

Sülwer – Patrick Jason

PYROLYSE VON MISCHMETALLABFÄLLEN

BACHELORARBEIT

Eingereicht an der

KARL – FRANZENS – UNIVERSITÄT GRAZ

FAKULTÄT FÜR UMWELT -, REGIONAL - UND BILDUNGSWISSENSCHAFTEN

zur Erlangung des akademischen Grades

BACHELOR OF SCIENCE

Leiter der Lehrveranstaltung: Huber, Anton, Ao.Univ.-Prof. Dr.phil.

Institut für Chemie (Universität Graz)

Arbeitsbereich: Physikalische Chemie

Fachliche Betreuung: Meirer, Michael, DI

Institut für Infrastruktur (Universität Innsbruck)

Arbeitsbereich: Umwelttechnik

Graz, September 2015

## Inhaltsverzeichnis

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung.....                                      | 1  |
| 1.1   | Problemstellung und Zielsetzung.....                 | 1  |
| 1.2   | Abkürzungen.....                                     | 2  |
| 2     | Theoretische Grundlagen .....                        | 4  |
| 2.1   | Systemische Zusammenhänge .....                      | 4  |
| 2.2   | Rechtliche Basis.....                                | 6  |
| 2.3   | Anwendungsbereiche.....                              | 6  |
| 2.3.1 | Rücknahmemengen .....                                | 7  |
| 2.3.2 | Verwertungsquoten .....                              | 8  |
| 2.4   | Ziele des Recyclings .....                           | 9  |
| 3     | Die Pyrolyse .....                                   | 11 |
| 3.1   | Arten der Pyrolyse.....                              | 11 |
| 3.2   | Pyrolyseverfahren .....                              | 12 |
| 3.2.1 | PYROCOM – Verfahren .....                            | 12 |
| 3.2.2 | Pyromaat – Verfahren .....                           | 13 |
| 3.2.3 | Haloclean® - Prozess.....                            | 14 |
| 4     | Praktischer Teil.....                                | 15 |
| 4.1   | Die Versuchsanlage .....                             | 15 |
| 4.1.1 | Technische Anforderungen an die Versuchsanlage ..... | 15 |
| 4.2   | Aufbau und Beschreibung der Anlage .....             | 16 |
| 4.3   | Pyrolyseversuche .....                               | 17 |
| 4.3.1 | Durchführung .....                                   | 18 |
| 4.3.2 | Probleme und Korrekturen .....                       | 18 |
| 4.3.3 | Auswertung und Ergebnisse.....                       | 19 |
| 4.4   | Analyse .....  | 20 |
| 4.5   | Diskussion der Ergebnisse .....                      | 22 |
| 5     | Zusammenfassung und Ausblick .....                   | 23 |
| 6     | Referenzen.....                                      | 24 |
| 6.1   | Abbildungsverzeichnis.....                           | 24 |

|     |                          |    |
|-----|--------------------------|----|
| 6.2 | Tabellenverzeichnis..... | 24 |
| 6.3 | Literatur .....          | 24 |
| 6.4 | Endnoten.....            | 25 |

# 1 Einleitung

Die immer kürzere Halbwertszeit von Elektronik, vor allem im Unterhaltungsbereich, in Kombination mit billiger werdenden Produkten verursacht einiges an Abfällen – was uns als Gesellschaft vor neue Herausforderungen stellt.<sup>1</sup> In den letzten Jahrzehnten sind mit dem ständig steigenden Bedarf an Technologie auch kontinuierlich größere Mengen an Elektro- und Elektronik – Altgeräten angefallen. Damit die Altstoffe möglichst wieder in Wertstoffe recycelt werden können und gar nicht erst zu einem Problem werden, gibt es auf vielen Ebenen Ansatzpunkte, die eine Erhöhung der Rückgewinnungsquoten von Wertstoffen sicherstellen sollen. Richtlinien und Verordnungen zielen mittlerweile darauf ab, gefährliche Stoffe weitgehend schon in der Produktion von Geräten zu vermeiden, damit später beim Recycling leichter Wertstoffe zurückgewonnen werden können, die dann wieder Teil des Rohstoffkreislaufes werden.<sup>2</sup> Das Recycling ist ein Prozess in einem Kreislauf, der in einem Zusammenhang mit Konsum und Produktion steht. Wenn ein Gerät nicht mehr seinen Zweck erfüllen kann, ist es ein potentieller Input für das Recycling. In der Regel bestehen Elektronik und Elektrogeräte aus organischen und anorganischen Komponenten. Wenn organische Verbindungen, etwa Kunststoffe, in Kombination mit Metallen vorliegen, kann die Pyrolyse als Trennverfahren im Rahmen des Recyclings zwischengeschaltet werden. Ziel der Pyrolyse ist es, die Kohlenwasserstoffe aus dem Metallgemisch soweit als möglich zu entfernen, um vor allem die enthaltenen Metalle für eine weitere Aufbereitung zugänglich zu machen.<sup>3</sup> Im Rahmen dieser Arbeit soll anhand von eigens durchgeführten Versuchen, analysiert werden, wie eine Umsetzung der Trennung der Bestandteile erfolgen kann.

## 1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Rohstoffe wie Metalle sind vor allem für unsere Technik von Bedeutung. Es stellen sich die Fragen, was mit alten Geräten passiert und in welchem Zusammenhang sie mit neuen stehen. Recyclingprozesse sind naheliegende Lösungsansätze. Welchen Nutzen generiert Recycling und was ist für eine erfolgreiche Transformierung von alt zu neu zu beachten?

Häufig sind Elektro – und Elektronik – Altgeräte (Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE) mit Schadstoffen belastet. Dabei kann mit Schwermetallen, sowie Flammschutzmitteln in Form von polybromierten Biphenylen (PBB), Diphenyl Ethern (PBDE), polybromierten Dibenzodioxinen und Furanen (PBDD/F) eine umfangreiche Palette an Kontaminierungen enthalten sein. Manche entstehen auch erst im Zuge von thermischen Behandlungsschritten beim Recycling.<sup>4</sup> Halogenierte Verbindungen werden eingesetzt, um Geräte sicherer zu machen, und befinden sich teilweise wahrscheinlich bereits im Ausgangsmaterial, welches für die Versuche verwendet wurde. Sie setzen bei Anwendung von Pyrolyseverfahren besondere Maßnahmen voraus, um entsprechende Belastungen der Umwelt zu vermeiden.

Im zu untersuchenden Recyclingstaub sind Metalle und Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Hauptfrage behandelt hier aus prozesstechnischer Sicht also eine Realisierung der Trennung der anorganischen von organischen Bestandteilen mit dem Ziel, brauchbare Ausgangsstoffe für Industrie und Energiegewinnung zu generieren. Interessant ist dementsprechend zu klären wie unter welchen Bedingungen ein optimales Trennergebnis erreicht werden kann. Die Methode der Niedertemperaturpyrolyse erlaubt es, organische Bestandteile zu verdampfen, während die enthaltenen Metalle theoretisch in festem Zustand bleiben. Ein gutes Trennergebnis unter möglichst effizientem Energieeinsatz und technischem Aufwand zu realisieren, stellt die Kernaufgabe dieser Arbeit dar. Die soll auch praktisch erfolgen.

Zu Anfang soll ein kurzer Abschnitt die Zusammenhänge, welche das Recycling umgeben, ein wenig aufschlüsseln. Dabei werden im Groben die Input- und Outputvariablen zur Gesetzeslage, Herkunft und Beschaffenheit des Ausgangsmaterials in Beziehung mit dem Recycling gesetzt. Der erste Abschnitt beinhaltet einen Überblick, bevor dann eine rasche Annäherung an den Prozess der Pyrolyse erfolgt. Den Anschluss bildet dann die Erarbeitung des aktuellen Stands der Technik. Sobald die Ausgangssituation und somit die Rahmenbedingungen definiert sind, steht die praktische Durchführung der Pyrolyse im Zuge von Versuchen und einer Analyse der Ergebnisse im Focus. Das Ziel hierbei ist es, weitere Aufschlüsse zu Nutzen und Möglichkeiten dieses Verfahrens zu erhalten. Dafür werden in einer Versuchsanlage praktische Tests zur thermischen Zersetzung des organischen Materials beziehungsweise zur Trennung anorganischen und organischen Materials durchgeführt. Nachdem es sich bei der Anlage um ein Pilotprojekt handelt war darüber hinaus auch die Verbesserung, also eine Anlagenoptimierung, ein weiteres Ziel. Dabei werden einerseits auftretende Probleme soweit als möglichen direkt behoben und andererseits auch Optionen, sowie Strategien zu einer nachhaltigen Verbesserung der Anlage und des Verfahrens parallel zu den Versuchen ausgearbeitet. An dem Projekt wird in Kooperation mit der Universität Innsbruck geforscht.

## 1.2 Abkürzungen

|          |  |
|----------|--|
| a        | Jahr   |
| AHK      | Abholkoordination                              |
| b2b      | business to business (Gewerbliche Geräte)      |
| b2c      | business to consumer (Haushaltsübliche Geräte) |
| Destatis | statistisches Bundesamt                        |
| EAG      | Elektroaltgeräte                               |
| EBA      | Erstbehandlungsanlagen                         |

|          |   |
|----------|---|
| ElektroG | Elektrogesetz (Deutschland)   |
| ear      | Stiftung elektro – altgeräte – register                                       |
| ER       | Eigenrücknahmen   |
| EV       | Energetische Verwertung   |
| ICP      | Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie                                |
| Mg       | Megagramm (1 Mg = 1 Tonne)  |
| örE      | öffentlich – rechtliche Entsorgungsträger                                     |
| PBDD     | Polybromierte Dibenzodioxine  |
| PBDE     | Polybromierte Diphenylether   |
| PBDF     | Polybromierte Dibenzofurane   |
| PBB      | Polybromierte Biphenyle   |
| PCB      | Polychlorierte Bisphenole   |
| PE       | Polyethylen   |
| PP       | Polypropylen  |
| PVC      | Polyvinylchlorid  |
| SV       | Stoffliche Verwertung   |
| TS       | Trokensubstanz  |
| UBA      | Umweltbundesamt   |
| WEEE     | Waste Electrical and Electronic Equipment (Elektro- und Elektronik Altgeräte) |
| WV       | Wiederverwertung  |

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Rahmenbedingungen, beginnend mit einer systemischen Darstellung von Input und Output in Bezug auf Recycling thematisiert. Hierbei werden grundsätzliche Zusammenhänge von Verordnungen, Abfall und Recycling in Relation gebracht. Anschließend wird die Gesetzeslage für WEEE kurz umrissen, die Abfälle in einzelne Kategorien unterteilt. Dann folgt eine kurze Übersicht zu den Mengen, die in den einzelnen Gerätekategorien unbrauchbar geworden sind und als Schrott anfallen. An dieser Stelle wird ein Vergleich über mehrere Jahre ein allgemeines Bild zur Dimension der Materialflüsse gegeben. Eine gewisse Menge der funktionsuntüchtigen Geräte wird von den Herstellern selbst zurückgenommen und ein Teil muss entsorgt werden. Dies führt zum nächsten Punkt zum Kernthema der Arbeit: der Rückgewinnung von Wertstoffen aus EAG. Im Zuge des Recyclings kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Je nach stofflicher Beschaffenheit der Altgeräte müssen teilweise aufwendige Verfahren angewandt werden, um Wertstoffe daraus gewinnen zu können. Die Theorie zur Pyrolyse (Vgl. 3 Die Pyrolyse) bildet den Anschluss. Sie stellt eine Überleitung zum praktischen Teil, den Versuchen, dar.

