

Thermische Vorbehandlung von Verbundwerkstoffen

Joachim Beyer

1.	Kontinuierliche Entwicklung der thermischen Behandlung von Abfällen in Drehrohranlagen.....	395
2.	Sonderabfall-Verbrennungsanlagen in Deutschland gewährleisteten energetische Verwertung mit hoher Effizienz und niedrigsten Emissionen.....	396
3.	Thermische Vorbehandlung schafft neue Perspektiven für die Kreislaufwirtschaft.....	399
4.	Zusammenfassung.....	403
5.	Literatur.....	403

1. Kontinuierliche Entwicklung der thermischen Behandlung von Abfällen in Drehrohranlagen

Vor über mehr als fünfzig Jahren begann in Deutschland die Entwicklungsgeschichte der gezielten thermischen Behandlung von gefährlichen Abfällen in der chemischen Industrie. In Leverkusen wurde 1967 die erste Drehrohr-Sonderabfallverbrennungsanlage (DRO-SAV) in Betrieb genommen. Diese Anlage war das erste Teilstück des neuen Entsorgungszentrums Leverkusen, das zwei Kilometer außerhalb des Werksgebietes angesiedelt wurde. Heute ist das Entsorgungszentrum Teil eines Gesamtkonzeptes zur sicheren, effizienten und nachhaltigen Verwertung und Beseitigung von Sonderabfällen [1].

Seitdem wurden zahlreiche Entwicklungsarbeiten durchgeführt, um die Sonderabfallverbrennung umweltverträglicher und ressourcenschonender zu gestalten. Hierzu zählen u.a. Verfahren zur Reduzierung der Emissionen, z.B. bei der Verbrennung hochhalogenhaltiger Abfälle [2] und ein patentiertes Verfahren zur effektiven Abscheidung von Quecksilber aus Abgasen [3], für das im In- und Ausland zahlreiche Lizenzverträge abgeschlossen wurden. Da technische Entwicklungen dieser Art in Deutschland auch von anderen Betreibern und Anlagenbauern kontinuierlich fortgeführt werden, haben sich die Emissionen der Abfallwirtschaft gerade in den letzten zehn Jahren weiter deutlich reduziert [4].

Darüber hinaus kommt den Verbesserungsvorschlägen der Mitarbeiter, die z.T. auf eine jahrzehntelange Erfahrung zurückgreifen können, große Bedeutung zu. Die Vorschläge betreffen z.B. den effektiveren Einsatz von Energien, wodurch je nach Verbesserungsvorschlag z.T. mehrere hunderttausend Euro pro Jahr eingespart wurden [5].

Die Verbrennungsanlagen der CURRENTA (Joint Venture der Bayer AG und der Lanxess AG) entsprechen weltweit dem bestverfügbaren Stand der Technik, was die Europäische Kommission 2005 in einer publizierten Dokumentation ausdrücklich bestätigt [6]. Eine detaillierte Ökobilanzstudie aus dem Jahr 2006 zum Vergleich verschiedener Methoden der Sonderabfallverbrennung zeigt, dass es insbesondere unter ökologischen Aspekten keine sinnvolle Alternative zur energetischen Verwertung und Beseitigung belasteter, organischer Sonderabfälle in den hoch entwickelten deutschen Drehrohranlagen gibt [7, 8].

2. Sonderabfall-Verbrennungsanlagen in Deutschland gewährleisten energetische Verwertung mit hoher Effizienz und niedrigsten Emissionen

Vermeidung, Verwertung, Beseitigung – diese Zielhierarchie wurde spätestens mit dem Kreislaufwirtschaftsgesetz Mitte der 1990er Jahre festgeschrieben. Die Chemische Industrie hatte sich bereits zehn Jahre zuvor in einer Selbstverpflichtung als oberste Priorität auferlegt, Verfahren und Produkte zu entwickeln, die keine Entsorgungsprobleme aufwerfen. Lösungsmittelarme Lackrohstoffe sind ein Ergebnis dieser Bemühungen. Dank dieser gezielten Entwicklung ressourcenschonender Verfahren konnte das Abfallaufkommen seit den 80er Jahren kontinuierlich gesenkt werden.

Dennoch lassen sich viele Produkte des modernen Lebens nicht abfallfrei herstellen. Als Sonderabfall gelten neben gefährlichen Chemikalien beispielsweise Krankenhausabfälle oder auch bestimmte Elektronikgeräte. Sie bedürfen einer sicheren und umweltgerechten Entsorgung.

