

Haloclean – Thermisch-chemisches Recycling von Elektronikschrott

A. Hornung, H. Seifert, ITC

Einleitung

Eine steigende Nachfrage nach elektronischen Geräten und die immer kürzeren Innovationszyklen lassen auch das Aufkommen an Elektro(nik)altgeräten künftig noch verstärkt ansteigen. Die neuen EU-Richtlinien sehen vor, dass im Rahmen der Produktverantwortung den Herstellern und Vertriebern solcher Produkte die Rücknahme zur Verwertung oder Beseitigung übertragen wird. Es ist davon auszugehen, dass voraussichtlich ab 2005 die WEEE-Direktive (Elektroschrottverordnung) (WEEE Directive on Recycling of waste electrical and electronic equipment) [1] in nationales Recht umgesetzt sein wird. Sie regelt Rücknahme und Recycling von Elektronikprodukten ab dem Jahr 2006 und gibt dabei den Herstellern Recyclingquoten vor. Damit werden die notwendigen Voraussetzungen für eine leistungsfähige und ökologisch effiziente Recyclingwirtschaft geschaffen, die die Quoten bis Ende 2006 erreichen muss.

Die „WEEE“ beschreibt lediglich die Rahmenvorgaben, die nähere Ausgestaltung wird den Mitgliedsstaaten überlassen bleiben. So enthält die WEEE keine Vorgaben bezüglich der Organisation von Rücknahmesystemen oder Vorgaben an Verwertungsverfahren oder -techniken. Im Sinne der Nachhaltigkeitsüberlegungen muss jedoch ein erhebliches Interesse am Einsatz von Verfahren oder Techniken bestehen, die zu einer größtmöglichen Schonung von Ressourcen beitragen. Dieses Ziel wird am Forschungszentrum Karlsruhe verfolgt, in-

dem eine ökonomisch und ökologisch tragbare Verwertungsmöglichkeit geschaffen wird, die die wirtschaftlichen, sozialen und umweltspezifischen Dimensionen einer nachhaltigen Entwicklung erfüllt.

Das Forschungszentrum Karlsruhe (ITC-TAB) entwickelt in Zusammenarbeit mit der Firma Sea Marconi Technologies (Turin, Italien) unter dem Synonym „Haloclean“ [2] im Verbund mit mehreren europäischen Projektpartnern ein industrielles Verfahren zur Verarbeitung von schadstoffbelasteten Kunststoffen aus der Demontage von Elektroaltgeräten mittels einer Kaskade aus gasdichten Drehrohren zur Pyrolyse [3] unter Einbindung der bestehenden Pydra-Anlage (Abb. 1). Durch dieses Verfahren sollen aus den in großen Mengen anfallenden hoch schadstoffbelasteten Kunststoffabfällen qualitativ hochwertig verwertbare Fraktionen erzielt werden. Wesentliches Ziel ist die hohe Wertschöpfung aus dem Feststoff (Edelmetalle und Nicht-FE-Metalle), eine stoffliche bzw. energetische Verwertung des Gas- und Ölanteils sowie eine Rückgewinnung von Brom als Bromwasserstoff.

Die Notwendigkeit des Handelns hat ebenso das Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg dazu bewogen, durch das ITC-TAB ein regionales Netzwerk aufzubauen, welches sich diesem Themengebiet stellt und bis 2004 eine erste Testphase der zu realisierenden technischen Anlage bei R-plus in Eppingen vorsieht. (Abb. 2)



Abb. 1: Haloclean-Pydra. Die Haloclean-Pydra-Anlage im Umwelttechnikum Gebäude 691. Die Anlage erstreckt sich über zwei Etagen. Die Drehrohre sind an Brennkammer, Gaswäscher, Kühler und Probenahmeeinrichtungen gekoppelt.

Die im Folgenden aus Labor- und Pilotanlagenversuchen dargestellten Ergebnisse sowie die erarbeiteten verfahrenstechnischen Details und Randbedingungen lassen eine derartige Verfahrensweise im industriellen Maßstab realistisch erscheinen.

