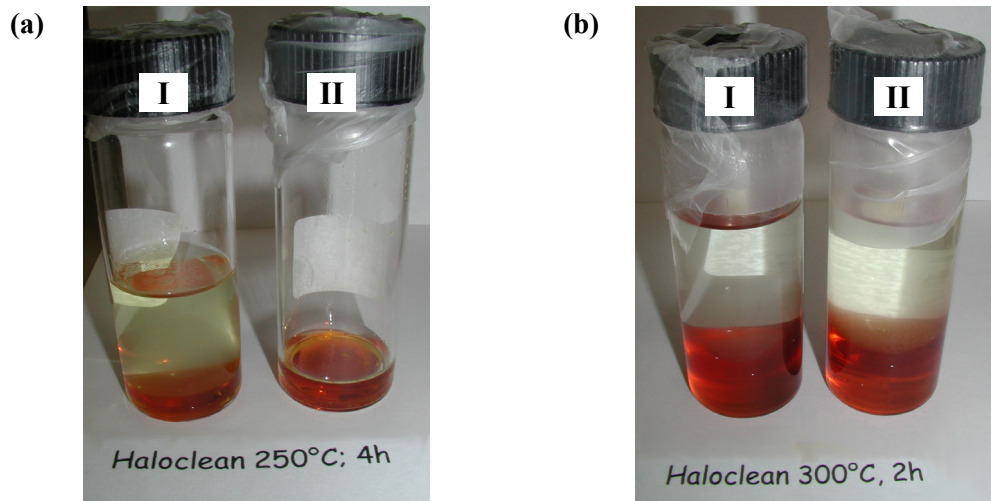


Abbildung 5.8: Beispiele für das in der ersten Pyrolysestufe bei 50 °C (I) und 3 °C (II) auskondensierte Pyrolyseöl, a) Versuch D11 und b) Versuch D12.

Die Charakterisierung der öligen Phase erfolgte mittels GC/MS. Dabei stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung der öligen Phase der in der ersten Pyrolysestufe auskondensierten Dämpfe unabhängig von der in dieser Prozessstufe gewählten Temperatur ist. Stellvertretend für die Zusammensetzung der öligen Phase der in der ersten Pyrolysestufe auskondensierten Flüssigkeit ist das Gaschromatogramm des bei 3 °C auskondensierten Pyrolyseöls aus Versuch Dk3 in Abbildung 5.9 wiedergegeben.

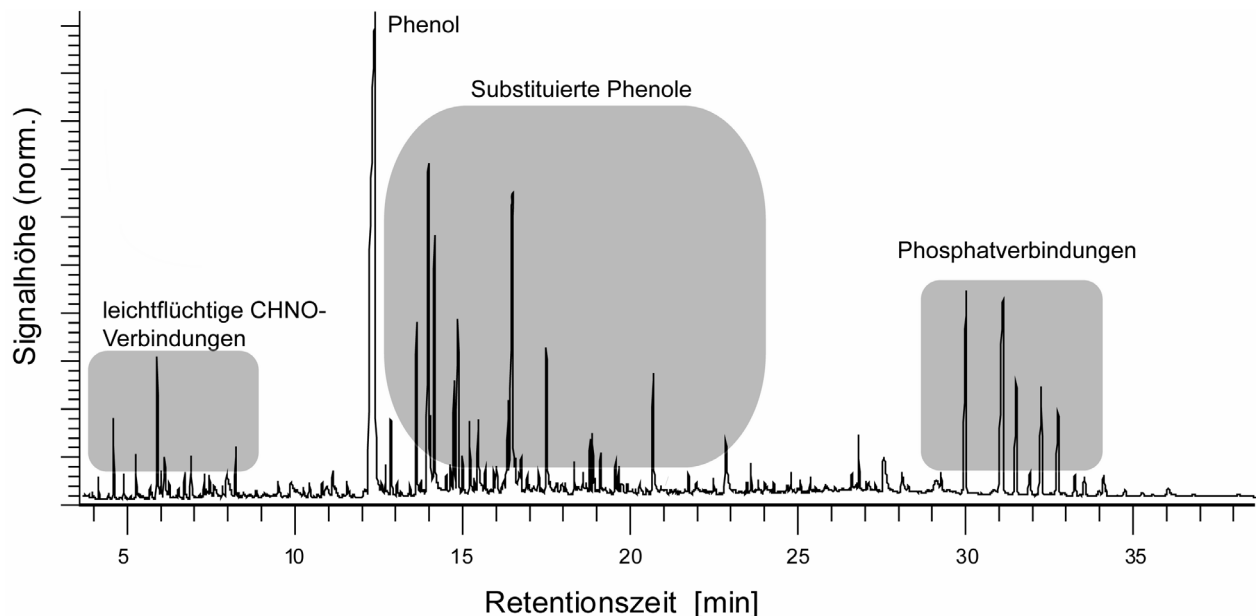


Abbildung 5.9: Repräsentatives Gaschromatogramm der öligen Phase des in der ersten Pyrolysestufe bei 3 °C auskondensierten Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet im Haloclean®-Drehrohr (Versuch Dk3).

Alle Signale, denen ein Produkt zugeordnet werden konnte, sind zusammen mit der zugehörigen Retentionszeit im Anhang zusammengefasst. Es zeigt die Vielzahl an Verbindungen im Pyrolyseöl. Die Hauptbestandteile sind Phenol und substituierte phenolische Verbindungen wie Methylphenole, Ethylphenole aber auch chlorierte und bromierte Phenolverbindungen. Außerdem finden sich in den Ölen auch Phosphatverbindungen.

In Abbildung 5.10 ist das Gaschromatogramm des bei 50 °C in der ersten Pyrolysestufe auskondensierten Pyrolyseöls des Versuches Dk3 dargestellt. Der einzige Unterschied zu dem bei 3 °C auskondensierten Pyrolyseöl besteht in der Konzentration kleiner, leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe mit einer Retentionszeit unter 12 Minuten.

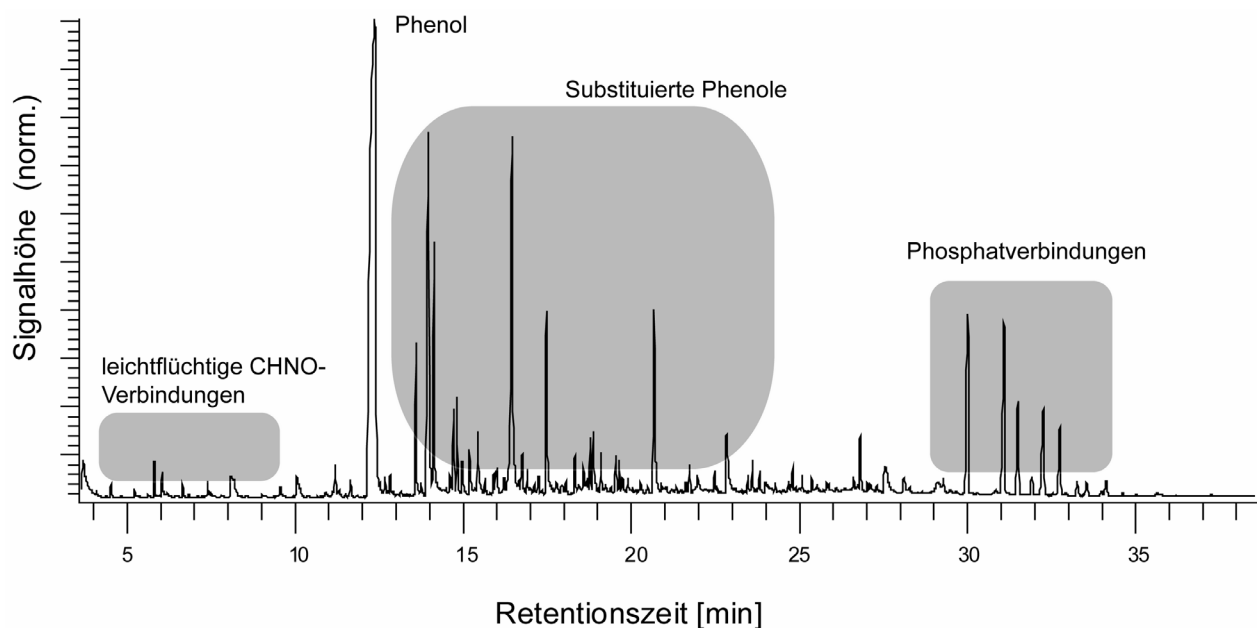


Abbildung 5.10: Repräsentatives Gaschromatogramm der öligen Phase des in der ersten Pyrolysestufe bei 50 °C auskondensierten Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet im Haloclean®-Drehrohr (Versuch Dk3).

Abbildung 5.11 zeigt das Gaschromatogramm der öligen Phase des in der zweiten Pyrolysestufe bei 50 °C auskondensierten Pyrolyseöls – wiederum aus dem gleichen Experiment.

Auch hier besteht nur ein geringfügiger Unterschied zu den beiden Gaschromatogrammen der Pyrolyseöle aus der ersten Pyrolysestufe. Lediglich die Signalfäche, also die Konzentration einiger Komponenten, ist leicht variiert.

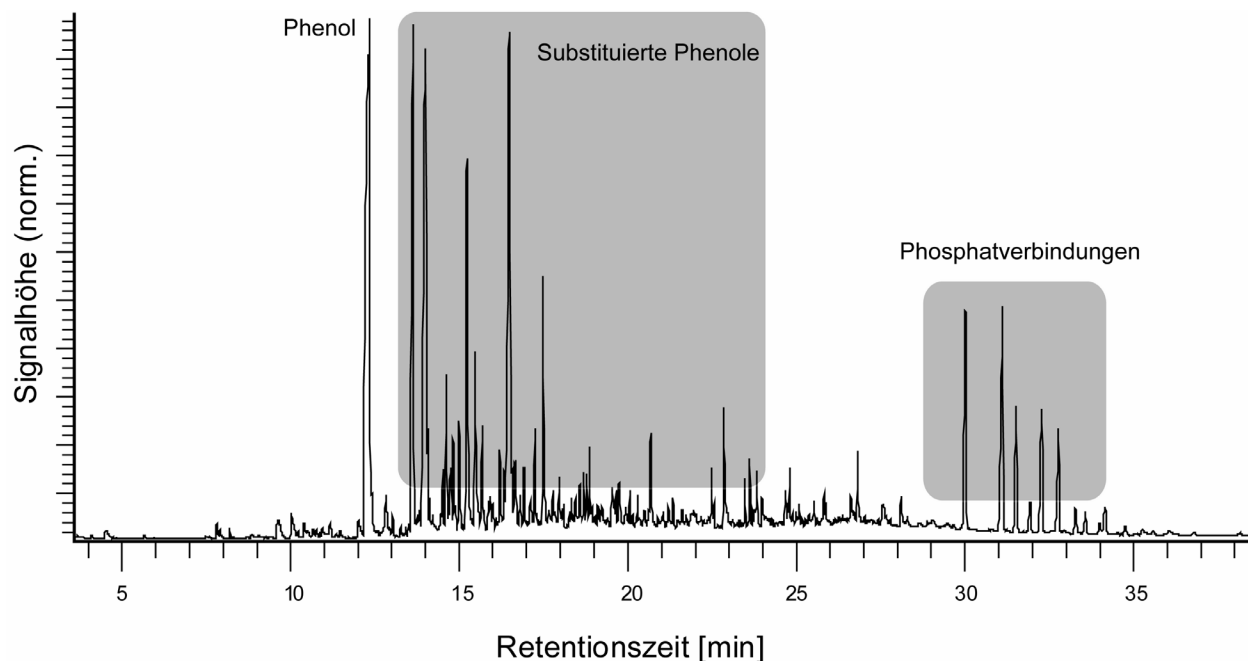


Abbildung 5.11: Repräsentatives Gaschromatogramm der öligen Phase des in der zweiten Pyrolysestufe) bei 50 °C auskondensierten Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet im Haloclean®-Drehrohr (Versuch Dk3).

Der Halogengehalt der Pyrolyseöle wurde mit Hilfe von Ionenchromatographie nach oxidativem Druckaufschluss ermittelt. Tabelle 5.6 fasst zusammen, wie viel Gewichtsprozent Chlor und Brom in der öligen Phase der bei den einzelnen Prozessstufen in den verschiedenen Kühlern auskondensierten Pyrolyseöle auf diese Art und Weise ermittelt wurde. Es zeigt sich, dass der Bromgehalt anstieg, je höher die Reaktionstemperatur in der ersten Pyrolysestufe gewählt wurde.

Nr.		1. Stufe		2. Stufe	
Dk1	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,08	0,09	0,05	0,05
	Gew.-% Br	0,98	0,76	0,94	0,67
Dk2	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,08	0,26	0,05	0,05
	Gew.-% Br	2,06	2,16	0,54	0,57
Dk3	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,10	0,19	0,06	0,04
	Gew.-% Br	2,04	2,77	0,4	0,26

Nr.		1. Stufe		2. Stufe	
Dl1	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,1	0,08	0,06	0,05
	Gew.-% Br	0,8	1,04	1,04	1,06
Dl2	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,1	0,20	0,06	0,06
	Gew.-% Br	2	2,49	0,57	0,56
Dl3	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,05	0,08	0,10	0,16
	Gew.-% Br	1,23	1,36	0,36	0,43
Dl4	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,1	0,12	0,03	0,04
	Gew.-% Br	1,1	1,87	0,42	0,7
Dl5	Kühler	50 °C	3 °C	50 °C	3 °C
	Gew.-% Cl	0,05	0,06	0,04	0,04
	Gew.-% Br	1,64	1,56	0,61	0,68

Tabelle 5.6: Halogengehalt der öligen Phase des in den verschiedenen Prozessstufen bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten auskondensierten Pyrolyseöls.

Die bei den verschiedenen Versuchen in den zwei Prozessstufen auskondensierten Pyrolyseöle unterscheiden sich in der mittels GC/MS ermittelten Zusammensetzung kaum. Dabei spielt es keine Rolle, welche Temperatur oder Verweilzeit gewählt wurde. Eine Temperaturerhöhung in der ersten Pyrolysestufe führt lediglich zu einem leichten Anstieg des Bromgehaltes des hier auskondensierten Pyrolyseöls. Auch führt eine Temperaturerhöhung in der ersten Pyrolysestufe dazu, dass hier etwas weniger Rückstand anfiel. Dies deutet darauf hin, dass bei Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C in der ersten Pyrolysestufe etwas mehr Bromwasserstoff und kleinere bromierte Aliphaten gebildet werden. Jedoch ist gerade der Bromgehalt des Pyrolyseöles, das in der zweiten Prozessstufe auskondensiert wird, immer noch zu hoch, um von einem halogenfreien Wertstoff zu sprechen, der in einem rohstofflichen Verfahren kostenneutral eingesetzt werden könnte. Auch die Rückstandsmenge und die Beschaffenheit des Rückstandes könnten den Schluss zulassen, dass es auf Prozessparameter wie Temperatur und Verweilzeit gar nicht ankommt. Wird allerdings die Dioxin- und Furananalyse berücksichtigt, so zeigt sich, dass es durchaus wichtig ist, dass die Pyrolyse in zwei Stufen erfolgt, da in einem einstufigen Prozess die Konzentration an Dioxinen und Furanen im Rückstand bei diesen Temperaturniveaus sehr viel höher ist als in einem zweistufigen Prozess. Die Wahl der Prozessparameter ist entscheidend, um eine einfache Weiterverarbeitung des Rückstandes zu gewährleisten.

Die Bestimmung der Konzentration der verschiedenen Metalle im Rückstand machte offensichtlich, dass nicht alle Metalle bei der Pyrolyse im Rückstand angereichert werden. Problematisch ist, dass insbesondere Silber stark abgereichert wird, da es sich hierbei um einen Wertstoff handelt, der in einem großtechnischen Verfahren nicht verloren gehen darf. Ergänzende Versuche (siehe Kapitel 8) werden aber zeigen, dass nur ein geringer Anteil der Metalle über die Gasphase den Reaktor verlässt. Möglichen Fehlerquellen bei der Probenahme, -aufbereitung sowie der anschließenden Analyse wird bei weiterführenden Arbeiten an der Haloclean[®]-Anlage auf die Spur gegangen. Hierbei werden auch Versuche mit einem Filter durchgeführt, die dessen Einfluss auf die Konzentration an Metallen und Halogenen im Pyrolyseöl untersuchen sollen.

Die Versuche mit Leiterplatten verdeutlichen den Vorteil einer Haloclean[®]-Pyrolyse gegenüber einer einstufigen Pyrolyse von Elektronikschrott. Die benötigte Energie zur Pyrolyse muss bei einstufigen Systemen durch eine hohe Prozess Temperatur bereitgestellt werden. Dadurch kommt es zu Verbackungen im Reaktor (siehe Kapitel 3.1), die dadurch entstehen, dass durch die hohe Temperatur die Flammenschutzmittel ihre volle Wirkung entfalten und eine Verkokung des Rückstandes stattfindet. Durch die zweistufige Pyrolyse mit Einsatz von Kugeln als Wärmeträgern ist es möglich, einen Rückstand zu generieren, der den Ansprüchen für eine

weitere Verarbeitung genügt. Der Rückstand verklebt nicht, ist trocken und zerbricht, so dass die Glasfasermatten der Leiterplatten zum Vorschein kommen. Die Rückstandsmenge verringert sich deutlich, viel wichtiger ist aber die Minimierung von Dioxinen und Furanen, die eine weitere Verarbeitung erst ermöglichen. Die Behandlung der Rückstände wird in einer gesonderten Arbeit untersucht.

Die untersuchten Leiterplattenfraktionen der Firmen von Roll Recycling GmbH und Demet unterscheiden sich trotz ähnlichem Halogen- und Edelmetallgehalt zu stark in ihrer Zusammensetzung, um miteinander verglichen werden zu können. Dies wird unter anderem dadurch verdeutlicht, dass bei den Laborversuchen mit der Elektronikschrottfraction der Firma von Roll Recycling GmbH sehr viel weniger Rückstand anfiel (vgl. Kapitel 5.2.1) als bei der in diesem Kapitel vorgestellten Pyrolyse der Elektronikschrottfraction der Firma Demet. Im Unterschied zu dem Pyrolyseöl, das bei den Laborversuchen anfiel, besaß das hier untersuchte Pyrolyseöl eine sehr große wässrige Phase (siehe auch Kapitel 8). Dies deutet darauf hin, dass diese Fraktion auch Leiterplatten auf Papierbasis enthielt. Dass im GC/MS phosphorhaltige Verbindungen nachgewiesen werden konnten, bedeutet darüber hinaus, dass Elektronikschrott mit Flammschutzmitteln auf Phosphorbasis verwendet wurde.

5.4 Versuche an der Haloclean[®]-Anlage mit Elektronikschrott aus Monitorgehäusen

Grundsätzlich lassen sich Kunststoffe in zwei verschiedene Klassen einteilen. Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Molekülen, sie erweichen beim Erhitzen. Duroplaste oder Duromere (auch Harze) dagegen besitzen eine räumlich vernetzte Molekülstruktur mit vielen Verzweigungsstellen.^[67] Eine Probe eines solchen Stoffes besteht im Wesentlichen aus einem einzigen riesigen Molekül, das beim Erhitzen nicht weich wird, weil dazu kovalente Bindungen gespalten werden müssten; beim Erhitzen können vielmehr noch zusätzliche Verknüpfungsstellen entstehen, wodurch die Substanz noch härter wird.

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu zeigen, dass das Haloclean[®]-Drehrohr nicht nur dazu geeignet ist, Duroplaste zu verwerten, sondern auch Thermoplaste. Monitorgehäusefraktionen bestehen häufig aus dem Thermoplast Acrylnitrilbutadienstyrol (ABS) und enthalten zudem oft sehr viel Brom aus Flammschutzmitteln. Das untersuchte Material war eine Fraktion zerkleinerter Monitorgehäuse der Firma R-plus Recycling GmbH, Eppingen.

Abbildung 5.12 zeigt das Einsatzmaterial und den Rückstand nach einer Behandlung im Drehrohr bei 350 °C für zwei Stunden.



Abbildung 5.12: Zerkleinerte Monitorgehäuse der Firma R-plus und der Rückstand nach einer Pyrolyse bei 350 °C für 2 Stunden im Haloclean®-Drehrohr.

Bei dieser Temperatur wurde das Material kaum zersetzt, sondern nur aufgeweicht und geknetet. Der erhaltene Rückstand konnte nur unter großem Aufwand wieder aus dem Reaktor entfernt werden. Nach einer Analyse mittels Thermogravimetrie stellte sich heraus, dass die Monitorgehäuse sich erst bei etwa 450 °C merklich zersetzen (Abbildung 5.13).

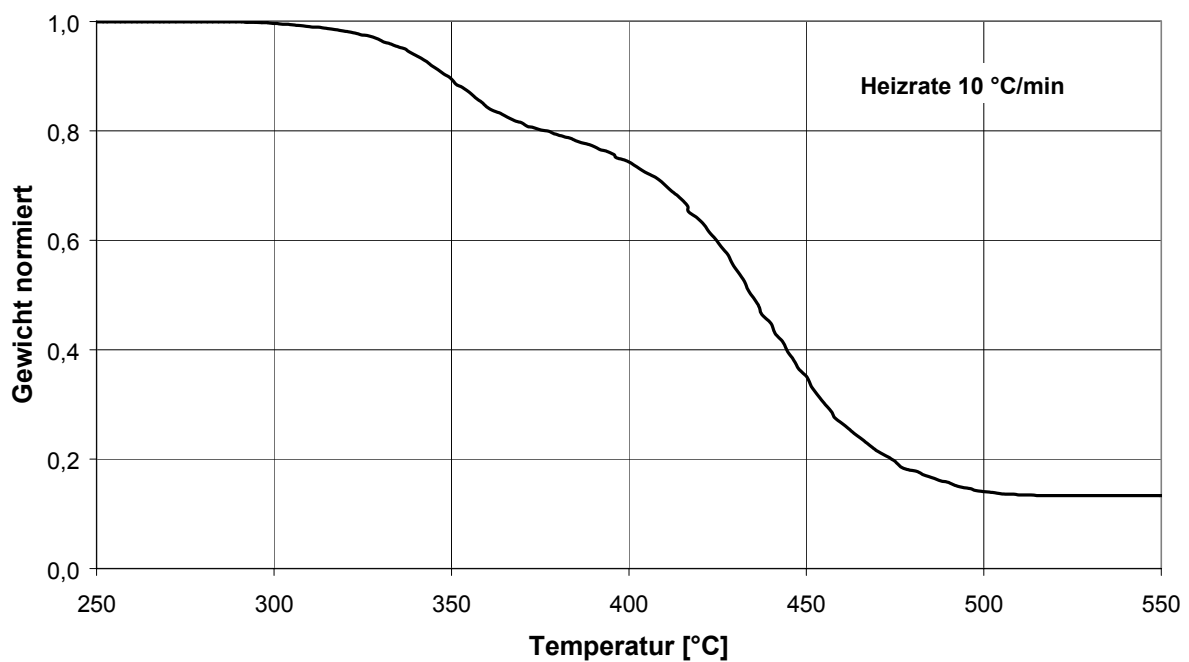


Abbildung 5.13: Thermogramm der Zersetzung von Monitorgehäusen der Firma R-Plus Recycling.

Bei 350 °C wird nur ein kleiner Teil zerlegt. Bei 500 °C ist die Zersetzung abgeschlossen, der Rückstand beträgt 12 %.

Bei allen weiteren Versuchen wurde daher die Temperatur im Haloclean[®]-Drehrohr auf 450 °C erhöht, die Verweilzeit betrug zwei Stunden. Hierbei wurde die Elektronikschrottfraction vollständig zersetzt, es konnte kein Rückstand im Drehrohr gefunden werden.

Die Analyse des Pyrolyseöls mittels Ionenchromatographie nach oxidativem Aufschluss ergab einen mittleren Bromgehalt von 0,47 Gew.-% und einen mittleren Chlorgehalt von 1,00 Gew.-%.

Abbildung 5.14 zeigt ein typisches Gaschromatogramm des Pyrolyseöls.

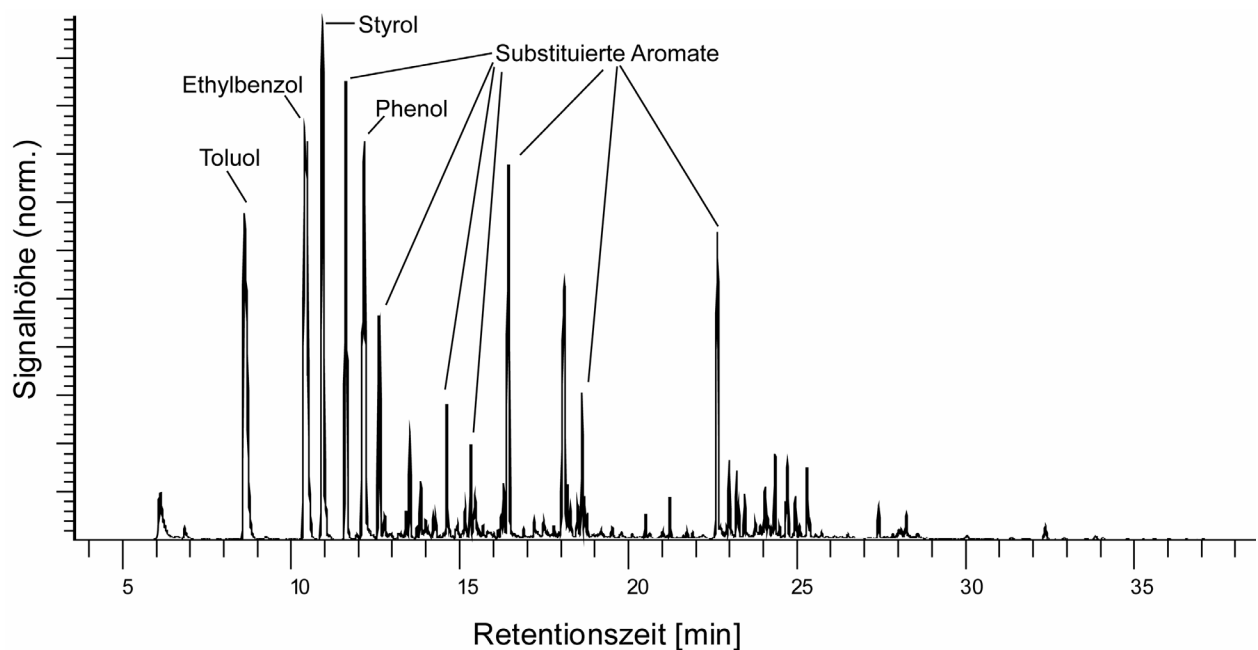


Abbildung 5.14: Repräsentatives Gaschromatogramm des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Monitorgehäusen (R-plus) im Haloclean[®]-Drehrohr (400 °C, 2 h).

Danach besteht das Pyrolyseöl hauptsächlich aus Styrol und Ethylbenzol und weiteren Derivaten. Im Anhang sind alle identifizierten Verbindungen aufgelistet.

Die Versuche zeigen, dass die Temperatur, bei der eine Elektronikschrottfraction zersetzt wird, nicht ohne weiteres derjenigen entspricht, die für die fraktionierte Pyrolyse (vgl. Kapitel 3.2) ermittelt wurde. Andererseits stellte sich heraus, dass der Haloclean[®]-Prozess durch Thermogravimetrie beschrieben werden kann. Die bei diesem Verfahren ermittelten Zersetzungstemperaturen entsprechen tatsächlich denjenigen, bei der im Haloclean[®]-Drehrohr die Pyrolyse einsetzt. Dass bei der Thermogravimetrie ein Rückstand von 12 % zu beobachten war, bei den Versuchen im Haloclean[®]-Drehrohr jedoch keinerlei Rückstand gefunden wurde, kann daran liegen, dass bei der Thermogravimetrie durch die schnelle Aufheizrate von 10 °C/min

Vernetzungsreaktionen durch den Wirkungsmechanismus der Flammschutzmittel stattfinden, die einen kohlenstoffhaltigen Rückstand produzieren. Die im Pyrolyseöl ermittelten Hauptkomponente Styrol und Ethylbenzol sind gerade die bei der Zersetzung von Polystyrol hauptsächlich auftretenden Produkte; dies ist ein Indiz dafür, dass die eingesetzten Monitorgehäuse aus ABS bestehen.

5.5 Versuche an der Haloclean[®]-Anlage mit Elektronikschrott aus Mobiltelefonen

Nachdem bereits für zwei völlig unterschiedliche Elektronikschrottfractionen gezeigt worden ist, dass die Pyrolyse im Haloclean[®]-Drehrohr eine mögliche Verwertung darstellt, sollten diese Ergebnisse nun durch Untersuchungen einer dritten Elektronikschrottfraction ergänzt werden. Diese Elektronikschrottfraction bestand aus zerkleinerten Mobiltelefonen der Firma Siemens, Kamp-Lintfort. Die Besonderheit dieser Fraction besteht in der Zusammensetzung der Kunststoffe, da hier als Gehäuse häufig Polycarbonate, also Thermoplaste, eingesetzt werden. Die untersuchte Fraction enthielt Ausschussware der Produktion von Mobiltelefonen, außerdem Handybauteile wie Kondensatoren, Displays usw. und darüber hinaus verschiedene Typen von Ladegeräten, Kabeln und Handydummys.

Abbildung 5.15 zeigt das Einsatzmaterial Mobiltelefone und den Rückstand nach einer zweistufigen Pyrolyse bei zuerst 350 °C und dann 450 °C für jeweils zwei Stunden.

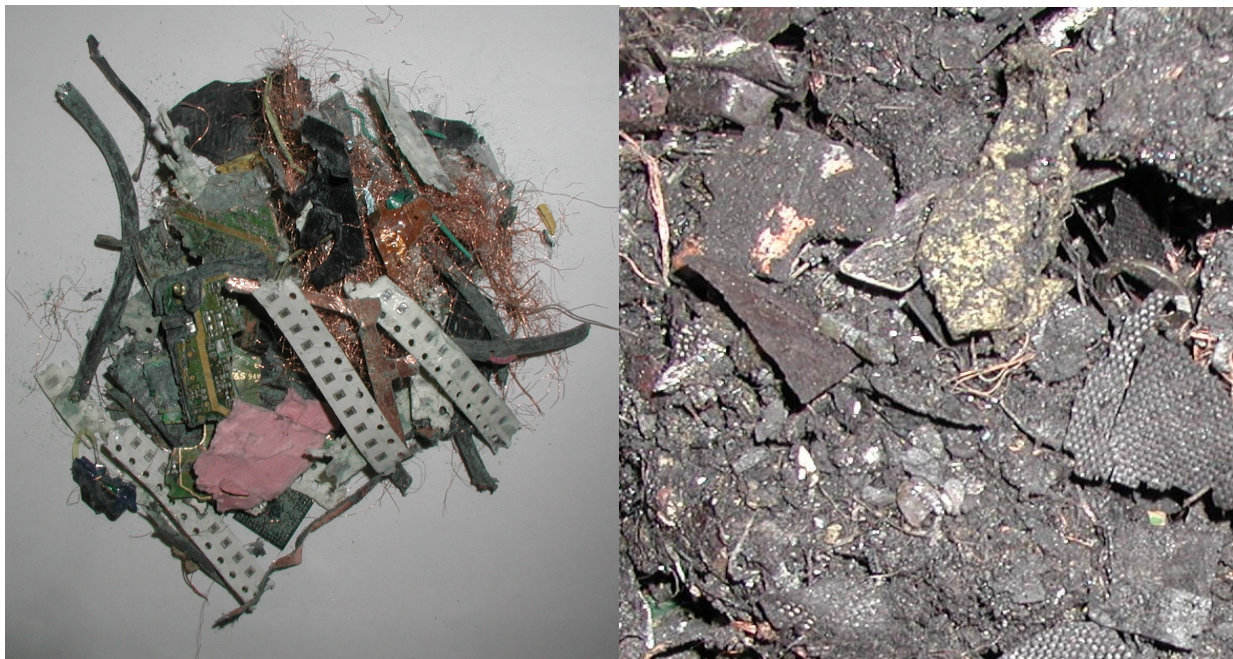


Abbildung 5.15: Zerkleinerte Mobiltelefone der Firma Siemens und der Rückstand nach zweistufiger Pyrolyse bei 350 °C (2 Stunden) und 450 °C (2 Stunden).