### 2.1 Systemische Zusammenhänge

„Ein System besteht aus Elementen, die zueinander in Beziehung stehen.“<sup>5</sup>

Diese Beziehung beschreibt häufig einen kausalen Zusammenhang. Je genauer Ursache und Wirkung miteinander in Relation gebracht werden können, desto besser können Parameter für das Erreichen eines bestimmten Zieles manipuliert werden. Die Elemente eines Systems können nichtmaterieller Natur (etwa Verordnungen) oder materieller Natur sein (wie Anlagen).<sup>6</sup>

In der Realität sind Systeme durch drei wesentliche Faktoren definierbar:

- Sie sind dynamisch, also von ständiger Veränderung betroffen.
- Sie sind komplex, von vielen Parametern abhängig.
- Sie sind iterativ, das heißt sie folgen einem Mechanismus, der durch Rückkopplungen beschreibbar ist.<sup>7</sup>

Eine Rückkopplung ist das Ergebnis einer Entwicklung, welche das Systemelement zu einem wieder erreicht und beeinflusst. In der nachfolgenden Grafik (Abbildung 1) ist dieser Mechanismus zur Veranschaulichung dargestellt.

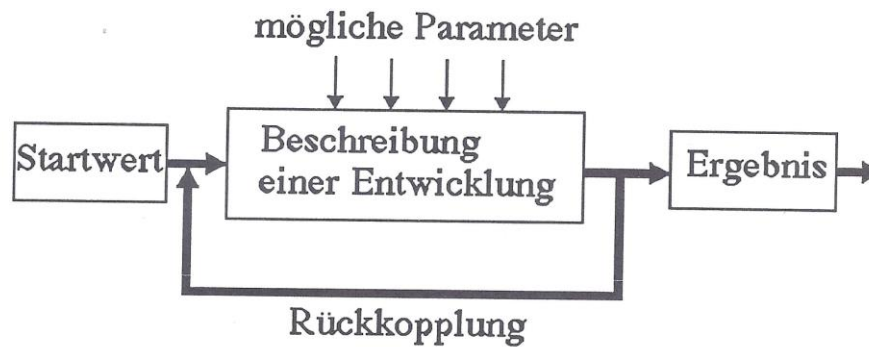


Abbildung 1: Rückkopplungsschema; Becker und Dörfler (1989, p. 7)

In der nachfolgenden Darstellung, Abbildung 2, wurde im groben versucht, den Rohstoffkreislauf mit dem Recycling in Zusammenhang zu bringen. Es soll den Rahmen, in welchem sich die Thematik dieser Arbeit abspielt, veranschaulichen. Ziel des Systemelements Recycling ist die Generierung von neuen Input Materialien für beispielsweise industrielle Nutzung. Dabei wurden die Systemelemente, welche jeweils als Box dargestellt sind, in Relation gebracht. So soll ein Überblick zur Gesamtsituation der Aufbereitung von E-Schrott geschaffen werden. Angenommen, dass es sich bei der Pyrolyse, welche im Systemelement Recycling ist, um eine sogenannte black box handelt, dann müsste ein bestimmter Input zu einem entsprechenden Output führen. Hier wurde als Input das Material aus den EAG und als Output Rohstoffe und Energie definiert. Das Systemelement Recycling steht unter anderem in Beziehung zu jenem der Gesetzgebung. Sie definiert die Bedingungen die eingehalten werden müssen, damit das „Element“ Recycling als solches existieren kann. Die Gesetzgebung wird umgekehrt (nicht dargestellt) von den technischen Voraussetzungen beeinflusst. In Bezug auf das Recycling orientieren sich Verordnungen vor allem an Umweltfragen.

Nicht angeführt sind technische Inputvariablen. Um Wiederverwertungsprozesse erfolgreich durchzuführen, ist der Input durch passende Technik ausschlaggebend. Dieser soll durch die Auseinandersetzung mit dem aktuellen Stand und den Versuchen im praktischen Teil erarbeitet werden.

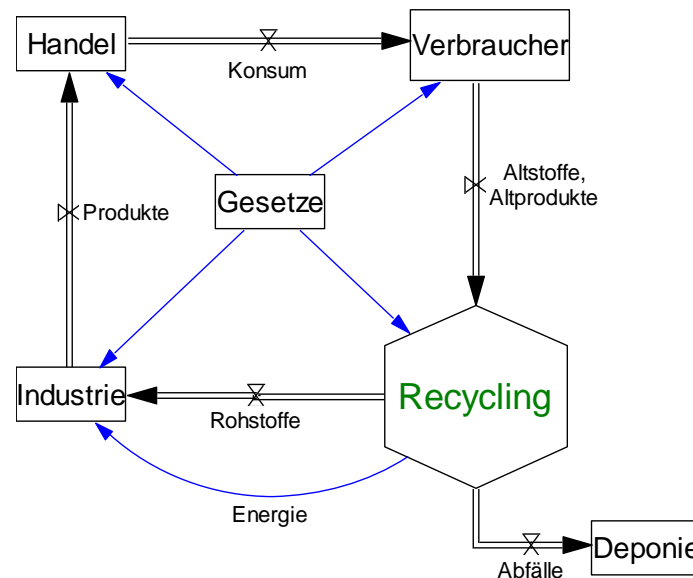


Abbildung 2: Definitionsversuch des Rohstoffkreislaufs



## 2.2 Rechtliche Basis

Das Kapitel zu den rechtlichen Rahmenbedingungen nimmt, aufgrund besserer Verfügbarkeit von Daten, Bezug auf in Deutschland geltende Gesetze. Die Grundlage für das richtige Handling von Elektroabfällen bildet die sog. WEEE Richtlinie der EU (2002/96/ElektroG) zusammen mit der *Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten* (Restriction of the of Certain Hazardous Substances, kurz RoHS). Basierend auf diesen Richtlinien wurden in den EU- Ländern entsprechende Gesetze erlassen. Das Elektro- und Elektronikaltgerätegesetz regelt im Rahmen dieser Richtlinien das Inverkehrbringen, die Rücknahme und letztendlich eine umweltverträgliche Entsorgung der Geräte. Abfallwirtschaftliches Ziel ist es, generell die Abfallmengen sowie Schadstoffanteile in Geräten schlussendlich auch mit Hilfe von höheren Recyclingquoten zu minimieren.<sup>8</sup>Um das zu erreichen gibt es Vorgaben in Form von Verwertungsquoten, deren Einhaltung seit 2006 vorgeschrieben ist.

## 2.3 Anwendungsbereiche

Der Anwendungsbereich der EAG ist in folgende Kategorien unterteilt<sup>9</sup>:

1. Haushaltsgroßgeräte
2. Haushaltskleingeräte
3. Geräte der Informations- und Telekommunikationstechnik
4. Geräte der Unterhaltungselektronik
5. Beleuchtungskörper
6. Elektrische und elektronische Werkzeuge mit Ausnahme ortsfester industrieller Großwerkzeuge
7. Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte
8. Medizinprodukte mit Ausnahme implantierter und infektiöser Produkte
9. Überwachungs- und Kontrollinstrumente
10. Automatische Ausgabegeräte

Mittlerweile gibt es Erhebungen, welche die Mengen an Geräten, die in den Verkehr gebracht werden, welche nach Kategorien und in Nutzung aufgeschlüsselt sind. Des Weiteren gibt es Daten zu Rücknahme und zur Verwertung. Sie werden in den nächsten Unterpunkten Diskutiert.

### 2.3.1 Rücknahmemengen

In Tabelle 1 ist besonders auffallend, dass sich im betrachteten Zeitraum in der Kategorie 3 die Menge mehr als verdoppelt hat – dies dürfte zum Beispiel mit Smartphones bzw. Tablets in Zusammenhang stehen. Auch in Kategorie 4 ist ähnliches zu erkennen. In den übrigen Kategorien lassen sich keine stetigen Entwicklungen ablesen. Bei den Rücknahmen der b2b (Vgl. Tabelle 2) gibt es vor allem eine Vervielfachung in Kategorie 1 im Zeitraum von 2006 bis 2010 und zusätzlich stetige Mengenzuwächse in den Kat. 2 und 10. Insgesamt nimmt die Rücknahmemenge sowohl im Bereich von b2c als auch bei b2b eher zu als ab.

Tabelle 1: Rücknahmemengen b2c von 2006-2010; (Umweltbundesamt, 2013, p. 9)

| Kat. | Rücknahmemengen b2c (ear)                    | 2006           | 2007           | 2008           | 2009           | 2010           |
|------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|      |  | [Mg/a]         | [Mg/a]         | [Mg/a]         | [Mg/a]         | [Mg/a]         |
| 1    | Haushaltsgroßgeräte                          | 432.793        | 211.100        | 237.120        | 262.020        | 229.567        |
| 2    | Haushaltskleingeräte                         | 38.004         | 47.919         | 76.434         | 120.376        | 63.607         |
| 3    | Geräte der IT- und Telekommunikationstechnik | 76.024         | 87.226         | 125.356        | 129.623        | 180.551        |
| 4    | Geräte der Unterhaltungselektronik           | 94.433         | 114.178        | 127.798        | 159.992        | 167.693        |
| 5    | Gasentladungslampen                          | 5.565          | 7.557          | 8.813          | 8.459          | 8.723          |
| 6    | Elektrische und elektronische Werkzeuge      | 9.951          | 11.582         | 18.846         | 28.652         | 20.315         |
| 7    | Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte    | 2.106          | 3.211          | 4.204          | 8.310          | 3.360          |
| 8    | Medizinprodukte                              | 741            | 1.305          | 1.374          | 2.836          | 924            |
| 9    | Überwachungs- und Kontrollinstrumente        | 933            | 1.382          | 1.410          | 3.324          | 982            |
| 10   | Automatische Ausgabegeräte                   | 5.592          | 1.195          | 1.847          | 2.563          | 45             |
|      | <b>Summe</b>                                 | <b>666.142</b> | <b>486.655</b> | <b>603.202</b> | <b>726.154</b> | <b>675.767</b> |

Tabelle 2: Rücknahmemengen b2b von 2006-2010; (Umweltbundesamt, 2013, p. 10)

| Kat. | Rücknahmemengen b2b (ear)                              | 2006          | 2007          | 2008          | 2009          | 2010          |
|------|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|      |  | [Mg/a]        | [Mg/a]        | [Mg/a]        | [Mg/a]        | [Mg/a]        |
| 1    | Haushaltsgroßgeräte                                    | 73            | 69            | 150           | 196           | 1.532         |
| 2    | Haushaltskleingeräte                                   | 1             | 13            | 7             | 36            | 69            |
| 3    | Geräte der Informations- und Telekommunikationstechnik | 12.246        | 22.454        | 14.027        | 13.002        | 14.023        |
| 4    | Geräte der Unterhaltungselektronik                     | 35            | 41            | 119           | 52            | 52            |
| 5a   | Gasentladungslampen                                    | 375           | 135           | 134           | 125           | 280           |
| 5    | Beleuchtungskörper                                     |               | 316           | 249           | 180           | 214           |
| 6    | Elektrische und elektronische Werkzeuge                | 167           | 80            | 535           | 440           | 380           |
| 7    | Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte              | 1.634         | 331           | 2.119         | 1.262         | 1.788         |
| 8    | Medizinprodukte  | 2.932         | 21.939        | 2.011         | 2.376         | 2.396         |
| 9    | Überwachungs- und Kontrollinstrumente                  | 216           | 997           | 322           | 348           | 276           |
| 10   | Automatische Ausgabegeräte                             | 1.366         | 1.782         | 3.710         | 4.315         | 4.523         |
|      | <b>Summe</b>   | <b>19.042</b> | <b>48.156</b> | <b>23.382</b> | <b>22.334</b> | <b>25.533</b> |

