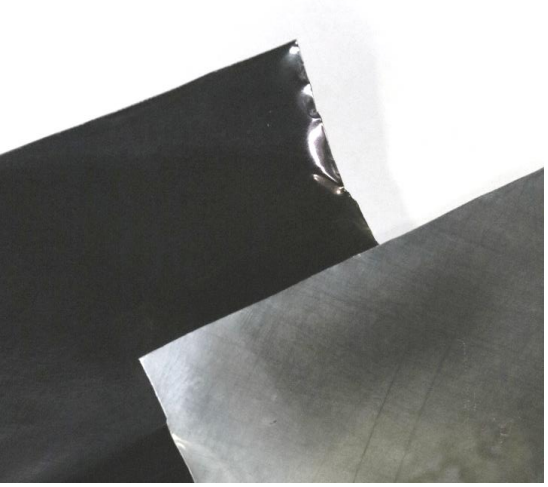
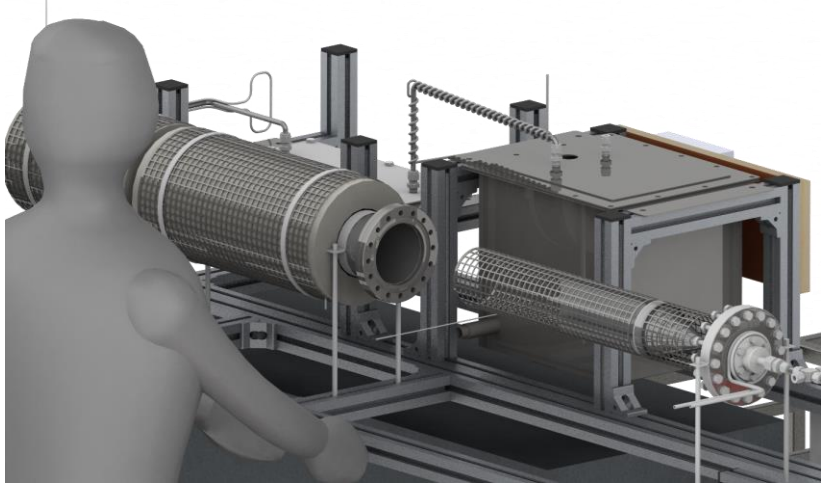
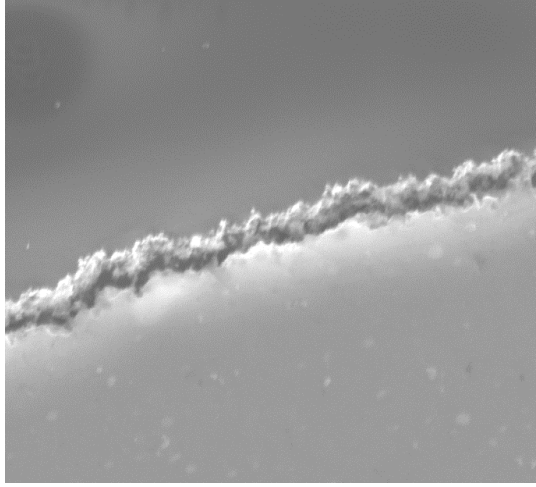




Pyrolyse-Untersuchungen an Getränkedosen-Innenlacken der nächsten Generation im Hinblick auf Recyclingeffizienz

H. Bruns, F. Panitz, M. Börgers, M. Eickhoff, H. Pfeifer

11. Oktober 2019

Motivation

Bildquelle: Amazon

Motivation

Blech
Vor-
material
Dose
Dose
befüllt
Dose
versandt
Dose im
Handel
Dose
gekauft
Dose ge-
trunken
Dose im
Pfand-
auto-
maten
60
Tagen