Da laut Hersteller Mobiltelefone nicht mit bromhaltigen Flammschutzmitteln beaufschlagt sind, ist eine zweistufige Pyrolyse nicht erforderlich. Deshalb wurde nur dieser eine Versuch zweistufig durchgeführt, die anderen Versuche wurden einstufig durchgeführt. Zur Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur und der Retentionszeit zur Minimierung des Rückstandes wurden Versuche mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt und die Masse des verbliebenen Rückstandes ermittelt (vgl. Tabelle 5.7).

Nr.	Temperatur 1. Stufe (Temperatur 2. Stufe)	Verweil- zeit	Masse des Rückstandes/Masse des eingesetzten Materials
SH1	300 °C	1h	0,71
SH2	350 °C (350 °C)	2h	0,75
SH3	350 °C	1h	0,95
SH4	400 °C	2h	0,30
SH5	400 °C	1h	0,31
SH6	450 °C	2h	0,51
SH7	450 °C	1h	0,61
SH8	350 °C (450 °C)	2h	0,62

Tabelle 5.7: Temperaturstufen, Verweilzeit und Rückstandsmenge bei der Pyrolyse von Mobiltelefonen im Haloclean®-Drehrohr.

Dies zeigt, dass eine Temperatur von 400 °C unabhängig von der Verweilzeit zur geringsten Menge an Rückstand führt, 70 % des eingesetzten Materials wurden hierbei verwertet. Dieses Ergebnis muss aber sehr vorsichtig interpretiert werden: So wurde bei dem Versuch mit einer Temperatur von 350 °C und einer Verweilzeit von einer Stunde, nur 5 % des eingesetzten Materials verwertet, andererseits konnte während des Versuches in der Brennkammer über längere Zeit hinweg eine Pyrolyseflamme beobachtet werden, was auf eine stärkere Zersetzung hinweist. Die Entfernung des Rückstandes aus dem Drehrohr gestaltete sich während dieser Versuche als sehr schwierig, weil die große Menge an feinen Kupferdrähten zu Verstopfungen des Rückstandes im Austrag führte; der Messfehler, der bei der Ermittlung der Rückstandsmenge gemacht wurde, war daher sehr groß.

Der Bromgehalt des Einsatzmaterials und der Pyrolyseöle wurde wiederum nach oxidativem Aufschluss mittels Ionenchromatographie ermittelt. Hierbei stellte sich heraus, dass diese Fraktion Elektronikschrott entgegen den Angaben des Herstellers 1,2 Gew.-% Brom enthielt. Nachforschungen ergaben, dass zwar Mobiltelefone frei von Brom sind, Ladegeräte aber häufig mit bromierten Flammschutzmitteln geschützt sind. In Abbildung 5.16 sind die Bromgehalte der Pyrolyseöle in Abhängigkeit von der beim jeweiligen Versuch gewählten Temperatur

aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei einer Temperaturerhöhung von 300 °C auf 450 °C der Bromgehalt im Pyrolyseöl von etwa 0,8 % um zwei Drittel auf etwa 0,25 % abnimmt.

Durch die Wahl der Reihenfolge, in der die Versuche durchgeführt wurden, wurde sichergestellt, dass das im Pyrolyseöl nachgewiesene Brom auch wirklich aus dem jeweiligen Versuch stammt.

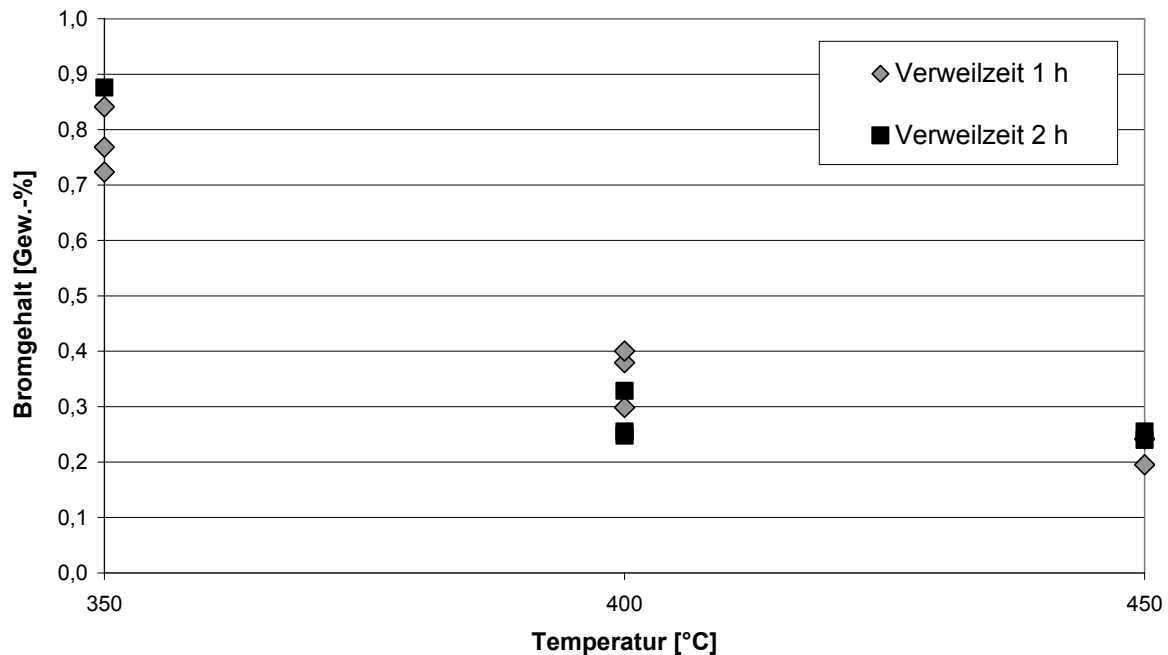


Abbildung 5.16: Bromgehalt des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Mobiltelefonen im Haloclean®-Drehrohr.

Die Analyse der Pyrolyseöle mittels GC/MS ergab, dass diese sich in ihrer Zusammensetzung wiederum kaum unterscheiden. Abbildung 5.17 zeigt stellvertretend das Gaschromatogramm aus Versuch SH4. Im Anhang sind die identifizierten Verbindungen detailliert zusammengefasst.

Zusammengefasst zeigt die Pyrolyse dieser Fraktion von Mobiltelefonen der Firma Siemens, dass die im Elektronikschrott enthaltenen Kupferdrähte die Versuchsdurchführung und die Analytik erschweren. Die Versuche machten jedoch deutlich, dass prinzipiell auch Mobiltelefone verwertbar sind, hierfür muss die Pyrolyseanlage allerdings mit einem breiten Austrag versehen werden, damit die kleinen Kupferdrähte nicht zu Anreicherungen oder Verstopfungen führen. Die Pyrolyseöle bestehen hauptsächlich aus Styrol und Phenol; dies zeigt, dass es sich bei dieser Fraktion um eine Mischung aus Leiterplatten und Gehäusen handelt. Die Abnahme der Bromkonzentration bei höherer Pyrolysetemperatur könnte auf ein Verdünnungseffekt beruhen: Bei höheren Temperaturen entsteht mehr Flüssigkeit, die die Konzentration des Broms verringert.

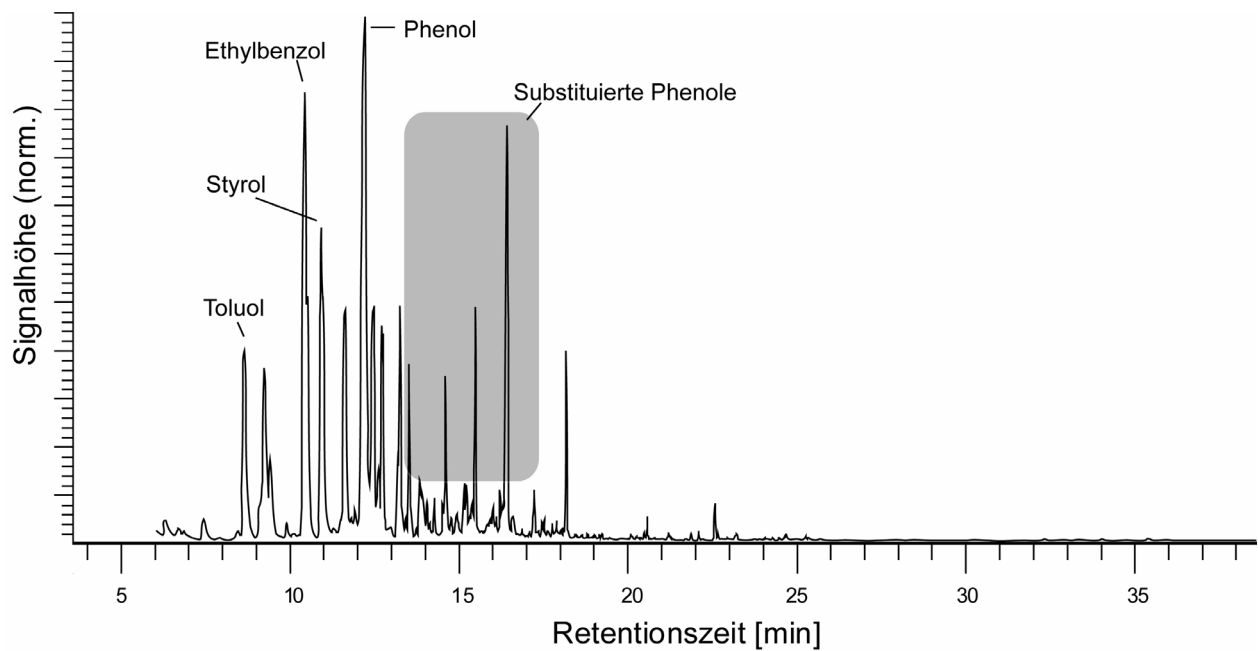


Abbildung 5.17: Repräsentatives Chromatogramm des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Mobiltelefonen (Siemens) im Haloclean[®]-Drehrohr (400 °C, 2h).

Die Menge an zu recycelnden Mobiltelefonen ist so gering, dass es fragwürdig ist, ob für einen großtechnischen Pyrolyseprozess genügend Mobiltelefone anfallen, zumal Fraktionen ohne Zubehör wie z.B. Ladegeräte kein Brom enthalten sollten und daher nicht in einer gestuften Pyrolyse behandelt werden müssen. In einer Machbarkeitsstudie ^[68] konnte gezeigt werden, dass es ökonomisch sinnvoll ist, bei der nach EU-Richtlinie vorgeschriebenen Entfernung der Batterien auch die Gehäuse zu demontieren. Bestehen die Gehäuse aus Polycarbonaten, können sie dem werkstofflichen Recycling zugeführt werden.

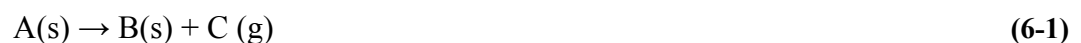
Zusammengefasst haben die Versuche mit realen Elektronikschrottfractionen in einem Haloclean[®]-Drehrohr gezeigt, dass der Prozess erstens dazu geeignet ist, völlig unterschiedliche Arten von Elektronikschrott zu verwerten (Leiterplatten, Monitorgehäuse und beides gleichzeitig wie bei den Mobiltelefonen), und zweitens, dass es notwendig ist, die Pyrolyse zweistufig durchzuführen, damit die Schadstoffe im Rückstand minimiert werden. Andererseits liegen die Bromgehalte der Pyrolyseöle zu hoch, um ohne weitere Behandlung in der chemischen Industrie z. B. für die Methanolsynthese eingesetzt zu werden (vgl. Kapitel 7). Der Bromgehalt der Pyrolyseöle aus Leiterplatten der Firma Demet lag bei 2,8 % bis 0,5 %, derjenige aus Monitorgehäusen bei 0,47 % bis 1 % und derjenige aus Mobiltelefonen bei 0,3 %-1 %.

6 Beschreibung der Zersetzung von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Reaktor mit formalkinetischen Daten

Wie in Kapitel 5.4 gezeigt, lassen sich die Ergebnisse aus thermogravimetrischen Untersuchungen von Elektronikschrott auf den Haloclean[®]-Prozess übertragen. Daher wurden mit Hilfe solcher Daten formalkinetische Berechnungen durchgeführt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden (Kapitel 6.2); außerdem wird gezeigt, dass mit Hilfe dieser Berechnungen die Zersetzung von Elektronikschrott im Haloclean[®]-Drehrohr richtig beschrieben wird (Kapitel 6.3).

6.1 Grundlagen zur Formalkinetik

Unter Einfluss von Wärme werden Kunststoffen in der Regel innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs zersetzt. Die Zersetzung kann durch eine vereinfachte heterogene Reaktion beschrieben werden:



Bei Zersetzungsreaktionen von Festkörpern wird zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit die Änderung des Umwandlungsgrades α über die Zeit verwendet:

$$\alpha = f(t) = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (6-2)$$

Viele heterogene Zersetzungsreaktionen von Festkörpern können durch ein pseudohomogenes kinetisches Modell beschrieben werden. Darin wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Umwandlungsgrades ausgedrückt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (6-3)$$

Dabei ist $k(T)$ der Geschwindigkeitskoeffizient.

Für eine Reaktion n-ter Ordnung kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende formalkinetische Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6-4)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten wird häufig mit dem allgemeinen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (6-5)$$

6.2 Bestimmung der formalkinetischen Daten

Im Rahmen des EU-Projekts Halocleanapplication^[14] wurden für ein Leiterplattenbasismaterial ohne bromierte Flammschutzmittel der Firma Isola, die formalkinetischen Daten bestimmt. Dazu wurden zunächst Zersetzungsversuche in einer Perkin-Elmer TGS-2 Thermowaage durchgeführt. Dabei wurden jeweils 1-2 mg Substanz unter Argonatmosphäre bei vier verschiedenen Heizraten (10 °C/min, 20 °C/min und 40 °C/min und eine stufenweise Aufheizrate von 20 °C/min mit isothermen Stufen bei 280, 320, 370, 420 und 470 °C) untersucht. Die dynamischen DTG-Kurven ergaben, dass das Material mindestens zwei Zersetzungsbereiche aufweist. Mathematisch wird dieses Verhalten am besten durch mehrere parallel verlaufende unabhängige Reaktionen beschrieben. In diesem Fall wurde angenommen, dass das Material aus fünf Pseudo-Komponenten besteht. Für jede dieser Pseudo-Komponenten wurde ein Umwandlungsgrad α_j und eine Reaktionskinetik $d\alpha_j/dt$ bestimmt. Der gesamte Umwandlungsgrad ist dann eine Linearkombination der einzelnen Umwandlungsgrade α_j .

$$-\frac{dm_{calc}}{dt} = \sum_{j=1}^M c_j \cdot \frac{d\alpha_j}{dt} \quad (6-6)$$

Hierbei ist M die Anzahl der Pseudo-Komponenten und c_j die Menge der flüchtigen Bestandteile, die sich aus den j -Pseudokomponenten bilden. Jeder Umwandlungsgrad α_j wird durch eine eigene kinetische Gleichung mit eigenen Parametern beschrieben (vergleiche Tabelle 6.1). Die Anpassung der Werte erfolgte durch ein Computerprogramm, das von Várhegyi, Jakab und Szabó entwickelt wurde.^[69, 70]

Pseudo-Komponente j	n_j	c_j	k_{0_j}	E_j
1	1	0,006	380,19	50
2	2,21	0,085	6,76E+11	165,4
3	1,15	0,129	5,75E+12	193,0
4	2,26	0,031	1,78E+14	225,5
5	3	0,015	8,32E+13	248,9

Tabelle 6.1: Formalkinetische Daten für die Zersetzung von nicht bromierten Leiterplatten der Firma Isola.

Die Versuchsführung in einem einstufig betriebenen Haloclean[®]-Reaktor ist isotherm, so dass sich die Gleichung (6-4) exakt lösen lässt:

$$\text{Für } n \neq 1: \alpha(t) = 1 - (k(T) \cdot t \cdot (n-1) + 1)^{\frac{1}{1-n}} \quad (6-7)$$

$$\text{Für } n=1: \alpha(t) = 1 - \exp(-k(T) \cdot t) \quad (6-8)$$

6.3 Die Zersetzung im Labordrehrohr

In einem nächsten Schritt sollte überprüft werden, ob die anhand von thermogravimetrischen Daten bestimmten formalkinetischen Parameter auf die Zersetzung dieses Leiterplattenbasismaterials bei der Pyrolyse in einem Drehrohr übertragen werden können. Im Drehrohr kann der Zersetzungsgrad nur über die Rückstandsmenge verfolgt werden, weil die flüchtigen Pyrolyseprodukte nicht vollständig auskondensiert werden können, es ist also nur eine offene Bilanzierung möglich. Daher ist es wichtig, dass der Rückstand möglichst vollständig aus dem Reaktor entfernt wird. Das Labordrehrohr weist nur einen geringen Spalt zwischen Schnecke und Rohr auf und lässt sich auch leichter demontieren. Deshalb wurden die hier vorgestellten Versuche im Labordrehrohr durchgeführt.

Bei Versuchen in Einzelchargenbetriebsweise wurden jeweils etwa 400 g Leiterplattenbasismaterial mit zwölf Kugeln gemischt und in den Reaktor transportiert. Die Reaktionstemperatur betrug 350 °C, 400 °C bzw. 450 °C, die Verweilzeit 30 min, 60 min bzw. 90 min. Nach Beendigung des Versuches wurde der Rückstand aus dem Reaktor befördert und gewogen. Abbildung 6.1 zeigt den so ermittelten Umwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit. Als größter Fehler werden ± 10 g angenommen, die beim Ein- oder Austragen des Materials verloren gehen können. Diese Daten zeigen, dass das Material umso stärker zersetzt wird, je höher die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit gewählt werden.

Im Diagramm in Abbildung 6.1 sind außerdem die mit Hilfe der oben angegebenen formalkinetischen Parameter berechneten Verläufe des Umwandlungsgrades bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

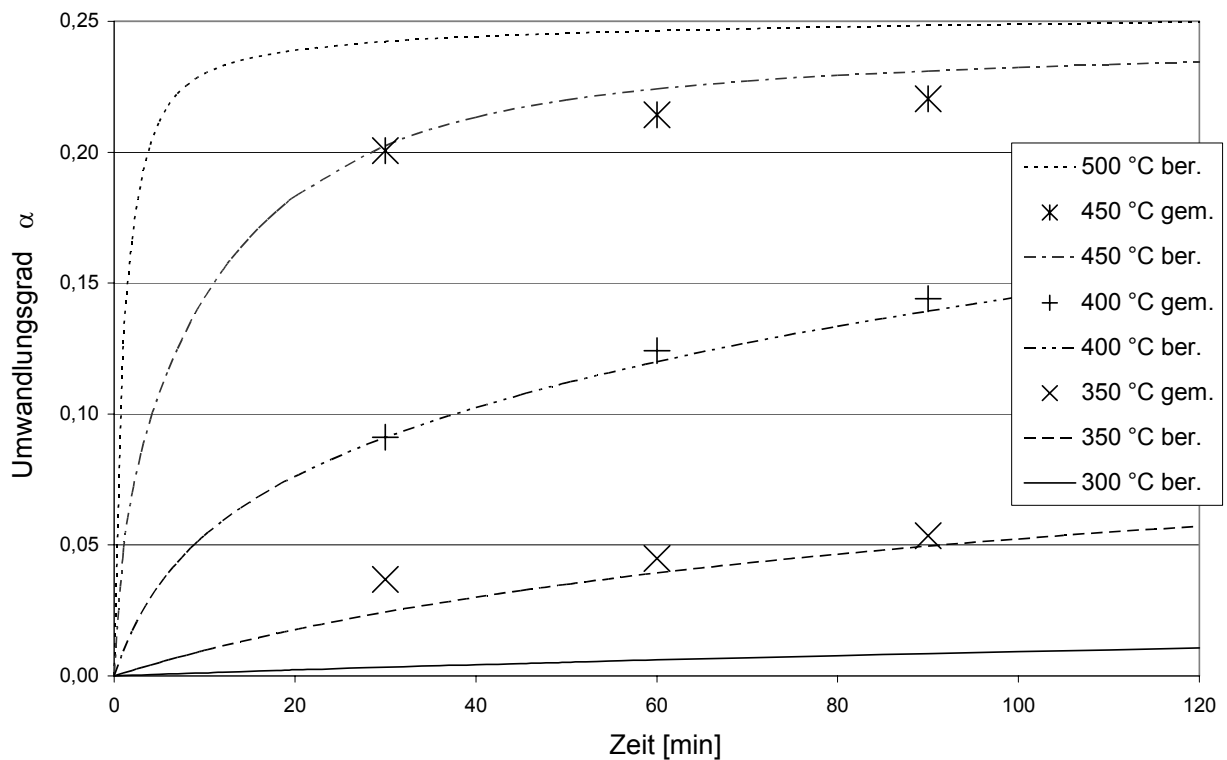


Abbildung 6.1: Umwandlungsgrad der Zersetzung von nicht bromierten Leiterplatten der Firma Isola im Labordrehrohr, gemessen im Vergleich zu den berechneten Werten.

Dies zeigt, dass mit Hilfe der aus thermogravimetrischen Daten ermittelten formalkinetischen Parameter die Zersetzung des Elektronikschrotts im Labordrehrohr hervorragend beschrieben werden kann.

6.4 Die Zersetzung im Haloclean[®]-Reaktor

Im Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab tritt das Problem auf, dass, wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben, die Ermittlung der Rückstandsmenge mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet ist. Bei der Auswertung der Versuche mit dem Basisleiterplattenmaterial der Firma Isola (siehe Kapitel 5.2.4) wurden daher, um zufällige Schwankungen möglichst auszugleichen, nur die reproduzierten Versuche herangezogen, also die, die mit identischen Prozessparametern direkt hintereinander ausgeführt wurden (Versuche IH23 bis IH36).

In Abbildung 6.2 ist der Mittelwert des Umwandlungsgrades aus den direkt hintereinander ausgeführten Versuchen bei 400 °C bei drei verschiedenen Verweilzeiten für die Pyrolyse von Elektronikschrott der Firma Isola wiedergegeben. Wie in Kapitel 5.2.4 erläutert, ist der bei der Ermittlung des Umwandlungsgrades auftretende Fehler deutlich größer als bei den Versuchen im

Labordrehrohr, was vor allem auf den deutlich größeren Spalt zwischen Schnecke und Rohr zurückzuführen ist.

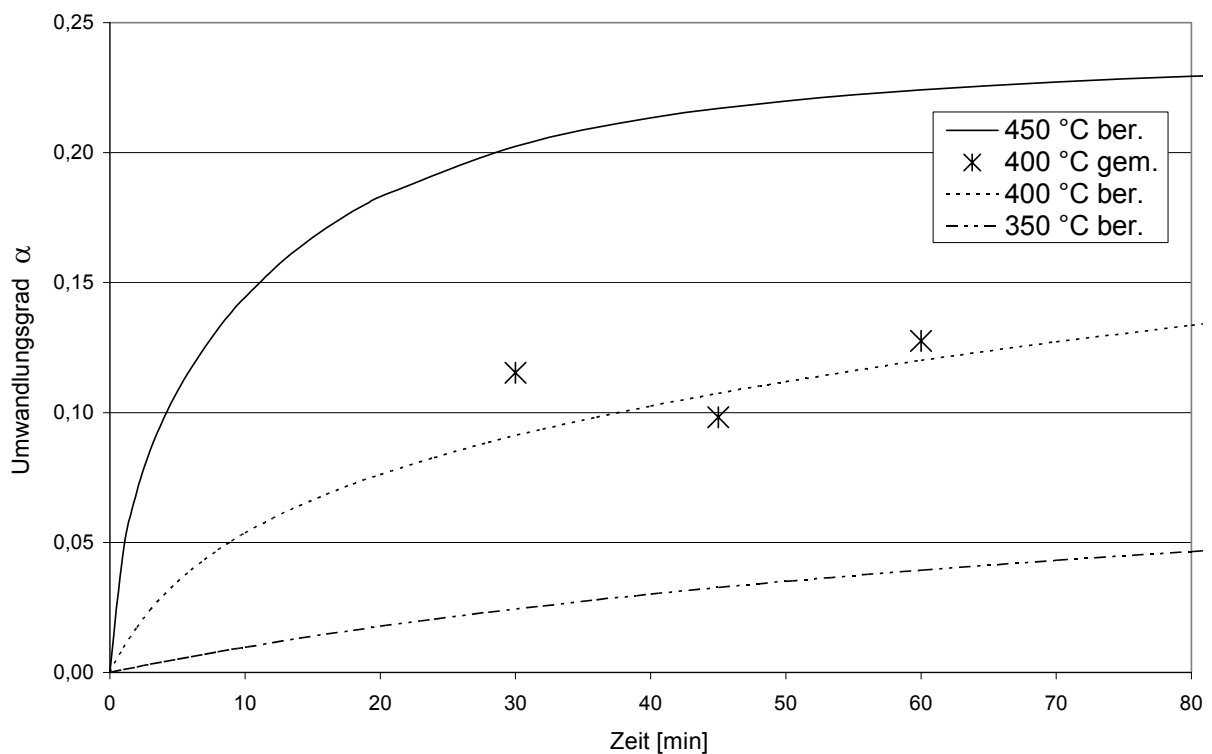


Abbildung 6.2: Umwandlungsgrad der Zersetzung von nicht bromierten Leiterplatten der Firma Isola im Haloclean®-Drehrohr gemessen im Vergleich zu den berechneten Werten.

Im Diagramm sind außerdem wiederum die aus den formalkinetischen Parametern ermittelten Verläufe des Umwandlungsgrades bei verschiedenen Temperaturen eingetragen. Die bei 400 °C im Haloclean®-Reaktor im Technikumsmaßstab gemessenen Werte geben im Rahmen der Messgenauigkeit die berechneten Werte bei 400 °C gut wieder.

Dies zeigt, dass die Pyrolyse in einem Haloclean®-Drehrohr sehr gut mit Hilfe der formalkinetischen Parameter beschrieben werden kann. Mit ihrer Hilfe können die optimalen Prozessbedingungen ermittelt werden; so kann auf die Schwankungen der Zusammensetzung des Einsatzmaterials reagiert werden. Weitere Arbeiten im Rahmen des EU-Projekts Halocleanapplication^[14] beschäftigen sich mit diesem Thema.^[71-74]

7 Debromierung der Pyrolyseöle

Bei der Entwicklung des Haloclean[®]-Prozesses war man zunächst davon ausgegangen, dass aus Elektronikschrott mit Hilfe eines geeigneten Reaktors in einer fraktionierten Pyrolyse verschiedene Rohstoffe generiert werden können. Die Versuche mit Leiterplatten der Firma Demet (Kapitel 5.3) machten jedoch deutlich, dass eine gestufte Pyrolyse lediglich für eine Minimierung der Schadstoffe im Rückstand nötig ist, eine Debromierung der Pyrolyseöle kann nicht erreicht werden. Die Pyrolyseöle haben je nach Einsatzmaterial einen Bromgehalt von bis zu 3 %, für eine weitere Verwendung der Öle ist es daher zwingend erforderlich, den Bromgehalt zu reduzieren. Daher wurde versucht, wie in ^[50] beschrieben, eine Dehalogenierung der Pyrolyseöle mit Hilfe von Zuschlagstoffen zu erreichen, wofür zunächst Untersuchungen im Mikromaßstab durchgeführt wurden, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen (Kapitel 7.1). Der Versuch, diese Ergebnisse auf den Labormaßstab zu übertragen (Kapitel 7.2), verdeutlichte aber dann die Notwendigkeit einer nachgeschalteten Behandlung der Pyrolyseöle (Kapitel 7.3) und führte schließlich zur Entwicklung eines neuen Reaktors, des Polypropylenreaktors, dessen Aufbau und Funktionsweise ausführlich beschrieben werden (Kapitel 7.4). Eine Übersicht sämtlicher in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogenen Versuche befindet sich im Anhang.

7.1 Untersuchungen im Mikromaßstab zur Pyrolyse von Elektronikschrott mit Scavengern und Katalysatoren

Im Rahmen des EU-Projektes Halocleanconversion^[13] wurden Laborexperimente im Mikromaßstab zur Pyrolyse von Elektronikschrott in Auftrag gegeben. In diesen Experimenten^[75] wurde der Einfluss von Katalysatoren und Scavengern auf die thermische Zersetzung des Elektronikschrotts und die Bildung bromhaltiger Produkte untersucht. Der Unterschied zwischen einem Katalysator und einem Scavenger besteht darin, dass ein Katalysator die Bildung leichtflüchtiger bromhaltiger Verbindungen beschleunigt, ein Scavenger dagegen das Brom im Rückstand binden soll. Ziel war es, die Bildung bromhaltiger Pyrolyseöle zu reduzieren oder gar zu verhindern. Für diese Untersuchungen wurden edelmetallreiche Leiterplatten (LP1) der Firma von Roll MBB Recycling verwendet. Die hohe Konzentration an Edelmetallen und Brom macht diese Fraktion für eine stoffliche Verwertung interessant.

a) Versuche mit Scavengern

Die Verbindungen, die auf ihre möglichen Scavenger-Eigenschaften hin untersucht wurden, waren Natriumcarbonat Na_2CO_3 , Natriummetasilikat $\text{Na}_2(\text{SiO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Natriumhydroxid NaOH , Calciumoxid CaO und Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Diese in ihren chemischen Eigenschaften basischen Verbindungen wurden ausgewählt, weil sie in der Technik als Adsorptionsmittel für das saure Gas Bromwasserstoff zum Einsatz kommen.

Für die Untersuchungen wurden aus der Probe der edelmetallreichen Leiterplatten zwei typische Bruchstücke herausgegriffen; eines dieser Bruchstücke bestand aus einem Polyester, das andere aus einem Epoxidharz. Mit Hilfe einer TG-MS Analyse konnte gezeigt werden, dass der Polyester mit dem Flammschutzmittel bromiertes Polystyrol nur vermischt ist, wohingegen das Flammschutzmittel des Epoxidharzes in den Kunststoff direkt mit eingebaut ist. Bei der Synthese des Epoxidharzes wurden also direkt bromierte Monomere wie Diglycidether oder Bis(tetrabromo)phenol A verwendet.

Proben dieser beiden Stücke wurden mit verschiedenen Scavengern im Massenverhältnis 1:1 gemischt, bei Temperaturen zwischen 450 und 650 °C pyrolysiert und das entstehende Pyrolyseöl mit Hilfe eines GC/MS untersucht.