### 2.3.2 Verwertungsquoten

Wenn ein Gerät keine für eine Wiederverwendung tauglichen Komponenten mehr enthält, so besteht noch die Möglichkeit der Verwertung. Sie soll im besten Fall Materialien in einen Zustand bringen, der es erlaubt, diese gemäß ihrer ursprünglichen Bestimmung wieder ein zu setzen. Dabei wird zwischen rohstofflicher, wertstofflicher und energetischer Verwertung unterschieden. Unter rohstofflicher und wertstofflicher Verwertung versteht man im Wesentlichen das Recycling. Die Differenz zwischen Verwertung und Recycling ergibt sich aus der energetischen Verwertung. Sie beinhaltet die Produktion von Energie anhand der Verbrennung von Abfällen.<sup>10</sup>

Tabelle 3 zeigt, dass die seit 2006 vorgeschriebenen Quoten eingehalten werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Meldungen an das UBA nicht lückenlos erfolgen und somit Abweichungen zu den tatsächlichen Mengen vorliegen können (Fehlerquote). Jedenfalls ist die Verwertungsquote mit jeweils über 90%, teilweise sogar nahe der 100% Marke, durchwegs positiv zu vermerken. Von den Prozentpunkten her besteht hier vor allem im Bereich des Recyclings noch etwas Spielraum nach oben. Um dies zu erreichen, sind letztendlich entsprechende Recyclingverfahren notwendig. Diese werden in den nächsten Abschnitten näher umrissen.

Tabelle 3: Verwertungsquoten 2010; (Umweltbundesamt, 2013, p. 23)

| Verwertungsquoten 2010 |   | Verwertung |      | Recycling |      |
|------------------------|---|------------|------|-----------|------|
|                        |   | Ist        | Soll | Ist       | Soll |
| Kat.                   | Produktkategorie                          | %          | %    | %         | %    |
| 1                      | Haushaltsgroßgeräte                       | 94,9       | 80   | 84,4      | 75   |
| 2                      | Haushaltskleingeräte                      | 96,3       | 70   | 77,4      | 50   |
| 3                      | IT- und Telekommunikationsgeräte          | 96,7       | 75   | 84,4      | 65   |
| 4                      | Geräte der Unterhaltungselektronik        | 96,4       | 75   | 84,5      | 65   |
| 5                      | Beleuchtungskörper                        | 98,1       | 70   | 88,6      | 50   |
| 5a                     | Gasentladungslampen                       | 93,0       | 80   | 87,5      | 80   |
| 6                      | Elektrische und elektronische Werkzeuge   | 96,1       | 70   | 80,0      | 50   |
| 7                      | Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte | 97,5       | 70   | 84,4      | 50   |
| 8                      | Medizinische Geräte                       | 96,8       | 70   | 84,1      | 50   |
| 9                      | Überwachungs- und Kontrollinstrumente     | 98,4       | 70   | 82,0      | 50   |
| 10                     | Automatische Ausgabegeräte                | 98,1       | 80   | 92,7      | 75   |

## 2.4 Ziele des Recyclings

Unter Recycling fall Prozesse, die folgende Ziele haben:<sup>11</sup>

- Wiederverwendung/Weiterverwendung bereits benutzter Produkte oder Materialien nach ihrer Nutzung (Produktrecycling)
- Verwertung von Materialien/Stoffen/Produktionsabfällen (Stoffrecycling)

Den Input für das Recycling stellen Abfälle in Form von Altstoffen und Altprodukten dar. Sie enthalten häufig Materialien, die noch weiter genutzt werden können. Dieser Restwert macht das Recycling aus wirtschaftlicher Sicht zu einem durchaus rentablen Prozess, da Rohstoffe begrenzte Ressourcen sind. Im Sinne eines nachhaltigen Umgangs, ist es erstrebenswert sie möglichst lange in Kreisläufen zu halten. Darüber hinaus besteht ein allgemeines Interesse daran, einerseits den Landschaftsverbrauch durch Deponien gering zu halten und andererseits den Schadstoffeintrag in die Umwelt zu minimieren. Hier ist die Anwendung von geeigneten Verfahren ein wesentlicher Faktor. Wie schon in den vorherigen Kapiteln besprochen, führt ein großes Volumen an EAG zu entsprechenden Abfallmengen. Sie bestehen in diesem Fall aus einem komplexen Materialmix aus Metallen und verschiedenen Arten von Kunststoffen.<sup>12</sup> Man kann das Recycling in hierarchische Ebenen unterteilen, wobei die oberste Ebene der Wiederverwertung und die unterste die Notwendigkeit einer Deponie (Vgl. Abbildung 3) darstellt. Beim Zerlegen von Elektroschrott fallen verschiedene Fraktionen an. Daraus ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten eine angestrebte rohstoffliche/werkstoffliche Verwertung umzusetzen. In der folgenden Abbildung sind verschiedene Abfälle

gegen die Möglichkeiten sie zu verwerten aufgetragen. Neben der mechanischen Aufbereitung und dem Kupfer-schmelzprozess (Kupferherstellung) gibt es noch spezielle Verfahren, welche eine Verwertung von schadstoffbelas-teten EAGs ermöglichen. Die Pyrolyse ist ein Recyclingverfahren, dass es erlaubt speziell kleinere, belastete Frakti-onen, für eine rohstoffliche/werkstoffliche Verwertung aufzubereiten.<sup>13</sup>

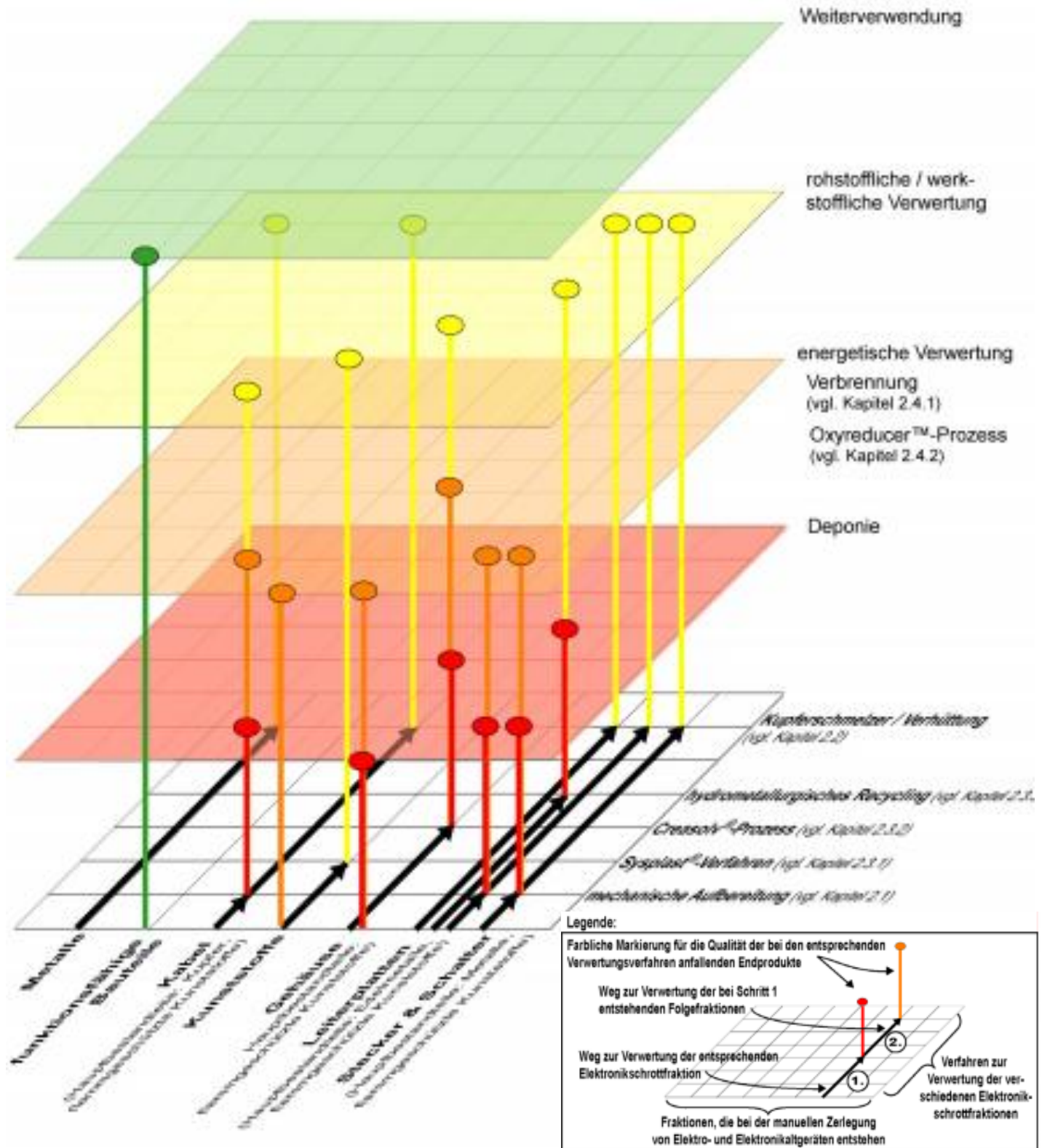


Abbildung 3: Verwertungsmöglichkeiten der WEEE-Fractionen; Wolfgang Koch (2007, p. 28)

### 3 Die Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein thermisches Verfahren, welches zur Behandlung von WEEE eingesetzt wird.<sup>14</sup> Die Aufbereitung kann nach heutigem Stand der Technik mittels unterschiedlicher Pyrolyseverfahren realisiert werden. Dabei sind das PYROCOM-Verfahren, das Pyromaat-Verfahren sowie der Haloclean® - Prozess Behandlungsmethoden für Elektronikschrott.<sup>15</sup> Im folgenden Abschnitt werden sie näher beschrieben.