Motivation

Recyclingprozess von Getränkedosenschrott

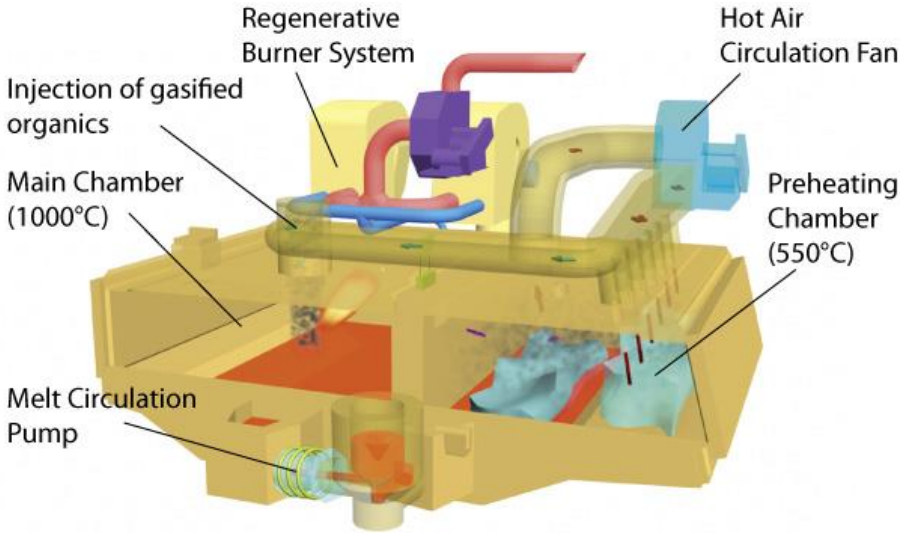
Getränkedosenschrott in Paketen:
- ca. 79 % 3xxx, ca. 16 % 5xxx, ca. 2-3 % Organik + Verunreinigungen

Schmelzprozess:
- Tauchschmelzen der Pakete

Aluminiumverlust:
- bis zu 30 % Aluminiumverlust

Lösungsansätze:
- Thermische Vorbehandlung, z.B. integriert (Zweikammerofen, s. rechts)

Used Beverage Cans



Bildquelle: Hertwich Engineering GmbH, URL: http://www.hertwich.com/index.php?id=casting_furnaces

Motivation

Forschungslücke

- Optimierung des Ist-Zustandes durch besseres Verständnis der Pyro-/Thermolyse
- Vorbereitung der Anlagenbetreiber und Anlagenbauer auf zukünftige Veränderungen des Einsatzmaterials
  - Epoxidharzlackierungen stehen wegen ihres Ausgangsmaterials Bisphenol A (BPA) im Verdacht das hormonelle System des Menschen zu beeinflussen
  - Neuartige BPA-freie Lackierungen marktreif
- Vorschläge an die Dosenhersteller für recyclingfreundliche Lackierungen

Gegenstand der Untersuchungen

Aluminium-Getränkedose

Probenmaterial aktuell

- 0,5-Liter-Bierdosen
- Fabrikneue Dosenkörper
- Außenlackierung mithilfe von Schwefelsäure entfernt
- 7 verschiedene Innenlackierungen
  - 2 BPA-basierte SdT Epoxidharzlackierungen
  - 5 BPA-freie alternative Lackierungen

Bild: Hosford et al. 1994

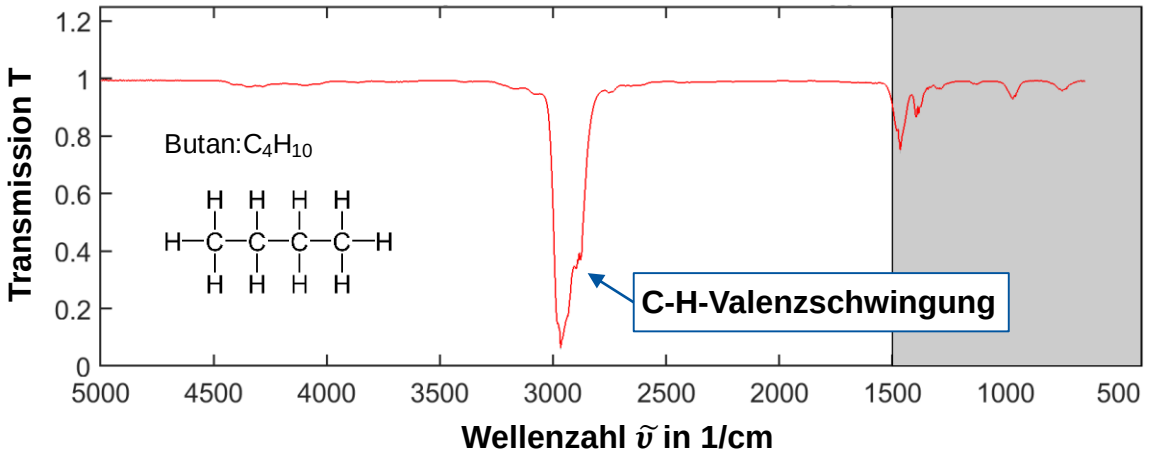
Messmethoden (1/2)