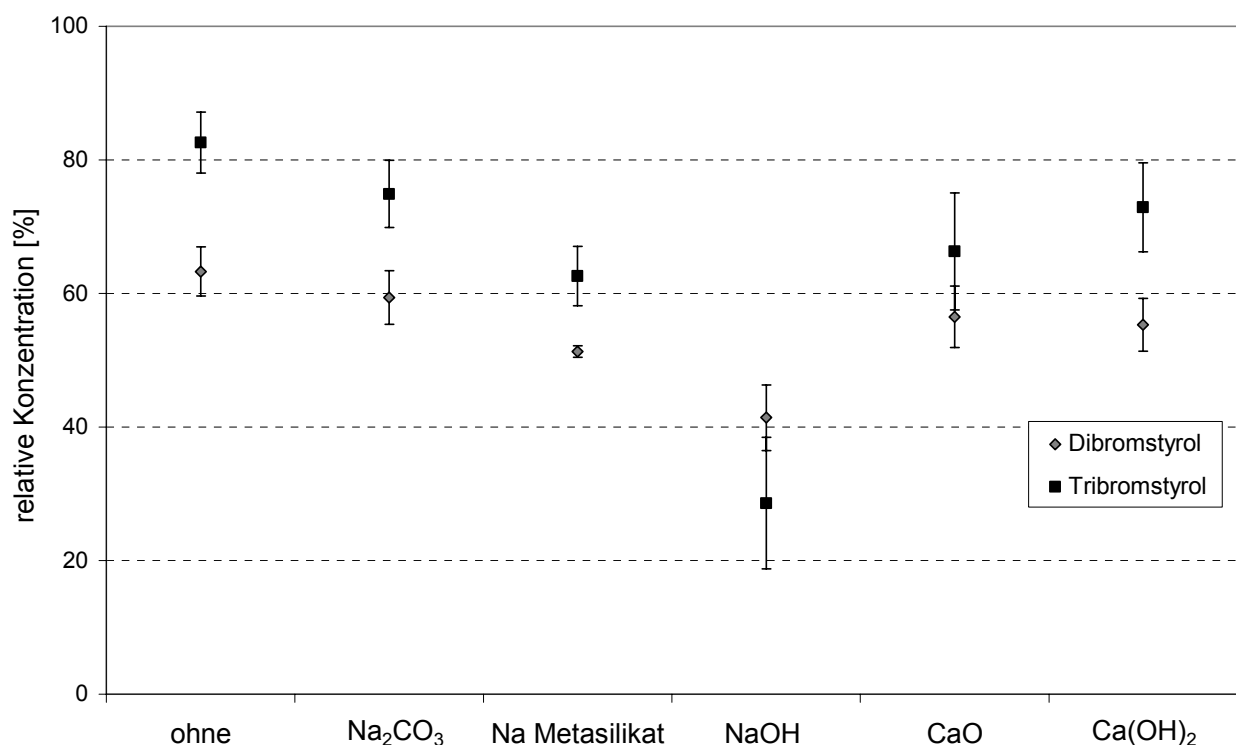


Abbildung 7.1: Relativer Anteil bromstyrolhaltiger Pyrolyseprodukte in den aus der Gasphase kondensierten Pyrolyseölen nach der Pyrolyse bei 600 °C (aus Polyester mit Poly-(di- und tri)bromstyrol).^[75]

In Abbildung 7.1 ist die GC/MS- Peakfläche, die den Verbindungen Bromstyrol und Dibromstyrol zugeordnet wird, bezogen auf die Summe der Peakfläche aller Signale, die bei der Pyrolyse des Polyesters entstehen, aufgetragen. Die Ergebnisse lassen sich sehr gut reproduzieren, die Standardabweichung beträgt weniger als 10 %.

Alle untersuchten Scavenger reduzieren die bromstyrolhaltigen Pyrolyseprodukte im Pyrolyseöl leicht, im Falle von Natriumhydroxid als Scavenger geht ihr Anteil sogar um insgesamt 50 % zurück.

Bei der Pyrolyse des Epoxidharzes wurde bei der Auswertung der Anteil der bromhaltigen Pyrolyseprodukte Bromstyrol und Dibromstyrol nur auf den Anteil phenolischer Pyrolyseprodukte bezogen (Abbildung 7.2). Hierbei zeigte sich, dass die natriumhaltigen Scavenger in ihrer Tendenz genauso wirksam sind wie beim Polyester. Bei der Verwendung von Natriumhydroxid geht der Anteil bromhaltiger Pyrolyseprodukte wiederum im Pyrolyseöl am stärksten zurück, nämlich um ca. 50 %. Im Falle des Epoxidharzes jedoch wirken die beiden calciumhaltigen Scavenger Calciumoxid und Calciumhydroxid so, dass sie den Anteil der Bromphenole im Pyrolyseöl erhöhen anstatt zu unterdrücken.

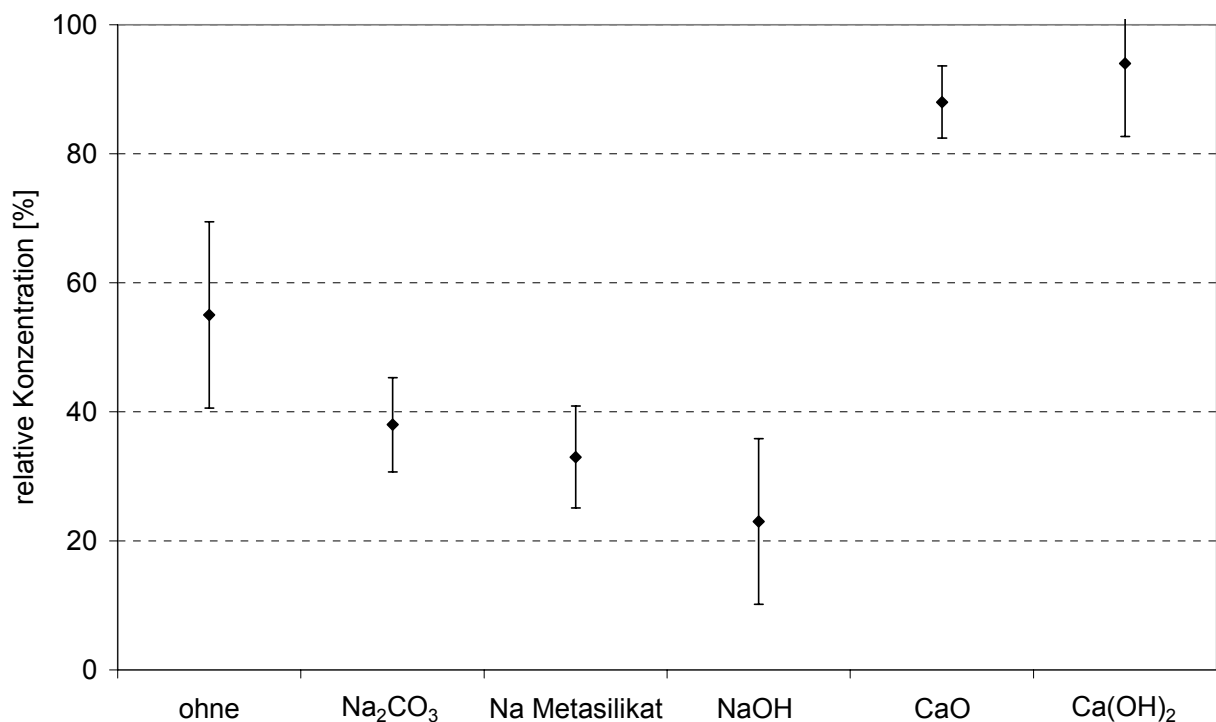


Abbildung 7.2: Relativer Anteil von Bromphenolen im Verhältnis zu Phenolen bei 450 °C (aus Epoxidharz mit bromierten Flammenschutzmitteln).^[75]

Neben den Untersuchungen der Pyrolyseöle mittels GC/MS wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt ^[76]. Zunächst wurde die Leiterplattenfraktion LP1 und Natriumhydroxid alleine, dann eine Mischung mit 17 Gew.-% Natriumhydroxid und LP1 untersucht. Die Zersetzungskurve der Thermogravimetrie der Mischung zeigt dabei, dass bei der Verwendung von Natriumhydroxid als Scavenger mehr Rückstand gebildet wird als die Berechnung der Zersetzung aus den Zersetzungskurven der reinen Komponenten erwarten lassen (siehe Abbildung 7.3).

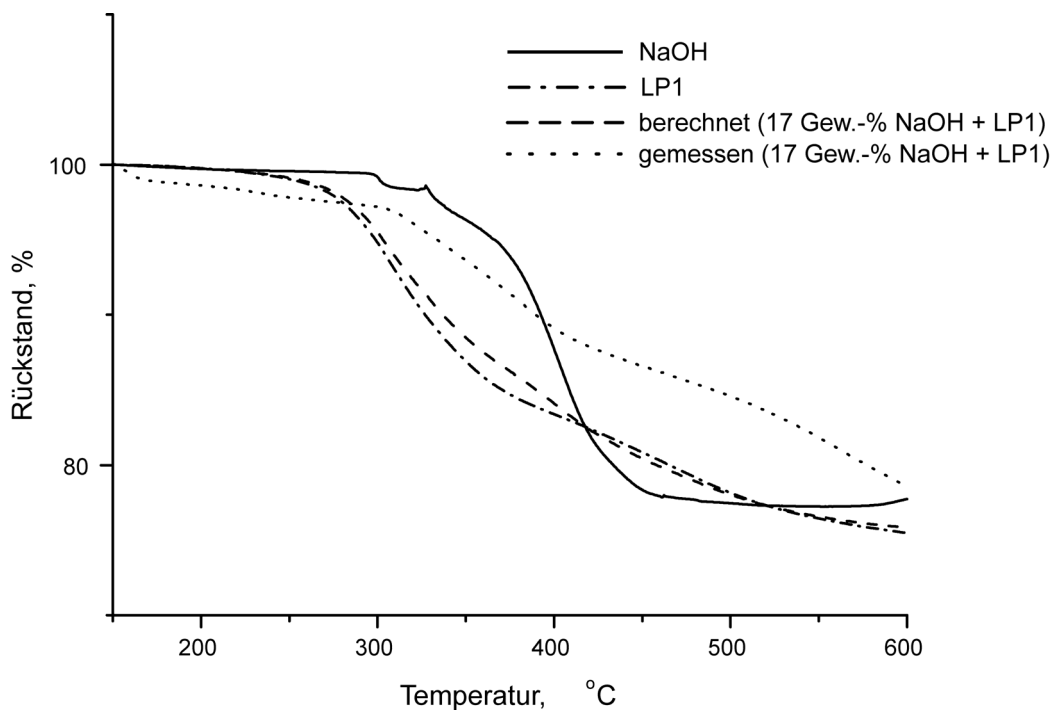


Abbildung 7.3: Thermogramm der Zersetzung der Leiterplattenfraktion LP1, Natriumhydroxid und einer Mischung von beiden.^[76]

Abschließend wurde eine Elementaranalyse des Rückstandes nach der Pyrolyse der Leiterplattenfraktion LP1 durchgeführt. Dabei wurde der Elektronikschrott einmal ohne die Zugabe irgendeines Scavengers, einmal mit Natriumhydroxid und einmal mit einer Mischung aus Natriumcarbonat und Calciumhydroxid bei zwei verschiedenen Temperaturen und Zeiten pyrolysiert (einmal 1 h bei 490 °C und einmal 2 h bei 300 °C). In Tabelle 7.1 ist die Zusammensetzung der Rückstände angegeben, ihr Halogengehalt wurde nach Auswaschen mit Wasser bestimmt, erfasst also alle ionischen Halogene. Demnach bleibt bei Zusatz von Natriumhydroxid bis zu 94 % der in der Anfangsmischung enthaltenen Halogene in ionischer Form im Rückstand zurück im Gegensatz zu 27 % bei den Versuchen ohne Zuschlag. Die Rückstände aus den Versuchen mit Natriumcarbonat und Calciumhydroxid enthielten 62,1 % der ursprünglich in der Probe enthaltenen Halogene in ionisch gebundener Form.

Insgesamt zeigten die Laborversuche im Mikromaßstab, dass Natriumhydroxid den Anteil bromhaltiger Pyrolyseprodukte im Pyrolyseöl wirkungsvoll unterdrückt. Dies ist unabhängig davon, ob die bromierten Flammenschutzmittel mit dem Kunststoff nur vermischt sind wie im Falle des Polyesters oder in das Polymer mit eingebaut sind, wie im Falle des Epoxidharzes. Im Umkehrschluss erhöht Natriumhydroxid den Anteil an Brom im Rückstand. Dass von allen untersuchten Scavengern Natriumhydroxid am wirkungsvollsten ist, liegt vermutlich daran, dass es von allen untersuchten Scavengern die stärkste Base ist und den bei der Bildung bromierter Pyrolyseprodukte auftretenden Bromwasserstoff am effektivsten abfängt. Dass auf der anderen Seite bei der Zugabe von Calciumoxid der Anteil bromhaltiger Pyrolyseprodukte aus dem Epoxidharz im Pyrolyseöl ansteigt, dürfte daran liegen, dass die bromierten Ketten des Epoxidharzes in Anwesenheit des Calciumoxids bevorzugt zersetzt werden.

Einsatzmaterial	LP1		LP1+NaOH		LP1+ Na ₂ CO ₃ /Ca(OH) ₂ ³
	1 h, 490 °C	2 h, 300 °C	1 h, 490 °C	2 h, 300 °C	2 h, 300 °C
Chlorgehalt, Anfang	0,14 %	0,14 %	0,12 %	0,12 %	0,12 %
Bromgehalt, Anfang	3,7 % ¹	3,7 % ¹	3,2 % ¹	3,2 % ¹	3,2 % ¹
Halogene, Anfangs meq/g	0,5	0,41	0,41	0,41	0,41
Rückstandsmenge	76 %	82 %	84 %	96 %	90 %
wasserlösl. Rückstand	?	1,4 %	23 %	27 %	13,5 %
wasserlösl. Halogene	?	27 % ²	94 % ²	80,5 % ²	62,1 % ²

¹: Elementaranalyse , % bezogen auf den ursprünglichen Anteil in der Mischung

²: AgNO₃ Titration, % bezogen auf den ursprünglichen Halogenanteil (meq) in der Mischung

³: Na₂CO₃ + Ca(OH)₂ → 2 NaOH + CaCO₃

Tabelle 7.1: Zusammensetzung des Pyrolyserückstands der Leiterplattenfraktion LP1 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.^[76]

b) Versuche mit Katalysatoren

Bei der Suche nach einem Katalysator, der die Bildung von Bromwasserstoff oder ähnlich leicht aus dem Pyrolyseöl zu entfernenden bromhaltigen Verbindungen beschleunigt, wurden Zinkoxid und Zeolithe mit zwei verschiedenen Porendurchmessern^[75] (5 Å, Zeolith 5A bzw. 10 Å, Zeolith 13X) untersucht. Der Grund hierfür war, dass einerseits Reaktionen zwischen Teilchen, die auf der großen Oberfläche der Zeolithe adsorbiert sind, schneller bis hin zum Endprodukt Bromwasserstoff ablaufen können und andererseits Zinkoxid als Katalysator bei der

Halogenierung von aromatischen Verbindungen zum Einsatz kommt, also ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Für eine erste Betrachtung wurde ein Stück schlagzähes Polystyrol (HIPS) aus der Fraktion des gleichen Elektronikschrotts, der auch für die Untersuchung der Wirkungsweise von Scavengern verwendet wurde, mit den Katalysatoren vermischt und bei 500 °C pyrolysiert. Mittels GC/MS wurde dann untersucht, inwiefern sich der Anteil der Hauptprodukte im Pyrolyseöl bei der Zersetzung ändert. Diese Änderung ist bei der Verwendung von großporigem Zeolith (13X) am deutlichsten (siehe Abbildung 7.4). Die Anwesenheit von Zeolith im Reaktionsgemisch reduziert signifikant den relativen Anteil an dimerem Styrol, Vinylcyclohexen und Schwefeldioxid im Pyrolyseöl.

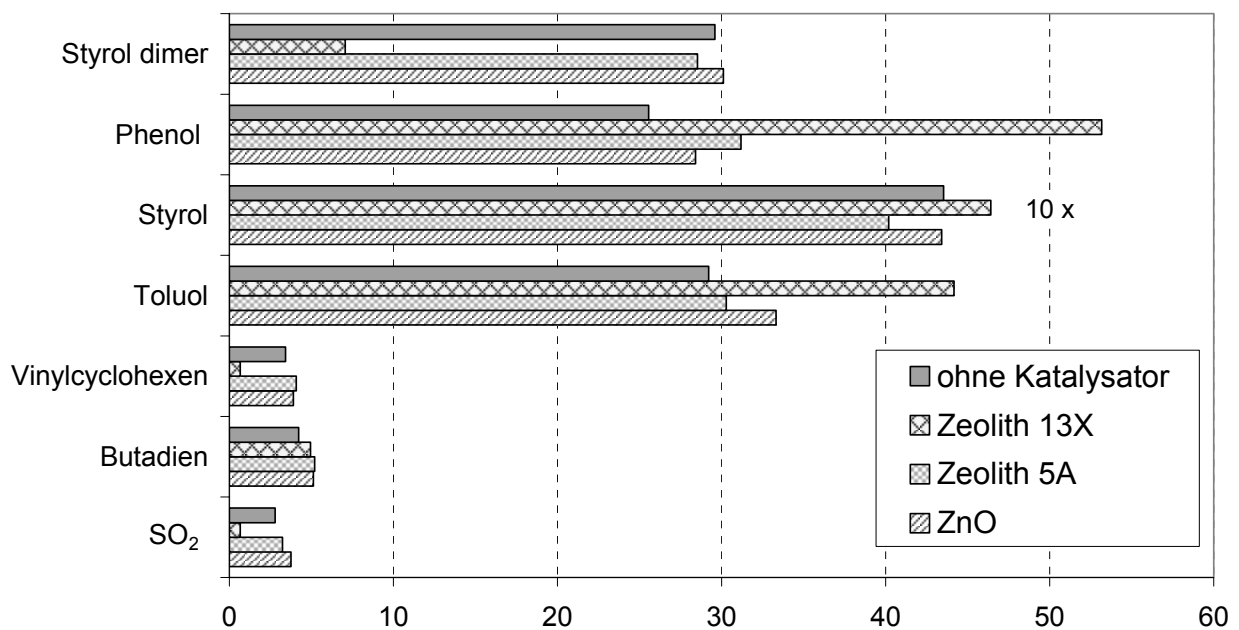


Abbildung 7.4: Relativer Anteil einiger bromfreier Pyrolyseprodukte, die bei der Umsetzung von schlagzähem Polystyrol bei 500 °C entstehen (Maßstab bei Styrol um den Faktor 10 vergrößert).^[75]

Bei der Untersuchung eines Bruchstückes aus der Elektronikschrottfraction LP1, das Epoxidharz enthält, zeigt sich bei der Verwendung der verschiedenen Katalysatoren die in Abbildung 7.5 wiedergegebene Veränderung der Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte. Der relative Anteil der Bromphenole im Verhältnis zu Phenol konnte bei beiden Zeolithen gemindert werden.

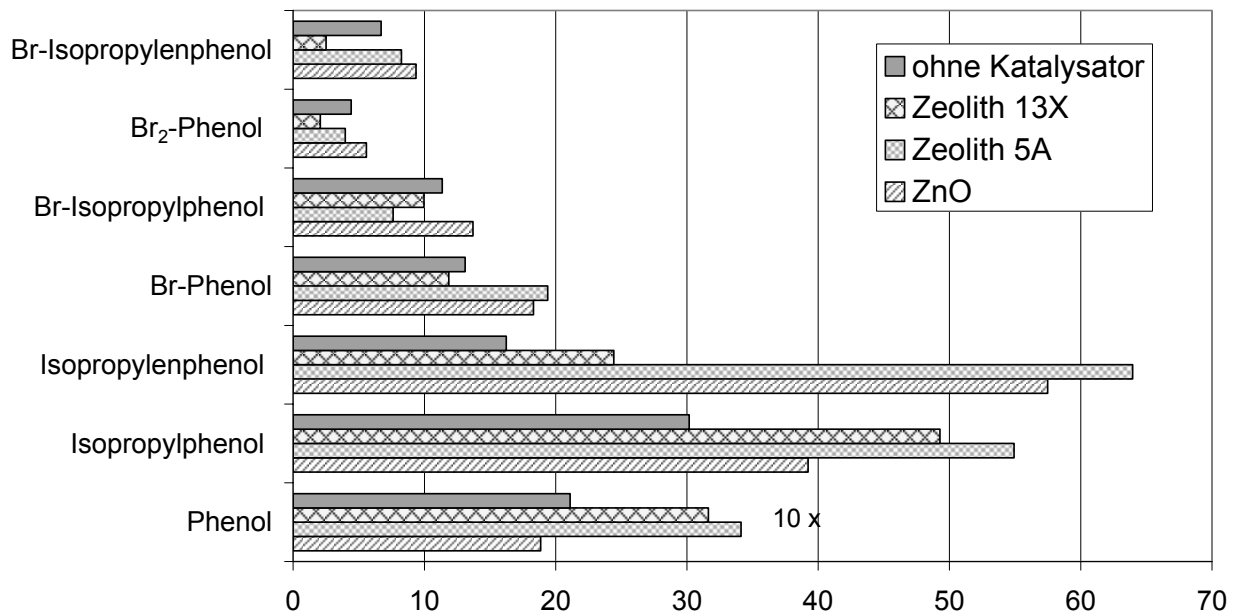


Abbildung 7.5: Relativer Anteil einiger Pyrolyseprodukte bei 450 °C (aus einem Epoxidharz mit bromierten Flammschutzmitteln) (Maßstab bei Phenol um den Faktor 10 vergrößert).^[75]

Es zeigt sich, dass bei Verwendung katalytisch aktiver Substanzen die Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Proben signifikant verändert wird. Offensichtlich werden die bromhaltigen Flammschutzmittel zu kleinen bromhaltigen Aliphaten abgebaut und entweichen über die Gasphase.

7.2 Untersuchungen im Labordrehrohr mit Scavengern

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse aus den Untersuchungen im Mikromaßstab auch auf ein Drehrohrsystem übertragen werden können, wurden zunächst Versuche im Labordrehrohr durchgeführt. Diese Versuche wurden absatzweise mit zerkleinerten, bestückten Leiterplatten (LP1, der Firma Von Roll MBB Recycling GmbH) durchgeführt. Eine Transportschnecke wurde nicht verwendet. Die Massenbilanz (vergleiche Kapitel 5.2.1) ergab, dass etwa 80 % des eingesetzten Elektronikschrotts im Rückstand verbleiben. Mit Hilfe eines Laborkühlers konnte bei -10 °C etwas mehr als die Hälfte der entstehenden Pyrolysedämpfe als Pyrolyseöl auskondensiert werden.

Anschließend wurde die Wirkung der verschiedenen im Mikromaßstab untersuchten Katalysatoren bzw. Scavenger bei der Pyrolyse der Leiterplattenfraktion LP1 im Labormaßstab überprüft. Als Katalysator wurde unter anderem Zeolith 13X verwendet, als Scavenger Natriummetasilicat und, da Natriumhydroxid bei den eingesetzten Temperaturen bereits flüssig

und daher nicht prozessfähig ist, eine equimolare Mischung aus Calciumhydroxid und Natriumcarbonat. Die Mengen des Katalysators bzw. der Scavenger wurden zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% variiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung dieser Katalysatoren bzw. der Scavenger die Massenbilanz kaum verändert. Die Menge des Pyrolyserückstandes nimmt nur geringfügig zu (Natriummetasilikat: 3 %; Zeolith 13X: 0 % und Calciumhydroxid/Natriumcarbonat: 8,4 %), entsprechend nimmt die Menge an Pyrolysegas nur geringfügig ab. Der durch oxidativen Aufschluss und anschließender Ionenchromatographie ermittelte Bromgehalt des Pyrolyseöls wird durch die Verwendung des Katalysators und der Scavenger kaum verringert. Er kann maximal um ein Fünftel reduziert werden, von 2,5 Gew.-% Brom bei der Pyrolyse ohne Katalysator und Scavenger auf 2,0 Gew.-% Brom, wenn 20 Gew.-% Calciumhydroxid/Natriumcarbonat eingesetzt werden (vergleiche Abbildung 7.6). Bezogen auf die maximal 4 % Brom im Einsatzmaterial bedeutet dies, dass ohne Scavenger 63 % des eingetragenen Broms im Pyrolyseöl wiedergefunden wird, mit Scavenger aber immer noch 50 %. Im Rückstand werden mit Hilfe des Scavengers also höchstens 13 % mehr Brom gebunden. Im Vergleich dazu werden bei den Versuchen im Mikromaßstab (siehe Tabelle 7.1) bei Verwendung des Scavengers Calciumhydroxid/Natriumcarbonat von dem ursprünglich eingetragenen Brom 62 % im Rückstand wiedergefunden, im Gegensatz zu 27 % ohne Verwendung des Katalysators; im Mikromaßstab konnte also mit Hilfe des Scavengers 35 % mehr Brom im Rückstand gebunden werden.

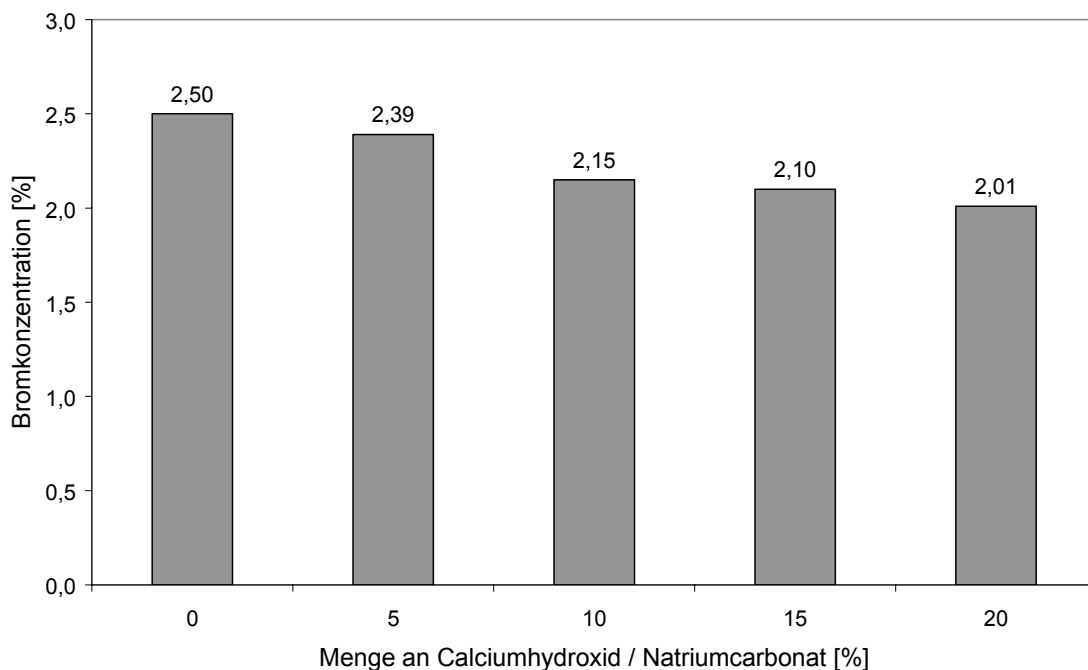


Abbildung 7.6: Bromkonzentration der Pyrolyseöle bei unterschiedlichen Mischungen von Leiterplatten und Scavenger im Labordrehrohr.

Bei der Analyse der Pyrolyseöle mittels Gaschromatographie stellte sich heraus, dass sich bei der Verwendung von Scavengern der Gehalt an bromierten Alkanen verringert oder gar ganz verschwindet, wohingegen sich die Menge an bromierten Aromaten erhöht (vergleiche Abbildung 7.7).

Wird der Elektronikschrott vor den Versuchen zermahlen, werden die gleichen Ergebnisse erzielt.

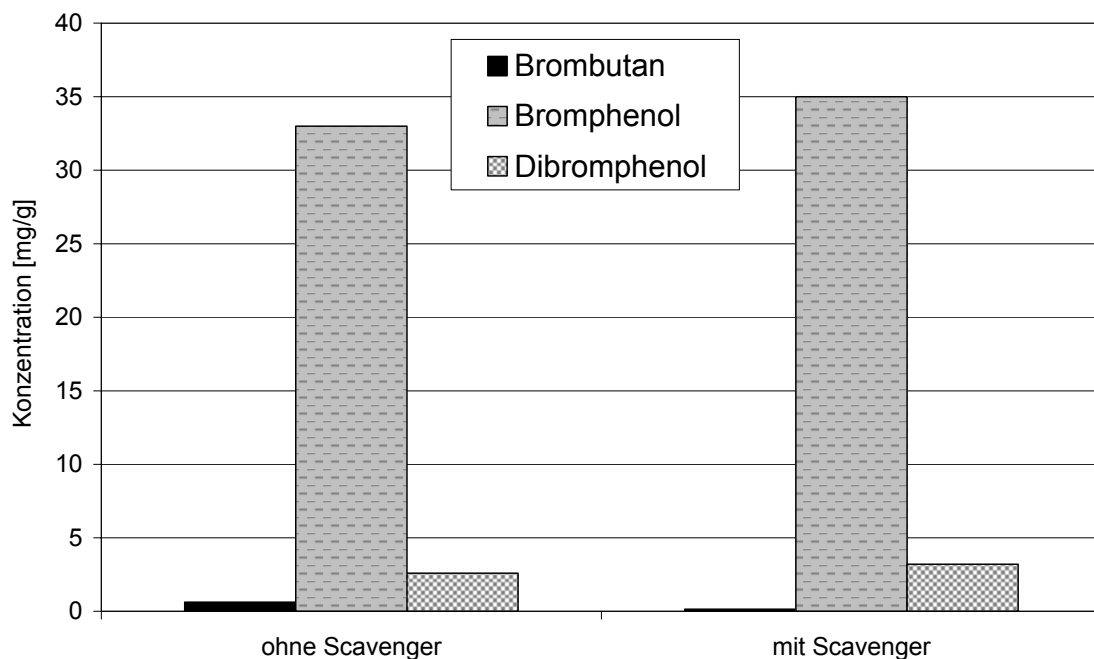


Abbildung 7.7: Konzentration der bromierten Verbindungen im Pyrolyseöl bei der Pyrolyse von Leiterplatten im Labordrehrohr, wenn bei der Pyrolyse kein Scavenger zugegen war, und bei Verwendung von 20 % Scavenger ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Dies zeigt, dass sich die Ergebnisse aus den Versuchen im Mikromaßstab nicht auf einen größeren Maßstab übertragen lassen. Der aus Natriumcarbonat und Calciumhydroxid generierte Scavenger Natriumhydroxid bindet unter den Prozessbedingungen das Brom bei weitem nicht so gut im Rückstand, wie auf Grund der Versuche im Mikromaßstab zu erwarten gewesen wäre. Dies liegt vermutlich daran, dass in einem Drehrohr die Kontaktfläche zwischen dem Scavenger bzw. Katalysator und der Gasphase wesentlich geringer ist als in den Versuchsaapparaturen im Mikromaßstab. Hinzu kommt, dass im Drehrohr ökonomisch sinnvoll bei weitem nicht so große Mengen an Katalysator oder Scavenger eingesetzt werden können, wie nötig wären, um eine Wirkung zu erzielen. Es mussten also andere Wege zur Debromierung der Pyrolyseöle gefunden werden.

7.3 Nachbehandlung der Pyrolyseöle mit Katalysatoren

Die Versuche im Mikromaßstab mit verschiedenen Katalysatoren hatten gezeigt, dass die Zugabe von Katalysatoren zu einer bromhaltigen Probe von Elektronikschrott dazu führt, dass die bromhaltigen Flammschutzmittel bei der Pyrolyse schneller zu kleinen bromhaltigen Aliphaten abgebaut werden und über die Gasphase entweichen (vergleiche Kapitel 7.1). Dabei hatte sich herausgestellt, dass Zeolith 13X der wirkungsvollste der untersuchten Katalysatoren für die Debromierung während der Pyrolyse ist.