#### 3.1 Arten der Pyrolyse

Grundsätzlich gibt es 2 Arten der thermischen Vorbehandlung, zum einen die Pyrolyse, bei der die thermische Zersetzung der organischen Bestandteile unter Luftausschluss stattfindet und andererseits die thermische Oxidation, eine Verbrennung mit Hilfe des Luftsauerstoffes. Die thermische Oxidation dient zur direkten Gewinnung von Energie, welche im Zuge der Verbrennung entsteht. Beide können als Vorbehandlung für die Rückgewinnung von anorganischen Wertstoffen angewendet werden. Bei der Pyrolyse entstehen Koks, Öle und Wasserdampf. Das Prinzip der Pyrolyse beruht auf der thermischen Instabilität organischer Stoffe. Durch das Erhitzen kommt es zu einer Depolymerisation, einem aufbrechen der chemischen Bindungen. Ab 250°C spaltet sich Konstitutionswasser ab und im Bereich von 350°C brechen aliphatische Bindungen auf. Im Temperaturbereich von 400 bis 600°C ist die vollständige Zersetzung der organischen Bestandteile in Kohlenstoff (Koks), Pyrolyseöle – und Gase erreicht. Nur wenige Metalle beziehungsweise Legierungen schmelzen in diesem Temperaturbereich, was eine weitgehende Abtrennung der organischen Stoffe aus Schrottabfällen ermöglicht, ohne dass es durch Schmelzen von Metallen zu Verschlackungen kommt. Organische Störkomponenten sind in E – Schrott zum Beispiel Lack – und Kunststoffbeschichtungen, Isoliermaterial, Epoxidharz – Leiterplatten, Isoliermaterial und Gummi. Diese Stoffmischung von organischen Materialien, kombiniert mit Metallen, ist vor allem in Elektronik enthalten und findet sich dementsprechend in Elektroschrott wieder. Die technische Realisierung der Pyrolyse erfolgt in der Regel in Drehrohrreaktoren, in denen das Material

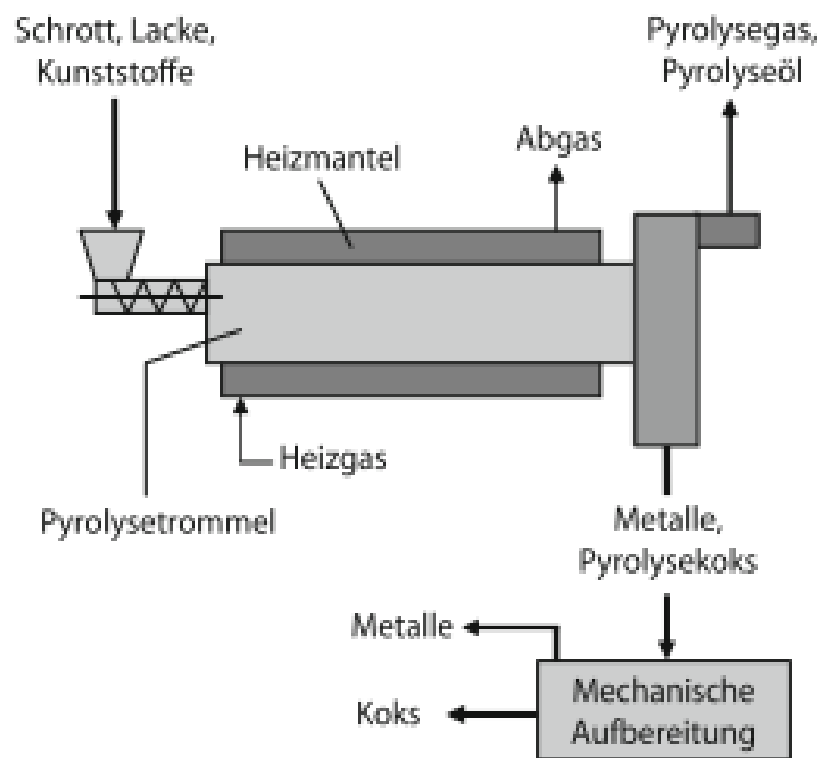


Abbildung 4: Schema eines Drehrohrreaktors; (Martens, 2011, p. 43)

wieder. Die technische Realisierung der Pyrolyse erfolgt in der Regel in Drehrohrreaktoren, in denen das Material

über gasdichte Schleusen ein und ausgetragen. Für die Beheizung des Reaktors sorgt die isolierende und beheizbare Ummantelung mit geeigneten Matten. Der warme Abluftstrom wird über ein Leitungssystem nochmals durch das Innere geleitet, um Energie effizient zu nutzen.

Der Behandlungsschritt nach der Pyrolyse ist eine mechanische Aufbereitung des Rückstands, um Koks von Metallen zu trennen. Durch Zerkleinern zerfällt das Koks zu einem Pulver und kann dann mit Hilfe der Windsichtung von den anorganischen Bestandteilen getrennt werden. Das Pyrolysegas enthält Wasserdampf und Öle in der Dampfphase. Nach Abtrennung des Wasserdampfes sind überwiegend Kohlenwasserstoffe,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $N_2$  enthalten. Darüber hinaus sind zum Teil Halogene wie speziell Brom aus halogenierten Verbindungen enthalten.<sup>16</sup>

## **3.2 Pyrolyseverfahren**

Eine besondere Schwierigkeit stellen Schadstoffe dar. Die Reinigung der Öle und Gase ist aufwendig und verursacht daher Kosten, weshalb diesbezüglich eine technische Realisierung im industriellen Maßstab noch in der Entwicklung ist. Im Versuchsmaßstab wurden jedoch einige Optionen für eine entsprechende Verwertung erprobt.

### **3.2.1 PYROCOM – Verfahren**

Das Verfahren wurde im Auftrag der BASF AG 1998 im Rahmen von Versuchen getestet. Dabei ist die thermische Zersetzung an eine thermische Verbrennung gekoppelt. Die Pyrolyse findet in einem Drehrohr statt. Die thermische Zersetzung der organischen Bestandteile läuft unter reduzierenden Bedingungen ab. Im Zuge dessen verbleiben die Metalle als Rückstand im Pyrolysegut zurück. Die enthaltenen Metalle werden schonend aufgeschlossen, während die im Eintrag vorhandenen Schadstoffe in der reduzierenden Atmosphäre weitgehend zerstört werden sollen. Der Dampfanteil des Einsatzmaterials liegt bei 23-55%. Durch eine Gasbandlung lassen sich 23-43% des Dampfes als Pyrolyseöl abscheiden. Der potentiell flüssige Anteil liegt somit bei 5-19% der Eintragsmasse. Die Verwertung von Pyrolyseprodukten ist schwierig, da es hier einer aufwendigen Reinigung bedarf. Das Gas kann nach einer fünfstufigen Reinigung (Quenche, 3 Wäscher und Aktivkohlefilter) als Heizgas eingesetzt werden. Die Verwertung von Pyrolyseölen ist jedoch die größte Hürde. Der feste Rückstand lässt sich in drei Fraktionen trennen: In Metalle, eine kohlenstoffhaltige Brennstofffraktion und eine deponiefähige Inertstofffraktion. Die Brennstofffraktion ist aufgrund der Belastung durch Schwermetalle ausschließlich in Abfallverbrennungsanlagen realisierbar. Für die Metallkonzentrate ist die Aufarbeitung in einer Sekundärkupferhütte möglich. Wegen der Elementzusammensetzung und dem Halogengehalt ist das Pyrolyseöl für eine petrochemische Aufbereitung nicht geeignet. Die Halogenabscheidung ist ein ungelöstes Problem.<sup>17</sup>

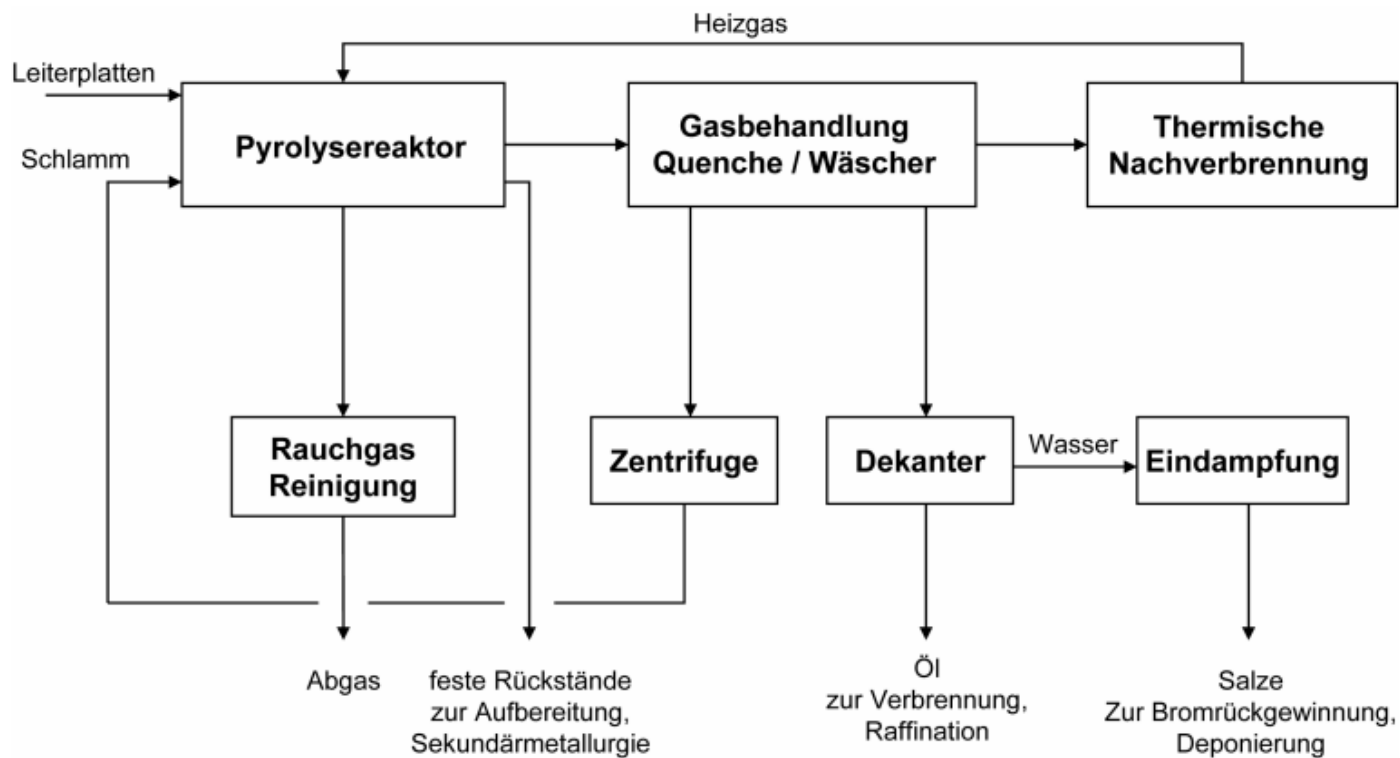


Abbildung 5: Schema Pyrocom-Verfahren; Quindt (1998)

### 3.2.2 Pyromaat – Verfahren

Im Zuge des Pyromaat – Verfahrens wird sich der Problematik der Halogene, hier im speziellen des Broms, angenommen. Dabei wird mittels Vergasung das Brom aus Kunststoffen zurückgewonnen. Es wird eine ähnliche Verteilung des Broms wie bei der Verbrennung angenommen. Die festen Pyrolysebestandteile (Pyrolysekoks) können zu einer Mineralschlacke eingeschmolzen werden. Eine anschließende Verwendung für Baustoffe ist eine Option. Der

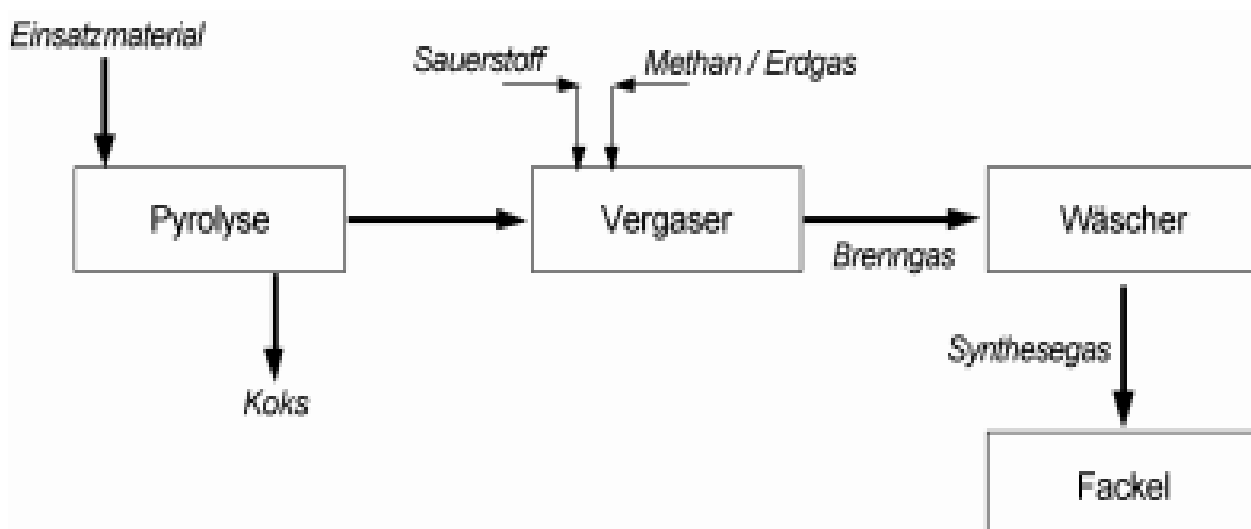


Abbildung 6: Versuchsaufbau Pyromaat - Verfahren; Wolfgang Koch (2007, p. 23)



Dampf wird in einem weiteren Schritt zu Synthesegas umgesetzt. Dieses kann entweder verbrannt oder zur Stromerzeugung anhand eines Elektromotors verwendet werden.