Der Haloclean –Prozess

Die Idee des Prozesses ist eine thermisch-chemische Behandlung in mit Schnecken bestückten Drehrohren: Halogenhaltige Materialien werden in „halogenfreie“ Öle zersetzt, zurück bleibt ein Rückstand für die Edelmetall-

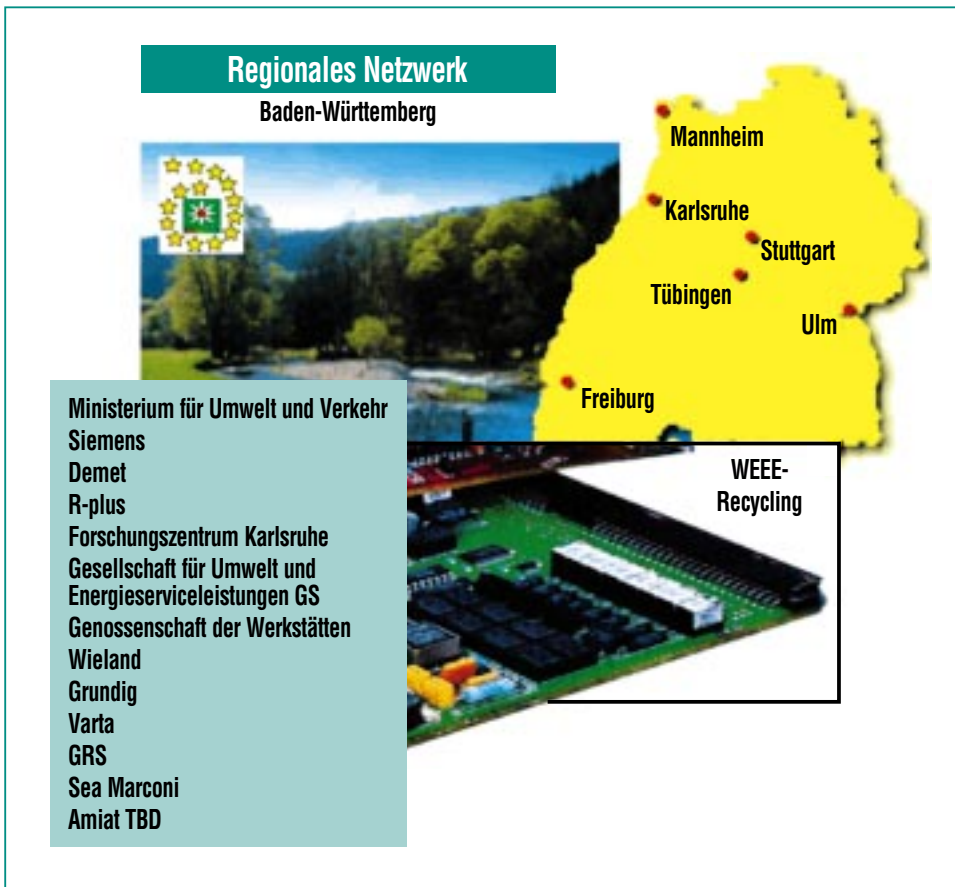


Abb. 2: Regionales Netzwerk Baden-Württemberg. Ein Regionalverbund, der aus überregionalen, regionalen als auch internationalen Kooperationspartnern besteht. Am Beispiel ausgewählter Land- und Stadtkreise soll der Weg der Elektronikgüter und des Elektronikschrottes beschrieben und bewertet werden. Die Halocleantechnik sowie die daraus erhaltenen Fraktionen werden von den industriellen Partnern auf ihre Praktikabilität und Einsatzfähigkeit getestet und untersucht. Im Rahmen des begleitenden EU-Projektes Haloclean werden derzeit vergleichbare Netze in Süd- und Nord-Italien als auch in Frankreich/Lothringen angestrebt.

gewinnung. Eine Abtrennung von Chlor und Brom kann durch Zugabe von oder Nachbehandlung der Pyrolyseöle mit Scavengern (Abfangreagenzien) und Katalysatoren gesteuert werden. Eine günstige Alternative hierzu stellt die nachgeschaltete Dekontamination des schadstoffbefrachteten Stromes mittels einer H-Transfer-Reaktion in geschmolzenem Polypropylen dar. Hierbei

werden unter entsprechenden Randbedingungen nahezu selektiv die bromierten organischen Verbindungen in Bromwasserstoff und bromierte aliphatische Verbindungen überführt (Abb. 3).