Da aber die Versuche im Labordrehrohr mit Katalysatoren und Scavenger gezeigt haben, dass die Ergebnisse aus den Versuchen im Mikromaßstab nicht übertragbar sind (vergleiche Kapitel 7.3) und dass bei einer zweistufigen Pyrolyse kein halogenarmes Pyrolyseöl entsteht (vergleiche Kapitel 5.3.2), soll nun überprüft werden, ob eine nachgeschaltete Behandlung der Pyrolysedämpfe mit Zeolith 13X zu einer quantitativen Debromierung führen kann und ob diese temperaturabhängig ist.

Dazu wurde während der Versuche in Einzelchargenbetriebsweise mit Elektronikschrott der Firma Demet im Haloclean[®]-Drehrohr (Versuch vom Typ D13, siehe Kapitel 5.3) ein Teilstrom der Pyrolysedämpfe vor der Brennkammer abgezogen und durch ein Katalysatorbett geleitet. Es wurde jeweils 100 g Katalysator eingesetzt. Die Katalysatortemperatur wurde zwischen 300 °C und 450 °C variiert. Die höhere dieser beiden Temperaturen ergab sich aus der maximalen Temperatur des Pyrolysegases nach der Pyrolyse im Haloclean[®]-Drehrohr. Anschließend wurde das Pyrolyseöl in einem zweistufigen Kühler bei 50 °C und bei 3 °C auskondensiert und gesammelt. Zum Vergleich wurde immer auch Pyrolyseöl gesammelt, das zuvor nicht mit einem Katalysator behandelt worden war.

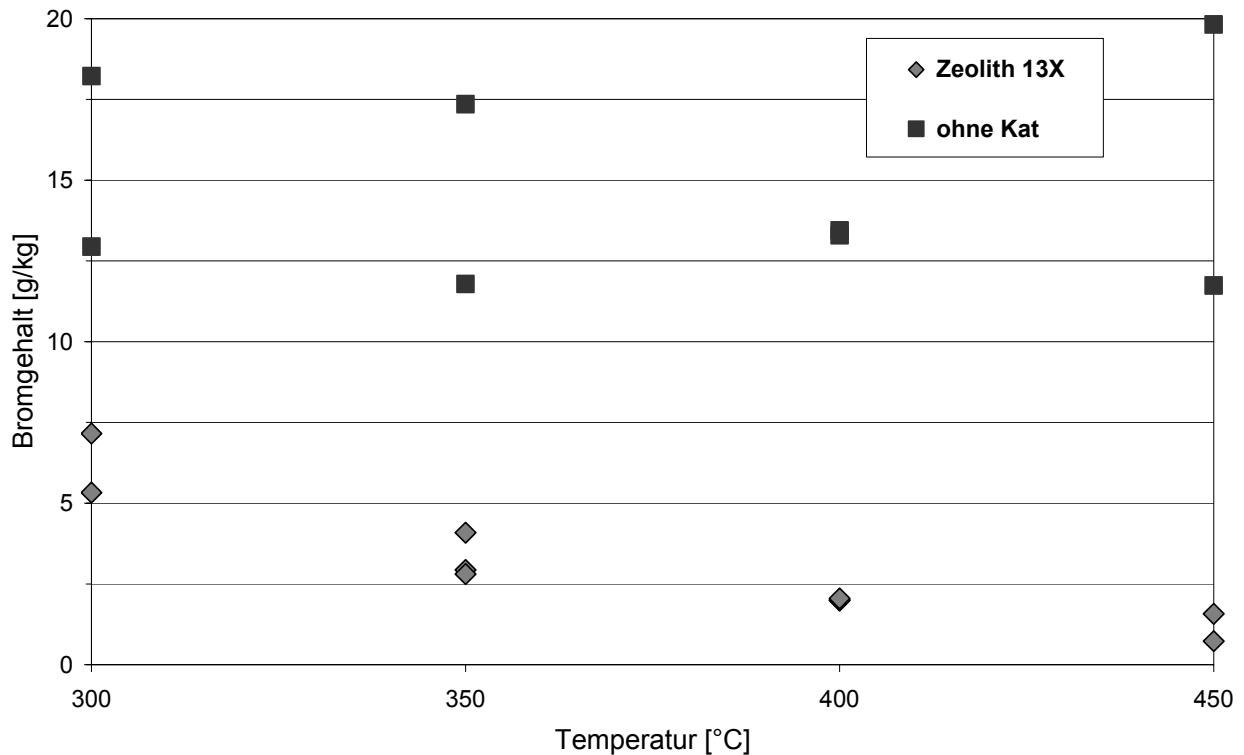


Abbildung 7.8: Bromkonzentration in behandelten und unbehandelten Pyrolyseölen in Abhängigkeit der Katalysatortemperatur bei der Pyrolyse von Leiterplatten im Haloclean[®]-Drehrohr.

Abbildung 7.8 zeigt den nach oxidativem Aufschluss mittels Ionenchromatographie ermittelten Bromgehalt der Pyrolyseöle, einmal nach und einmal ohne Behandlung mit Zeolith 13X. Der Bromgehalt der unbehandelten Pyrolyseöle bewegt sich zwischen 1,2 Gew.-% und 2 Gew.-%. Der Bromgehalt der behandelten Pyrolyseöle ist demgegenüber signifikant verringert, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur des Katalysatorbettes gewählt wurde. Der Bromgehalt des Pyrolyseöls, das mit dem Katalysator bei 450 °C behandelt wurde, betrug nur noch ungefähr 1000 ppm, er wurde also um einen Faktor von 10 bis 20 gesenkt.

Um eine Aussage über die Lebenszeit der Katalysatoren treffen zu können, wurde bei mehreren Experimenten in der Haloclean[®]-Anlage das entstehende Pyrolysegas hintereinander durch das Katalysatorbett geleitet. Die Katalysatortemperatur betrug 400 °C. In Abbildung 7.9 ist das Verhältnis der Halogengehalte des unbehandelten und des behandelten Pyrolyseöls gegen die Verwendungsdauer des Katalysators aufgetragen.

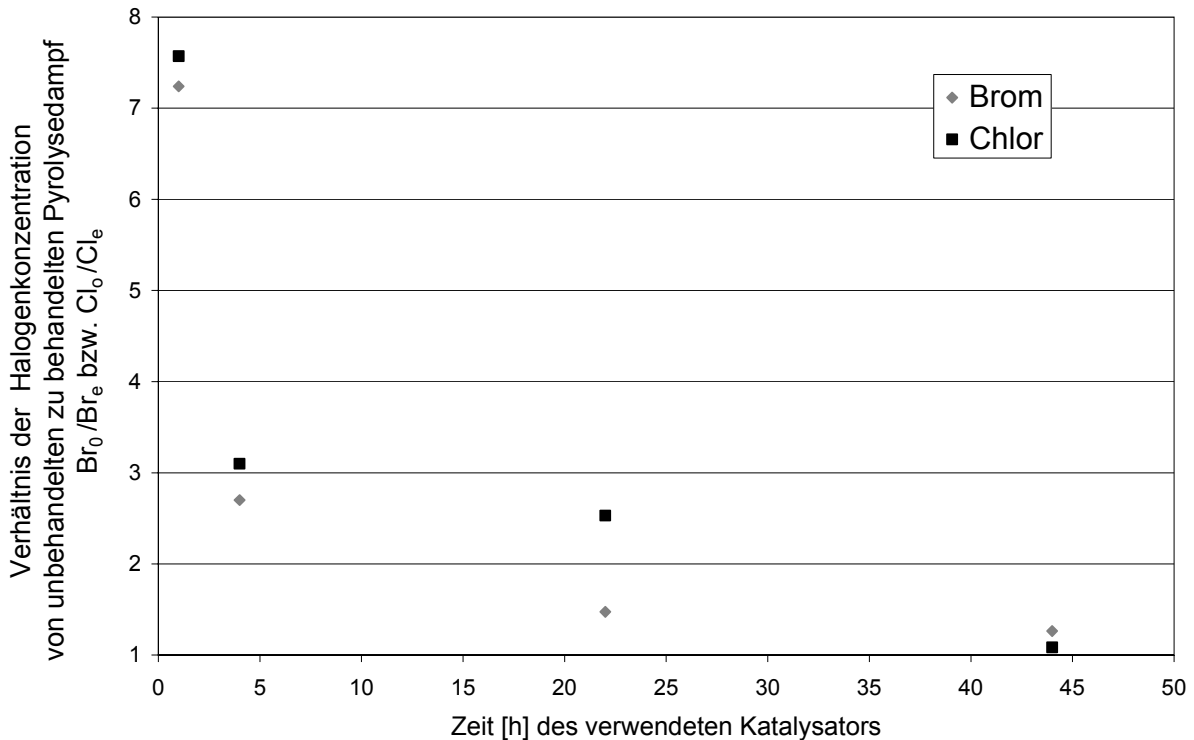


Abbildung 7.9: Verhältnis zwischen der Konzentration an Brom bzw. Chlor des unbehandelten und mit einem Katalysator behandelten Pyrolyseöls in Abhängigkeit von der Zeit, die der Katalysator Zeolith 13X bei 400 °C im Einsatz war.

Der frische Katalysator verringert bei 400 °C den Bromgehalt des Pyrolyseöls um einen Faktor von etwa sieben. Bereits nach wenigen Stunden lässt die Leistungsfähigkeit des Katalysators aber deutlich nach. Nach etwa drei Stunden wird der Bromgehalt im Pyrolyseöl nur noch um einen Faktor drei gesenkt. Nach ungefähr 20 Stunden Katalyse ist fast keine Dehalogenierung mehr zu beobachten.

Diese Ergebnisse wurden bei einem Versuch in kontinuierlicher Chargenbetriebsweise (Versuch DH1) in der Haloclean[®]-Anlage überprüft. Hierbei wurden immer nach 10 Minuten Proben des behandelten oder des unbehandelten Pyrolyseöls gesammelt.

In Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11 sind die mittels GC/MS ermittelten Bromphenol- bzw. Dibromphenolgehalte der so gewonnenen Pyrolyseöle gegen die Versuchszeit im Haloclean[®]-Drehrohr aufgetragen. Für jede Probe wurde die Peakfläche typischer bromierter Verbindungen (Bromphenol und Dibromphenol) mit einem Standard (Chlorphenol) verglichen.

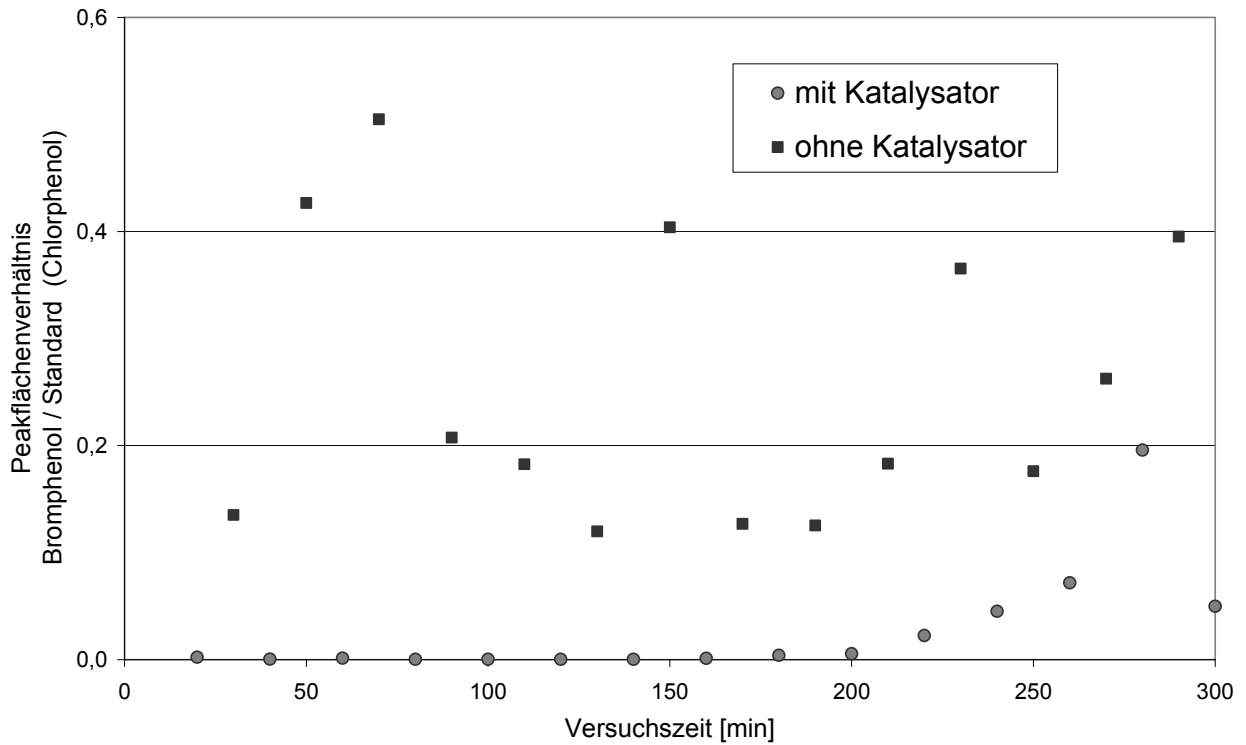


Abbildung 7.10: Relative Konzentration von Bromphenol in Pyrolyseölen mit und ohne Katalysator (Zeolith 13X) in Abhängigkeit der Versuchszeit im Haloclean[®]-Drehrohr bei der Pyrolyse von bromierten Leiterplatten.

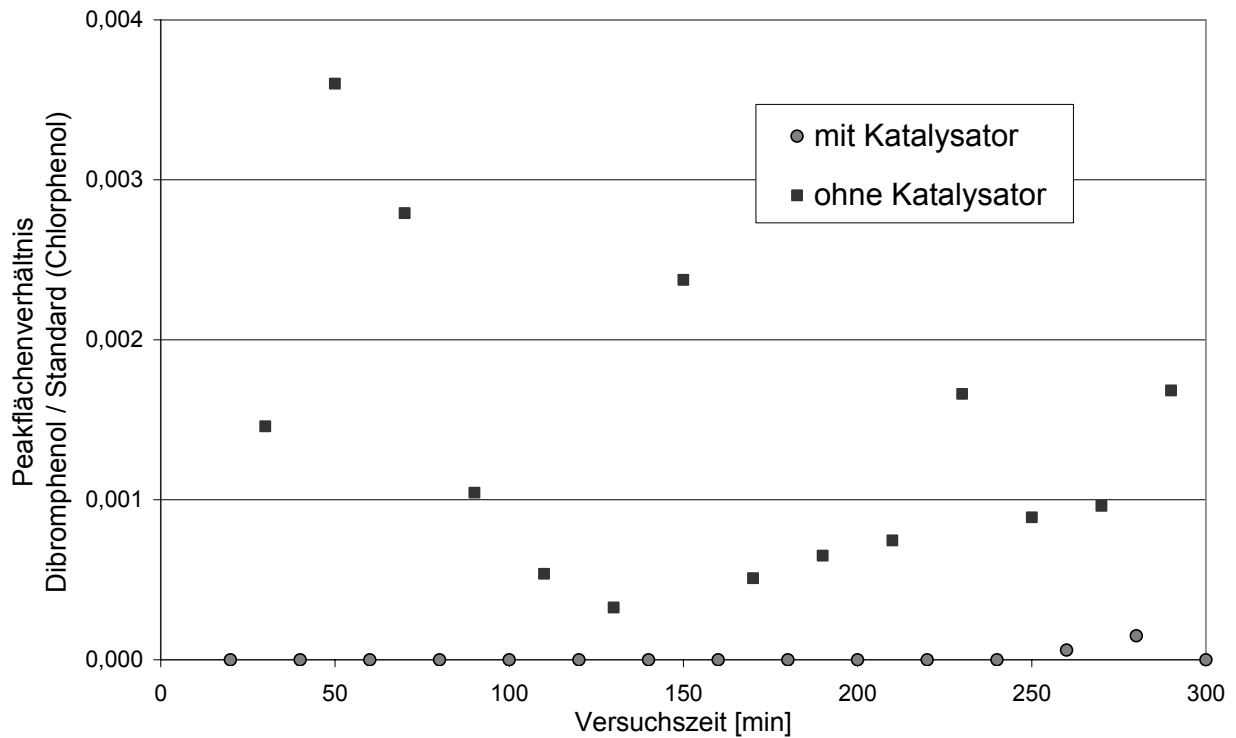


Abbildung 7.11: Relative Konzentration von Dibromphenol in Pyrolyseölen mit und ohne Katalysator (Zeolith 13X) in Abhängigkeit der Versuchszeit im Haloclean[®]-Drehrohr bei der Pyrolyse von bromierten Leiterplatten.

Zu Beginn des Versuches sind sowohl Bromphenol als auch Dibromphenol nur in geringen Mengen in dem mit dem Katalysator behandelten Pyrolyseöl enthalten. Die Konzentration von Bromphenol steigt nach etwas 200 Minuten, die Konzentration des Dibromphenols nach etwa 250 Minuten wieder an. Nach etwa drei bis vier Stunden ist also die Kapazität des Katalysators für die Umsetzung von Bromphenol und Dibromphenol erschöpft. Dies sind bei der Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken von acht Minuten pro Schneckengang etwa 20 Gänge mit vollständig pyrolysiertem Material. Im Einzelchargenbetrieb, bei dem bei einem Versuch innerhalb von zwei Stunden nur fünf Schneckengänge voll Material pyrolysiert werden, sind die Pyrolysedämpfe von 20 Schneckengängen nach vier Versuchen durch den Katalysator geflossen, der Katalysator ist bei Verwendung in Versuchen mit Einzelchargenbetrieb daher erst nach acht Stunden erschöpft (vgl. Abbildung 7.9).

Um zu zeigen, dass die Katalysatorwirkung von Zeolith 13X nicht nur bei Pyrolyseölen aus Leiterplatten der Firma Demet zu beobachten ist, wurden in einem nächsten Schritt Pyrolyseöle aus Versuchen mit zerkleinerten Monitorgehäusen (Versuche vom Typ R+H2, siehe Kapitel 5.4) mit dem Katalysator behandelt. Um die optimale Katalysatorwirkung zu erzielen, wurde der Katalysator bei jedem Versuch erneuert. In Abbildung 7.12 wird der nach oxidativem Aufschluss mittels Ionenchromatographie ermittelte Bromgehalt der behandelten Pyrolyseöle mit dem Bromgehalt der unbehandelten Pyrolyseöle verglichen.

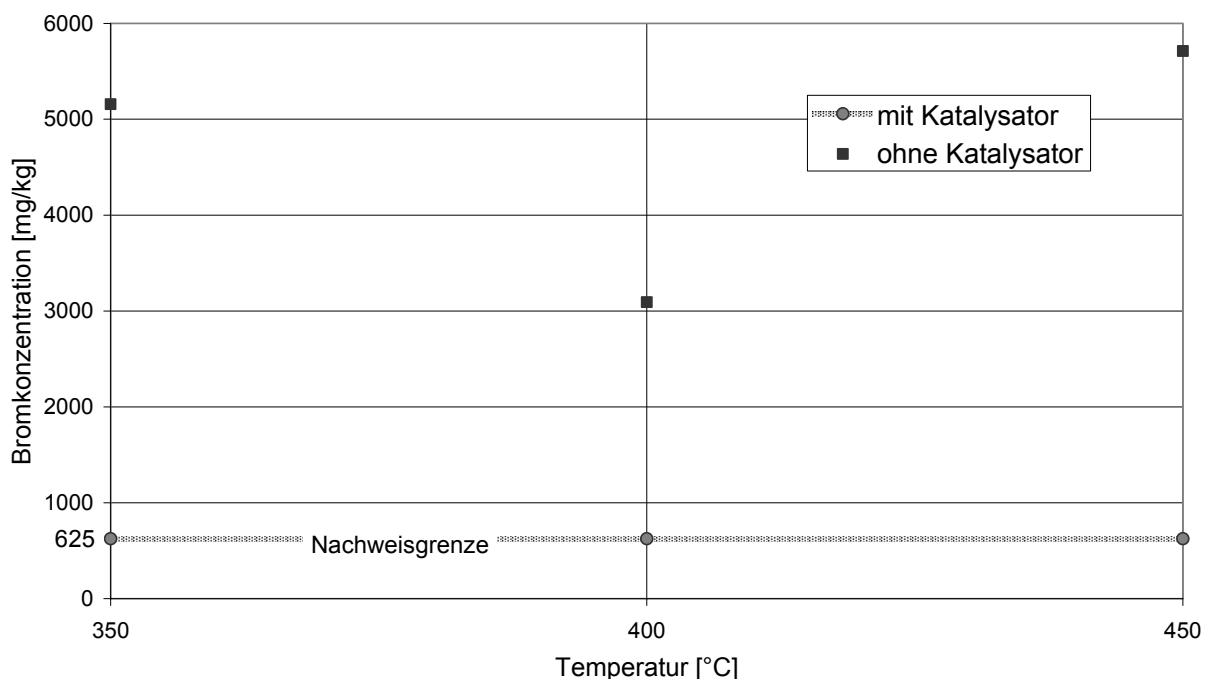


Abbildung 7.12: Bromkonzentration der behandelten und unbehandelten Pyrolyseöle in Abhängigkeit der Temperatur des Katalysators bei der Pyrolyse von Monitorgehäusen im Haloclean®-Drehrohr.

Während der Bromgehalt der unbehandelten Pyrolyseöle zwischen 3000 ppm und 6000 ppm lag, lag der Bromgehalt der behandelten Pyrolyseöle unterhalb der Nachweisgrenze, d.h. unterhalb von 625 ppm.

Insgesamt eignet sich die Haloclean®-Anlage nur bedingt dazu, eine detaillierte Katalyseforschung durchzuführen. Daher wurde im Rahmen des EU-Projektes an der Ungarischen Akademie der Wissenschaften eine Serie von Experimenten in einem horizontalen Mikrolaborofen durchgeführt,^[77] in dem Pyrolysedämpfe vor der Kondensation durch ein Bett aus Katalysatoren geleitet werden. Dabei wurden jeweils 1 bis 2 g Elektronikschrott untersucht. Hierfür wurde die Elektronikschrottfraction aus Monitorgehäusen der Firma R-Plus verwendet.

Abbildung 7.13 zeigt die mittels GC/MS ermittelte relative Menge ausgewählter Pyrolyseprodukte eines unbehandelten Pyrolyseöls sowie von Pyrolyseölen, die mit einem frischen und einem bereits benutzten Katalysator behandelt wurden. Sowohl die Pyrolyse- als auch die Katalysatortemperatur betrug 500 °C.

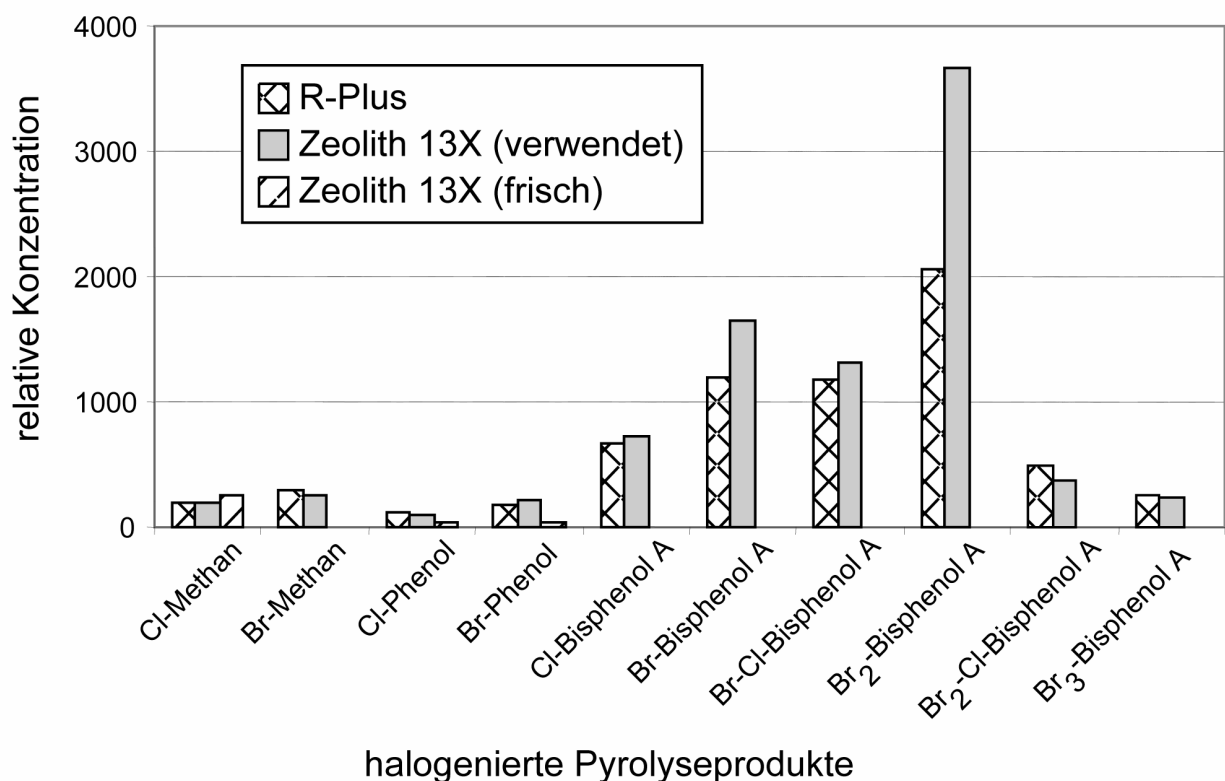


Abbildung 7.13: Relative Konzentration typischer halogenerter Verbindungen bei der Pyrolyse von Monitorgehäusen (R-Plus) im Mikromaßstab mit und ohne Verwendung des nachgeschalteten benutzten und frischen Katalysators Zeolith 13X.^[77]

Während bei Verwendung von frischem Zeolith 13X die Konzentration fast aller untersuchten Verbindungen unterhalb der Nachweisgrenze lag, ist bei einem gebrauchten Katalysator so gut

wie keine Wirkung mehr zu beobachten. Teilweise ist sogar eine Erhöhung der relativen Konzentration zu erkennen, was daran liegt, dass die Gesamtkonzentration aller Komponenten im Pyrolyseöl abnimmt.

Es wurde daher versucht, den Katalysator zu regenerieren. Dies geschah durch zweistündiges Erhitzen einmal in einer Stickstoffatmosphäre bei 500 °C und einmal an Luft bei 400 °C. Die Versuche erfolgten mit der Elektronikschrottfraction der Firma Demet.

Abbildung 7.14 zeigt die relative Konzentration einiger typischer halogener Verbindungen im Pyrolyseöl, das einmal mit einem frischen Katalysator, einmal mit dem in einer Stickstoffatmosphäre regenerierten und einmal mit dem an Luft regenerierten Katalysator behandelt wurde, im Vergleich zu den Werten eines unbehandelten Pyrolyseöls.

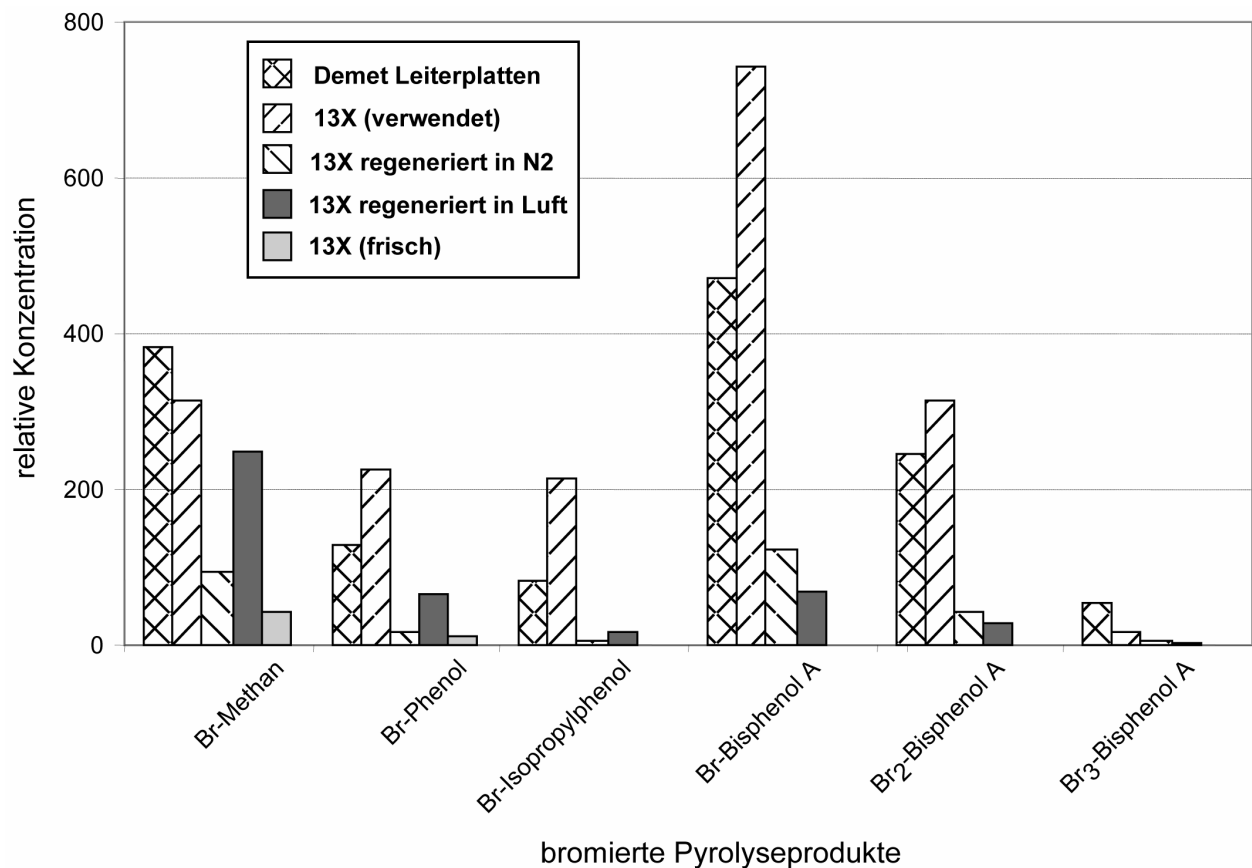


Abbildung 7.14: Relative Konzentration typischer bromierter Verbindungen bei der Pyrolyse von Leiterplatten (Demet) im Mikromaßstab mit und ohne Verwendung des nachgeschalteten regenerierten und unbenutzten Katalysators Zeolith 13X.^[77]

Dies zeigt, dass ein regenerierter Katalysator die Konzentration der untersuchten bromierten Verbindungen im Pyrolyseöl ebenfalls stark zu reduzieren vermag.

Insgesamt zeigen diese Versuche, dass eine nachträgliche Behandlung der im Haloclean[®]-Drehrohr gewonnenen Pyrolyseöle mit dem Katalysator Zeolith 13X die gewünschte Debromierung bewirkt. Die Wirkungsweise des Katalysators kann dabei durch Versuche im Labormaßstab untersucht werden, da die Ergebnisse in den Technikumsmaßstab übertragen werden können. Für einen ökonomisch sinnvollen Einsatz des Katalysators ist es aber notwendig, die Standzeit der Katalysatoren zu optimieren. Eine Regeneration an Luft bei 500 °C ist hierfür der richtige Weg. Dieses Verfahren muss noch auf einen größeren Maßstab übertragen und zur technischen Reife gebracht werden, stellt jedenfalls eine gute Möglichkeit dar.