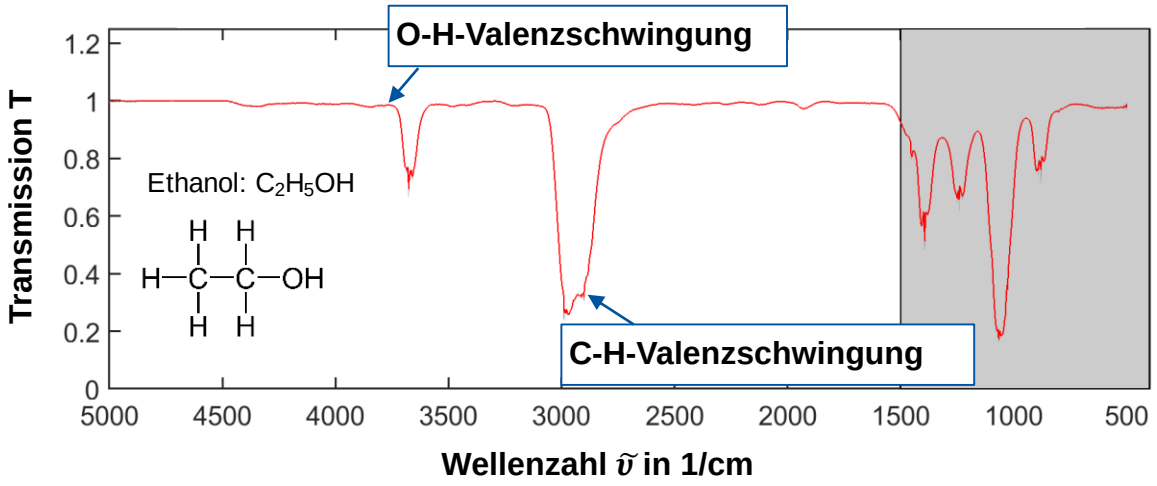
FTIR-Spektroskopie

- Identifizieren von Molekülen anhand ihrer funktionellen Gruppen
- Funktionelle Gruppen absorbieren IR-Strahlung bei verschiedenen Frequenzen und zeigen daher (mehrere) charakteristische Banden im Spektrum

➡ Problem:

Überlagerung von Banden



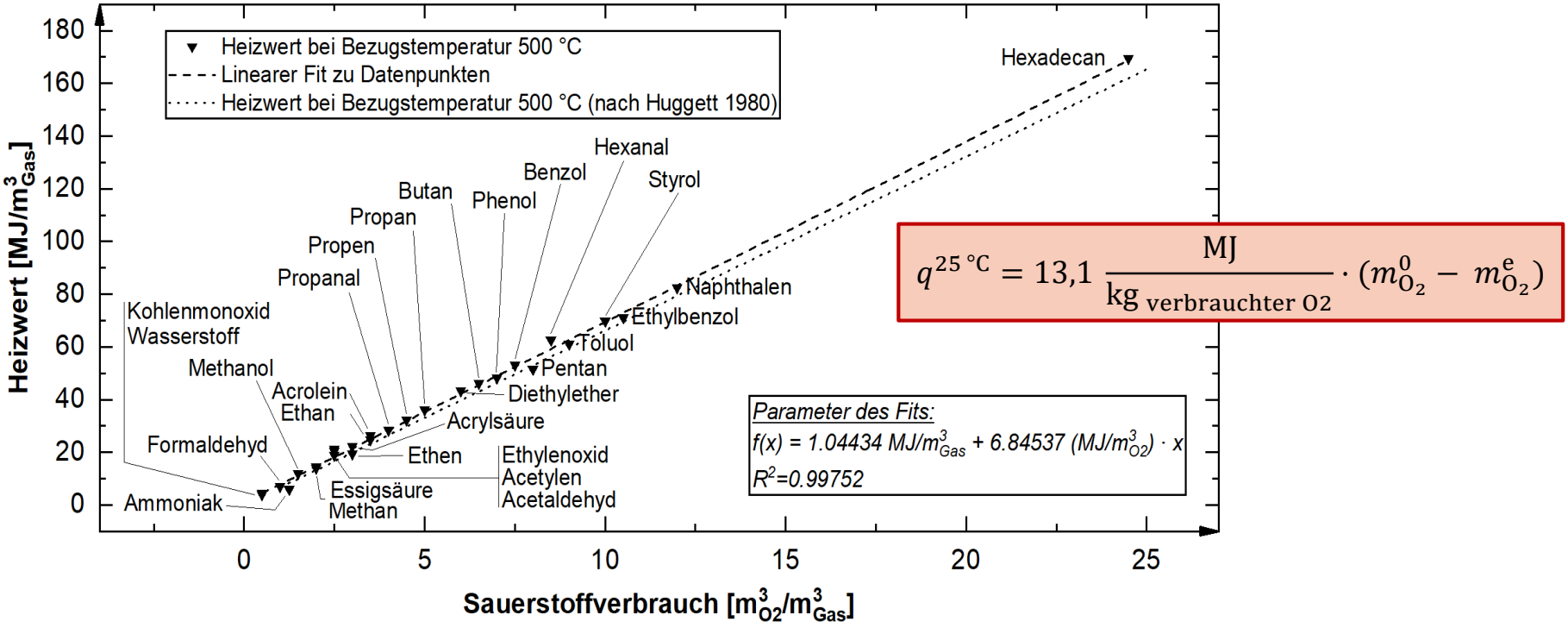


Spektren: MKS Type MG2000™ Software Reference Library

Messmethoden (2/2)

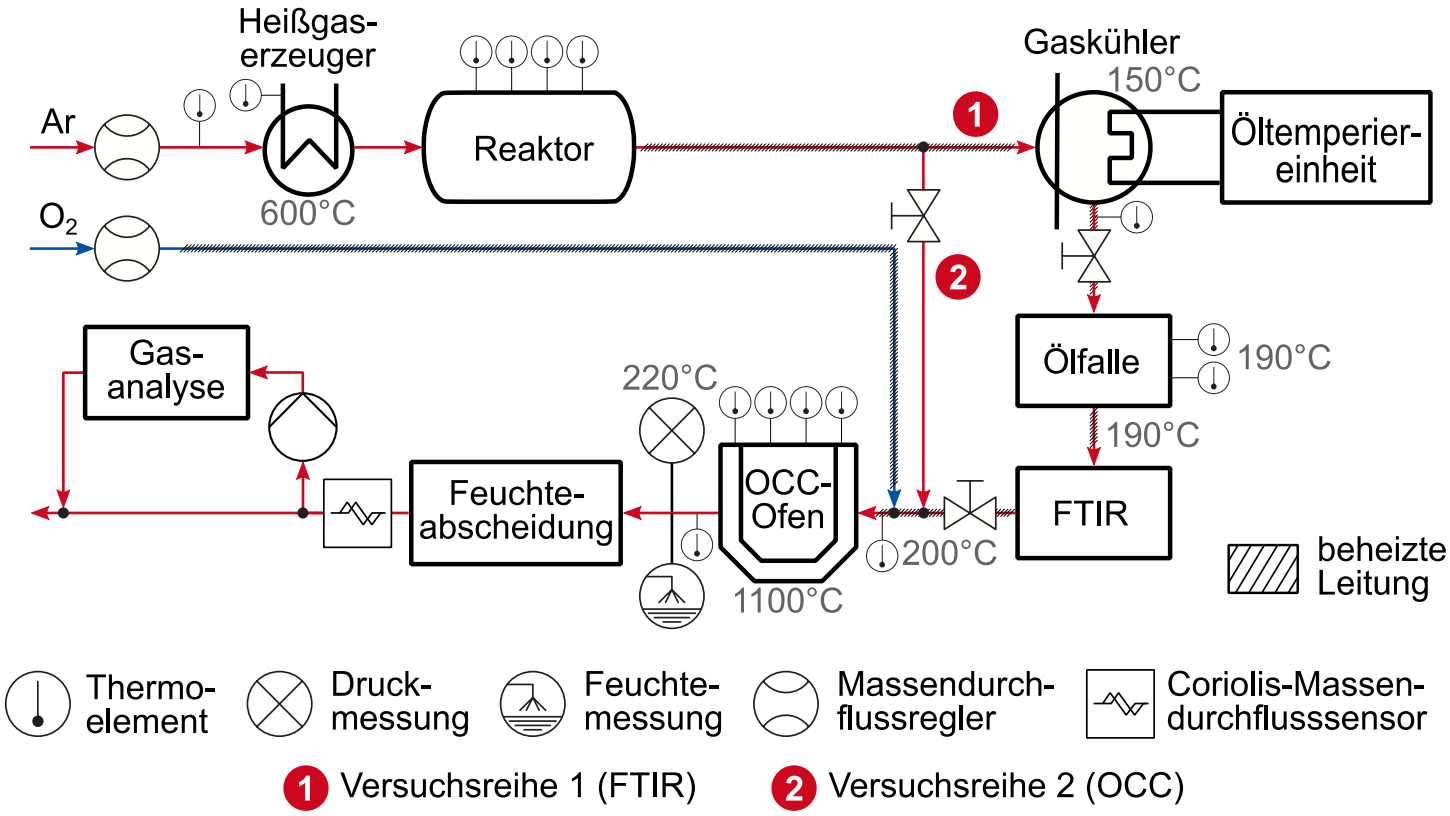
Sauerstoffverbrauchskalorimetrie (Oxygen Consumption Calorimetry)