Das Reaktorkonzept besteht aus gasdichten Drehrohren (Abb. 4). Das erste Drehrohr ist mit einer Förderschnecke bestückt und mit der PYDRA-Anlage als Reak-

torkaskade geschaltet. Mit den Kunststoffen werden Edelstahlkugeln als Wärmeüberträger mit eingefördert. Die Verweilzeit ist im ersten Drehrohr durch die Förderschnecke stufenlos und exakt einstellbar.

Die Kaskadenschaltung wird dazu verwendet eine möglichst große Menge des Polymeres in die Gasphase zu überführen und den Anteil an kohlenstoffhaltigem Rückstand zu minimieren. Gleichzeitig wird durch die Wahl der optimalen Temperaturniveaus ein möglichst hoher Austrag der halogenhaltigen Schadkomponenten aus dem Rückstand erreicht.

Die typischen Einsatzstoffe des Halocleanverfahrens sind Fraktionen des Elektronikschrottes aber auch gemischte Fraktionen. In der Testanlage am Forschungszentrum Karlsruhe wurden hinsichtlich des Edelmetallgehaltes minderwertige und hochwertige Leiterplatten untersucht sowie Produktionsausschussware aus der Handy- und Chip-Industrie, Gehäusefraktionen der Firmen Electrocyling in Goslar und R-plus in Eppingen. Die Polymermatrix variiert dabei zwischen den Duroplasten Phenolharze und Epoxidharze bis hin zu hauptsächlich thermoplastischen Mischungen auf ABS Basis. Die festen Rückstände nach der Pyrolyse haben einen Gewichtsanteil von 0,5 % bei Gehäusefraktionen bis hin zu 80 % bei Platinenfraktionen und bestehen im Wesentlichen aus Glasmatten, inerten Füllstoffen, Metallen und Kohlenstoff.

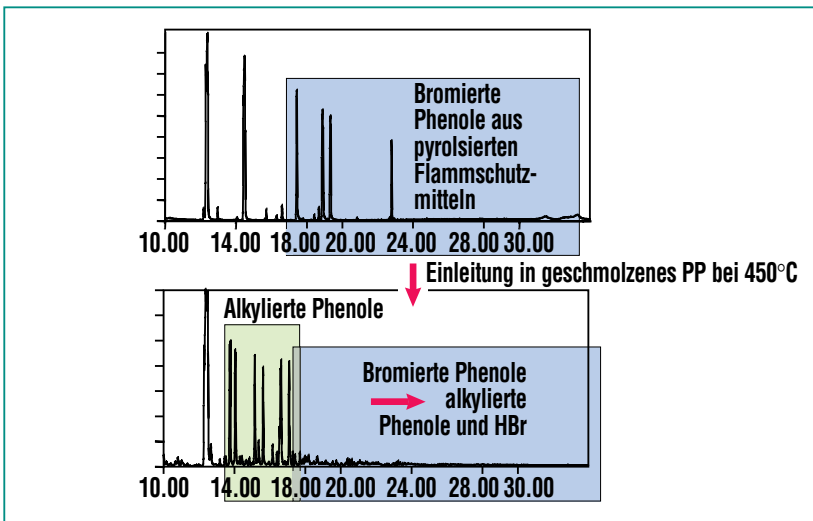


Abb. 3: Dekontamination von Pyrolyseölen am Beispiel eines Flammenschutzmittels. Mit Hilfe von Polypropylen kann durch eine Wasserstofftransferreaktion das enthaltene Brom aus den Ölen in Form von HBr abgetragen werden. Diese Reaktion ist selektiv hinsichtlich der Bildung von HBr, PCBs werden beispielsweise auf dem Temperaturniveau von 450 °C nicht angegriffen. Der Bromgehalt der Öle lässt sich somit auf von einigen Gewichtsprozent auf wenige 100 ppm verringern.