Die vier DRO-SAV in den Chemieparks an den Standorten Leverkusen, Dormagen und Uerdingen, die zur Entsorgung von Abfällen mit gefährlichen, organischen Bestandteilen eingesetzt werden, bestehen verfahrenstechnisch aus drei Bereichen: dem Drehrohr mit Nachbrennkammer, dem Abhitzeessel zur Dampferzeugung für die Unternehmen im CHEMPARK und der mehrstufigen Abgasreinigung, die sicherstellt, dass die Abgase optimal gereinigt werden (Bild 1).

Vor der Abgabe in das Drehrohr werden die Sonderabfälle weitestgehend sortiert. Je nach ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften werden die Abfallstoffe über separate Leitungen, eine Fassaufgabe bzw. einen Greifer in den Drehrohrofen eingegeben. Das Drehrohr ist 12 Meter lang und hat einen Durchmesser von 3,5 Metern. Die richtige Neigung und die Drehbewegung stellen sicher, dass die festen oder pastösen Abfälle in der notwendigen Verweildauer durch den Ofen transportiert werden. Die Temperatur im Drehrohr beträgt über 1.000 °C.

Organische Abfälle werden im Drehrohrofen oxidiert. Aus den anorganischen Bestandteilen bildet sich bei hohen Temperaturen eine Schmelze, die am Ende des Drehrohrs in einen wassergefüllten Entschlacker abläuft, wo sie erstarrt. Diese glasartige Schlacke kann nach mechanischer Aufbereitung für Bauzwecke eingesetzt werden (z.B. zum Wegebau auf der Deponie). Die verbleibenden Abgase gelangen in die Nachbrennkammer.

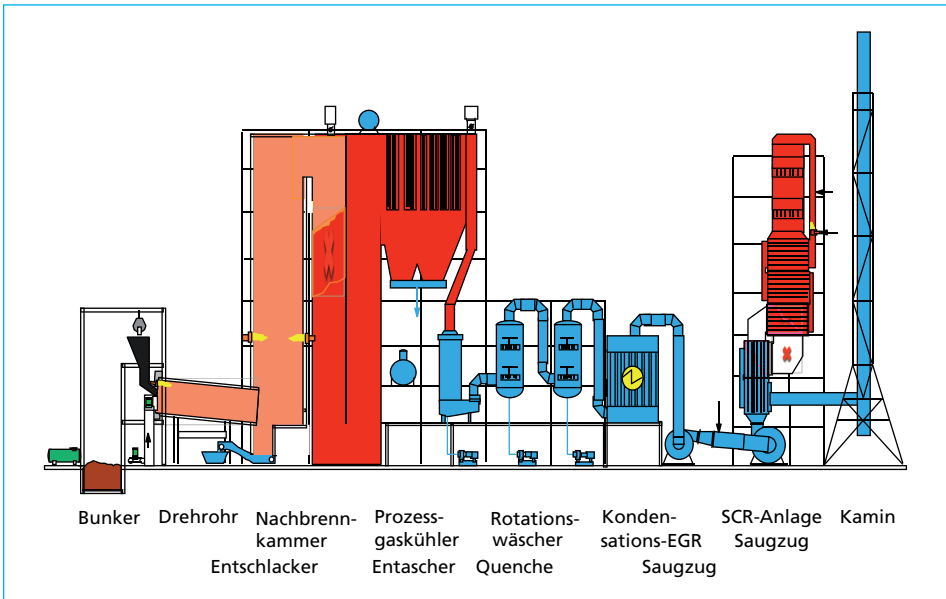


Bild 1: Schema der DRO-SAV an den Standorten Leverkusen, Dormagen und Uerdingen

Mit Abfallflüssigkeiten beschickte Brenner stellen dort eine Verbrennungstemperatur $> 1.000\text{ °C}$ sicher. An den Wänden läuft hier weitere Schlacke ab. Sie wird am Boden der Nachbrennkammer gesammelt und während des Revisionsstillstandes ausgeräumt.