Der Elektroschrott wurde bei 550°C pyrolysiert. Der entstandene Pyrolysedampf konnte anschließend bei 1230°C zu Synthesegas vergast werden (vgl. Abbildung 6). Das Brom selbst wurde mittels alkalischer Behandlung ausgewaschen. Der Rückstand wurde in einem geschlossenen Behälter gesammelt. Dadurch konnten 95% des Broms zurückgewonnen werden. Probleme mit der Bildung von Ablagerungen und Ruß konnten mit dem Einsatz von Hilfgasen weitgehend behoben werden. Hochrechnungen auf einen großtechnischen Maßstab ergeben pro Tonne Einsatzmaterial 53% Synthesegas, 22%Pyrolysekoks und 10-30kg Brom.<sup>18, 19</sup>

### 3.2.3 Haloclean ® - Prozess

Der Haloclean-Prozess beruht auf einer zweistufigen Pyrolyse. Dadurch sollte eine Anreicherung der Halogene in einem Produkt induziert werden. Das konnte in der Praxis jedoch nicht erreicht werden. Hier erwies sich eine thermisch – chemische Behandlung des Pyrolysedampfes als zielführend. Dadurch erhält man Brom, Pyrolysegas, welches als Heizgas für das Verfahren genutzt wird und Pyrolyseöle, die chemisch verwertet werden können.<sup>20</sup>

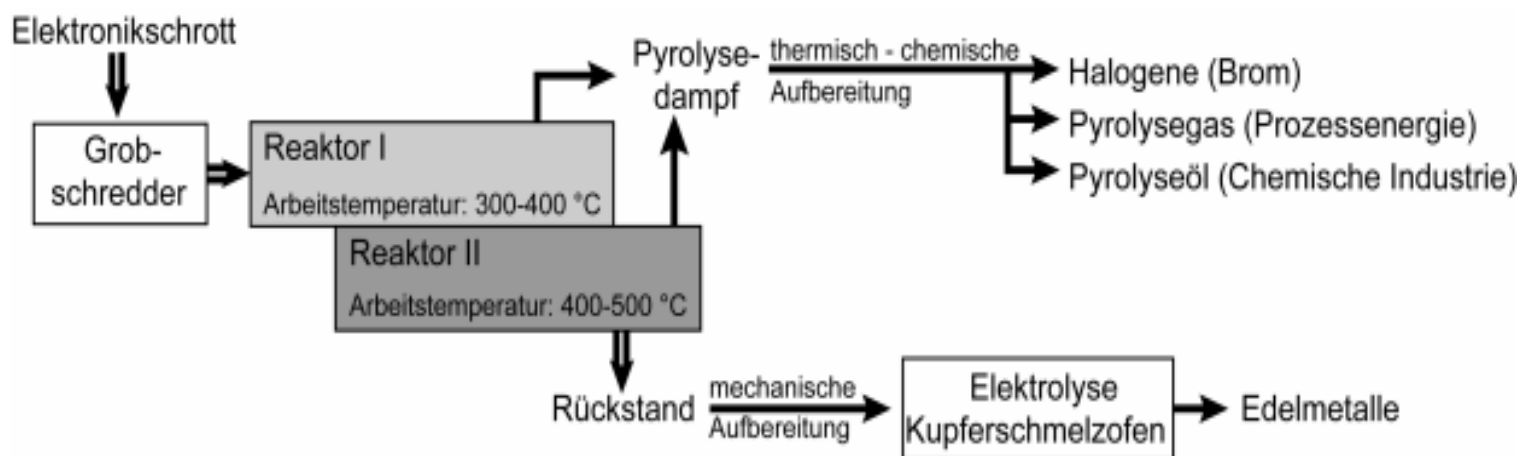


Abbildung 7: Haloclean ® - Prozess (gestufte Pyrolyse); Wolfgang Koch (2007, p. 27)

## 4 Praktischer Teil

In diesem Teil wird zu Anfang die Anlage, mit welcher die Versuche durchgeführt wurden, beschrieben. Dabei erfolgt ein kurzer Abschnitt zur Geschichte des Objekts. Sobald ein Bild zu den Umständen geschaffen worden ist, wird die Durchführung der Versuche protokollartig beschrieben. Den Abschluss bilden Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

### 4.1 Die Versuchsanlage

Die Anlage ist das vorläufige Endresultat, welche basierend auf einem früheren Prototypen (im Prinzip ein Ofen mit Verbindung zu einem Kondensator) von Franz Blauensteiner entwickelt wurde. Franz Blauensteiner hat jahrzehntelange Erfahrung in der Abfall- und Recyclingbranche (Loacker; Vorarlberg) und setzte sich mit großem Interesse und Einsatz mit dem Verfahrensbereich der Pyrolyse auseinander. Sie wurde zu Forschungszwecken gebaut. Langfristiges Ziel der Forschung ist es die Pyrolyse in bestimmten Bereichen des Recyclings als rentables Verfahren zur Rückgewinnung von einerseits Metallen und andererseits Pyrolyseölen zu etablieren. Die Anlage befand sich zum Zeitpunkt der Versuche auf dem Gelände der PIREG & P.A.Z. (Pinzgauer Recycling GmbH und Pinzgauer Altstoffzentrale GmbH). Ursprünglich war die transportable Versuchsanlage in Vorarlberg aufgebaut, wo sie sich zum jetzigen Zeitpunkt auch wieder befindet. In Kooperation mit Harald und Bernhard Altenberger wurde sie in Uttendorf angesiedelt. In das patentierte Projekt wurden neben rund 50.000€ viel Zeit investiert. Darüber hinaus gibt es eine Kooperation mit der Leopold – Franzens – Universität in Innsbruck, um im Bereich der Abfallwirtschaft neue Lösungen zu erforschen beziehungsweise zu realisieren.

#### 4.1.1 Technische Anforderungen an die Versuchsanlage

Um die Energieverluste gering zu halten, ist eine gute Isolierung notwendig. Die Ummantelung des Reaktors mit (Heiz-) Matten ist eine Maßnahme diese Anforderung zu erfüllen. Hinzu kommt der Temperaturbereich des Verfahrens als weiteres Kriterium. Es werden im Zuge der Pyrolyse Temperaturen von über 600°C erreicht und dementsprechend sollten die verbauten Komponenten diesen Temperaturen standhalten. Ein weiterer Punkt ist die Dichtigkeit der Anlage, da es bei thermischen Zersetzungsprozessen unter Umständen zu Reaktionen kommt. Die Zufuhr von Luft kann hier dazu beitragen, die Gefahr von Bränden zu erhöhen. Zur Sicherheit gibt es eine Vorrichtung mit Inertgas, welches Reaktionen unterbindet. Neben mechanischen Feinheiten ist auch die Regelung des Abluftstromes erforderlich. Giftige Dämpfe sollten nicht einfach in Umwelt gelangen können.

## 4.2 Aufbau und Beschreibung der Anlage

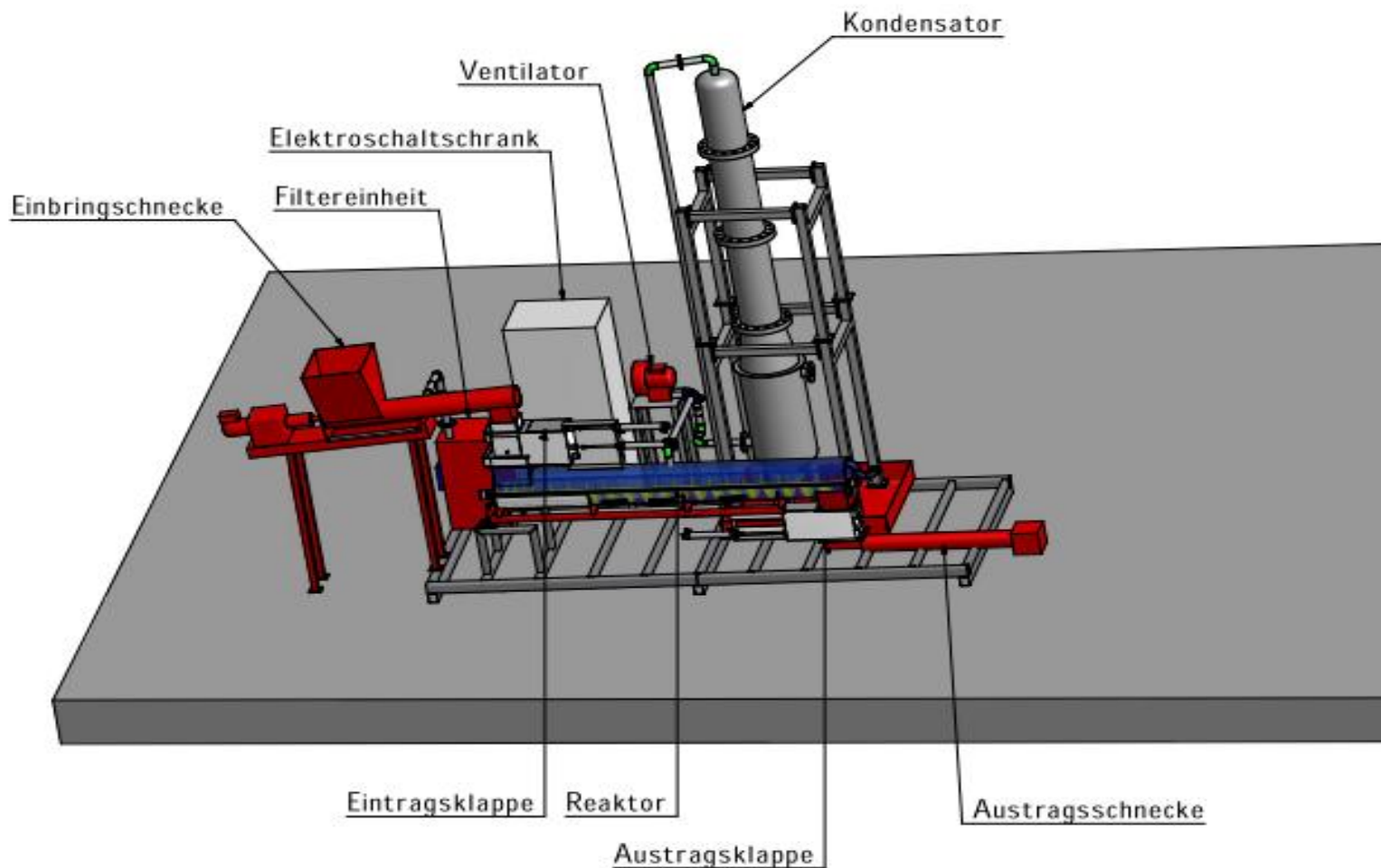


Abbildung 8: Skizze Pyrolyseanlage; Altenberger (2014)