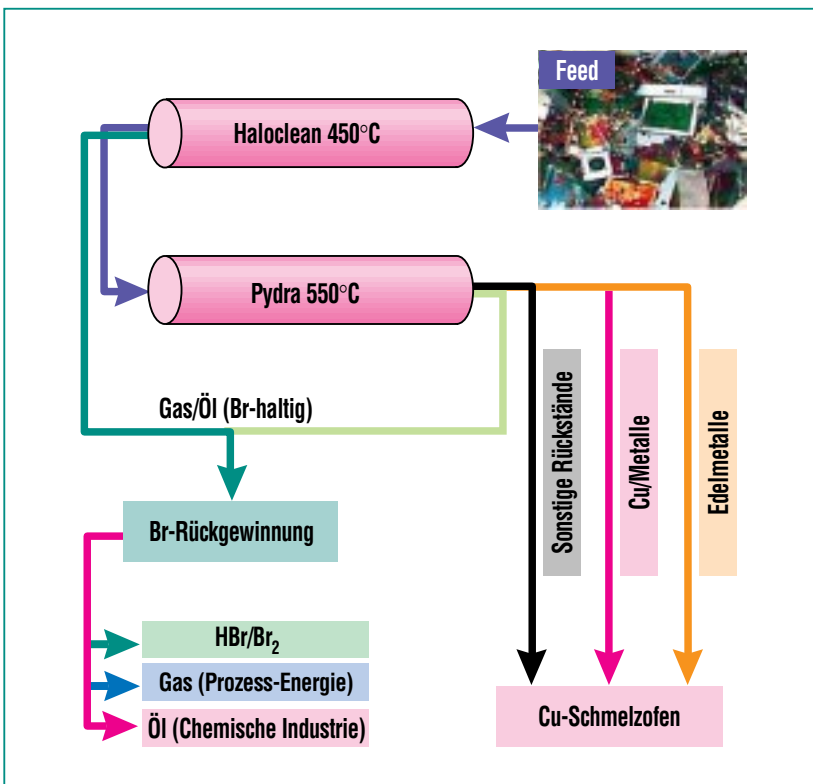


Abb. 4: Der Haloclean-Prozess. Eine Vielzahl von Einsatzstoffen, die alle auf den selben optimierten Temperaturstufen von 450 und 550 °C gefahren werden, können im Halocleanprozess von Halogenen abgereichert werden und in folgeprozess-taugliche Pyrolysefraktionen überführt werden. Die Temperaturstufung ist notwendig, da ansonsten bedingt durch die Radikalreaktionen der Halogene der Flammenschutzmittel Crosslinking Reaktionen zur Ausbildung kohlenstoffreicher Rückstandsfractionen führen. Die Temperaturstufung treibt ein Maximum an Flammenschutzmitteln auf einer ersten Prozessstufe aus. Die chemisch gebundenen Flammenschutzmittel werden auf der zweiten Prozessstufe aus dem Rückstand getrieben.

Öle

Die Resultate zeigen, dass es möglich ist, Öle mit einem Halogengehalt in einer Größenordnung von 300 ppm und einer PCDD, PCDF-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze herzustellen.

Besonderes Augenmerk ist auf die Zerstörung bzw. Neubildung von bromierten aromatischen Verbindungen zu lenken. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildungsreaktion von bromierten organischen Verbindungen durch die Einhaltung von Pyrolysetem-

peraturen bis ca. 450 °C in der ersten Reaktionsstufe und gasseitige Verweilzeiten von weniger als 30 Sekunden sehr gut kontrolliert werden kann. Das verbleibende Bildungspotential wird durch eine nachgeschaltete Dekontamination mittels geschmol-

zenem Polypropylen gänzlich oder weitgehend ausgeschaltet. Für die Rückstände gilt, dass der Gehalt an bromierten Dioxinen und Furanen unter den Grenzwerten der Chemikalienverbotsverordnung für freien Transport gehalten werden kann.