Aus der Nachbrennkammer gelangen die heißen Abgase in den Dampfkessel, wo unter Ausnutzung ihres Energiegehalts Dampf von etwa 40 bar Überdruck und etwa $350\text{ bis }380\text{ °C}$ erzeugt wird. Der Dampf wird in das Chemiepark-Netz der Standorte Leverkusen, Dormagen und Uerdingen für die Energieversorgung eingespeist (Bild 2). Die vier DRO-SAV stellen für diese drei Standorte jährlich etwa 1 Million Tonnen Dampf zur Verfügung, was zum Vergleich ungefähr dem Wärmebedarf von 40.000 Haushalten entspricht. Aufgrund des ganzjährig gleichbleibend hohen Prozesswärmebedarfes der Produktionsbetriebe in den Chemieparks kann die in den DRO-SAV produzierte Dampfmenge vollständig verwertet werden. Da alle Dampferzeuger und -verbraucher durch ein Rohrleitungsnetz miteinander verbunden sind, substituiert jede Tonne Dampf aus den DRO-SAV die Produktion einer Tonne Dampf durch Verbrennung von Erdgas oder Kohle in den Kraftwerken.

In der anschließenden mehrstufigen Abgasreinigung werden die Abgase so gereinigt, dass die Grenzwerte der 17. BImSchV sicher eingehalten werden. Ein Saugzug am Ende der Anlage zieht die Gase durch die einzelnen Apparate. Der erste Apparat, die Quenche, kühlt das Abgas ab. Säuren, Schwermetalle und Staub werden ausgewaschen. In weiteren Stationen werden Schwefeloxide, saure Bestandteile und Feinstaub u.a. mit leicht alkalischem Waschwasser in Rotationswäschern entfernt. Es folgt der Kondensationselektrofilter: Mit Hilfe eines elektrischen Feldes werden geladene Abgasbestandteile

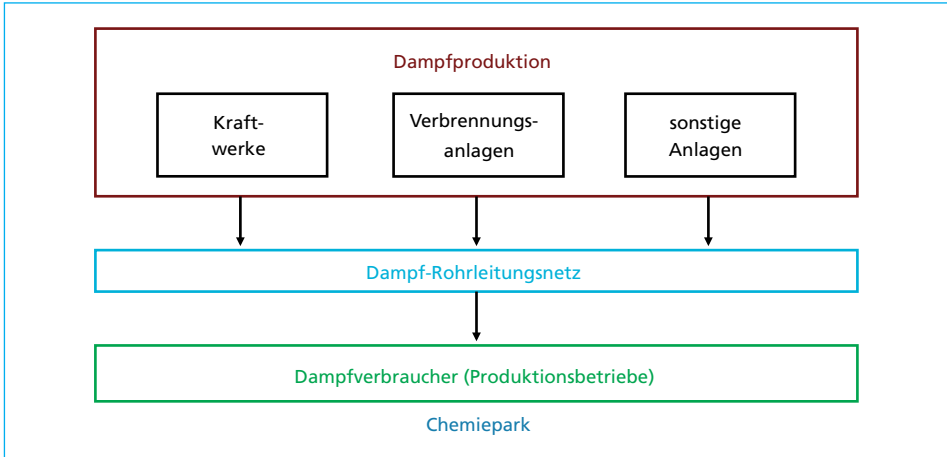


Bild 2: Ganzjährige, vollständige Nutzung des produzierten Dampfes

wie Feinstaub und Aerosole herausgefiltert und mit einem Wasserfilm ausgetragen. Am Ende werden durch einen Katalysator Stickoxide im Abgas reduziert und verbliebene Spuren von Dioxinen und Furanen zerstört.

Nach der letzten Reinigungsstufe werden die Abgase der SAV über einen Kamin in die Atmosphäre abgeleitet. Die Nachbehandlung der Washwässer erfolgt in einer separaten Anlage. Die dort aus den Washwässern abgetrennten und immobilisierten