- Wärmefreisetzung bei Verbrennung eines H-Atoms zu H_2O ist halb so groß ist wie bei der Verbrennung eines C-Atoms zu CO_2 (Thornton 1917)
- Heizwert eines Gemisches organischer Moleküle ~ Anzahl verbrauchter Sauerstoffatome



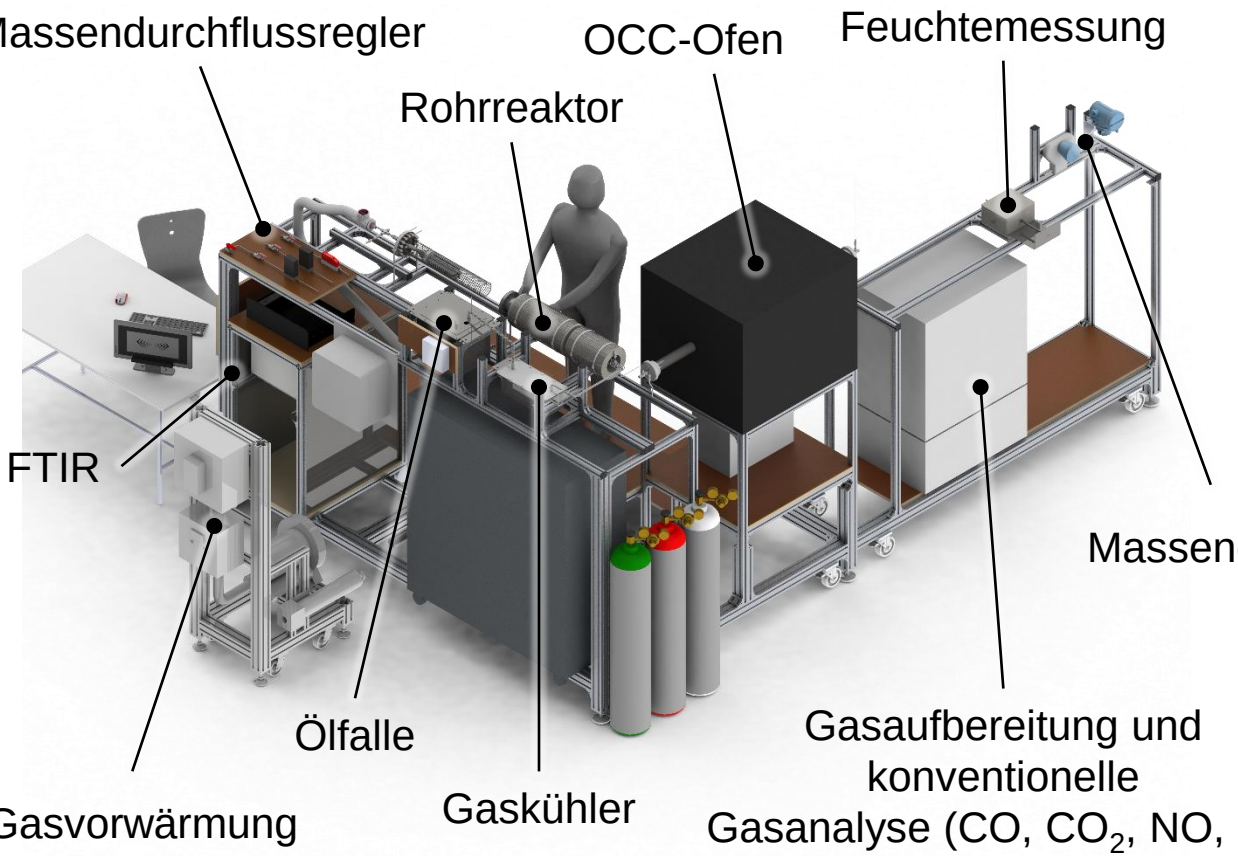
Versuchsaufbau (1/3)