7.4 Behandlung der Pyrolyseöle mit Polypropylen

Die Versuche mit Scavengern und Katalysatoren im Labordrehrohr hatten gezeigt, dass die Konzentration an Halogenen in den phenolhaltigen Pyrolyseölen immer noch über 2 Gew.-% ist. Alleine durch eine zweistufige Pyrolyse kann diese nicht weiter gesenkt werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, halogenhaltige organische Stoffe zu behandeln.^[78] In ^[44] wurden schon verschiedene Experimente zur Dehalogenierung von Pyrolyseölen durchgeführt. Dabei wurden Destillation, Umsetzung an einem Eisendraht, Alkoholatverfahren und die Umsetzung an Natrium untersucht. Hierbei zeigte sich, dass eine erfolgreiche Dehalogenierung stets nur unter großem Aufwand (hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten, große Mengen teure Reagenzien) zu erreichen ist. Daher musste ein neues Verfahren gefunden werden, das erstens zu einer Reduzierung der Halogenkonzentration in den Pyrolyseölen führt und bei dem zweitens möglichst Bromwasserstoff oder andere leichte bromierte Verbindungen gewonnen werden, die weiter verarbeitet werden können. Letzteres ist in Hinblick auf eine spätere technische Umsetzung aus ökonomischen Gründen besonders wichtig.

7.4.1 Grundlagen

Kürzere Alkane sind in der Lage, bei der Reaktion mit Flammenschutzmitteln als Wasserstoffspender zu dienen ^[79, 80]. Auch Polymere können bei thermischer Zersetzung als Wasserstoffdonatoren wirken, wie bei der Pyrolyse einer Mischung aus Polypropylen und Polystyrol ^[81, 82] gezeigt worden ist.

Reaktionen zwischen Polymeren und bromierten Verbindungen in einer inerten Gasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 bis 500 °C sollten demnach dazu benutzt werden können, eine effiziente Debromierung zu erzielen. Das Polymer kann bei der Reaktion mit bromierten

Verbindungen als Quelle für Wasserstoff und kleine Alkylradikale dienen. Die Inertgasatmosphäre stellt sicher, dass das Polymer nicht zu schnell oxidiert.

Die bei der Verwendung des Polymers als Reduktionsmittel für bromierte organische Verbindungen ablaufenden Reaktionen sollten im Prinzip der Arbeitsweise bromierter Flammenschutzmittel unter dem Einfluss von Wärme entsprechen (Reaktionen in Abbildung 7.15). Wird durch das Arbeiten in einer Inertgasatmosphäre die Reaktion mit Sauerstoff unterdrückt, sollte als Reaktionsprodukt Bromwasserstoff oder eine ähnlich einfache Verbindung auftreten (Reaktionen in Abbildung 7.16).^[83-85]

a) Verbrennungsreaktion ($\hat{=}$ Knallgasreaktion)	$H^\bullet + O_2$	\longrightarrow	$O + OH^\bullet$
	$O + H_2$	\longrightarrow	$H^\bullet + OH^\bullet$
b) Entstehung von HBr (M = organischer Rest, N = M minus Wasserstoffatom)	MBr	\longrightarrow	$M^\bullet + Br^\bullet$
	$Br^\bullet + \text{Polymer-H}$	\longrightarrow	$\text{Polymer}^\bullet + HBr$
	oder besser $Br^\bullet + H_2$	\longrightarrow	$H^\bullet + HBr$
c) Abfangen der die Verbrennung aufrechterhaltenden Radikale ($\hat{=}$ Flammenhemmung)	$HBr + H^\bullet$	\longrightarrow	$H_2 + Br^\bullet$
	$HBr + OH^\bullet$	\longrightarrow	$H_2O + Br^\bullet$

Abbildung 7.15: Wirkungsmechanismus bromierter Flammenschutzmittel in Polymeren (die Verbrennung eines wasserstoffhaltigen Systems verläuft im allgemeinen über die bei der Knallgasreaktion ablaufenden Kettenreaktionen (a), halogenierte Flammenschutzmittel bilden nun bei Wärmeeinwirkung Halogenwasserstoffe, welche die eigentlichen Flammhemmer darstellen, dies geschieht nach einem allgemein anerkannten Mechanismus in zwei Schritten (b), die eigentliche flammhemmende Wirkung beruht darauf, dass die gebildeten Halogenwasserstoffe bei der Knallgasreaktion die zur Kettenverzweigung nötigen Radikale abfangen. Hierbei entsteht ein relativ stabiles freies Halogenradikal, das nicht mehr an der Knallgasreaktion teilnimmt (c), nach^[86])

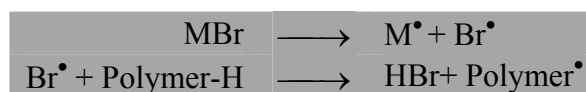


Abbildung 7.16: Reaktionen zur Zerstörung organischer bromierter Verbindungen.

7.4.2 Vorversuche

Um zu überprüfen, ob halogenierte Verbindungen tatsächlich auf diese Art und Weise zerstört werden können, wurden zunächst Experimente mit geschlossenen Ampullen durchgeführt. Als Modellsubstanzen dienten 2,6-Dibromophenol, Tetrabrombisphenol A, Pentabromdiphenylether, 2,4-Dichlorophenol und ein Pyrolyseöl, das im Haloclean[®]-Drehrohr aus Leiterplatten der Firma Demet (siehe Kapitel 5.3) hergestellt worden war. Diese Verbindungen wurden dann jeweils einmal alleine und einmal unter Zugabe von Polymeren (Polypropylen oder Polyethylen) unter

Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Helium) in eine Glasampulle gegeben. Das Gewichtsverhältnis Polypropylen zur bromierten Verbindung betrug 5:1. In jeder Ampulle befanden sich insgesamt zwischen 80 und 100 mg Substanz. Als Blindprobe diente eine leere, nur mit Helium befüllte Glasampulle. Die Reaktion wurde in einem vorgeheizten Ofen durchgeführt, wobei die Temperatur zwischen 350 und 400 °C und die Reaktionszeit zwischen 10 und 30 Minuten variiert wurden. Schließlich wurden die Glasampullen unter Inertgasatmosphäre wieder zerbrochen und mit einem Septum verschlossen, so dass die entstandenen Gase mit Hilfe einer Gasspritze entnommen und mittels GC/MS analysiert werden konnten. Die festen und flüssigen Rückstände wurden mit Aceton extrahiert und ebenfalls mittels GC/MS analysiert.

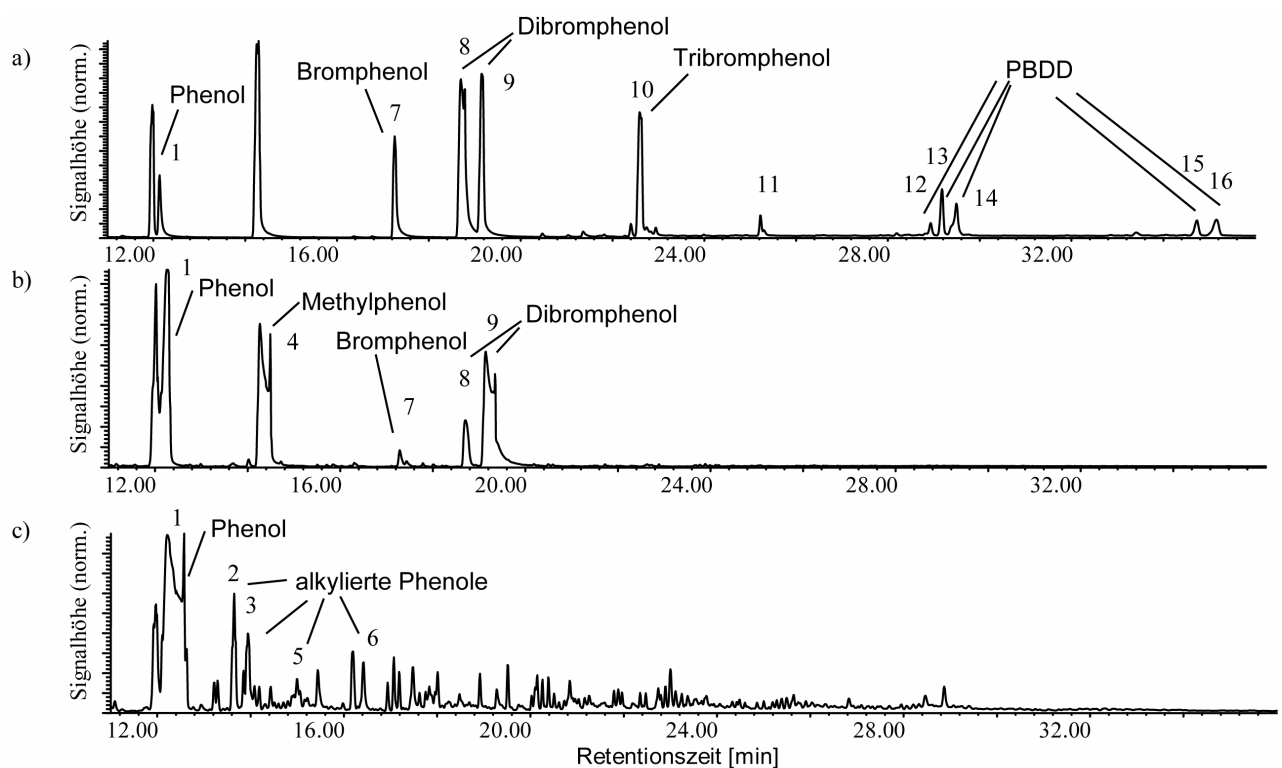


Abbildung 7.17: Gaschromatogramm von 2,6-Dibromphenol nach der Pyrolyse in einer geschlossenen Ampulle mit und ohne Polymer in einer Inertgasatmosphäre bei 350 °C für 20 min. a) Dibromphenol ohne Polymer, b) Dibromphenol mit PE, c) Dibromphenol mit PP.

Produkte nach der Extraktion mit Aceton: 1: Phenol, 2: 2-Methylphenol, 3: 4-Methylphenol, 4: 2-Bromphenol, 5: 2-Ethylphenol, 6: 2-Isopropylphenol, 7: 4-Bromphenol, 8: 2,4-Dibromphenol, 9: 2,6-Dibromphenol, 10: 2,4,6-Tribromphenol, 11: Bromdibenzodioxin, 12 - 14: Dibromdibenzodioxin, 15:, 16: Tribromdibenzodioxine.^[83, 85]

Die Analyse des Rückstandes bei der Pyrolyse von 2,6-Dibromphenol ohne Polymer ergab dabei, dass neben Phenol unterschiedlich substituierte Phenole entstanden waren (siehe Abbildung 7.17). Unter den Derivaten waren Bromphenol, Dibromphenol und Tribromphenol. Außerdem entstanden bromierte Dioxine, deren Entstehung durch die Reaktion zwischen zwei

aromatischen Verbindungen erklärt werden kann. Bei der Pyrolyse von 2,6-Dibromphenol in Anwesenheit von Polypropylen wurde die Bildung dieser unerwünschten Verbindungen gehemmt oder sogar verhindert. Im Rückstand konnten dann abgesehen von Polypropylen nur Phenol und alkylierte Phenole nachgewiesen werden.

Wie die Auswertung der bei verschiedenen Reaktionszeiten und Temperaturen durchgeführten Versuche ergab, erfolgt die Debromierung am wirkungsvollsten bei einer Temperatur von 350 °C und einer Reaktionszeit von 20 Minuten. Polypropylen ist – auf Grund der schwachen Bindung des Wasserstoffs am tertiären Kohlenstoffatom – sehr viel effektiver in der Zerstörung der bromierten Verbindung als z. B. Polyethylen (vergleiche Abbildung 7.17).

Im Falle von Tetrabrombisphenol A (TBBA) lieferte die Debromierung mit Polypropylen ähnliche Ergebnisse wie bei 2,6-Dibromphenol. Auch hier entstehen in der Hauptsache alkylierte Aromate (siehe Abbildung 7.18).

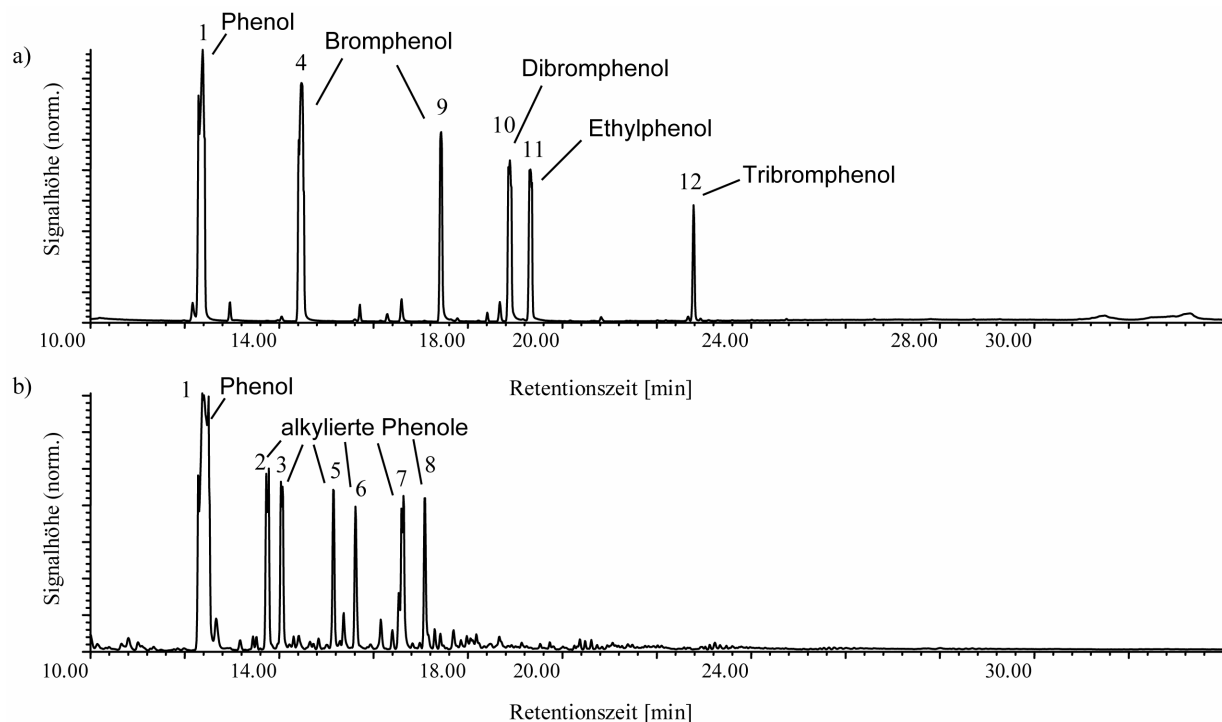


Abbildung 7.18: Gaschromatogramm von Tetrabrombisphenol A nach der Pyrolyse in einer geschlossenen Ampulle mit und ohne Polymer unter Inertgasatmosphäre bei 350 °C für 20 min a) TBBA ohne Polymer b) TBBA mit Polypropylen.

Produkte nach der Extraktion mit Aceton: 1: Phenol, 2: 2-Methylphenol, 3: 4-Methylphenol, 4: 2-Bromphenol, 5: 2-Ethylphenol, 6: 4-Ethylphenol, 7: 2-Isopropylphenol, 8: 4-Isopropylphenol, 9: 4-Bromphenol, 10: 2,4-Dibromphenol, 11: 2-Ethylphenol, 12: 2,4,6-Tribromphenol. ^[83, 85]

Die Analyse der Gasphase zeigt, dass bei der Reaktion zwischen Polypropylen und den bromierten Verbindungen Bromwasserstoff und Brommethyl entstehen (Abbildung 7.19).

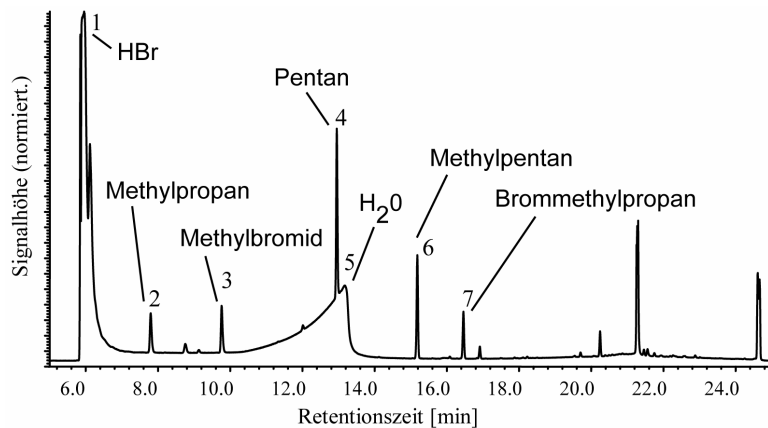


Abbildung 7.19: Gaschromatogramm der Gasphase nach der Pyrolyse von Polypropylen mit TBBA: 1: HBr, 2: 2-Methylpropan, 3: Methylbromid, 4: Pentan, 5: H₂O, 6: 2-Methylpentan, 7: 2-Brom-2-methylpropan.^[83, 85]

Im Vergleich hierzu wurde bei dem entsprechenden Versuch mit Dichlorphenol festgestellt, dass sich dieses selbst bei Temperaturen von 500 °C nicht oder doch nur sehr schwach dehalogenieren lässt (Abbildung 7.20). Dieses Verhalten findet seine Analogie in der Tatsache, dass chlorierte Kohlenwasserstoffe kaum als Flammschutzmittel eingesetzt werden; die Chlor-Kohlenstoffbindung ist stabiler als die Brom-Kohlenstoffbindung.

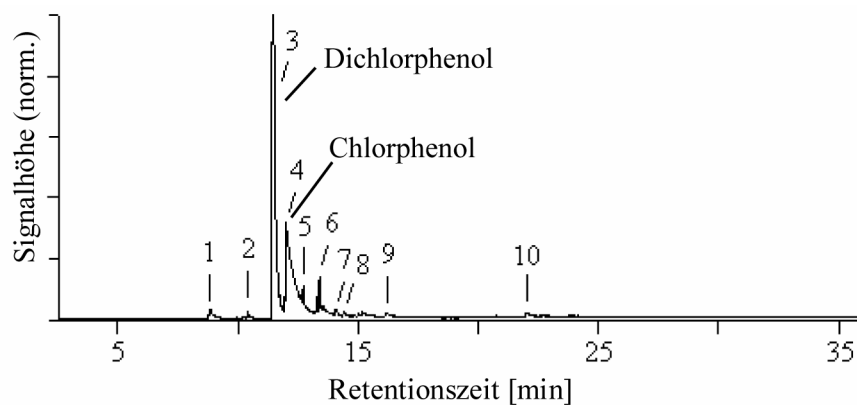


Abbildung 7.20: Gaschromatogramm von 2,4-Dichlorphenol nach der Pyrolyse in einer geschlossenen Ampulle mit und ohne Polymer unter einer Inertgasatmosphäre bei 500 °C für 20 min. 1: o-Chlorphenol, 2: unbekannt, 3: 2,4-Dichlorphenol, 4: p-Chlorphenol, 5: 2,4-Dichlormethylphenol, 6: 5-Chloro-2-methylbenzofuran, 7: 2,4-Dichloroethylphenol, 8: 5,7-Dichlorobenzofuran, 9: 5,7-Dichloro-2-methylbenzofuran, 10: 2,7-Dichlorodibenzodioxin.^[83, 85]

Um zu überprüfen, ob die Debromierung auch bei der Verwendung eines Gemisches verschiedener bromierter Verbindungen durchgeführt werden kann, wurde ein Pyrolyseöl aus einem Haloclean[®]-Versuch mit Polypropylen zur Reaktion gebracht. Bei einer Temperatur von 350 °C und einer Reaktionszeit von 20 Minuten wurden die bromierten Alkane und Dibromphenol tatsächlich soweit zerstört, dass sie mit Hilfe von GC/MS nicht mehr nachgewiesen

werden konnten. (Mono-)Bromphenol lag allerdings auch nach der Reaktion mit Polypropylen noch vor, wobei seine absolute Konzentration um den Faktor 76 verringert war.^[83, 85]

Bei dem verwendeten Druck von geschätzten 11 bar² scheint die Pyrolyse bromierter aromatischer Verbindungen mit Polypropylen bei einer Temperatur von 300 °C bis 400 °C nach diesen Untersuchungen eine vielversprechende Möglichkeit zu sein, eine Debromierung durchzuführen.^[87] Da die entsprechenden chlorierten Substanzen bei diesen Reaktionsbedingungen nicht reagieren, könnte diese Reaktion zu einem Prozess zur Wiedergewinnung von Bromwasserstoff oder kleinen bromierten Alkanen aus bromhaltigem, organischem Abfall weiter entwickelt werden.

7.4.3 Der Polypropylen-Reaktor

Zur Umsetzung der Debromierung organischer Verbindungen in den Labormaßstab wurde eine Rührkesselanlage entwickelt. Es sollte untersucht werden, ob es prinzipiell möglich ist, die aus Versuchen im Haloclean[®]-Drehrohr mit bromhaltigen Leiterplatten stammenden Pyrolyseöle zu debromieren. Die entsprechende Anlage wurde zusammen mit dem Projektpartner Sea Maconi in Turin aufgebaut.

Abbildung 7.21 zeigt schematisch ihren Aufbau. Das Pyrolyseöl wird in einem Glaskolben vorgelegt und mit Hilfe eines Magnetrührers ständig homogenisiert. Eine Schlauchpumpe pumpt das Pyrolyseöl in einen Rührkessel, der bis 400 °C beheizt werden kann und in dem das Polypropylen vorgelegt wird.

² Das Volumen der Ampulle betrug etwa 2 ml, die eingewogene Menge der bromierten Verbindung von 100 mg entspricht in etwa der Stoffmenge von 0,4 mmol (Dibromphenol), bei 400 °C ergibt dies mit Hilfe des idealen Gasgesetzes einen Druck von 11 bar.

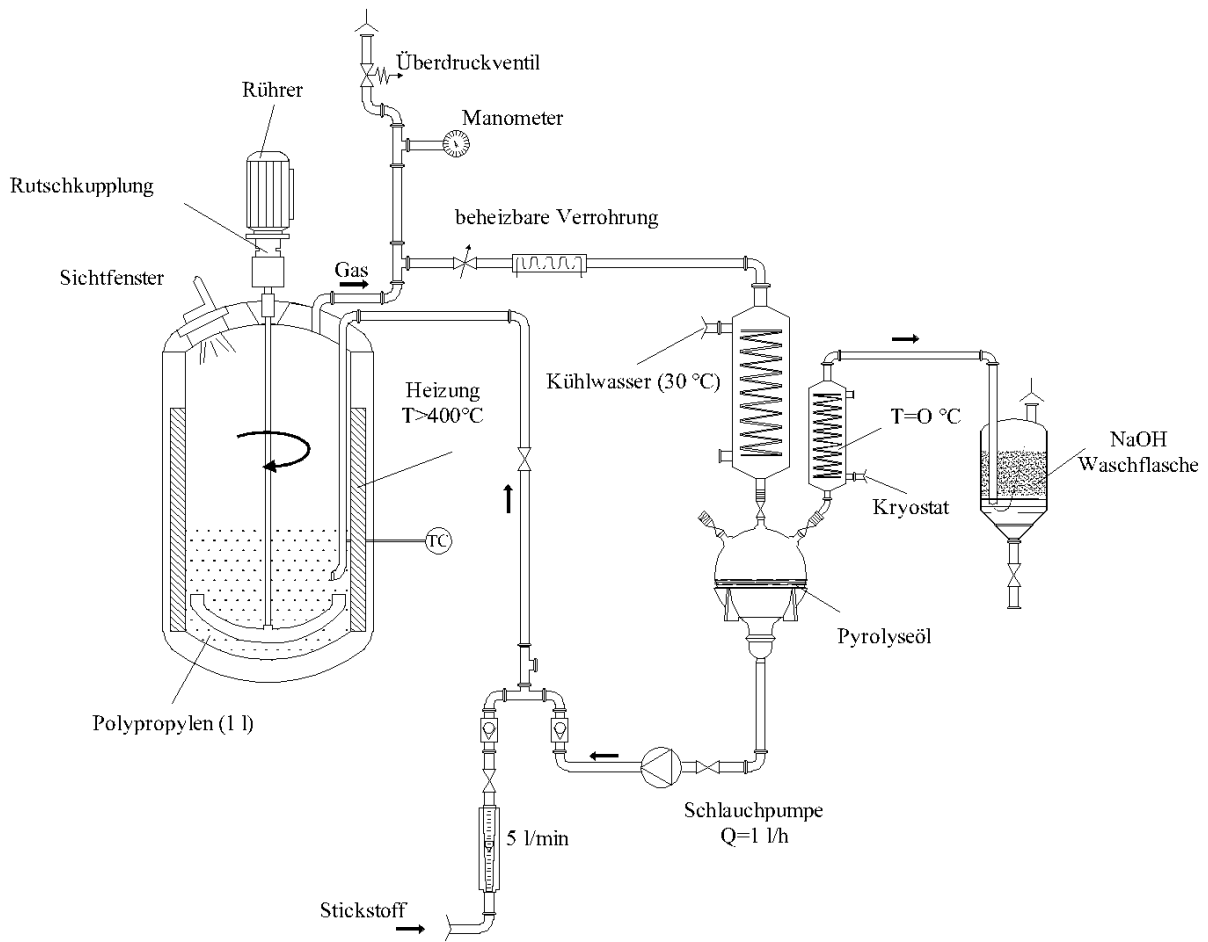


Abbildung 7.21: Schematische Darstellung des Polypropylen Reaktors (PP-Reaktor).

Ein geringer Stickstoffstrom sorgt dafür, dass die Leitungen ständig gespült werden und so keine Verstopfungen auftreten können. Das Pyrolyseöl wird verdampft und mit Hilfe des Rührers mit dem Polypropylen vermischt. Das entstehende Gas wird aus dem Reaktor geleitet und im Glaskolben mit Hilfe eines Kühlers gekühlt und auskondensiert. Das Kondensat wird im Glaskolben mit einem Magnetrührer homogenisiert und kontinuierlich wieder in den Reaktor gepumpt. Die nicht kondensierbaren Gase gelangen über eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche in die Umgebungsluft. Die Waschflasche dient einerseits dazu, das Reaktorsystem luftdicht abzuschließen, andererseits dazu, den möglicherweise entstehenden Bromwasserstoff abzufangen. Ein quantitatives Abscheiden von Brom ist allerdings nicht möglich, weil kurzkettige bromierte Kohlenwasserstoffe und elementares Brom so nicht abgeschieden werden können. Eine Aussage über die bei diesen Versuchen entstehende Menge an Brom ist daher nicht zu treffen.

Im Detail besteht der Rührkesselreaktor aus einem Rohr (1 in Abbildung 7.22) (115 x 2,5 mm). Die Länge des Rohres (365 mm) ist so gewählt, dass das Reaktorvolumen etwa 3-4 l entspricht, so können etwa 1 - 1,5 l Polypropylen vorgelegt werden und es verbleiben noch etwa 2 – 3 l Gasvolumen. Dieses Rohr ist auf beiden Seiten mit zwei Flanschen (2 und 3) verschraubt. Als Dichtung wurde eine Graphit-Metall-Flachdichtung verwendet.

Im Reaktorboden ist ein Thermoelement (4) eingelassen, um die Temperatur der Schmelze zu kontrollieren. Auf dem Deckel sind eine Stopfbuchse (5) für die Welle des Rührers und zwei Rohre (6 und 7) für den Gasauslass und den Anschluss eines Manometers sowie eines Überdruckventils angeschweißt. Des Weiteren ist in dem Deckel ein Rohr (8) 6 x 1 mm eingeschraubt, durch das das Pyrolyseöl in den Reaktor gepumpt wird. Dieses Zuführungsrohr ist so eingeschraubt, dass das Ende des Rohres unter dem Rührer (9) endet, so dass eine Durchmischung von PP-Schmelze mit dem zu dehalogenierenden Pyrolyseöl stattfinden kann. Die Stopfbuchse ist mit einer Graphitschnur abgedichtet. Der Rührer wird über eine Kupplung (10) mit einem Motor (11) angetrieben. Die Drehzahl lässt sich mit Hilfe eines Getriebes manuell verstellen.

Der Reaktor wird mit einer 250 mm langen Heizmanschette (12) beheizt. An dieser Heizmanschette ist ein weiteres Thermoelement angebracht. Dieses dient als Temperaturbegrenzer. Damit kann beim Erwärmen des Reaktors verhindert werden, dass die Reaktorwand zu heiß wird. So wird eine Zersetzung des Polypropylens während der Aufheizphase verhindert.

Um Kondensation am Reaktordeckel und der Abgasleitung zu verhindern, sind diese mit einer Heizleitung umwickelt, sodass eine Gasaustrittstemperatur von ca. 200 °C gewährleistet ist. Der gesamte Reaktor ist nach außen hin isoliert.

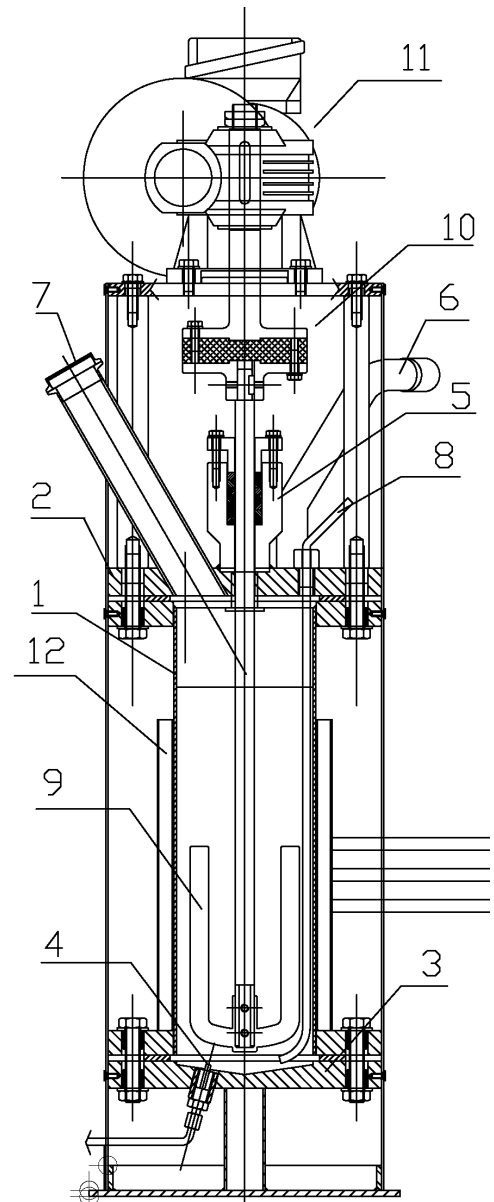


Abbildung 7.22: Schematische Darstellung des PP-Reaktors (zur Beschriftung siehe Text).