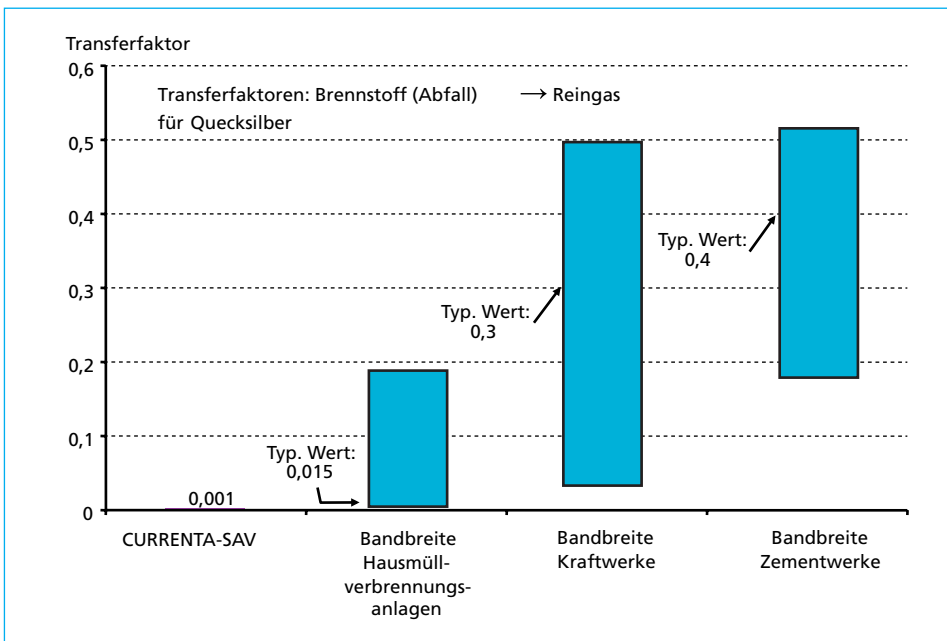


Bild 3: DRO-SAV gewährleisten niedrigste Emissionswerte

anorganischen Substanzen und Partikel werden zu einem stichfesten Filterkuchen verdichtet. Das gereinigte Waschwasser erfüllt die strengen Anforderungen der Abwasserverordnung und erlaubt die direkte Einleitung in ein Gewässer.

Aufgrund der z.T. stark schwankenden Eigenschaften gefährlicher Abfälle sind DRO-SAV robust ausgelegt. Der hohe verfahrenstechnische Aufwand gewährleistet Emissionen auf niedrigstem Niveau – niedriger, als bei anderen Typen von Anlagen, die zur Verbrennung bzw. Mitverbrennung von Abfällen verwendet werden. Dies zeigt der Vergleich der Emission von Quecksilber aus verschiedenen industriellen Feuerungsanlagen und Verbrennungsanlagen. In Bild 3 ist jeweils die Bandbreite des Transferfaktors für Hg dargestellt [7]. Der Transferfaktor beschreibt den Anteil an Hg, der in der jeweiligen Anlage nicht abgeschieden wird und über den Kamin emittiert wird (Transferfaktor 1 → komplette Emission des Hg-Inputs über den Kamin). Für die SAV liegt der Transferfaktor deutlich unter den Vergleichswerten der anderen Anlagentypen.

3. Thermische Vorbehandlung schafft neue Perspektiven für die Kreislaufwirtschaft

Viele zu recycelnde Altgeräte und Produkte, die wertvolle Metalle enthalten, bestehen aus einer Vielzahl von Materialien, die sich mechanisch nur mit erheblichem Aufwand und großen Metallverlusten bzw. gar nicht trennen lassen [9]. Oft ist damit auch die Aufgabe verbunden, gefährliche, organische Stoffe, wie beispielsweise Kunststoffe mit Flammschutzmitteln oder organische Elektrolytflüssigkeiten aus Akkumulatoren sicher zu handhaben und zu entsorgen [10, 11, 12].

Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel der thermischen Behandlung, die organischen Bestandteile durch Verbrennung vollständig zu entfernen und unschädlich zu machen, die dabei anfallende Verbrennungswärme effizient zu verwerten und die Wertmetalle im nicht brennbaren Verbrennungsrückstand möglichst ohne Verluste aus dem Prozess auszutragen. Hierdurch wird insbesondere alternativ zur rein mechanischen Vorbehandlung oftmals ein effizienteres Recycling in nachgeschalteten Prozessen ermöglicht. Die Wiederfindungsquote der Wertmetalle nach der thermischen Vorbehandlung bewegt sich zwischen 90 und 99 Prozent. Bei kompakten Metallteilen, wie sie zum Beispiel in Akkumulatoren zu finden sind, werden Werte über 99 Prozent erreicht. Der Fokus des Verfahrens liegt auf der vollständigen Trennung von komplexen Materialverbänden, die vor allem bei der mechanischen Vorbehandlung oder nachgeschalteten metallurgischen Prozessen Probleme bereiten können.

Die thermische Vorbehandlung erfolgt durch kontinuierliche Aufgabe in den Drehrohröfen der beschriebenen SAV oder alternativ in einem kleinen, der Nachbrennkammer vorgeschalteten Drehtrommelöfen, der chargenweise befüllt wird (Bild 4).