Die wichtigste Komponente der Anlage ist der Reaktor, in dem die thermische Zersetzung stattfindet. Grundsätzlich gibt es drei mechanische Schnecken. Eine motorbetriebene Schnecke sorgt für den Transport des staubartigen WEEE-Materials innerhalb des Reaktors. Die Eintragsmasse wird über einen Trichter (Fassungsvolumen: 40 Liter) in die Anlage eingebracht und anschließend mittels der Einbringschnecke weitergeleitet. Im weiteren Verlauf gelangt die Masse über ein Schleusensystem aus Eintragsklappen, deren Funktion es ist, spontane Reaktionen mit dem Luftsauerstoff im Bereich der Einbringschnecke zu vermeiden, in den vorgeheizten Reaktor. Am anderen Ende des Reaktors wird das Material über die Austragsklappen in die Austragschnecke geschleust, wo es auskühlt und im Anschluss in entsprechenden Behältnissen zur weiteren Verarbeitung und Analyse aufgefangen wird. Am Reaktor selbst sind 3 Temperatursensoren installiert. Ein Markanter Teil der Anlage ist der Kondensator, an welchem ebenfalls 3 Temperaturfühler angebracht sind. Die im Reaktor gebildeten Pyrolysedämpfe werden über ein Abluftsystem mit Hilfe eines Ventilators in den Kondensator angesaugt, wo sie sich in 3 Ebenen von unten nach oben zum Teil in Form von Ölen verflüssigen. Je nach Siedepunkt sammeln sich die entsprechenden Ölfractionen auf den Böden (Vgl. Abbildung 9) Das restliche Gasgemisch wird vom obersten Teil des Kondensators zu einem Ionisator ge-

leitet Die dort durch Spannung erzeugten Sauerstoff – Ionen verbinden sich mit dem CO (Kohlenmonoxid) und setzen es somit zu ungefährlichem CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid) um. Eine weitere Reinigung der Gase erfolgt durch Aktivkohle (Vgl. Abbildung 10). Dabei wird der Strom durch einen entsprechenden Behälter geleitet und auf diese Weise katalytisch gefiltert. Im Bereich des Aktivkohlefilters befindet sich der Sensor eines Messgerätes in Form einer Lanze. Mittels Lanze und angeschlossenem Messgerät wird die Zusammensetzung der Luft gemessen. Schließlich wird sie zum Teil wieder dem Kreislauf zugeführt. Dies hat zur Folge, dass



Abbildung 10: Aktivkohlebehälter

der Sauerstoff im Reaktor gebunden wird und damit zur Sicherheit des Verfahrens beiträgt. Außerdem hält der Abluftstrom die Wärme in einem Kreislauf, was sich positiv auf den Energieverbrauch auswirkt. Als weitere Sicherheitsmaßnahme befindet sich im Bereich der Austragsschnecke am Reaktor eine Verbindung zu reinem Stickstoff, welcher im Fall von spontanen Reaktionen eingesetzt werden kann um wieder inerte Bedingungen herzustellen. Die

Bedienung der Anlage erfolgt über einen Schaltschrank. Hier lassen sich durch separate Ansteuerung der Heizmatten die Temperatur in den unterschiedlichen Bereichen des Reaktors regulieren und des Weiteren die 3 Motoren der Transportschnecken und die Klappen der Anlage je nach Bedarf aktivieren und deaktivieren.<sup>21</sup>

### 4.3 Pyrolyseversuche

Es wurden insgesamt 10 Versuche zur thermischen Zersetzung des organischen Materials durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine bekannte Masse des WEEE – Materials (Staub) in den Reaktor eingebracht und in weiterer Folge ist im Rahmen der Versuchsreihe anhand der Austragsmasse untersucht worden wie viel Gewichts - % der Eintragsmasse im Zuge der Pyrolyse zersetzt wurden. Konkret wurden die Parameter Temperatur und Zeit, also die Verweildauer der Eintragsmasse im Reaktor, im Laufe der Versuche wiederholt geändert. Das Ziel hierbei war es unter möglichst geringem Energieaufwand ein Maximum an Substanz thermisch zu zersetzen.

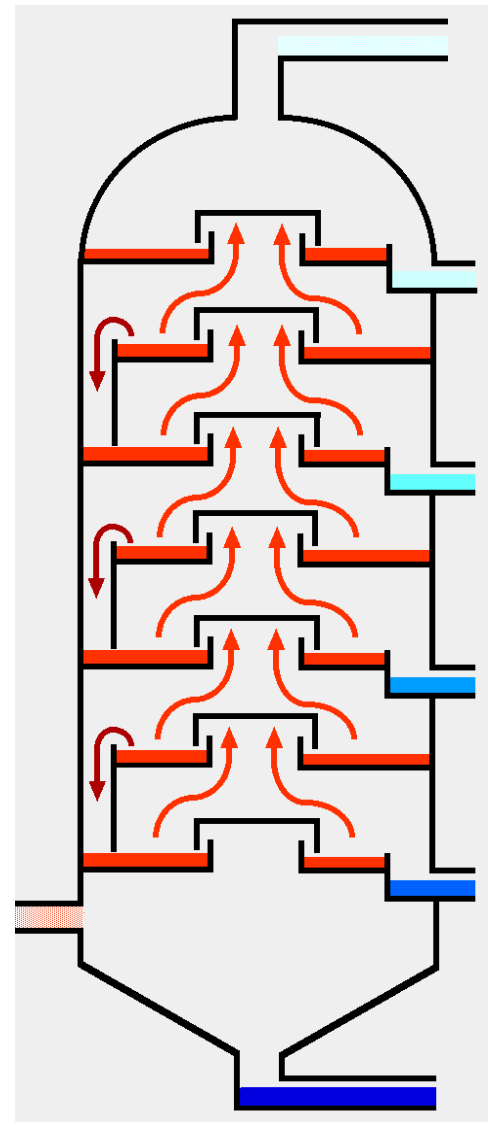


Abbildung 9: Kondensator; [http://www.lte.lu/chimie/8ST\\_e/cours/01st\\_offe/dest/dest.htm](http://www.lte.lu/chimie/8ST_e/cours/01st_offe/dest/dest.htm), 08.2015

### 4.3.1 Durchführung

Im Detail wurden ca. 15 bis 30 kg pro Versuch – aus einem Big Pack mit gesammelten Staubresten einer Recyclinganlage für Elektroschrott – Abfälle entnommen und in den Trichter gefüllt. Dann wurden die Abfälle mithilfe der Eintragschnecke über die Eintragsklappen in den vorgewärmten Reaktor eingebracht. Während der Staub im Reaktor verweilte, wurde alle 15 Minuten die Reaktorschnecke betätigt, um mittels Verwirbelung eine bessere thermische Zersetzung zu erreichen. Im Verlauf eines Versuches wurde die Zusammensetzung des Abluftstromes über den Sensor eines entsprechenden Gerätes permanent gemessen und der Kohlenmonoxidgehalt dokumentiert. Die Messung der Abluftzusammensetzung erfolgte direkt im Bereich des Aktivkohlebehälters. Im Verlauf der Versuchsreihe wurden Verweildauer und die Temperatur modifiziert. Wodurch die optimale Verweildauer bei niedrigstem Energieaufwand herausgefunden werden sollte.

Die Temperatur exakt einzustellen, erwies sich anfangs in der Praxis als durchaus schwierig. Die Temperaturen waren im oberen und unteren Bereich des Reaktors meist unterschiedlich und darüber hinaus erfolgten vorgenommene Änderungen zeitverzögert. Eine Temperaturerhöhung war mit kurzer Verzögerung bemerkbar. Eine Temperaturreduzierung erfolgt mit starker Verzögerung, da die Isolierung offenbar relativ effektiv war. Um die Versuche miteinander besser vergleichen zu können, wurde probiert in den Versuchen bei unterschiedlicher Verweildauer im gleichen Temperaturbereich zu arbeiten. Für die Auswertung wurde jeweils die Durchschnittstemperatur des Reaktorbodens (ein Wert/15 Minuten) herangezogen.

### 4.3.2 Probleme und Korrekturen

Beim elften Versuch versagte die Motorschnecke den Dienst. Grund dafür waren Verschlackungen. Sie wurden von Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt (Mp) verursacht. Es kam aufgrund zusätzlicher technischer Probleme zu keinem weiteren Versuch im Rahmen dieser Arbeit. Folgend werden Probleme, die bei der Durchführung der Versuche aufgetreten sind, aufgelistet und diskutiert.

Tabelle 4: Schmelzpunkte; <http://www.lenntech.de/data-pse/schmelzpunkt.htm> (07.2015)

| Metall | Abkürzung | Mp [°C] |
|--------|-----------|---------|
| Zinn   | Sn        | 232     |
| Blei   | Pb        | 327     |
| Zink   | Zn        | 420     |

Vom ersten Versuch an wurden durchgängig Temperaturen über 330°C erreicht. Zinn wird generell zum Löten verwendet und hat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt. Das Ausgangsmaterial besteht aus Staub von geschredderten EAGs. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass es bereits ab dem ersten Versuch zur Bildung von Verschlackun-

gen kam. Im Zuge des elften Versuches blockierten sie die Reaktorschnecke und eine Reinigung der Anlage von den Verschlackungen stellte sich als aufwendig heraus. Dabei wurden 15kg verschlacktes Material ausgetragen. Sie wurden auf die bisherigen Versuche aufgeteilt. Der zusätzliche Austrag wurde prozentual in Relation zum Eintragsgewicht auf die 10 Versuche aufgeteilt. Die Neuberechneten Daten sind in den Ergebnissen enthalten.

Ein weiteres Problem war das Erreichen des maximalen Ölstandes im Kondensator. Es wurde versucht, über die Schläuche, welche an den Böden der Kondensatorstufen angebracht waren, den Füllstand zu verringern. Diese Maßnahme reichte jedoch nicht aus, um für weitere Versuche eine Gasabsaugung ohne Probleme weiter zu gewährleisten. Die Pyrolysedämpfe verflüssigten schon im Bereich der Gasabsaugung, also bevor sie den Kondensator erreichten. Deshalb kam letztendlich auch die Gasabsaugung selbst zum Stillstand, da der Dampf zuerst kondensierte und sich dann in Form von Bitumen verfestigte. Das Bitumen verklebte dann schlussendlich die Komponenten der motorbetriebenen Gasabsaugung. Die Reinigung des Antriebs von der Bitumenschicht stellte sich ebenfalls als aufwendig heraus.