7.4.4 Erste Versuche im Polypropylen-Reaktor

Bei den durchgeführten Versuchen wurde in diesem Reaktor ca. 1,5 kg Polypropylen vorgelegt und dann langsam aufgeheizt. Ab einer Innentemperatur (Schmelztemperatur) von 200 °C wurde der Rührer eingeschaltet. Ab ca. 280 °C beginnt das Polypropylen sich zu zersetzen. Es entsteht eine durchsichtige, klare Flüssigkeit, ein Polypropylen-Pyrolyseöl. Das Gaschromatogramm dieses Öls weist eine regelmäßige Anhäufung von Signalen auf, die typisch für die Zersetzung von Polypropylen ist.^[88] Dies lässt sich durch das Vorliegen verschieden langkettiger Aliphate nach der Pyrolyse erklären, die bei der Zersetzung entstehen. Für die Zersetzung von Polypropylen werden als formalkinetischer Parameter die scheinbare Aktivierungsenergie $E_A = 220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, der logarithmische präexponentielle Faktor $\log k_0 = 15,06$ und die scheinbare Reaktionsordnung $n = 1,1$ angegeben.^[88] Die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung von Polypropylen $d\alpha/dt$ (vgl. Kapitel 6) ist für Reaktionszeiten unter 10 Stunden bei Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C konstant, sie beträgt bei 300 °C $d\alpha/dt_{300\text{ °C}} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, bei 350 °C $d\alpha/dt_{350\text{ °C}} = 4,25 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Hiermit entstehen aus 1,5 kg Polypropylen bei 300 °C maximal 1 g Polypropylen-Pyrolyseöl pro Stunde, bei 350 °C maximal 38 g/h. Bei den Versuchen im Rührkessel entstanden im Vergleich hierzu bei 300 °C etwa 4,8 g Polypropylen-Pyrolyseöl pro Stunde, bei 350 °C etwa 88,2 g/h. Der Unterschied zwischen berechneter und gemessener Menge kann damit zusammenhängen, dass die formalkinetischen Parameter bei isothermen Versuchsbedingungen zwischen 410 °C und 460 °C bestimmt wurden und auf den verwendeten Temperaturbereich extrapoliert wurden.

Mit Blick auf einen wirtschaftlichen Prozess wurden nur Versuche bei 300 °C und 350 °C durchgeführt, weil eine zu starke Zersetzung des Polypropylens zu einer hohen Menge an einzusetzendem Polypropylen, zu einer großen Pyrolyseölmenge und zu einem erhöhten Verbrauch an Polypropylen führen würde.

Bei den Versuchen zur Debromierung der Pyrolyseöle wurden pro Stunde etwa 500 g Pyrolyseöl aus den Versuchen mit bromhaltigen Leiterplatten im Haloclean[®]-Drehrohr (Versuch D13, siehe Kapitel 5.3) in den Reaktor gepumpt. Eine höhere Förderleistung konnte nicht eingestellt werden, weil sonst durch die entstehenden großen Gasmengen flüssiges Polypropylen aus dem Reaktor ausgetragen würde. Die Versuchszeiten betragen zwischen viereinhalb und sechs Stunden. In dem Glaskolben wurde etwa 200-300 g braun-schwarzes Pyrolyseöl vorgelegt. Nach der Versuchszeit befand sich im Glaskolben eine Flüssigkeit, die aus zwei Phasen bestand, oben eine klare gelbliche und unten eine klare orangefarbene Flüssigkeit (siehe Abbildung 7.23).



Abbildung 7.23: Unbehandeltes Pyrolyseöl aus den Versuchen mit bromhaltigen Leiterplatten (links) und nach der Behandlung mit PP im Rührkessel bei 350°C und 5 h.

Untersuchungen mit Hilfe eines GC/MS zeigten, dass sich die obere Phase aus den typischen Komponenten des PP-Pyrolyseöls zusammensetzt. Die Zusammensetzung der unteren Phase war vergleichbar mit der des eingesetzten Pyrolyseöls. Mit Hilfe des GC/MS konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen von Bromphenol und Dibromphenol aber deutlich abgenommen hatten. Die Pyrolyseöle wurden daraufhin auf ihren Bromgehalt analysiert.

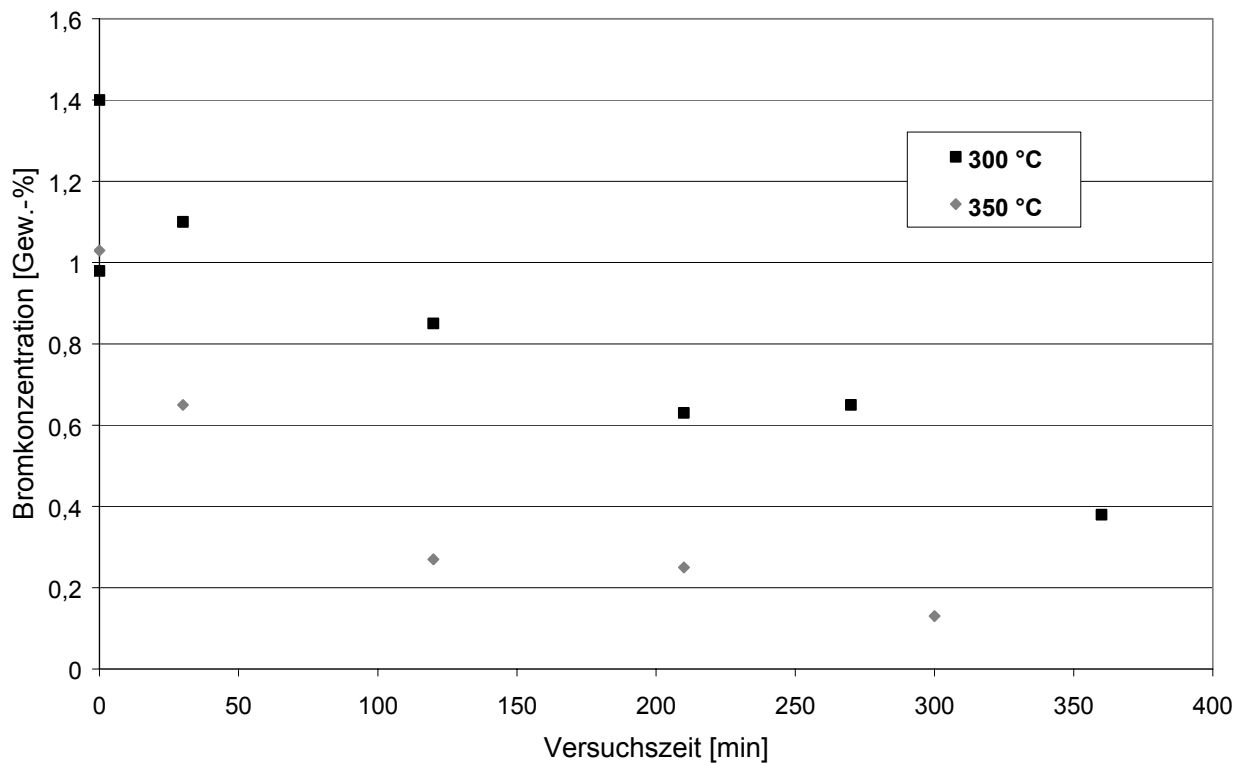


Abbildung 7.24: Bromgehalt der Pyrolyseöle bei der Behandlung im PP-Reaktor.

Abbildung 7.24 zeigt die Bromkonzentration, aufgetragen über der Zeit bei den zwei verschiedenen Prozesstemperaturen während eines PP-Reaktor-Versuches. Dabei ist zu erkennen, dass die Ausgangskonzentration an Brom zwischen 1 Gew.-% und 1,4 Gew.-% lag. Nach etwa 300 bis 360 Minuten erniedrigt sich die Konzentration um 0,6 bis 0,8 Prozentpunkte. Jedoch muss hier noch die Massenzunahme durch die Zersetzung von Polypropylen berücksichtigt werden. Die absolute Menge an eingetragendem Brom lässt sich durch diese Versuche nach etwa 5 Stunden um den Faktor 2 bei 300 °C und bei 350 °C um den Faktor 2,5 reduzieren. Erhöht man die Versuchszeit um eine weitere Stunde bei 300 °C, kann man auch hier einen Faktor von 2,4 erreichen. Eine tiefere Temperatur scheint also mit einer längeren Versuchszeit ausgleichbar zu sein. Verfahrenstechnisch gesehen ist die Debromierung bei dieser langen Versuchszeit eher klein. Man sollte jedoch bei diesen Versuchen eher die Verweilzeit einer einzelnen Verbindung im Reaktor als Maß nehmen, diese lässt sich einfach abschätzen: Geht man näherungsweise davon aus, dass sich das zu debromierende Pyrolyseöl ausschließlich aus Phenol zusammensetzt und sich wie ein ideales Gas verhält, so kann bei einer molaren Masse von 94 g/mol und mit Hilfe des Molvolumens, (22,4 l/mol) abgeschätzt werden, dass die Pumpe bei 300 °C etwa 230 l/h gasförmiges zu debromierendes Pyrolyseöl in den Reaktor pumpt. Das Volumen im Reaktor beträgt in erster Näherung (Zylinder, Durchmesser \varnothing 110 mm, Höhe 380 mm minus Rührer (Welle und Rührerblätter)) 3,5 l. Wird noch berücksichtigt, dass sich etwa 1 l flüssiges PP im Reaktor befindet, so kann man von einem zur Verfügung stehenden Volumen von etwa 2,5 l ausgehen. Dies ergibt bei einer Versuchszeit von 1 Stunde eine Verweilzeit eines einzelnen Moleküls im Reaktor von etwa 40 Sekunden. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Menge an Pyrolyseöl und der Massenzunahme infolge der Zersetzung von Polypropylen kann man davon ausgehen, dass sich das Pyrolyseöl bei den Versuchen zwischen 4,5 und 6 Minuten im Reaktor aufhält um zu reagieren. Vergleicht man diese kurzen Verweilzeiten mit den Versuchen in den geschlossenen Ampullen, so ergibt sich eine vergleichsweise gute Abreicherung von Brom.

Zusammengefasst stellt der PP-Reaktor eine Möglichkeit dar, die bei den Versuchen im Haloclean[®]-Drehrohr entstandenen Pyrolyseöle zu debromieren. Da jedoch in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel längere Verweilzeiten nur unter großem Aufwand verwirklicht werden können, wird in einer weiterführenden Arbeit die Druckabhängigkeit der Reaktion von Polypropylen mit bromierten Pyrolyseölen in einem batchweise betriebenen Reaktor untersucht.

8 Optimierung der Haloclean[®]-Anlage

Die Versuche im Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab zeigten, dass die Zusammensetzung der Pyrolyseöle bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen und Stufen sich nicht wesentlich ändert, eine fraktionierte Pyrolyse also nicht möglich ist. Zur Minimierung der Schadstoffe im Rückstand ist eine zweistufige Pyrolyse vorteilhaft, wobei es aber nicht nötig ist, die bei den verschiedenen Temperaturen entstandenen Pyrolysedämpfe getrennt zu kondensieren. Dies vereinfacht den Prozess erheblich, da der Elektronikschrott in einem einzigen Haloclean[®]-Drehrohr mit gestufter Temperaturführung pyrolysiert werden kann. Hierzu muss der Ofen des Drehrohrs in zwei gleich große Zonen eingeteilt sein, damit eine Pyrolyse bei zwei unterschiedlichen Temperaturen und gleicher Verweilzeit (350 °C und 450 °C für je zwei Stunden) möglich ist.

Der Prototyp des Haloclean[®]-Drehrohrs im Technikumsmaßstab der Firma AHT- Anlagenbau-Hochtemperaturtechnik Gesellschaft m.b.H., siehe Kapitel 4.2, der für sämtliche bisher beschriebenen Untersuchungen verwendet wurde, ist dafür aber nur bedingt geeignet, weil das Problem der Kondensation von Pyrolyseölen an kalten Stellen im Reaktor, das aufgrund der vorhandenen Viton o-Ringdichtungen auftrat (siehe z. B. Kapitel 5.2.3), nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Hinzu kommt, dass die Steuerung des Prototyps für kontinuierliche Versuche sich als ungenügend herausstellte und der Ofen, bestehend aus sechs Keramikheizhalbschalen, dreigeteilt ist.

All dies führte zu der Entscheidung, ein neues Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab zu konstruieren.

Während der Demontage des alten Drehrohres zeigte sich das Ausmaß der Problematik, die Lager der Schnecke liefen in Pyrolyseöl. Demgegenüber ergab die visuelle Prüfung des Drehrohres, dass Rohr und Schnecke keine Verschleißerscheinungen aufwiesen, noch konnten wesentliche Mengen an Ablagerungen oder Anbackungen festgestellt werden. Nur direkt über dem Austrag befanden sich Ablagerungen, die jedoch leicht entfernt werden konnten. Das System Kugeln, Schnecke und Rohr besitzt also offensichtlich eine sich selbst reinigende Funktion.

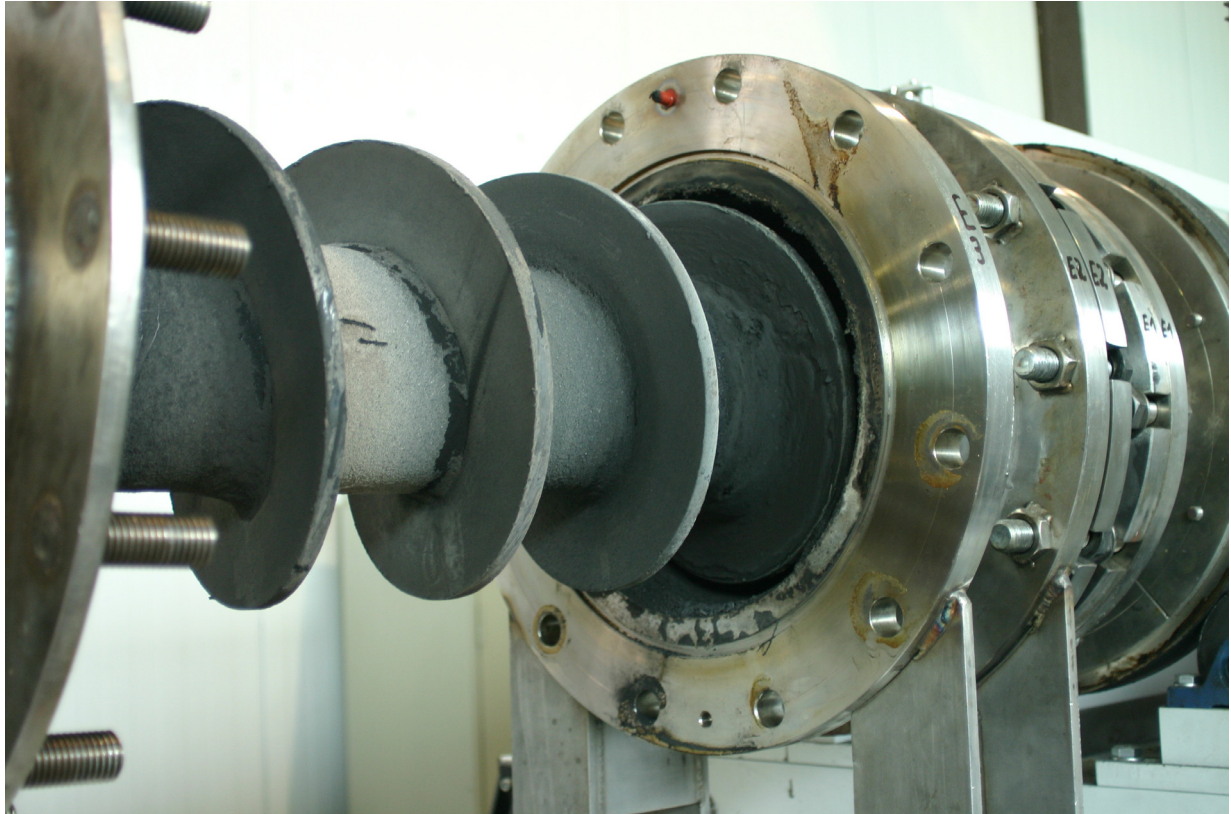


Abbildung 8.1: Die demontierte Schnecke des Haloclean[®]-Drehrohrs nach einem Pyrolysebetrieb von ca.1800 h.

Wichtige Konstruktionsmerkmale des neuen Haloclean[®]-Drehrohrs im Technikumsmaßstab sind:

- Hauptgeometrien ähnlich wie Prototyp (gleiche Durchmesser des Rohres und der Schnecke)
- Optimierung des Verhältnisses Länge des Ofens zu Länge des Ein- und Austrags, um eine möglichst große beheizbare Zone zu erreichen, d.h. eine kompakte Bauweise der Dichtungen und Lager
- Beheizter Ein- und Austrag
- Eintragschleuse aus Kugelhähnen, Eintragschleuse anstelle Eintragschnecke
- Möglichkeit zum Spülen der Stopfbuchsendichtungen mit Stickstoff
- Breiterer Austrag

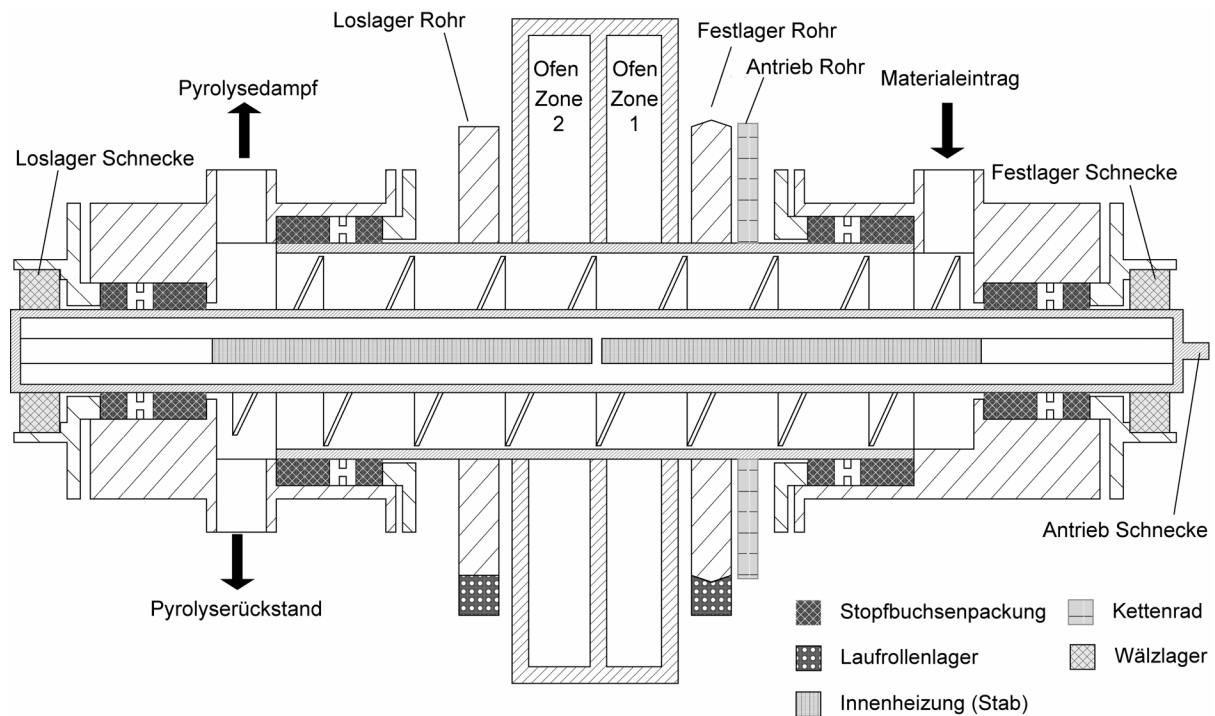


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des neuen Haloclean®-Drehrohrs im Technikumsmaßstab.

Der Ofen des Drehrohres besteht aus Fibrothal-Heizhalbschalen der Firma Kanthal GmbH, er ist in zwei Zonen eingeteilt, die voneinander durch 10 cm dicke Fibrothal-Halbkreisstücke getrennt sind. Die Innenheizung besteht aus zwei gleichlangen Heizpatronen. Die Lagerung des Rohres besteht wie beim Prototyp aus Laufrollen, die Stehlager sind vom Rohr weit genug entfernt, so dass diese nicht zu heiß werden. Die Lagerung der Schnecke besteht aus zwei Wälzkugellagern. Die Lagerung ist so konstruiert, dass die Lager außerhalb des Eintrags bzw. Austrags liegen, damit werden diese Lager nicht zu heiß und können leicht mit Luft gekühlt werden. In die hohle Schneckenwelle sind Führungsrohre montiert, die es ermöglichen, Thermoelemente bis an die Oberfläche der Welle zu montieren. So können an insgesamt sechs verschiedenen Stellen die Oberflächentemperatur der Schneckenwelle gemessen werden. Hierdurch wird die Temperatur des Gasraums und damit die Reaktionstemperatur im Reaktor am besten erfasst. Für diese Thermoelemente und die Stromversorgung der Heizpatronen sind an beiden Enden der Schnecke Schleifringübertrager installiert. Das Rohr wird wie beim Prototyp mit einem Kettenrad angetrieben. Die Schnecke ist direkt über eine Rutschkupplung mit dem Motor verbunden. Die Stopfbuchsenpackungen bestehen aus drei Graphitringen (19 x 19 mm, Garlock), die mit Stickstoff gespült werden, um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern. Im Anhang sind die detaillierten Zeichnungen wiedergegeben.

Die technische Ausführung des neuen Haloclean[®]-Reaktors wurde während einer Biomasse-Kampagne gezeigt,^[89] in der 18 Tonnen Strohpellets innerhalb von sechs Wochen (während fünf Tagen der Woche, 24 Stunden am Tag im Drei-Schichtenbetrieb) unter optimaler Reaktionskontrolle zu teerarmem Pyrolyseöl und trockenem Pyrolysekoks umgesetzt wurden. Bei einer Verweilzeit von 7,5 min im Drehrohr wurden 50 kg Strohpellets pro Stunde umgesetzt. Die Pyrolyseprodukte können zur Synthesegas- und anschließender Synthesekraftstoffherstellung genutzt werden.

Interessant für die vorliegende Arbeit sind weitere Versuche mit Elektronikschrott, die mit dem neuen Haloclean[®]-Drehrohr durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Leiterplatten der Firma Demet sollen hier kurz zusammengefasst werden:

In dem neuen Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab konnten erstmals Versuche mit Elektronikschrott durchgeführt werden, in dem das Einsatzgut in einem Reaktor zweistufig pyrolysiert werden konnte („2 in 1“ Versuche). Die Anlage wurde um einen Doppelrohr-Kühler und ein Prozessgasgebläse erweitert, wodurch der gesamte Pyrolysedampf über diesen Wärmetauscher geleitet werden kann. Der nicht kondensierbare Anteil des Pyrolysegases wird mit Hilfe des Prozessgasgebläses abgesaugt. Die Leistung des Gebläses wird so eingestellt, dass der Druck im Rohr bis zu 10 mbar unterhalb Umgebungsdruckes bzw. bei ihm liegt. Der Kühler kann das Pyrolysepermanentgas (incl. Aerosole) bis auf mindestens Raumtemperatur abkühlen, das Mitreißen von kleinen Tröpfchen Pyrolyseöl kann er jedoch nicht verhindern. Vor dem Kühler wurde kein Filter verwendet.

In Abbildung 8.3 ist die Massenbilanz eines Versuches wiedergegeben. Bei diesem „2 in 1“ Versuch wurden Leiterplatten der Firma Demet bei 350 °C und 450 °C für jeweils 2 Stunden pyrolysiert.

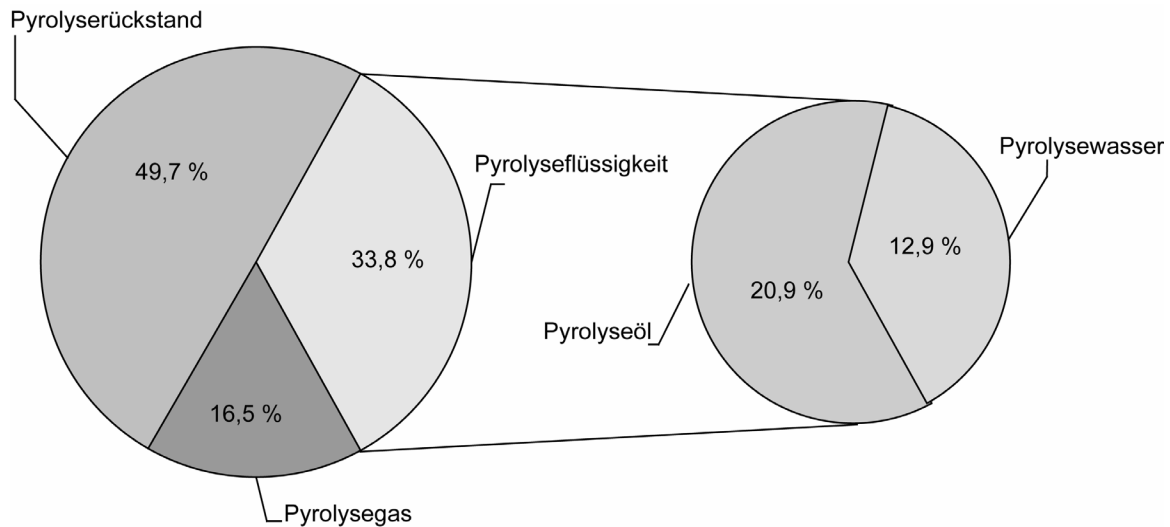


Abbildung 8.3: Massenbilanz der Pyrolyseprodukte nach einer zweistufigen Pyrolyse von Demet Leiterplatten bei 350 °C und 450 °C für jeweils zwei Stunden („2 in 1“ Versuch).

In der Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der Analysen, die von der Firma DBI – AUA GmbH, Freiberg durchgeführt wurden, zusammengefasst.

Die Analysen zeigen, dass fast alle Metalle, die im Rückstand nachgewiesen wurden, auch im Pyrolyseöl zu finden sind. Die in Kapitel 5.3.1 beobachtete Abreicherung von Silber im Gegensatz zu Gold und Kupfer, kann anhand dieser Daten ebenfalls beobachtet werden: Die Konzentration von Gold im Pyrolyseöl ist unterhalb der Nachweisgrenze. Das Verhältnis der Konzentrationen von Silber im Rückstand und im Pyrolyseöl ist im Vergleich zum Verhältnis der Konzentrationen von Kupfer im Rückstand und im Pyrolyseöl um einen Faktor sieben höher. Dagegen ist das Verhältnis der Konzentrationen von Blei im Rückstand und im Pyrolyseöl im Vergleich zu Kupfer um einen Faktor 94 höher.

	wässrige Phase	Pyrolyseöl	Rückstand
TOC	50600 mg/l		
Wasser (Karl-Fischer)		8,4 Gew.-%	
Trockenrückstand			99,2 Gew.-%
Asche 815 °C		1,4 Gew.-%	39 Gew.-%
Fluorid (F)	93 mg/l	0,003 Gew.-%	0,082 Gew.-%
Chlorid (Cl)	292 mg/l	0,55 Gew.-%	1,55 Gew.-%
Bromid (Br)	12400 mg/l	1,19 Gew.-%	3,47 Gew.-%
Kupfer (Cu)	180 mg/l	44 mg/l	26982 mg/kg
Silber (Ag)	0,12 mg/l	0,77 mg/l	72 mg/kg
Gold (Au)	<0,03 mg/l	<0,15 mg/l	110 mg/kg
Palladium (Pd)	0,014 mg/l	<0,05 mg/l	1 mg/kg
Platin (Pt)	0,01 mg/l	0,0051 mg/l	<0,2 mg/kg
Blei (Pb)	2,7 mg/l	250 mg/l	1637 mg/kg
Quecksilber (Hg)	<0,0005 mg/l	0,17 mg/l	0,058 mg/kg
Eisen (Fe)	3,5 mg/l	49 mg/l	1696 mg/kg
Aluminium (Al)	2,6 mg/l	15 mg/l	20038 mg/kg
Silizium (Si)	260 mg/l	860 mg/l	60016 mg/kg
Bor (B)	22 mg/l	41 mg/l	6498 mg/kg
Natrium (Na)	3,9 mg/l	3,6 mg/l	1905 mg/kg
Kalium (K)	0,43 mg/l	<25 mg/l	450 mg/kg
Magnesium (Mg)	1,6 mg/l	6 mg/l	3799 mg/kg
Calcium (Ca)	12 mg/l	14 mg/l	60016 mg/kg

Tabelle 8.1: Analysenwerte und Gewichtsprozentage einiger Metalle in den Pyrolyseprodukten Pyrolysewasser, -öl und im -rückstand bei unterschiedlichen Prozessparametern (nach Druckaufschluss mit Königswasser oder mit Salpetersäure in einem geschlossenen Mikrowellensystem mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-MS).

Werden für die Metallgehalte der Ausgangsverbindung die in Kapitel 5.3.1 beschriebenen, vom Institut IMF-I des Forschungszentrum Karlsruhe bestimmten Werte, herangezogen, so ist keine Anreicherung der Edelmetalle im Rückstand mehr festzustellen, anders als bei den in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Versuchen. Wird jedoch die Abreicherung der verschiedenen Metalle miteinander verglichen, so reichert sich Silber im Gegensatz zu Kupfer um einen Faktor vier mehr ab, die Abreicherung von Gold und Kupfer ist fast gleich (Faktor 1,3).

In Abbildung 8.4 ist das in Kapitel 5.3.1 gezeigte Diagramm zu den Dioxingehalten (Abbildung 5.7) durch den Wert, der bei der Analyse des Rückstandes aus dem „2 in 1“ Versuch erhalten wurde, erweitert. Es ist zu erkennen, dass durch die „2 in 1“ Prozessführung die Konzentration der bromierten Dioxine verringert werden kann. Dies bestätigt die Vermutung in Kapitel 5.3.1, dass die Dioxine in der ersten Stufe auf dem Rückstand kondensieren und dann in der zweiten Stufe ausgetrieben werden.

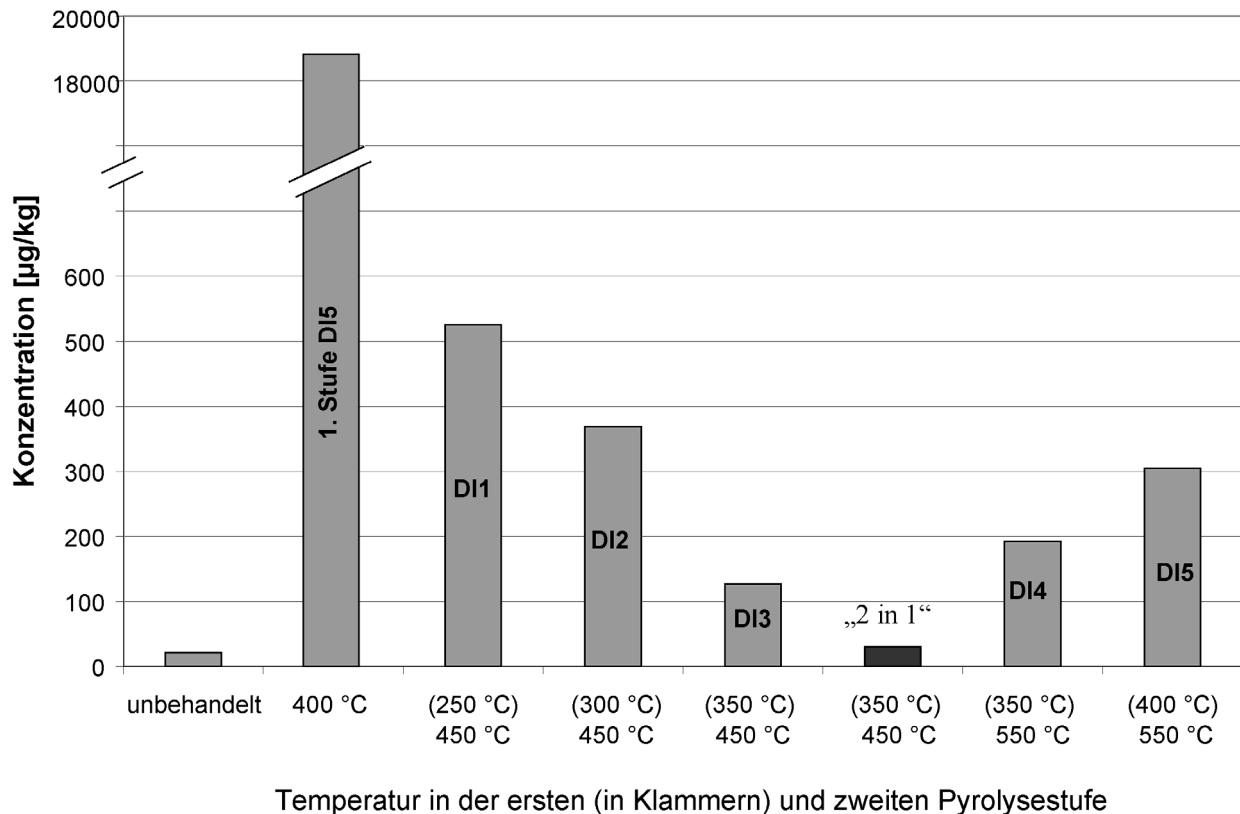


Abbildung 8.4: Summe der bromierten Dioxin- und Furanverbindungen (in µg/kg) bei unterschiedlichen Prozessparametern (vgl. auch Kapitel 5.3.1).