Die Temperaturführung bei der thermischen Vorbehandlung metallhaltiger Abfälle im Drehrohröfen unterscheidet sich deutlich von der normalen Verbrennung gefährlicher Abfälle, da Metallverluste unbedingt vermieden werden müssen. Die Überwachung



Bild 4:

Drehtrommelofen zur thermischen Vorbehandlung

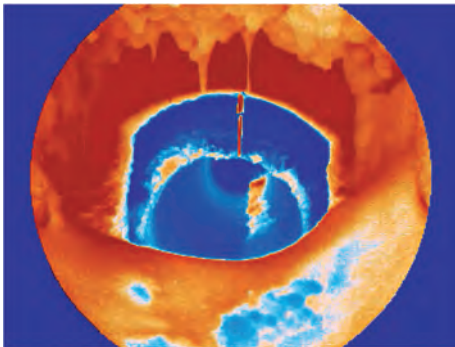


Bild 5: Temperaturverteilung im Drehrohrföfen, aufgenommen mit einer Infrarot-Thermokamera

wird mit Hilfe einer hochauflösenden Infrarot-Thermokamera durchgeführt (Bild 5), die zukünftig durch eine computergestützte Auswertung der Bilder auch eine weitgehende Automatisierung des Prozesses ermöglichen soll.

Die bei der Behandlung der Materialien im Drehrohr entstehenden Abgase werden in der nachgeschalteten Nachbrennkammer zusammen mit Flüssigabfällen ein weiteres Mal verbrannt. Die dann noch vorhandenen nicht brennbaren Schadstoffe, die zum Beispiel bei der thermischen Zerstörung von bromierten

Flammschutzmitteln entstehen, werden in der mehrstufigen Abgasreinigung abgetrennt. Das Metall verlässt den Ofen typischerweise in Form kleiner Partikel innerhalb der Masse sonstiger nicht brennbarer Bestandteile.

Ein Beispiel für Produkte, die sinnvollerweise im ersten Schritt des Recyclings thermisch vorbehandelt werden, sind elektronische Steuereinheiten für Getriebe und Motore aus der Automobil-Industrie. Auf der Aluminium-Grundplatte der Steuereinheit, die verschiedene Bauteile trägt, ist eine Platine mit elektronischen Bauteilen untergebracht (Bild 6). Diese edelmetallhaltige Platine ist auf der Grundplatte mit einer Silikonmasse verklebt und wird von außen durch weitere Silikonmassen gegen Feuchtigkeit und



Bild 6:

Elektronische Steuereinheiten aus der Automobil-Industrie

Verschmutzung geschützt. Bei einer mechanischen Zerkleinerung der Steuereinheiten als Vorbehandlung zum Recycling lassen sich die Bestandteile der Platine nicht von diesen Silikonmassen und der Alugrundplatte trennen, wodurch ein weiteres Recycling verhindert wird. Die Edelmetalle gehen dann beim Recycling des Aluminiums verloren.

Bei der alternativen thermischen Vorbehandlung werden die Silikonmassen und andere organische Bestandteile restlos entfernt. Hierdurch lassen sich die Alugrundplatten von den restlichen nicht brennbaren Bestandteilen anschließend einfach mechanisch trennen (Bilder 7 und 8), was ein Recycling der Edelmetalle in nachgeschalteten Aufbereitungsschritten ermöglicht.



Bild 7: Alugrundplatten und Platintenteile nach der thermischen Vorbehandlung



Bild 8: Separierte Leiterbahnen und Stecker-Bauteile aus den Steuereinheiten

Ein weiteres Beispiel für einen sinnvollen Einsatz der thermischen Vorbehandlung ist das Recycling von Li-haltigen-Batterien [12]. Dieser Typ von Akkumulator wird in unterschiedlichsten Geräten des täglichen Gebrauchs, vom Laptop bis zum Elektroauto, in großem Umfang eingesetzt (Bild 9). Es ist davon auszugehen, dass zukünftig europaweit jährlich tausende von Tonnen dieser Batterien zu recyceln sind [13].



Bild 9:

Zelle eines Li-Ionen-Akkus vor und nach der thermischen Behandlung (aufgesägt)

Eine besondere Herausforderung beim Recycling von Li-Batterien ist die sichere und umweltverträgliche Entfernung der organischen Elektrolytflüssigkeit, die z.T. gefährliche Eigenschaften besitzt. Eine rein mechanische Vorbehandlung, wie sie oft bei Elektronikschrotten zum Einsatz kommt, ist hier wegen der brandgefährdenden und gesundheitsschädigenden Eigenschaften des Elektrolyten nicht möglich.