### 4.3.3 Auswertung und Ergebnisse

Tabelle 5: Ergebnisse Pyrolyseversuche

| Versuch | Datum      | T [°C] | Zeit [min] | Eintrag [kg] | Austrag [kg] | Verlust [%] | kW/h  | kWh/kg Austrag |
|---------|------------|--------|------------|--------------|--------------|-------------|-------|----------------|
| A       | 05.02.2014 | 333    | 90         | 17.50        | 14.99        | 14.34       | 16.30 | 6.49           |
| B       | 04.02.2014 | 367    | 90         | 22.10        | 21.07        | 4.66        | 19.10 | 18.54          |
| C       | 11.02.2014 | 380    | 180        | 21.18        | 20.12        | 5.00        | 11.70 | 11.04          |
| D       | 18.02.2014 | 384    | 360        | 30.26        | 26.02        | 14.01       | 16.70 | 3.94           |
| E       | 06.02.2014 | 411    | 90         | 21.05        | 19.66        | 6.60        | 4.50  | 3.24           |
| F       | 06.02.2014 | 425    | 120        | 21.15        | 18.50        | 12.53       | 17.00 | 6.42           |
| G       | 10.02.2014 | 426    | 240        | 18.63        | 15.52        | 16.69       | 14.00 | 4.50           |
| H       | 03.02.2014 | 430    | 135        | 18.15        | 12.68        | 30.13       | 7.70  | 1.41           |
| I       | 11.02.2014 | 450    | 120        | 20.70        | 16.74        | 19.13       | 6.70  | 1.69           |
| J       | 10.02.2014 | 501    | 240        | 20.56        | 14.59        | 29.04       | 13.30 | 2.23           |

Der kW/h – Verbrauch variierte von Versuch zu Versuch sehr stark. Aufgrund der niedrigen Anzahl der Versuche ist es nicht möglich wirkliche Trends zu herauszufiltern. Ziel war es, so wenig kW/h pro kg Austrag aufzuwenden wie möglich. Die Temperatur sank nach dem Erwärmen immer nur langsam. Es wurde vor dem Austrag aus Sicherheitsgründen immer zugewartet, bis die Temperatur im Reaktor etwas gefallen war. Der Austragvorgang selbst, wurde nicht zu Verweildauer dazugerechnet. Es dauerte jedoch teilweise bis zu 30 min. bis der Vorgang abgeschlossen war. Das heißt, dass es aufgrund der technischen Voraussetzung nicht möglich war, alles zum gleichen Zeitpunkt auszutragen. Hier konnte das Material länger verweilen. Die Vorgehensweise war jedoch bei jedem Versuch gleich. Bei den Versuchen mit höheren Temperaturen, ist davon auszugehen, dass während des Austrags noch mehr Energie für thermische Prozesse vorhanden war. Möglicherweise ist der niedrigere Energieaufwand in den Versuchen mit den höchsten Temperaturen damit erklärbar.

Die Übersicht der Temperatur gegen die Verweildauer (Vgl. Abbildung 11) zeigt, dass bei gleicher Verweildauer und höherer Temperatur meist mehr vom Eintrag thermisch zersetzt wird. Bei gleicher Temperatur und längerer Verweildauer besteht ebenfalls ein positiver Zusammenhang. Die 14.34% Gewichtsverlust bei 90 Minuten und jene 30.13% bei 135 Minuten passen jedoch eindeutig nicht ganz ins Bild.

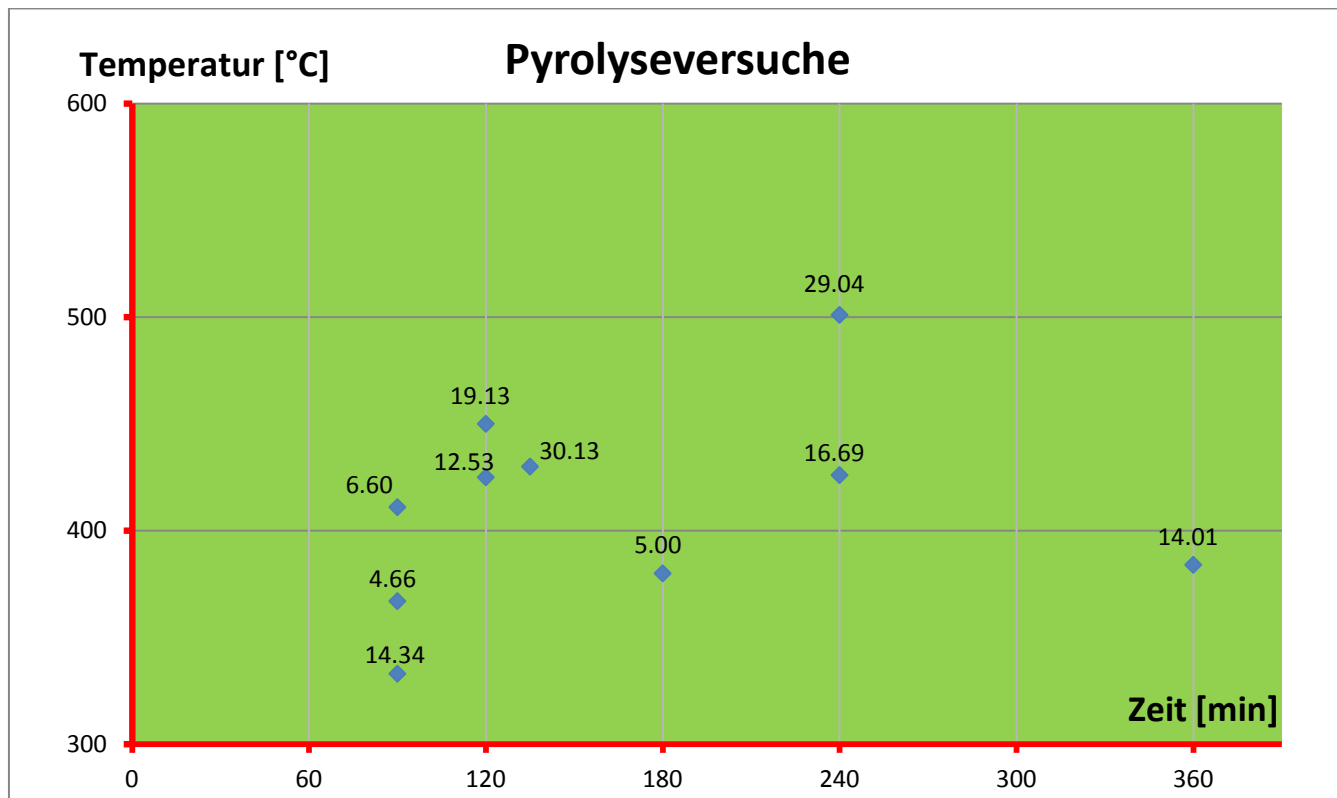


Abbildung 11: Thermische Zersetzung der Eintragsmasse in [%]

#### 4.4 Analyse

Ausgehend von einigen Stichproben aus den Versuchen, wurde der feste Pyrolyserückstand in einem mittels ICP Labor auf seine Bestandteile analysiert. Ein Vergleich mit nicht pyrolysiertem Material sollte Aufschlüsse zu Beschaffenheit des WEEE vor und nach der Pyrolyse geben. Dafür wurde das Material in einer Kugelmühle zerkleinert und homogenisiert und danach mit einem Magneten behandelt um den Anteil der ferromagnetischen Metalle zu reduzieren.<sup>22</sup> Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

Tabelle 6: E-Schrott-Staub nicht pyrolisiert; Böhler Analytik GmbH (2014, p. 3)

|                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| <b>ProbeNr:</b>             | <b>111054</b>                     |
| <b>Bezeichnung</b>          | E-Schrott-Staub nicht pyrolisiert |
| <b>Probenahmeart:</b>       | Stichprobe                        |
| <b>Anlieferungszustand:</b> | Kunststoffbeutel                  |

| Parameter                                  | Ergebnis        | Einheit |
|--|-----------------|---------|
| Lufttrocknen (<30°C)                       |                 |         |
| Zerkleinerung Scheibenschwingmühle <250 µm |                 |         |
| Trockenrückstand                           | 98,4 %          |         |
| Glührückstand (Aschegehalt 550°C)          | 40,9 %          |         |
| Heizwert (Ho)                              | 19.000 kJ/kg TS |         |
| HNO <sub>3</sub> /HF-Druckaufschluss       |                 |         |
| Aluminium (ICP)                            | 8.000 mg/kg TS  |         |
| Arsen (ICP)                                | 44 mg/kg TS     |         |
| Blei (ICP)                                 | 11.000 mg/kg TS |         |
| Cadmium (ICP)                              | 72 mg/kg TS     |         |
| Chrom (ICP)                                | 580 mg/kg TS    |         |
| Cobalt (ICP)                               | 410 mg/kg TS    |         |
| Eisen (ICP)                                | 12.000 mg/kg TS |         |
| Gold (ICP)                                 | 140 mg/kg TS    |         |
| Kupfer (ICP)                               | 28.000 mg/kg TS |         |
| Nickel (ICP)                               | 1.200 mg/kg TS  |         |
| Palladium (ICP)                            | < 50 mg/kg TS   |         |
| Platin (ICP)                               | < 50 mg/kg TS   |         |
| Quecksilber (KD-AAS)                       | 5,7 mg/kg TS    |         |
| Silber (ICP)                               | 110 mg/kg TS    |         |
| Zink (ICP)                                 | 11.000 mg/kg TS |         |
| Zinn (ICP)                                 | 9.400 mg/kg TS  |         |

Die Probe enthielt zu über 50% organische Anteile, das heißt dieser Anteil stellt das Maximum, was an einer Trennung durch thermische Zersetzung zu erreichen ist dar. Demnach liegt der Anteil der Metalle bei 40.9% der Trockensubstanz. Besonders die Werte von Aluminium, Blei, Eisen, Kupfer, Zink und Zinn waren relativ hoch. Darüber hinaus wies die Probe mit 140mg Goldanteil/kg TS bzw. 110mg Silber pro kg TS eine interessante Menge an Edelmetallen auf. Nachdem es sich hier um eine Stichprobe handelt, ist eine Hochrechnung auf die Probengesamtheit, beziehungsweise das Gesamte Ausgangsmaterial für die Pyrolyse nicht zulässig.

Die Stichprobe (Vgl. Tabelle 7) zeigte im Vergleich zum nicht pyrolisierten Material (Vgl. Tabelle 6) erwartungsgemäß einen höheren Anteil des Glührückstands. Die Pyrolyse führte hier nicht zu einer kompletten Trennung der organischen Bestandteile aus dem Metallstaubgemisch. Auch hier zeigten sich durchwegs hohe Anteile an werthaltigen Metallen, die für eine weitere Behandlung (etwa Kupferhütte, Vgl. 3.2.1 PYROCOM – Verfahren) geeignet wären. Um genaueren Aufschluss zur Beschaffenheit des WEEE-Staubes wäre eine größere Stichprobenanzahl notwendig. Hierbei könnten genauere Schlüsse zur Rentabilität von Pyrolyseverfahren gewonnen werden.