Rückstände

Die Rückstandsfraktion lässt sich leicht mechanisch in glas-, metall- und kohlenstaub-angereicherte Fraktionen trennen (Abb. 5). Interessant ist hierbei die optionale Anreicherung von Edelmetallen in Einzelfractionen. Dies ist beispielsweise bei der Pyrolyse von hochwertigen Leiterplatten in einer Siebfraktion mit bis zu 2 Gew.-% gelungen. Dieses Er-

gebnis lässt beispielsweise für die Verwertung von TV-Einheiten auf eine Anreicherung der nur in geringem Maße vorhandenen Edelmetallanteile hoffen.

Was geschieht mit den Pyrolysefraktionen

Die entstandenen Öle können als chemischer Rohstoff, Einsatzstoff für Steamcracker und zur Methanolsynthese, bzw. Kokserersatz in der Stahlproduktion oder als „sauberer“ Kraftstoff für die Energierückgewinnung eingesetzt werden. Sehr wichtig ist hierzu die Dekontamination der Ölfractionen hinsichtlich des Brom- und Chlorgehaltes. Dies wird im Rahmen der Pilotarbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe

he eingehend untersucht und optimiert.

Die gesamten Rückstände aus der Behandlung von Leiterplatten können dem Kupferschmelzofenprozess zugeführt werden. Alternativ können bei der Aufarbeitung von Produktionsrückständen sehr edelmetallhaltige Fraktionen erhalten werden, die direkt zur Elektrolyse verwendet werden.

Der aus der Nachbehandlung der Nachbehandlung der Pyrolyseöle erhaltene Bromwasserstoff, der rein, ohne Verschmutzung von Chlorwasserstoff dargestellt werden kann ist ein Einsatzprodukt der chemischen Industrie.

Das Regionale Netzwerk Baden-Württemberg

Im Rahmen des Regionalen Netzwerkes Baden-Württemberg beschäftigt sich das ITC-TAB als auch das ITC-ZTS mit der Frage der Übertragung der Ergebnisse des EU-Projektes Haloclean auf regionale Gegebenheiten. Im Verbund mit mehreren Firmen werden spezifische Lösungen für minder werthaltige Fraktionen ausgearbeitet. Insbesondere sollen Fraktionen wie Computer und Fernsehgehäuse sowie Platinen aus TV-Geräten ökonomisch und ökologisch im Land weiterverarbeitet werden können. Eine Zusammenarbeit mit R-plus in Eppingen ermöglicht den Test der industriellen Haloclean-Anlage für 2004 in Eppingen, bevor diese Anlage nach Italien zum eigentlichen Standort bei Amiat, einem kommunalen Müllverwerter in Turin geht.