Im Rahmen der thermischen Behandlung öffnen sich die Batterien im Ofen, wodurch die Elektrolyt-Flüssigkeit austritt, verdampft und sofort verbrennt. Es verbleiben auch hier ausschließlich die metallischen und andere, nicht brennbare Bestandteile der Batterien, was gerade bei großen Baueinheiten, die auch elektronische Steuerungen enthalten, vorhergehende, aufwendige Demontagen verringern kann (Bild 10a und 10b).



Bild 10: Akkueinheit aus einem Elektroauto, unbehandelt und thermisch vorbehandelt

4. Zusammenfassung

Dieser Beitrag beschreibt anhand realisierter Maßnahmen, welche Chancen die thermische Vorbehandlung für ein effizientes Recycling von Metallen aus Altgeräten und -produkten bietet.

Viele zu recycelnde Altgeräte und Produkte, die wertvolle Metalle enthalten, bestehen aus einer Vielzahl von Materialien, die sich mechanisch nur mit erheblichem Aufwand und großen Metallverlusten bzw. gar nicht trennen lassen. Oft ist damit auch die Aufgabe verbunden, gefährliche, organische Stoffe, wie beispielsweise Kunststoffe mit Flammenschutzmitteln oder organische Elektrolytflüssigkeiten aus Akkumulatoren sicher zu handhaben und zu entsorgen.

Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel der thermischen Behandlung, die organischen Bestandteile durch Verbrennung vollständig zu entfernen und unschädlich zu machen, die dabei anfallende Verbrennungswärme effizient zu verwerten und die Wertmetalle im nicht brennbaren Verbrennungsrückstand möglichst ohne Verluste aus dem Prozess auszutragen. Hierdurch wird insbesondere alternativ zur rein mechanischen Vorbehandlung oftmals ein effizienteres Recycling in nachgeschalteten Prozessen ermöglicht. Die Wiederfindungsquote der Wertmetalle nach der thermischen Vorbehandlung bewegt sich zwischen 90 und 99 Prozent. Bei kompakten Metallteilen, wie sie zum Beispiel in Akkumulatoren zu finden sind, werden Werte über 99 Prozent erreicht. Der Fokus des Verfahrens liegt auf der vollständigen Trennung von komplexen Materialverbänden, die vor allem bei der mechanischen Vorbehandlung oder nachgeschalteten metallurgischen Prozessen Probleme bereiten können.

5. Literatur

- [1] Beyer, J.; Bornwasser, U.: Produktion braucht Entsorgungssicherheit, WLB 2007 Nr. 10
- [2] Vosteen, B.; Beyer, J.; Krippner, P.: Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenhaltiger Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen, Patentschrift DE 10131464 (2001)
- [3] Vosteen, B.; Beyer, J.; Bonkhofer T.; Kanefke, R. et al.: Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen, Patentschrift DE 10233173 (2002)
- [4] Lahl, U.: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft, Müllmagazin 4/2005, S. 42-46
- [5] Käding, T.: Durchbruch nach sieben Jahren, Kölner Stadt-Anzeiger Nr. 83, 7. April 2004
- [6] European Commission: Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, Institute for Prospective Technological Studies, Seville (2005)
- [7] Fehrenbach, H.; Beyer, J.: Ökobilanz alternativer Verfahren zur Verbrennung von Sonderabfällen, Müll und Abfall 38 (2006) Nr. 11, S. 589-596
- [8] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: Abfallwirtschaftsplan NRW, Teilplan Sonderabfälle – Entwurf, Mai 2007
- [9] Interview mit Dr. Michael Oberdörfer vom LANUV-NRW: Für viele kritische Rohstoffe existieren keine geeigneten Recyclingverfahren, UmweltMagazin Juli-August 2012, S. 40-41

- [10] Chancerel, P.; Rotter, V.: Edelmetallrückgewinnung aus Elektro- und Elektronikgeräten durch Aufbereitung, Müll und Abfall 2009 Nr. 2, S. 78-82
- [11] Hagelüken, C.: Edelmetalle auf dem Weg ins Nirwana, UmweltMagazin Juni 2009, S. 16-17
- [12] M., U.: Akkus steigern Herausforderungen, Recycling Technology 2011 Nr. 1, S. 31-33
- [13] Weyhe, R.; Riedler, M.: Recycling von Lithium-Ionen-Batterien. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013, in diesem Buch

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Recycling und Rohstoffe – Band 6

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013

ISBN 978-3-935317-97-9

ISBN 978-3-935317-97-9 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

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

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2013

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ina Böhme, Petra Dittmann, Sandra Peters,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske, Ulrike Engelmann, LL. M.

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

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

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

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