Durch den Umbau der Anlage wurden die vorhandenen Heizungsregler durch AEG Thyristorsteller Thyro-A-RLP ersetzt. Diese ermöglichen, dass der benötigte Strom und die verwendete Spannung mit Hilfe der Steuerung aufgezeichnet werden können, woraus die benötigte Heizleistung bestimmt werden kann.

So können für diese Anlagen spezifische Daten ermittelt werden; z. B. wird für das Aufheizen der Anlage auf Prozesstemperatur ca. 35 kWh elektrische Energie benötigt. Die Betriebstemperaturen werden in etwa 4-5 h erreicht. Danach braucht die Anlage noch einmal ca. 4 h, bis sich ein gleichmäßiger Energieverbrauch einstellt, also stationäre Bedingungen erreicht sind. Dann benötigt die Anlage ca. 2,46 kWh pro Stunde. Diese Energie wird als Wärme an die Umgebung

abgegeben und ist anlagenspezifisch, sie kann z. B. durch eine bessere Isolation verringert werden. Bei den „2 in 1“ Versuchen mit Leiterplatten der Firma Demet wurden 15,4 kg Material mit 15,4 kg Kugeln pyrolysiert. Die Versuchszeit (die Zeit, die zwischen dem Einbringen des ersten Materials in den Ofen und dem Austragen des letzten Materials aus dem Ofen verstreicht) betrug 8,2 h; in dieser Zeit wurden 25 kWh Strom verbraucht. Dies ergibt einen Verbrauch von 1,623 kWh pro Kilogramm Elektronikschrott. Zieht man die Energie, die die Anlage an Wärme während der Versuchszeit an die Umgebung abgibt, ab, so benötigt die Pyrolyse 0,319 kWh pro Kilogramm Elektronikschrott. In diesem Wert ist die Energie enthalten, die die Kugeln benötigen, um von Raum- auf Reaktionstemperatur aufgeheizt zu werden. Sie berechnet sich aus dem Produkt der Wärmekapazität, der Masse und der Temperaturänderung der Kugeln. Daraus ergibt sich die Energie, die für die Pyrolyse von 1 kg Leiterplatten der Firma Demet benötigt wird, von 0,262 kWh. Versuche, Kugeln ohne Elektronikschrott im Haloclean®-Drehrohr aufzuheizen, ergaben eine Wärmekapazität von $0,56 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Die Wärmekapazität des verwendeten Stahls beträgt $c_{p,\text{Stahl}} = 0,50 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Die Wärmekapazität konnte also mit einem Fehler von 12 % bestimmt werden.

Eine Möglichkeit der Bereitstellung dieser Energie ist die energetische Nutzung des Pyrolyseöls. (Die Analysen des Pyrolyseöls und –rückstandes ergaben einen Brennwert $H_0=30640 \text{ kJ/kg}$ bzw. 18790 kJ/kg und einen Heizwert $H_u=30 \text{ kJ/kg}$ bzw. 18270 kJ/kg .)

Aus der Massenbilanz und dem Heizwert H_u des Pyrolyseöls ergibt sich die maximale Energie von 1,684 kWh, die so aus 1 kg Demet Leiterplatten erzielt werden kann.

In der Tabelle 8.2 ist der Anteil des Pyrolyseöls angegeben, der benötigt wird, um die für die Pyrolyse benötigte Energie bereitzustellen.

Benötigte Energie		Anteil des Pyrolyseöls, der für die Bereitstellung dieser Energie benötigt würde
für 1 kg Leiterplatten mit Kugeln und Wärmeverlust der Anlage	1,623 kWh	96,4 %
für 1 kg Leiterplatten mit Kugeln ohne Wärmeverlust der Anlage	0,319 kWh	18,9 %
für 1 kg Leiterplatten	0,262 kWh	15,6 %

Tabelle 8.2: Für die Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet benötigte Energie sowie Anteil des dabei entstehenden Pyrolyseöls, der bei energetischer Nutzung diese Energie bereitstellen würde.

Hier ist zu erkennen, dass die Energie für die Pyrolyse von einem Kilogramm Elektronikschrott von weniger als 20 % des dabei entstehenden Pyrolyseöls bereitgestellt werden kann. Selbst im Falle der Technikumsanlage, bei deren Konstruktion weder besonderen Wert auf die Isolation gelegt noch an die Nutzung von Abwärme gedacht wurde, kann der Energiebedarf noch mit Hilfe des Pyrolyseöls abgedeckt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auf dem Prinzip der gestuften Pyrolyse in einem geeigneten Reaktor basierendes Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott, der Haloclean[®]-Prozess, getestet, erweitert und verbessert. Hierzu wurden eine Anlage im Labor- und eine im Technikumsmaßstab aufgebaut und in Betrieb genommen, deren Herzstück jeweils ein nach den speziellen Vorgaben zur Pyrolyse von Elektronikschrott entwickelter Reaktor ist, der marken- und patentrechtlich geschützte Haloclean[®]-Reaktor (Kapitel 4). Bei dem Reaktor handelt es sich um ein horizontales gasdichtes Drehrohr mit innenliegender beheizter Schnecke mit Stahlkugeln als Wärmeträgern.

Sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab wurden nach ersten Vorversuchen und verfahrenstechnischen Prüfungen unterschiedlichste Elektronikschrottfractionen zersetzt (Kapitel 5). Hierbei stellte sich heraus, dass es möglich ist, einen Rückstand zu erhalten, der sowohl einen hohen Metallgehalt aufweist, als auch frei genug von Schadstoffen ist, so dass er ökonomisch sinnvoll in einem existierenden Verfahren zu Metallrückgewinnung wie z. B. dem Kupferschmelzprozess eingesetzt werden kann. Die Untersuchung der Pyrolyseöle andererseits zeigte, dass eine gestufte Pyrolyse alleine nicht ausreicht, diese zu dehalogenieren oder unterschiedliche Produkte zu erhalten. Die Zweistufigkeit des Verfahrens ist jedoch alleine zur Verringerung der Dioxin- und Furankonzentration im Rückstand notwendig. Es stellte sich heraus, dass ein Teil der Edelmetalle mit dem Pyrolysedampf ausgetragen werden, daher muss der Pyrolysestaub mit Hilfe eines Filters abgeschieden werden. Die Untersuchungen mit Fraktionen aus Leiterplatten, Monitorgehäusen und Mobiltelefonen zeigten, dass die Prozessparameter 350 °C in der ersten Pyrolysestufe und 450 °C in der zweiten Pyrolysestufe bei jeweils zwei Stunden Verweilzeit zu den besten Ergebnissen im Bezug auf Schadstoffgehalt, Handhabbarkeit und Menge des Rückstandes bzw. der Pyrolyseöle führt.

Eine Beschreibung der Zersetzung im Haloclean[®]-Drehrohr mit Hilfe formalkinetischer Daten aus der Zersetzung im Mikromaßstab (Kapitel 6) ergänzt und bestätigt diese Ergebnisse; der Umwandlungsgrad der Elektronikschrottfractionen kann so theoretisch erfasst werden.

Der Versuch, dehalogenierte Pyrolyseöle mit Hilfe des Einsatzes von Katalysatoren oder Scavengern zu erhalten, scheiterte im Labormaßstab trotz vielversprechender Ergebnisse im Mikromaßstab und verdeutlichte schließlich die Notwendigkeit einer nachgeschalteten

Behandlung der Pyrolyseöle (Kapitel 7). Hierfür bietet sich prinzipiell zwei verschiedene Vorgehensweisen an, zum einen die Behandlung des Pyrolysegases mit Katalysatoren und zum anderen die Debromierung der Pyrolyseöle mit Hilfe der „Wasserstofftransferreaktion“ von Polypropylen. Bei beiden Verfahren besteht aber bis zu einer großtechnischen Umsetzung noch Forschungsbedarf, wobei für den Haloclean[®]-Prozess entscheidend sein wird, ob das Brom wiedergewonnen werden kann.

Insgesamt war der Haloclean[®]-Reaktor, der in der Anlage PYDRA am Forschungszentrum Karlsruhe integriert ist, mehr als 1800 Stunden in Betrieb und wies dennoch keinerlei Verschleißerscheinungen auf, auch konnten keine wesentliche Mengen an Ablagerungen oder Anbackungen am Drehrohr oder der Schnecke festgestellt werden. Er wurde dann neu konstruiert, um auch bei Versuchen in kontinuierlichen Chargenbetriebsweise den Haloclean[®]-Prozess anzuwenden (Anhang 9.4). Dies geschah zum einen in einer sehr erfolgreichen, wenn auch für die vorliegende Arbeit nicht relevanten Kampagne zur Umsetzung von Biomasse, zum anderen aber auch bei Versuchen zur Zersetzung von Elektronikschrott, die die Ergebnisse aus den Versuchen in Einzelchargenbetriebsweise ergänzen (Kapitel 8).

Alle Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Planung und Entwicklung einer großtechnischen Anlage, in der 6000 Tonnen Elektronikschrott pro Jahr verwertet werden sollen. Die Anlage wurde von der Firma Sea Marconi in Auftrag gegeben und wird aus einem Drehrohr der Länge 8 m mit einem Durchmesser von 1,2 m bestehen, welches in einem Container montiert sein wird, so dass es leicht dahin transportiert werden kann, wo der Elektronikschrott anfällt. Die Zweistufigkeit des Verfahrens wird bei diesem großtechnischen Haloclean[®]-Reaktor ähnlich wie bei dem neuen Haloclean[®]-Drehrohr im Technikumsmaßstab für die kontinuierliche Chargenbetriebsweise insofern verwirklicht sein, als die Heizung in zwei Zonen aufgeteilt wird. Die Prozessparameter werden aus der vorliegenden Arbeit übernommen werden. Die Investitionskosten für dieses Projekt liegen laut Sea Marconi bei drei Millionen Euro, die Kosten pro Tonne für den zu verwertendem Elektronikschrott bei 240 €. An Einnahmen pro Tonne Elektronikschrott wird mit mindestens 285 € gerechnet, und zwar u.a. für den metallhaltigen Rückstand, den Erlösen aus dem Einsatz des Pyrolyseöls als Sekundäröl und des Bromwasserstoffs sowie wegen der geringeren spezifischen Transportkosten und Folgebehandlungskosten im Kupferschmelzer. Das Verfahren kann also durchaus mit den existierenden Verfahren zur Verwertung von Elektronikschrott konkurrieren oder diese ergänzen (vgl. Kapitel 2).

9 Anhang

9.1 Übersicht der Pyrolyseversuche

Tabelle sämtlicher in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogenen Versuche zum Recycling von Abfällen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten, grau unterlegt die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten optimalen Prozessparameter, zur Bezeichnung der Versuche, z.B. IH10: I = verwendetes Material (siehe Tabelle), H = verwendetes Drehrohr (H = Haloclean (Technikum), L = Labordrehrohr, P = Pydra) bzw. Hinweis auf die Verweilzeit (l = lang, k = kurz), 10 = Versuchsnummer.

Versuch Nr.	Verwendetes Material	Verwendetes Drehrohr	Temperatur /Verweilzeit 1. Pyrolysestufe (°C/min)	Temperatur/ Verweilzeit 2. Pyrolysestufe (°C/min)	Bemerkungen/beschrieben in Kapitel
DH1	Demet	Haloclean (Technikum)	350/120		Versuch in kontinuierlicher Chargenbetriebsweise (Kapitel 7.3)
LL1	LP1	Labor~	350/60	550/60	Vorversuche (Massenbilanz), Kapitel 5.2.1
LL2	LP2		350/60	550/60	
LL3	LP1		350/60	550/60	
LP1	Sand	PYDRA	-/90		Vorversuche (Verweilzeitermittlung), Kapitel 5.2.2
LP2			-/50		
LP3			-/35		
	Vollstahlkugeln	Haloclean (Technikum)	Mehrere Versuche, Temperatur zwischen 250 und 400 °C		Vorversuche (Temperaturführung), Kapitel 5.2.3
	Hohlstahlkugeln, mit verschiedenen Lösungsmitteln gefüllt		mehrere Versuche		Vorversuche (Temperaturführung), Kapitel 5.2.3
IH1	Isola	Haloclean (Technikum)	300/15		Vorversuche (Masseverlust), Kapitel 5.2.4, siehe auch Abbildung 5.4
IH2			300/60		
IH3			300/30		
IH4			300/75		
IH5			300/60		
IH6			300/30		
IH7			300/90		
IH8			300/120		
IH9			300/150		
IH10			300/180		
IH11			400/30		
IH12			400/60		
IH13			400/15		
IH14			400/90		
IH15			400/120		
IH16			400/150		
IH17			400/120		
IH18			400/150		
IH19			400/45		

IH20			400/180		
IH21			400/21		
IH22			400/180		
IH23-27			400/30 5 Versuche		
IH28-32			400/45 5 Versuche		
IH33-36			400/60 4 Versuche		
Dk1	Demet	Haloclean (Technikum)	250/180	450/120	Kapitel 5.3 (mit den als optimal ermittelten Prozessparametern 350 °C und 450 °C in der 1. bzw. 2. Pyrolysestufe bei jeweils 2 h Verweilzeit, (D13) wurden zahlreiche Versuche durchgeführt)
Dk2			300/60	450/120	
Dk3			350/60	450/120	
Dl1			250/240	450/120	
Dl2			300/120	450/120	
Dl3 (a,b,c,...)			350/120	450/120	
Dl4			350/120	550/120	
Dl5			400/120	550/120	
R+H1	Monitorege-häuse	Haloclean (Technikum)	350/120		Kapitel 5.4
R+H2			450/120 Mehrere Versuche		
SH1	Mobiltelefone	Haloclean (Technikum)	300/60		Kapitel 5.5
SH2			350/120	350/120	
SH3			350/60		
SH4			400/120		
SH5			400/60		
SH6			450/120		
SH7			450/60		
SH8			350/120	450/120	
IL1	Isola	Labordrehrohr	350/30		Kapitel 6.3 (Bestimmung der formalkinetischen Parameter im Labordrehrohr)
IL2			350/60		
IL3			350/90		
IL4			400/30		
IL5			400/60		
IL6			400/90		
IL7			450/30		
IL8			450/60		
IL9			450/90		

9.2 Verwendete Elektronikschrottfractionen

Materialbezeichnung	Kürzel	Firma	Merkmale
Bromfreie Leiterplatten	I	Isola, Düren	bromfreie Leiterplatten; kupferkaschierte, glasfaserverstärkte Basismaterialien (Elektroniklaminat)
LP1	L	von Roll MBB Recycling, Schrobhausen	edelmetallreiche Leiterplattenfraktion, hoher Bromanteil
LP2	L	von Roll MBB Recycling, Schrobhausen	Leiterplattenfraktion aus Unterhaltungselektronik
Demet	D	Demet, Alzenau	edelmetallreiche Leiterplattenfraktion, hoher Bromgehalt (4,9 Gew.-% Brom)
Monitorgehäuse	R+	R-plus, Epingen	Zerkleinerte Monitorgehäuse
Mobiltelefone	S	Siemens, Kamp-Lintfort	Ausschussware der Produktion von Mobiltelefonen, Kondensatoren, Displays, Ladegeräten, Kabeln und Handydummys (1,2 Gew.-% Brom)

9.3 Gaschromatogramme, identifizierte Verbindungen

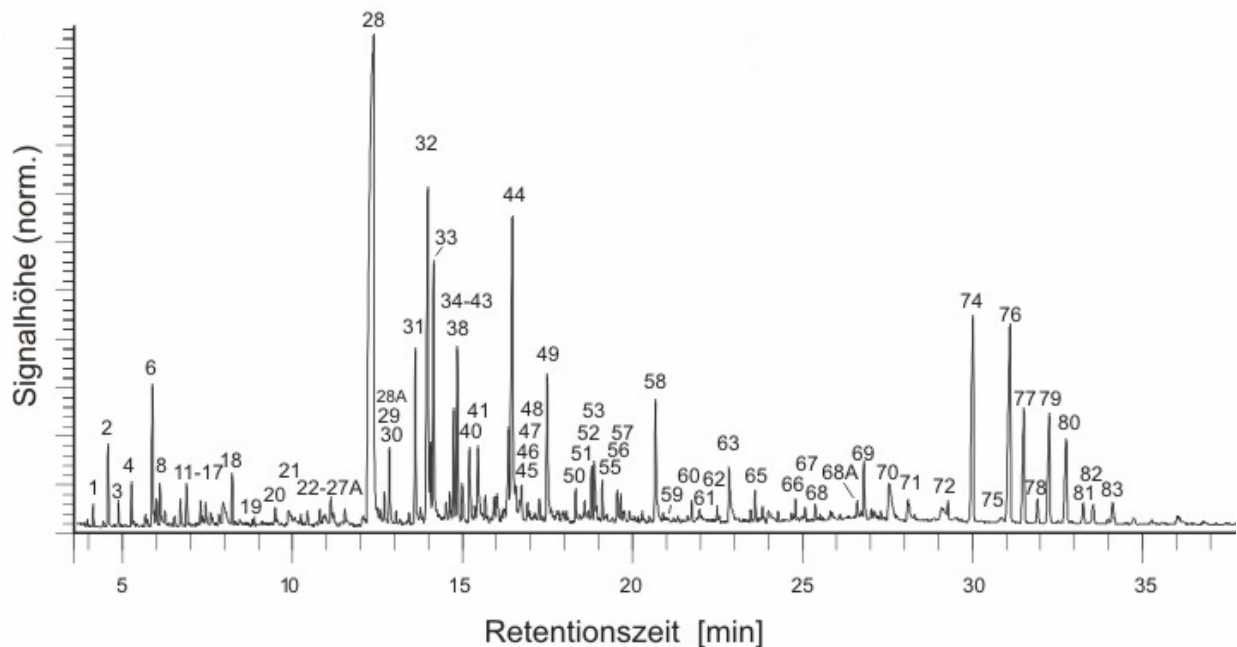


Abbildung 9.1: Repräsentatives Gaschromatogramm der öligen Phase des in der ersten Pyrolysestufe (350 °C, 1 h) bei 3 °C auskondensierten Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Leiterplatten der Firma Demet im Haloclean®-Drehrohr.

Nr.	Zeit	Pyrolyseprodukt	Nr.	Zeit	Pyrolyseprodukt
1	4,00	Propannitril	37	14,96	2-Ethylphenol
2	4,45	2-Butanon	38	14,17	2,4-Dimethylphenol
3	4,75	2-Methylfuran	39	15,34	1-Bromheptan
4	5,13	Tetrahydrofuran	40	15,42	4-Ethylphenol
5	5,55	Butannitril	41	15,64	Nonannitrile
6	5,77	1-Butanol	42	15,99	2-Isopropylphenol
6°	5,85	Benzol	42A	16,18	2,4,6-Trimethylphenol
7	5,89	3-Methyl-2-Buten-2-on	43	16,33	Dodecan
8	5,98	1-Methoxy-2-Propanol	44	16,44	4-Isopropylphenol
9	6,13	2-Pentanon	45	16,72	ε-Caprolactam
10	6,42	Essigsäure-2-Propenylester	46	16,89	4-Propylphenol
11	6,59	1,4-Dioxan	47	16,96	1-Bromoctan
12	6,78	4-Brom-1-Buten	48	17,12	2-Chlor-4-Isopropylphenol
13	7,19	1-Brombutan	48A	17,23	Decannitril
14	7,34	?	49	17,48	1-Ethenyl-4-Methoxyphenol
15	7,49	Bromaceton	50	18,33	2-Brom-4-Isopropylphenol
16	7,73	Pentannitril	51	18,50	2,4-Dibromphenol
17	7,85	Pyridine	52	18,79	1,2,3,4-Tetrahydrotrimethylnaphthalen
18	8,13	Toluol	53	18,88	2,3-Dihydrotrimethyl-1H-Inden-1-on
19	8,72	1,2-Dibromoethan	54	18,95	Biphenyl
19A	9,01	Octan	55	19,12	1-Propenyl 2-Bromohenylether
20	9,41	Methylpyrazin + ?	56	19,56	Methyl-5-(1-Methylethenyl)benzofuran
21	9,79	2-Methylpyridin	57	19,67	Isomer zu 56
21A	9,96	Hexannitril	58	20,70	o-hydroxybiphenyl
22	10,17	ethylbenzene	59	20,92	Dibenzofuran
23	10,36	1,2-Dimethylbenzol	60	21,77	Fluorine
24	10,72	Styrol	61	22,27	2,6-dibromo4-isopropylphenol
24°	10,82	1,4-Dimethylbenzol	62	22,34	2,4,6-Tribromohenol
24B	10,96	3-Methylpyridin	63	22,87	p-Hydroxybiphenyl
24C	11,06	4-Methylpyridin	64	23,14	1-Propenyl 2-Brom-4-Isopropenylether
25	11,08	1-(2-Furanyl)Ethanon	66	24,85	Pentadecannitril
25°	11,1	Nonan	67	25,14	Hexadecansäuremethylester
26	11,48	2,5-Dimethylpyrazin	68	25,44	Hexadecansäure
27	11,56	Brombenzol + Dibrompropan	68A	26,68	Octadecennitril
27°	11,7	2-Ethylpyridin	69	26,88	Octadecensäuremethylester
27B	12,05	Propylbenzol	70	27,63	Bisphenol A
28	12,33	Phenol	71	28,18	Zyklisches Biphenylmethylphosphit
28°	12,48	Benzonitril	72	29,21	Monobrombisphenol A
29	12,64	2-Chlorphenol	73	29,39	Benzylbutylphthalat
30	12,79	Benzofuran	74	30,12	Triphenylphosphate
30°	13,38	Methylisopropylbenzol	75	30,97	Dibrombisphenol A
31	13,56	2-Methylphenol	76	31,22	Diphenyltoluilphosphat
32	13,94	4-Methylphenol + Bromhexan	77	31,63	Diphenyltoluilphosphat
33	14,11	2-Bromphenol	79	32,39	Phenylditoluilphosphat
33°	14,5	Methylbenzonitril	80	32,88	Phenylditoluilphosphat
34	14,58	2,6-Dimethylphenol	81	33,4	Phenylditoluilphosphat
35	14,71	2,3-Dihydro-2-Methylbenzofuran	82	33,68	Tritoluilphosphat
36	14,81	2-Methylbenzofuran	83	34,27	Tritoluilphosphat

Tabelle 9.1: Identifizierte Verbindungen des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Leiterplatten im Haloclean®-Drehrohr bei 350°C.

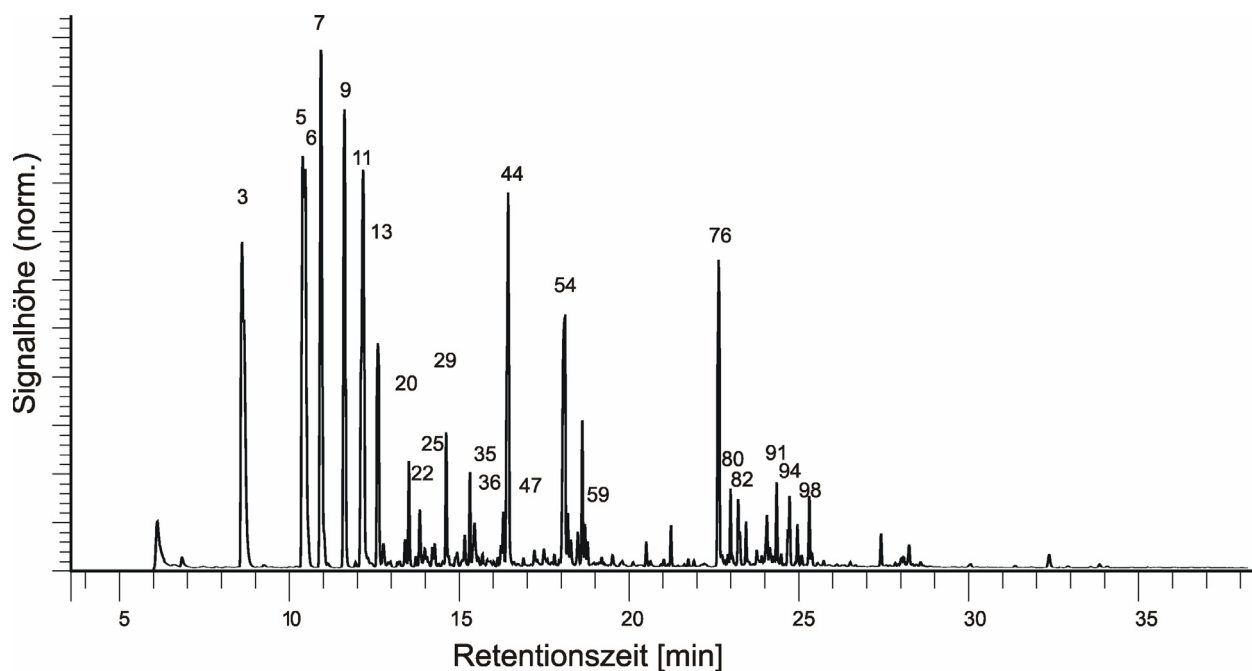


Abbildung 9.2: Repräsentatives Gaschromatogramm des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Monitorgehäusen (R-plus) im Haloclean®-Drehrohr.

Nr.	Retentionszeit	Peakfläche %	Name
3	8,58	10,02	Toluol
5	10,36	8,52	1,2-Dimethyl-Benzol
6	10,4	5,59	Ethylbenzol
7	10,9	9,62	Styrol
9	11,59	7,78	(1-Methylethyl)-Benzol
11	12,14	9,26	Phenol
13	12,57	4,06	α -Methylstyrol
20	13,48	1,13	2-Methyl-Phenol
22	13,80	0,83	p-Cresol
25	14,17	0,22	4-Brom-Phenol
29	14,57	1,73	2,5-Dimethyl-Phenol
35	15,41	0,82	2,4-Dimethyl-Phenol
36	15,53	0,13	1-Brom-2,4-Dimethyl-Benzol
44	16,39	6,43	3-(1-Methylethyl)-Phenol
47	17,16	0,38	1-Brom-3-Methyl-Benzol
54	18,06	5,66	Benzolbutannitril
59	18,66	0,42	(2-Brom-1-Methylethyl)-Benzol
76	22,59	4,68	1,1'-(1,3-Propandiyl)bis Benzol
80	22,92	0,92	1,3-Diphenyl-Butan
82	23,15	1,11	1,6-Dimethyl-Naphthalin
91	24,28	0,95	1-Ethyl-2,3-Dimethyl-Benzol
94	24,66	0,76	4-(1-Methyl-1-Phenylethyl) Phenol,
98	25,24	0,90	5,4-Dimethoxy-2-Methylbibenzyl

Tabelle 9.2: Identifizierte Verbindungen des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Monitorgehäusen im Haloclean®-Drehrohr.

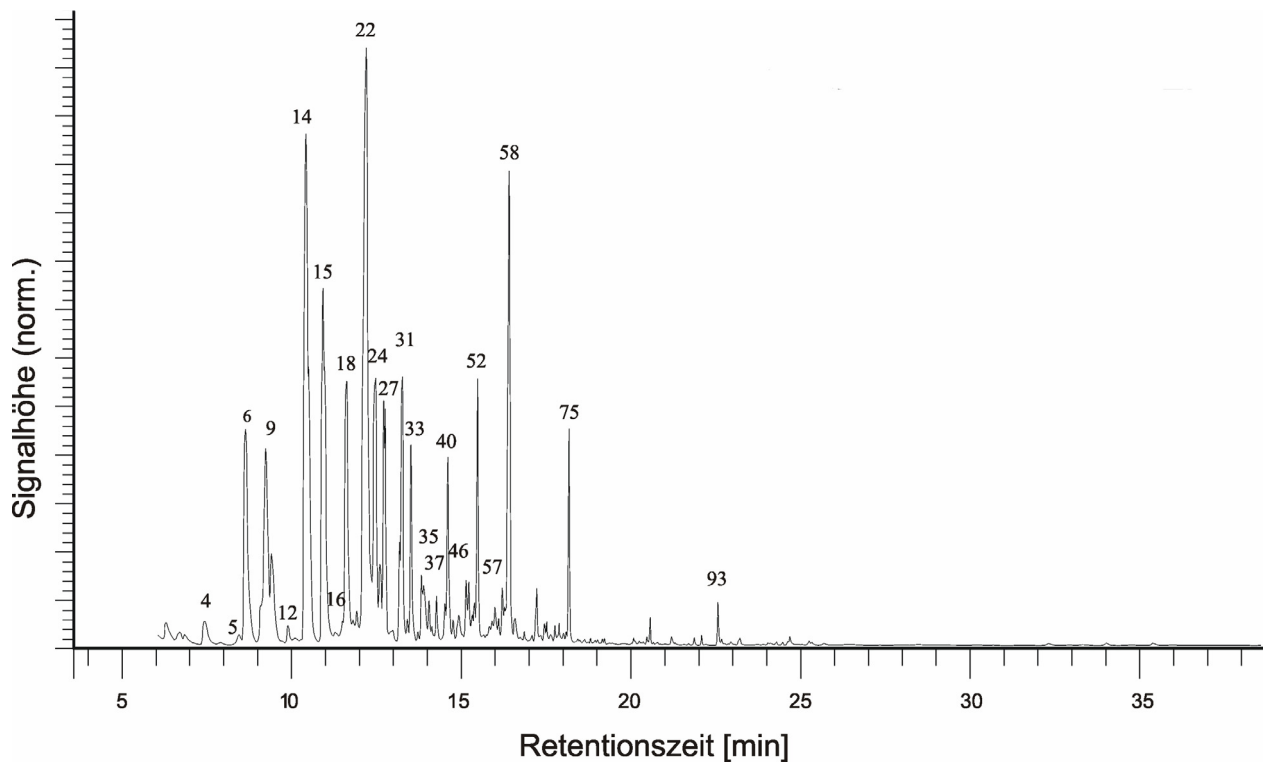


Abbildung 9.3: Repräsentatives Chromatogramm des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Mobiltelefonen (Siemens) im Haloclean®-Drehrohr.

Nr.	Retentionszeit	Verbindung
4	7,42	2-Methyl-2-Propensäure
5	8,42	4-Octen
6	8,63	Toluol
9	9,21	3(4)-Octen
14	10,40	Ethylbenzol
15	10,91	Styrol
16	11,26	1-Decen
18	11,59	Benzol (1-methylethyl)
22	11,15	Phenol
24	11,43	Benzonitril
27	12,71	Octamethyl-Cyclotetrasiloxan
31	13,24	2-Ethyl-1-Hexanol
33	13,50	4(2)-Methyl-Phenol
35	13,83	3(4)-Methyl-Phenol
37	14,03	1-Chlorethyl-Benzol-
40	14,24	2,6-Dimethyl-Phenol
46	14,93	2(3)-Ethyl-Phenol
52	15,46	Decamethyl-Cyclopentasiloxan
57	16,08	2,4,6-Trimethyl-Phenol
58	16,18	3,1-Methylethyl Phenol
75	18,15	Dodecamethyl-Cyclohexasiloxan,
93	22,54	1,1-(1,3-propandiyl)bis-Benzol,

Tabelle 9.3: Identifizierte Verbindungen des Pyrolyseöls bei der Pyrolyse von Mobiltelefonen im Haloclean®-Drehrohr.