Tabelle 7: E-Schrott-Staub pyrolisiert; Böhler Analytik GmbH (2014, p. 1)

|                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| <b>ProbeNr:</b>             | <b>111052</b>                 |
| <b>Bezeichnung</b>          | E-Schrott-Staub pyrolisiert 1 |
| <b>Probenahmeart:</b>       | Stichprobe                    |
| <b>Anlieferungszustand:</b> | Glasbehälter 100 ml           |

| Parameter                            | Ergebnis | Einheit  |
|--------------------------------------|----------|----------|
| Trockenrückstand                     | 99,6     | %        |
| Glührückstand (Aschegehalt 550°C)    | 90,7     | %        |
| Heizwert (Ho)                        | < 500    | kJ/kg TS |
| HNO <sub>3</sub> /HF-Druckaufschluss |          |          |
| Aluminium (ICP)                      | 5.500    | mg/kg TS |
| Arsen (ICP)                          | 200      | mg/kg TS |
| Blei (ICP)                           | 22.000   | mg/kg TS |
| Cadmium (ICP)                        | 260      | mg/kg TS |
| Chrom (ICP)                          | 440      | mg/kg TS |
| Cobalt (ICP)                         | 240      | mg/kg TS |
| Eisen (ICP)                          | 13.000   | mg/kg TS |
| Gold (ICP)                           | < 50     | mg/kg TS |
| Kupfer (ICP)                         | 50.000   | mg/kg TS |
| Nickel (ICP)                         | 660      | mg/kg TS |
| Palladium (ICP)                      | < 50     | mg/kg TS |
| Platin (ICP)                         | < 50     | mg/kg TS |
| Quecksilber (KD-AAS)                 | 0,11     | mg/kg TS |
| Silber (ICP)                         | 110      | mg/kg TS |
| Zink (ICP)                           | 11.000   | mg/kg TS |
| Zinn (ICP)                           | 5.000    | mg/kg TS |

## 4.5 Diskussion der Ergebnisse

Es gelang teils nur schwer in einzelnen Versuchen die Temperatur exakt einzustellen. Darüber hinaus gibt es unter den Ergebnissen (Vgl. Abbildung 11) zwei extreme Ausreißer (bei 90 min. 14.34%, bei 135min 30.13%). Die Ausreißer dürften auf Arbeitsfehlern beruhen. Ein falscher Wert beim Einwiegen könnte sie erklären. Ferner wäre eine inhomogene Verteilung der organischen Reste im Big Pack eine mögliche Fehlerquelle. Prinzipiell lässt sich jedoch ein Zusammenhang zwischen der Masse an zersetztem Material, der Verweildauer und der Temperatur ableiten. Dieser besteht insofern, als das mit längerer Verweildauer auch mehr an Material zersetzt wurde. Des Weiteren führte demnach eine Erhöhung der Temperatur ebenso dazu, dass bei gleicher Verweildauer mehr an Material thermisch zersetzt wurde. Um diese Aussagen besser belegen zu können, wäre eine größere Anzahl an Versuchen notwendig. Prinzipiell wurde die in der Problemstellung angeführte Zielvorgabe, nicht nur über Versuche, sondern auch über die Voraussetzungen der Anlage und Optimierungsmöglichkeiten, zu bearbeiten im Rahmen der praktischen Versuche erreicht. Die Analyse des Pyrolysematerials im Vergleich mit nicht pyrolisiertem Material zeigte deutlich, dass der Anteil der organischen Bestandteile verringert werden konnte und eine weitere Behandlung zur Rückgewinnung von Metallen möglich ist.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurden vor allem Probleme, die durch WEEE entstanden sind aufgezeigt. Mit Verordnungen zu Recyclingquoten dieser Stoffe wurden Rahmenbedingungen zur Aufarbeitung geschaffen. Der aktuelle Stand der Technik zeigte, dass es hier durchaus Erfahrungen gibt. Die Abtrennung von organischen Bestandteilen in WEEE-Gemischen ist im Zuge von thermischen Zersetzungsprozessen eine Möglichkeit, Wertstoffe zurückzugewinnen. Im Bereich der Probleme durch Halogenverbindungen gibt es erprobte Lösungsansätze, deren Umsetzung im industriellen Maßstab als realisierbar erscheint. Die Behandlung des zersetzten Materials (gasförmig und flüssig) wurde nicht vorgenommen, stellt das Verfahren jedoch vor große technische Herausforderungen.

Die praktische Anwendung zeigte, dass die thermische Behandlung vielerlei Feinheiten im Bereich von Maschinen, Verfahrenstechnik und thermisch – chemischen Prozessen erfordert. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass es noch Verbesserungspotential in Bezug auf Anlage und Verfahrensschritte gibt. Eine Realisierung der Trennung organischer von metallischen Bestandteilen aus einem Gemisch konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei konnte einige Zusammenhänge mit der einwirkenden Temperatur und der Verweildauer des Pyrolysegutes im Reaktor bestätigt werden. Die Analyseergebnisse gaben Aufschlüsse zur genaueren Beschaffenheit des pyrolisierten und nicht pyrolisierten Materials.

Um in Zukunft die Menge an WEEE wieder nutzbar zu machen, stelle sich die Anwendung der Pyrolyse als praktikable Methode heraus. Die Aufgabenstellung ist aufgrund der Beschaffenheit der Abfälle komplex, mit entsprechender Technologie jedoch zu lösen. Die Entwicklung von wirtschaftlicher Technologie spielt dabei eine entscheidende Rolle. Hierbei können nicht nur Rohstoffe und Energie zurückgewonnen werden, sondern auch die Umwelt entlastet werden. Die Reduzierung von deponiebedürftigem Material hat in jedem Fall positive Auswirkungen für Industrie und Umwelt.

## 6 Referenzen

### 6.1 Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| ABBILDUNG 1: RÜCKKOPPLUNGSSHEMA; BECKER UND DÖRFLER (1989, P. 7).....   | 5  |
| ABBILDUNG 2: DEFINITIONSVERSUCH DES ROHSTOFFKREISLAUFS.....   | 5  |
| ABBILDUNG 3: VERWERTUNGSMÖGLICHKEITEN DER WEEE-FRAKTIONEN; WOLFGANG KOCH (2007, P. 28) .....  | 10 |
| ABBILDUNG 4: SCHEMA EINES DREHROHRREAKTORS; (MARTENS, 2011, P. 43) .....  | 11 |
| ABBILDUNG 5: SCHEMA PYROCOM-VERFAHREN; QUINDT (1998) .....  | 13 |
| ABBILDUNG 6: VERSUCHHAUFBAU PYROMAAT - VERFAHREN; WOLFGANG KOCH (2007, P. 23).....  | 13 |
| ABBILDUNG 7: HALOCLEAN <sup>®</sup> - PROZESS (GESTUFTE PYROLYSE); WOLFGANG KOCH (2007, P. 27).....   | 14 |
| ABBILDUNG 8: SKIZZE PYROLYSEANLAGE; BERNHARD ALTENBERGER .....  | 16 |
| ABBILDUNG 9: KONDENSATOR; <a href="http://www.lte.lu/chimie/8st_e/cours/01stoffe/dest/dest.htm">HTTP://WWW.LTE.LU/CHIMIE/8ST_E/COURS/01STOFFE/DEST/DEST.HTM</a> , 08.2015 ..... | 17 |
| ABBILDUNG 10: AKTIVKOHLEBEHÄLTER .....  | 17 |
| ABBILDUNG 11: THERMISCHE ZERSETZUNG DER EINTRAGSMASSE IN [%].....   | 20 |

### 6.2 Tabellenverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| TABELLE 1: RÜCKNAHMEMENGEN B2C VON 2006-2010; (UMWELTBUNDESAMT, 2013, P. 9).....  | 7  |
| TABELLE 2: RÜCKNAHMEMENGEN B2B VON 2006-2010; (UMWELTBUNDESAMT, 2013, P. 10) .....  | 8  |
| TABELLE 3: VERWERTUNGSQUOTEN 2010; (UMWELTBUNDESAMT, 2013, P. 23) .....   | 9  |
| TABELLE 4: SCHMELZPUNKTE; <a href="http://www.lenntech.de/data-pse/schmelzpunkt.htm">HTTP://WWW.LENNTech.DE/DATA-PSE/SCHMELZPUNKT.HTM</a> (07.2015) ..... | 18 |
| TABELLE 5: ERGEBNISSE PYROLYSEVERSUCHE .....  | 19 |
| TABELLE 6: E-SCHROTT-STAU NICHT PYROLISIERT; BÖHLER ANALYTIK GMBH (2014, P. 3) .....  | 21 |
| TABELLE 7: E-SCHROTT-STAU PYROLISIERT; BÖHLER ANALYTIK GMBH (2014, P. 1) .....  | 22 |

### 6.3 Literaturverzeichnis

Altenberger, B. (2014). Skizze der Pilotanlage (schriftlich).

Becker, K.-H., & Dörfler, M. (1989). *Dynamische Systeme und Fraktale: Computergrafische Experimente mit Pascal* (3., bearbeitete Auflage). Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.

Blauensteiner, F. (Februar 2014) (Gespräch).

Boerrigter, H. Implementation of Thermal Processes for Feedstock Recycling of Bromine and Antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 2, ECN-C--01-110, ECN Biomass, 2001.

Böhler Analytik GmbH (April 2014) (Schriftlich).

Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG, Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz 2005.

- Jie, G., Ying-Shun, L., & Mai-Xi, L. (2008). Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2), 185–189. doi:10.1016/j.jaap.2008.08.007
- Martens, H. (2011). *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag. Retrieved from <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10422276>
- Meirer, M. (Februar 2014) (Gespräch).
- Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., & Conesa, J. A. (2009). Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), 68–78. doi:10.1016/j.jaap.2008.10.023
- Ossimitz, G., & Lapp, C. (2006). *Das Metanoia-Prinzip: Eine Einführung in systemisches Denken und Handeln*. Hildesheim: Franzbecker.
- Quindt, J. (1998). *Zur Bewertung der Aufbereitung pyrolysierter Leiterplatten*. Techn. Univ., Diss.--Clausthal, 1998. Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger.
- Schlummer, M., Gruber, L., Mäurer, A., Wolz, G., & van Eldik, R. (2007). Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere*, 67(9), 1866–1876. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.077
- Terakado, O., Ohhashi, R., & Hirasawa, M. (2013). Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 216–221. doi:10.1016/j.jaap.2012.10.022
- Wolfgang Koch. (2007). *Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikgeräten - die „Haloclean“-Pyrolyse* (Dissertation). Universität Stuttgart, Stuttgart.

## 6.4 Endnoten

- 
- <sup>1</sup> Moltó, Font, Gálvez, and Conesa (2009, p. 68)
- <sup>2</sup> Schlummer, Gruber, Mäurer, Wolz, and van Eldik (2007, p. 1866)
- <sup>3</sup> Martens (2011, pp. 42f)
- <sup>4</sup> Schlummer, Gruber, Mäurer, Wolz, and van Eldik (2007, p. 1866)
- <sup>5</sup> Ossimitz and Lapp (2006, p. 16)
- <sup>6</sup> Ossimitz and Lapp (2006, p. 16)
- <sup>7</sup> Becker and Dörfler (1989, p. 7)
- <sup>8</sup> Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG, 2005
- <sup>9</sup> Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG, 2005
- <sup>10</sup> Wolfgang Koch (2007, pp. 7f)
- <sup>11</sup> Martens (2011, p. V)
- <sup>12</sup> Jie, Ying-Shun, and Mai-Xi (2008, p. 185)
- <sup>13</sup> Wolfgang Koch (2007, pp. 13–16)
- <sup>14</sup> Terakado, Ohhashi, and Hirasawa (2013, p. 217)
- <sup>15</sup> Wolfgang Koch (2007, p. 21)
- <sup>16</sup> Martens (2011, pp. 42f)
- <sup>17</sup> Wolfgang Koch (2007, pp. 21–23)
- <sup>18</sup> Boerrigter (p. 16)
- <sup>19</sup> Wolfgang Koch (2007, pp. 23f)
- <sup>20</sup> Martens (2011, p. 287)
- <sup>21</sup> Meirer (2014)
- <sup>22</sup> Blauensteiner (2014)