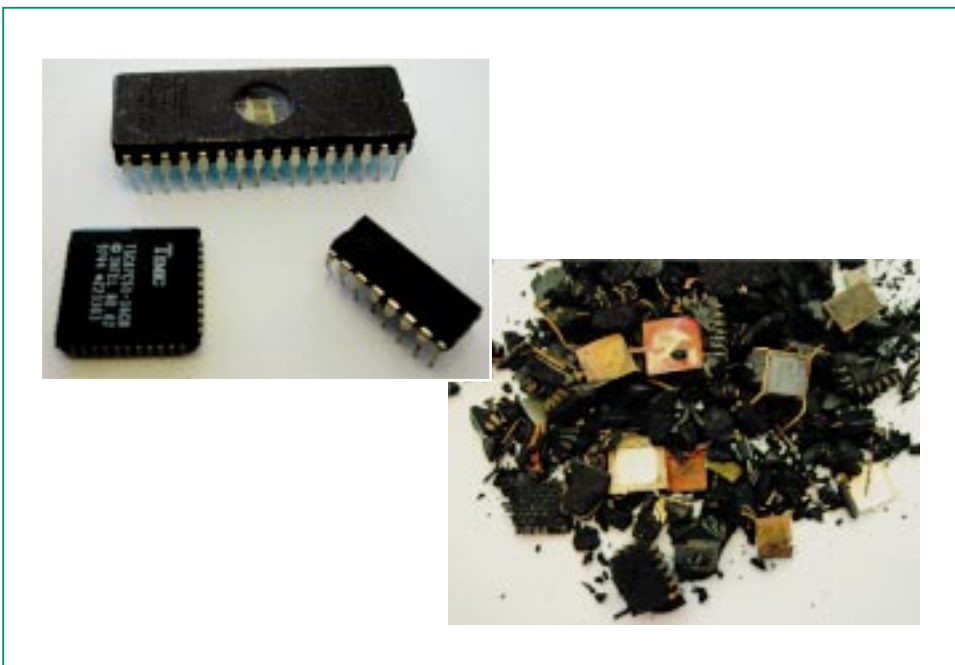


Abb. 5: Thermisch-Chemische Behandlung von Computer-Chips. Durch die Behandlung der Computer-Chips wird die innere Struktur freigelegt und durch einen folgenden Siebprozess werden die edelmetallhaltigen Metallkomponenten von der Rückstandsmatrix getrennt. Daran anschließend kann eine Direktelektrolyse der Metallfraktion erfolgen. Der Goldgehalt des Einsatzgutes beträgt bis zu 600 g/t.

Ausblick

Das Haloclean-Verfahren versteht sich nicht als Gesamalterna-tive für bestehende Verwer-tungswege, sondern möchte mit der Behandlung hoch schadstoff-belasteter Feedmaterialien, ins-besondere solcher mit hoher Bromfracht, eine Ergänzung zu bestehenden Verwertungswegen und -ansätzen [4] darstellen bzw. eine Senke für eben diese Frak-tionen aus mechanischen Aufbe-reitungsprozessen.

Beispielsweise kann eine Feed-konditionierung im Rahmen der Arbeiten von Kupferschmelzöfen dazu beitragen, dass neue Feed-

quellen und bestehende Feed-quellen in Zukunft „wieder“ ge-setzeskonform eingesetzt wer-den können.

Andererseits stellt die Verwertung von Shredderfraktionen, bei-spielsweise Gehäusegranulat oder -staub mit bis zu 14 Gew.-% Brom eine ökonomische und ökologische Alternative zur De-ponierung und Verbrennung dar, insbesondere, wenn durch die definierte Reaktionsführung Bromwasserstoff ohne Beglei-tung von Chlorwasserstoff reali-siert werden kann. Hinzu kommt, dass durch die niedrige Reakti-onstemperatur das Gleichge-wicht zwischen Bromwasserstoff

und molekularem Brom stark zu Gunsten des Bromwasserstoffs verschoben ist. Dadurch werden Nachteile, die bei der Verbren-nung aus der Korrosivität mole-kularen Broms resultieren, ver-mieden [5].

Durch die Möglichkeit der Be-handlung werthaltiger und min-derwerthaltiger Elektronik-schrott-Fraktionen ist die Erreich-barkeit der Recyclingquoten der EU gegeben.

Literatur

- [1] *European Commission (2000) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment, Document 500 PC0347(01), available at http://europa.eu.int/eur-lex/en/com/pdf/2000/en_500PC0347_02.pdf*
- [2] A. Hornung, W. Koch, J. Schoener, J. Furrer, H. Seifert, V. Tumiatti, (2002) *Environmental Engineering – Recycling of Electronic and Electrical Equipment (EEE) ,IT3 Conference, New Orleans*
- [3] *Sea Marconi (2000) Plant for the thermal treatment of material and operation process thereof, EP 1217318 A1, Ital.*
- [4] H. Wichmann, R. Sprenger, F.T. Dettmer, C. Schmidt-Nädler, M. Bahadir (2002) *Wert- und Schadstoffpotentiale von elektronischen Bauteilen, Fortschritt-Berichte, Reihe 15, Nr. 239, VDI,*
- [5] J. Vehlow, B. Bergfeldt, H. Hunsinger, K. Jay, F.E. Mark, L. Tange, D. Drohmann, H. Fisch (2002) *Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities, APME technical paper*