9.3 Schematische Darstellung des Labordrehrohr

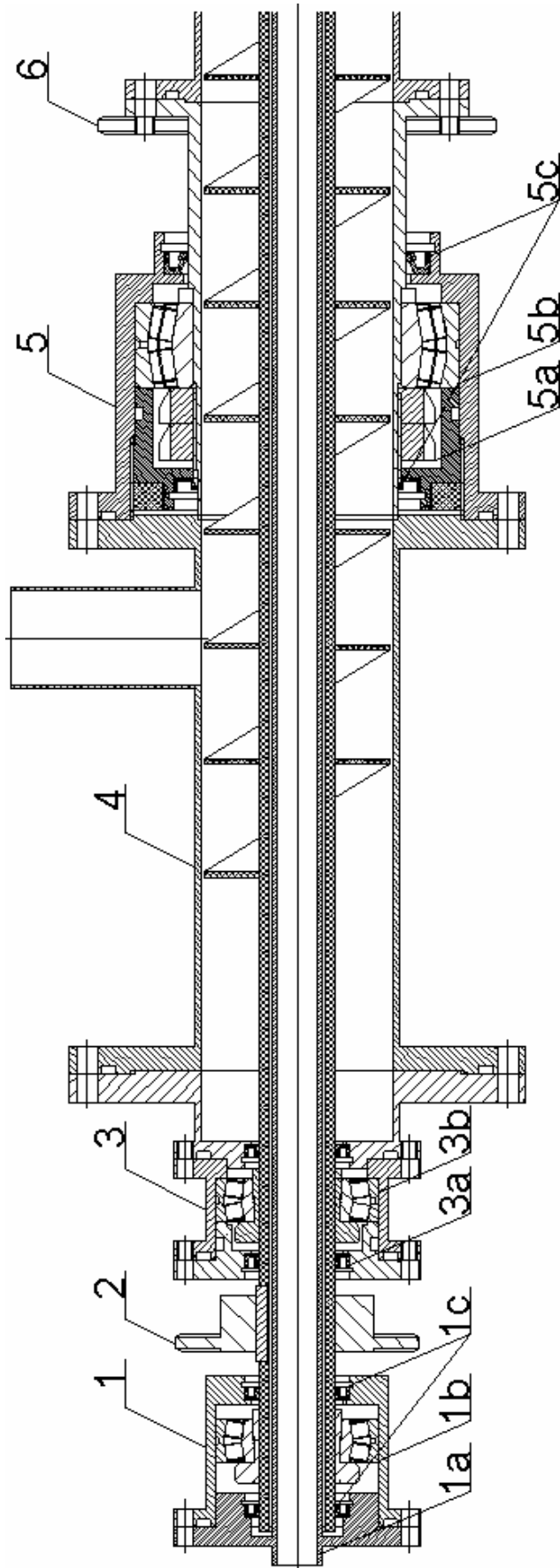


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung der Eintragsseite des Labordrehrohres: 1) Stickstoffeintrag und Loslager der Schnecke; 2) Bestehend aus 1a) Innenheizungsführungsrohr mit Stickstoffzufuhr, 1b) Pendelrollenlager auf Spannhülse, 1c) Wellendichtringe; 3) Kettenradscheibe – Antrieb Schnecke; 4) Wellenmutter, bestehend aus 3a) Wellendichtringe, 3b) Pendelrollenlager auf Spannhülse; 5) Wellenmutter, bestehend aus 5a) Wellendichtringe, 5b) Pendelrollenlager, 5c) Kettenradscheibe – Antrieb Drehrohr

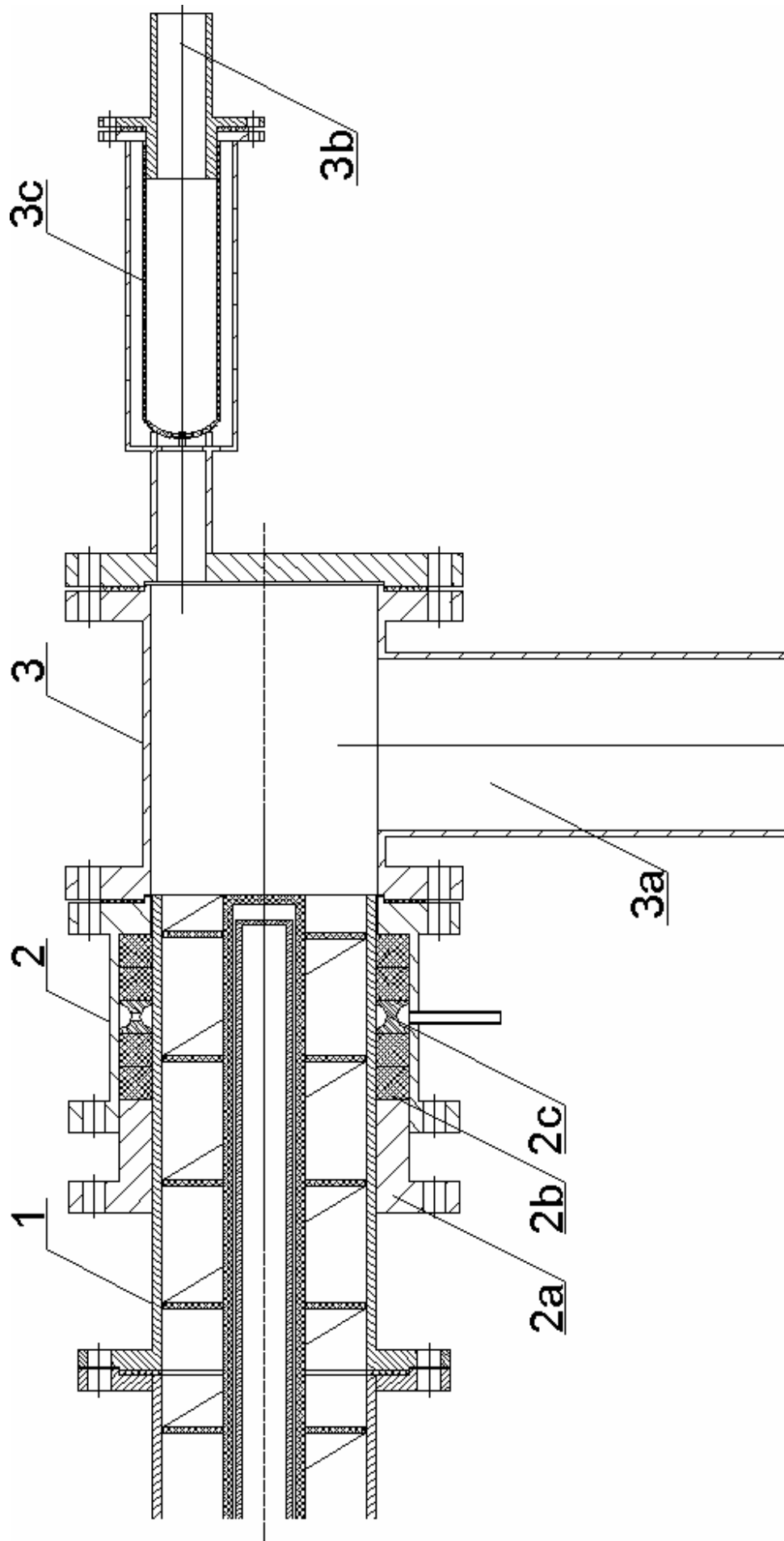


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Austragsseite des Labordrehrohrs: mit 1) Rohr; 2) Stopfbuchse, 2 a) Stopfbuchsenbrille aus Bronze als Gleitlager für Loslager des Drehrohrs, 2b) Packungsschnur aus Graphit und 2c) Abstandhalter mit Stickstoffspülung; 3) Austrag mit 3a) Feststoffauslass und 3b) Pyrolysegasauslass, gefiltert durch 3c) Soxhlethülse

9.4 Schematische Darstellung des Haloclean[®]-Drehrohres im Technikumsmaßstab

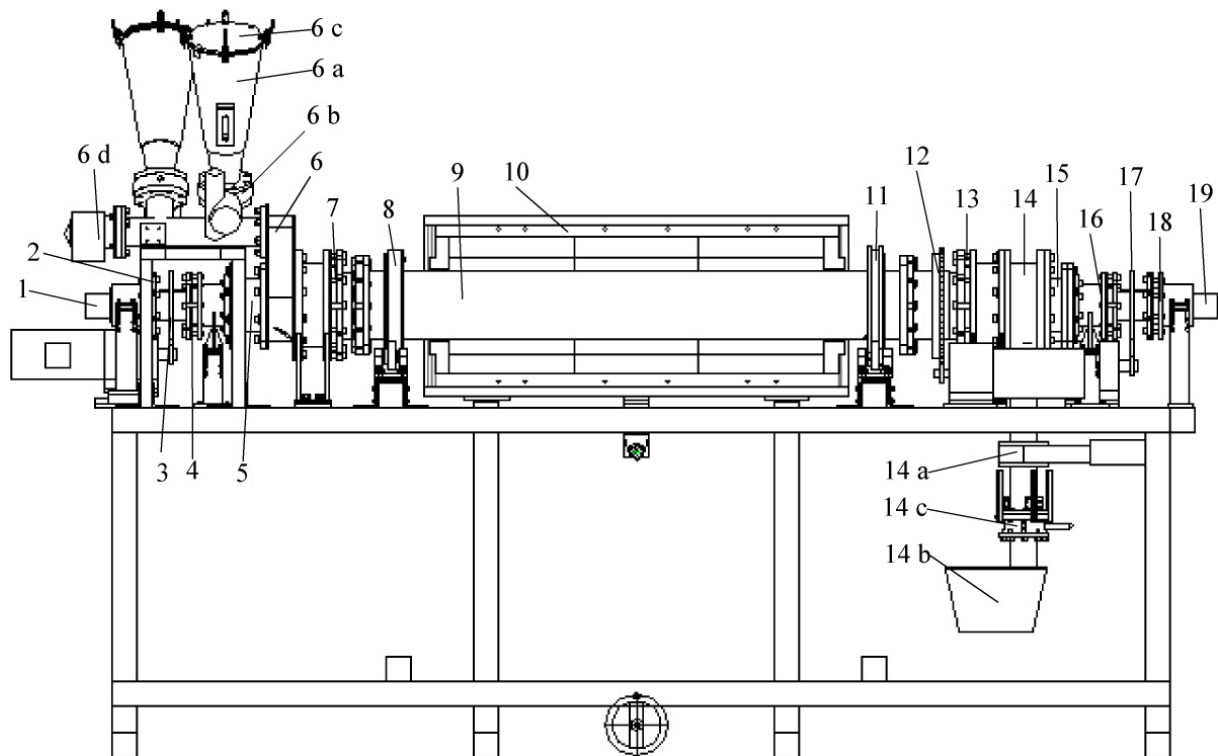


Abbildung 9.6: Schematische Darstellung des von der Firma AHT gebauten Haloclean[®]-Drehrohres, 1. Gaseinlass (Stickstoff) mit Stromzuführung der Innenheizung und des Thermoelements, 2. Stopfbuchse, Abdichtung Gaseinlass – Schnecke, 3. Schneckenantriebsritzel mit Einfach-Rollenketten und Motor, 4. Stopfbuchse, Abdichtung Drehrohr-Schnecke, 5. Loslager der Schnecke (Zylinderrollenlager), 6. Eintrag, zusammengesetzt aus a) zwei Vorlagebehältern mit je einer b) pneumatisch betriebenen Anflanschklappe, c) Deckel und Schnellverschluss, d) Eintragsschnecke mit Motor, Abdichtung mit einem Wellendichtring, 7. Stopfbuchse, Abdichtung Rohr – Eintrag, 8. Loslager des Drehrohres. (2 Laufrollen mit je 2 Stehlagern), 9. Drehrohr, Warmfester Stahl 1.4841, Durchmesser 273x10 mm, 10. Ofen, zusammengesetzt aus 6 Keramikheizhalbschalen (500mm), 11. Festlager des Drehrohres. (2 Laufrollen mit je 2 Stehlagern), 12. Antrieb des Drehrohres: Ritzel mit Einfach-Rollenketten und Motor, 15. Stopfbuchse Abdichtung Rohr – Austrag, 14. Austrag bestehend aus a) pneumatischem Schieber, b) Behälter, abgedichtet mit einer c) Anflanschklappe, 15. Festlager der Schnecke (Pendelrollenlager), 16. Stopfbuchse, Abdichtung Drehrohr-Schnecke, 17. Schneckenantriebsritzel mit Einfach-Rollenketten und Motor, 18. Stopfbuchse, Abdichtung Gaseinlass – Schnecke, 19. Gaseinlass (Stickstoff) mit Stromzuführung der Innenheizung und des Thermoelements.

9.5 Publikationen/Tagungsbeiträge

A. Hornung, S. Donner, W. Koch, J. Schöner, H. Seifert, *Haloclean/Pydra - thermal-chemical recycling of WEEE*, MoDeSt Workshop on Recycling of Polymeric Materials, Karlsruhe, 3.-4. Juli 2003; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-7005, April **2004**.

A. Hornung, W. Koch, S. Donner, J. Schöner, H. Seifert, *Dehalogenisierung bromierter Pyrolyseöle mittels Katalysatoren, Scavengern oder Polypropylen*, 12. Kunststoff und Recycling Kolloquium, Krefeld, 18.-19. September **2003**.

A. Hornung; S. Donner, W. Koch, J. Schöner, H. Seifert, *Electronic waste recycling by staged pyrolysis*, Achema 2003 : 27. Internationaler Kongress für Chemische Technik, Umweltschutz und Biotechnologie, Frankfurt, 19.-24. Mai **2003**.

A. Hornung; S. Donner, W. Koch, J. Schöner, H. Seifert, *Electronic waste recycling by staged pyrolysis*, Interne Arbeitssitzung der Fachausschüsse Abfallbehandlung (GVC/Dechema) sowie Energieverfahrenstechnik (GVC), Würzburg, 7.-9. April **2003**.

A. Hornung; W. Koch, H. Seifert, *Haloclean and PYDRA - a dual staged pyrolysis plant for the recycling waste electronic and electrical equipment (WEEE)*, Metals and Energy Recovery: International Symposium in Northern Sweden, Skelleftea, 25.-26. Juni **2003**.

A. Hornung; S. Donner, W. Koch, J. Schöner, H. Seifert, *Haloclean/Pydra - thermal-chemical recycling of WEEE*, Workshop Environmentally Clean Technologies for Sustainable Production and Consumption, Vancouver, Canada, 27.-29. August **2003**.

W. Koch, A. Hornung, H. Seifert, V. Tumiatti, *Pyrolysis of electronic and electrical equipment (WEEE) in a Haloclean rotary kiln system*, 53rd Canadian Chemical Engineering Conference, Hamilton, Canada, 26.-29. Oktober **2003**.

A. Hornung, W. Koch, J. Schöner, J. Furrer, H. Seifert, V. Tumiatti, H. Bockhorn, *Environmental engineering - recycling of WEEE*, International Congress on the Process Industries, Mexico City, Mexico, 18.-20. März **2002**.

A. Hornung, W. Koch, J. Schöner, J. Furrer, H. Seifert, V. Tumiatti, *Environmental engineering - recycling of electronical and electrical equipment (EEE)*, 21st International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, New Orleans, USA., 13-17. Mai **2002**.

A. Hornung, W. Koch, J. Schöner, J. Furrer, H. Seifert, V. Tumiatti, H. Bockhorn, *Halocleanconversion - thermisch chemisches Recycling von WEEE für die industrielle Anwendung*, Tagung des GVC-Fachausschusses Gasreinigung und Hochtemperaturtechnik, Karlsruhe, 25.-27. Februar **2002**.

A. Hornung, W. Koch, J. Schöner, J. Furrer, H. Seifert, *Stepwise pyrolysis of electronic scrap*, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, Lulea, Sweden, 16.-20. Juni **2002**.

A. Hornung, W. Koch, J. Schöner, J. Furrer, H. Seifert, V. Tumiatti, H. Bockhorn, *Haloclean - treatment of electronic scrap*, 21st Internat.Seminarie Het Beheer van Afvalstoffen, Vrije Universiteit, Bruxelles, Belgium, 7.-8. November **2001**.

Symbolverzeichnis

α	Umwandlungsgrad
$\frac{d\alpha}{dt}$	Reaktionsgeschwindigkeit
α_j	Umwandlungsgrad der Pseudo-Komponente j
$d\alpha_j/dt$	Reaktionsgeschwindigkeit der Pseudo-Komponente j
B	Verformungsparameter
c_j	Menge der flüchtigen Bestandteile
c_{p,H_2O}	Wärmekapazität des Wassers
$c_{p,Kugel}$	Wärmekapazität der Kugeln
E_a	Scheinbare Aktivierungsenergie
E_j	Scheinbare Aktivierungsenergie der Pseudo-Komponente j
H_0	Brennwert
H_u	Heizwert
k_0	präexponentielle Faktor
k_{0_j}	präexponentielle Faktor der Pseudo-Komponente j
$k(T)$	Geschwindigkeitskoeffizient
k_c	bezogenen Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle
k_p	bezogene Wärmeleitfähigkeit der Kugel
$k_{Schüttung}$	bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung
λ_{Kugel}	Wärmeleitfähigkeit der Kugeln
$\lambda_{Schüttung}$	Wärmeleitfähigkeit der Schüttung
λ_{Fluid}	Wärmeleitfähigkeit des Fluids
M	Anzahl der Pseudo-Komponenten
m	Masse
m_0	Masse zur Zeit $t=0$ oder Anfangsmasse
m_∞	Masse zur Zeit $t=\infty$ oder Masse am Ende
m_{H_2O}	Masse des Wassers
m_{Kugel}	Masse der Kugel

$\frac{dm_{calc}}{dt}$	gesamte Umwandlungsgrad als Linearkombination der einzelnen Umwandlungsgrade
n	Scheinbare Reaktionsordnung
n_j	Scheinbare Reaktionsordnung der Pseudo-Komponente j
ψ	Schüttungsporosität
Q_{H_2O}	Wärme des Wassers
Q_{Kugel}	Wärme der Kugeln
R	Gaskonstante
σ	Standardabweichung
T	Temperatur
$T_{Kugel,0}$	Temperatur der Kugel zur Zeit t=0
$T_{Kugel,1}$	Temperatur der Kugel zur Zeit t=1
$T_{H_2O,1}$	Temperatur des Wassers zur Zeit t=1
$T_{H_2O,0}$	Temperatur des Wassers zur Zeit t=0
t	Zeit
X	Gesamtumsatz
X_i	Umsatz der Spezies i

Literaturverzeichnis

- [1] Commission of the European Parliament, *Directive of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*, Brussels, **2000**.
- [2] bvse, Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V., *Elektronikschrott-Recycling - Fakten, Zahlen und Verfahren*, <http://www.bvse.de>, **2006**.
- [3] bvse, Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V., *Geschäftsbericht 1996/97*, **1997**.
- [4] G. Fleischer, *EDV, Elektronikschrott, Abfallwirtschaft*, EF-Verlag, Berlin, **1993**.
- [5] H. von Köller, *Leitfaden Abfallrecht*, Erich Schmidt Verlag, **1997**.
- [6] L. Schimmelpfeng, *Elektrik-, Elektronikschrott, Datenträgerentsorgung*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**.
- [7] A. Hautz, *Spektrum*, **1995**, 12, 17-19.
- [8] K. Sander, B. Agnes, S. Zangl, S. Bartnik, *Ermittlung von Verwertungskoeffizienten für die Fraktionen und Bauteile zur Dokumentation von Quoten auf der Basis von Artikel 7 der EU-Richtlinie zur Verwertung von Elektroaltgeräten (WEEE)*, Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/dateien/2825.htm>, **2004**.
- [9] VKE, Verband Kunststoffherstellende Industrie, *Kunststoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*, www.vke.de, Frankfurt am Main, **2003**.
- [10] VKE, Plastics Europe Deutschland, *Presse-Information Zur Erfüllung der Anforderungen von WEEE-Direktive und Abfallablagereungsverordnung*, https://80.237.211.47/fileadmin/user_upload/Technik_Umwelt/Elektro_Elektronikaltgeraete/Industriepositionen/ZVEI-tecpol-vke_PM_Final_2040809.pdf, www.plasticseurope.org, **2004**.
- [11] tecpol, Technologieentwicklungs GmbH für ökoeffiziente Polymerverwertung, *Presse-Information Zur Erfüllung der Anforderungen von WEEE-Direktive und Abfallablagereungsverordnung*, www.tecpol.de, **2004**.
- [12] ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., *Presse-Information Zur Erfüllung der Anforderungen von WEEE-Direktive und Abfallablagereungsverordnung*, www.zvei.de, **2004**.

- [13] G1RD-CT-1999-00082, *Process integrated thermal-chemical treatment of halogens containing materials as source of halogens free fuels for steel production and residues for noble metal recovery, Halocleanconversion*, Competitive and sustainable growth (GROWTH) programme, European Community, **1999**.
- [14] G1RD-CT-2002-03014, *Waste management and recycling of WEEE - process integrated thermal-chemical treatment of halogens containing materials, Halocleanapplication*, Competitive and sustainable growth (GROWTH) programme, European Community, **2002**.
- [15] Europäisches Patent, Nr. 00830831.4, erteilt am 19.12.2000, für die Firma Sea Marconi Technologies di Wander Tumiatti Sas, Turin, Italien, **2000**.
- [16] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, *Entsorgungsatlas*, <http://www.munlv.nrw.de>, Düsseldorf, **2003**.
- [17] M. Schlögl, *Physik in unserer Zeit*, **1997**, 28, 4.
- [18] B. E. Langner, *Metall*, **1994**, 48, 5.
- [19] H. Spaniol, T. Ehrle, *Aufbereitungs-Technik*, **1995**, 36.
- [20] K. Kramer, *MoDeSt Workshop on Recycling of Polymeric Materials, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7005*, **2003**.
- [21] P. Koch, R. Kasper, *Aufbereitungs-Technik*, **1996**, 37.
- [22] F. Köhler, P. Koch, *Wasser, Luft und Boden*, **1995**, 5, 39.
- [23] VDI Richtlinie 2102 Blatt 1, *Emissionsminderung Sekundärkupferhütten*, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss, Düsseldorf, **1999**.
- [24] F. E. Mark, T. Lehner, *APME Technical Reports, Nr. 8036*, <http://www.plasticseurope.org/DocShareNoFrame/docs/2/GEBKIHJCAFP AOJIAEON HECEOCDAN9YBDGD7YA33EO3B6/PlasticsEurope/docs/DLS/8036-20040923-ALL-030-EN-v1.pdf>, **2000**.
- [25] K. Vollrath, *Galvanotechnik* **2002**, 7, 1755-1760.
- [26] H. Meyer, M. Neupert, W. Pump, B. Willenberg, *Kunststoffe*, **1993**, 83, 253-257.
- [27] K. Schultheiß, in *Abschlussbericht des Vorhabens E27 Bay FORREST*, Grundig AG, Nürnberg, **2002**.
- [28] H. Griese, *Metall* **2001**, 11, 668-669.
- [29] A. Mäurer, *Recycling Magazin* **2004**, 11, 20-21.
- [30] A. Mäurer, *MoDeSt Workshop on Recycling of Polymeric Materials, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7005*, **2003**.

- [31] K. E. Knipps, *Metall* **1994**, 48, 886-887.
- [32] J. Hanulik, J. F. Goldinger, A. Abraham, E. Plieth, *Recycling von Trockenbatterien*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin, **1989**.
- [33] M. Rahn, H. Stege, H. Kroll, *N. Hütte* **1987**, 32.
- [34] P. Mühl, K. Gloe, *Chem. Tech.* **1989**, 41, 457.
- [35] K. Thomé-Kozmiensky, S. Willnow, G. Fleischer, W.-P. Schmidt, C. Christ, G. Menges, B. Bilitewski, U. Loll, H. Gromotka, N. Amsoneit, *Waste*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronical Release Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [36] J. Vehlow, F. E. Mark, L. Tange, D. Drohmann, *APME Technical Reports, Nr. 8040*, APME, Brüssel, **2002**.
- [37] J. Vehlow, F. E. Mark, *APME Technical Reports, Nr. 8030*, APME, Brüssel, **1999**.
- [38] J. Vehlow, F. E. Mark, *APME Technical Reports, Nr. 8020*, APME, Brüssel, **1997**.
- [39] A. Hornung, J. Vehlow, H. Seifert, *Verwertung von Elektronikschrott*, Interne Arbeitssitzung des neuen Fachausschusses 'Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung', Berlin, 26.-27. April **2004**.
- [40] O. Rentz, B. Engels, F. Schultmann, *Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems*, Forschungsprojekt 299 35 330, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin, **2001**.
- [41] M. Teller, K. Gustmann, *Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Pyrocom-Verfahren: "Erprobung des Recyclings und der Entsorgung von Elektro- und Elektronikabfällen sowie flammfest ausgerüsteter Kunststoffabfälle im Technikumsmaßstab, gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie (BMBF)*, BC Berlin-Consult GmbH, Berlin, **1995**.
- [42] J. Quindt, *Zur Bewertung der Aufbereitung pyrolysierter Leiterplatten*, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technische Universität Clausthal, **1998**.
- [43] M. Christill, A. Lappe, G. Ramlow, H. Seifert, *VDI Berichte Nr. 1288*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1996**.
- [44] T. Kühl, *Charakterisierung und Enthalogenisierung von kondensierten Produkten aus der Pyrolyse von Elektronikschrott und flammfesten Kunststoffen*, Dissertation, Fachbereich 6, Universität - Gesamthochschule Duisburg, **1996**.

- [45] H. Boerrigter, *Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 1, ECN-C--00-114*, ECN Biomass, Niederlande, **2000**.
- [46] H. Boerrigter, *Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 2, ECN-C--01-110*, ECN Biomass, Niederlande, **2001**.
- [47] H. Boerrigter, A. B. J. Oudhuis, L. Tange, *Bromine recovery from the plastics fraction of Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) with staged gasification*, European Brominated Flame Retardant Industry Panel, ECN Biomass, Niederlande, **2002**.
- [48] U. Hornung, *Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors*, VDI Fortschrittberichte Reihe 3 Nr. 484, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1997**.
- [49] A. Hornung, *Entwicklung eines Verfahrens zur fraktionierten thermischen Zersetzung von Kunststoffgemischen*, VDI Fortschrittberichte Reihe 3 Nr. 484, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1997**.
- [50] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobströer, M. Kraus, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, 49,97-106.
- [51] W. Koch, *Chemisches Recycling von Elektronikschrott - Untersuchungen mit Hilfe einer Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren*, Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, **1999**.
- [52] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, W. Koch, *VDI Berichte VDI Berichte Nr. 1492*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1999**.
- [53] A. Hornung, H. Bockhorn, U. Hornung, *Chemical Engineering Technology*, **1998**, 21, 723-726.
- [54] A. Hornung, H. Bockhorn, U. Hornung, *Chemie Ingenieur Technik* **1998**, 21, 332-337.
- [55] A. Hornung, H. Bockhorn, U. Hornung, W. Koch, *VDI Berichte Nr. 1492*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1999**.
- [56] A. M. Li, X. D. Li, S. Q. Li, Y. Li, Y. Ren, Y. Chi, J. H. Yan, K. F. Cen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, 50, 149-162.
- [57] T. Wocadlo, *Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung eines großtechnischen Pyrolyse-Drehrohrofens zur Reinigung kontaminierter Böden*, VDI Fortschrittberichte Reihe 15 Nr. 127, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1994**.

- [58] M. Baerns, J. Falbe, F. Fetting, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Band 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [59] Greci, J; Todd, D B, *Effect of conversion on chain addition copolymerizations performed in a backmixed drag flow extruder reactor*, International Polymer Processing (Germany), *15*, 147-156, **1998**.
- [60] VDI-Wärmeatlas, *Dee: Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten, Vol. 9. Auflage*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **2002**.
- [61] G. Schwarz, L. Stieglietz, W. Roth, *Organohalogen Compounds* **1990**, *3*, 169.
- [62] ChemVerbotsV, *Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung ChemVerbotsV) §1, Anhang 1, Abschnitt 4*.
- [63] J. E. Callanan, S. A. Sullivan, D. F. Vecchia, *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, **1985**, *260*, 43.
- [64] D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 517.
- [65] H. Hartmann, R. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, *180*, 275.
- [66] M. Schlögl, *Recycling von Elektroschrott und Elektronikschrott*, Vogel Buchverlag, Würzburg, **1995**.
- [67] R. T. Morrison, N. B. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1986**.
- [68] S. Geerinck, *MoDeSt Workshop on Recycling of Polymeric Materials, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7005*, **2003**.
- [69] G. Várhegyi, E. Jakab, J. M. Antal, *Energy Fuels* **1994**, *8*, 1345-1352.
- [70] G. Várhegyi, P. Szabó, J. M. Antal, *Energy Fuels* **2002**, *16*, 724-731.
- [71] A. Marongiu, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, T. Faravelli, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, in press*, **2006**.
- [72] A. Marongiu, T. Faravelli, E. Ranzi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, in press*, **2006**.
- [73] M. Mehl, A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2004**, *72*, 253-272.
- [74] A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2003**, *70*, 519-553.
- [75] M. Blazsó, Z. Czégény, C. Csoma, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, *64*, 249-261.

- [76] M. Luda, G. Camino, A. Balabanovich, A. Hornung, *Macromol. Symp.* **2002**, *180*, 141-151.
- [77] M. Blaszó, Z. Czégény, in *Ninth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers*, York, Great Britain, 8 - 10 Februar, **2006**.
- [78] R. Gensicke, Neue Technologien zur Behandlung halogen-organischer Sonderabfälle, veröffentlicht als Werkstattreihe Nr. 68 des Öko-Instituts e.V., Eigenprojekt des Öko-Instituts e.V., Freiburg, **1990**.
- [79] E. Borojovich, Z. Aizenshtat, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, *63*, 129-145.
- [80] E. Borojovich, Z. Aizenshtat, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, *63*, 105-128.
- [81] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Hentschel, *Chemical Engineering Science*, **1999**, *54*, 3043-3051..
- [82] H.-W. Wong, L. J. Broadbelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* *2001*, **2001**, *40*, 4716-4723.
- [83] A. Hornung, S. Donner, A. I. Balabanovich, H. Seifert, *Journal of Cleaner Production* **2005**, *13*, 525.
- [84] A. Hornung, S. Donner, A. I. Balabanovich, H. Seifert, *22nd International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies (IT3)*, Orlando, 12.- 16. Mai **2003**.
- [85] A. Hornung, A. I. Balabanovich, S. Donner, H. Seifert, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2003**, *70*, 723.
- [86] R. V. Petrella, *Flame-Retardant Polymeric Materials, Vol. 2* (Hrsg.: M. Lewin, S. M. Atlas, E. M. Pearce), Plenum Press, New York, **1978**.
- [87] A. Hornung, A. I. Balabanovich, S. Donner, H. Seifert, Patent DE 102 34 837 A1, **2004**.
- [88] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, *48*, 93-109.
- [89] A. Hornung, A. Apfelbacher, W. Koch, A. Linek, S. Sagi, J. Schöner, J. Stöhr, H. Seifert, in *14th European Biomass Conf. and Exhibition, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Paris, 17.-21. Oktober **2005**.