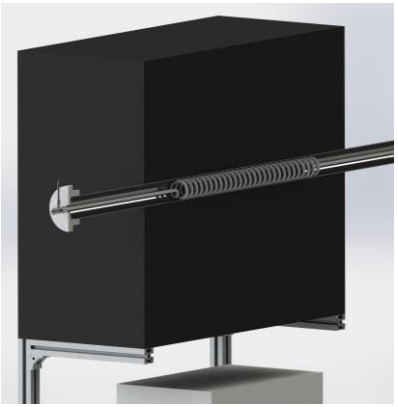
Prozessfließbild



Versuchsaufbau (2/3)

Darstellung des Versuchsstandes im Modell

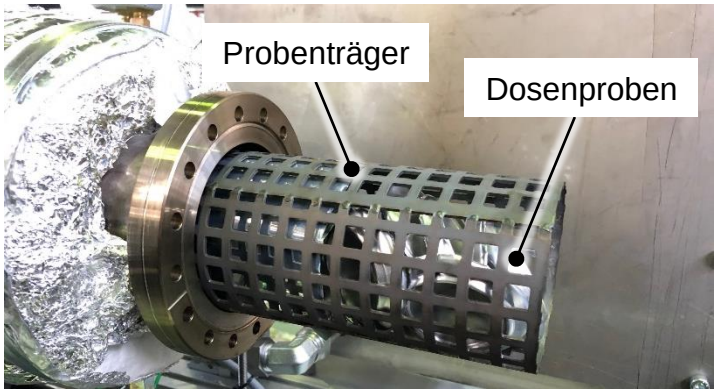




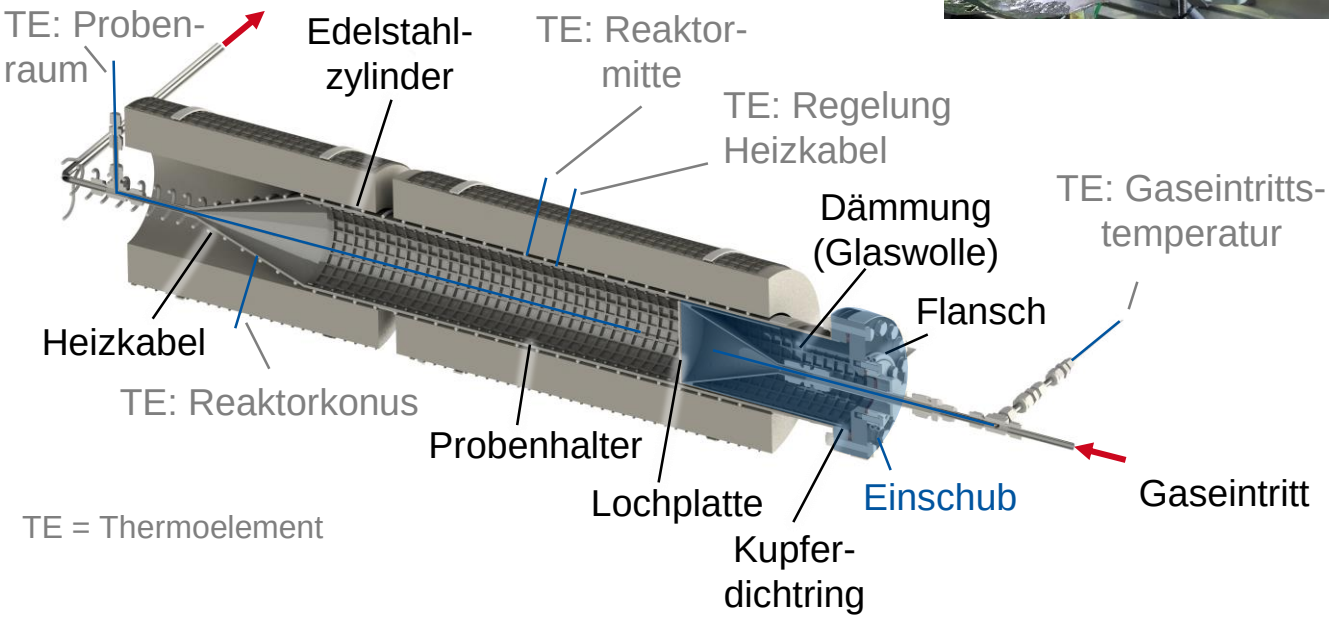
OCC-Ofen

Versuchsaufbau (3/3)

Pyrolysereaktor mit Probenträger



Gasaustritt Richtung
1. FTIR
2. OCC-Ofen



TE = Thermoelement

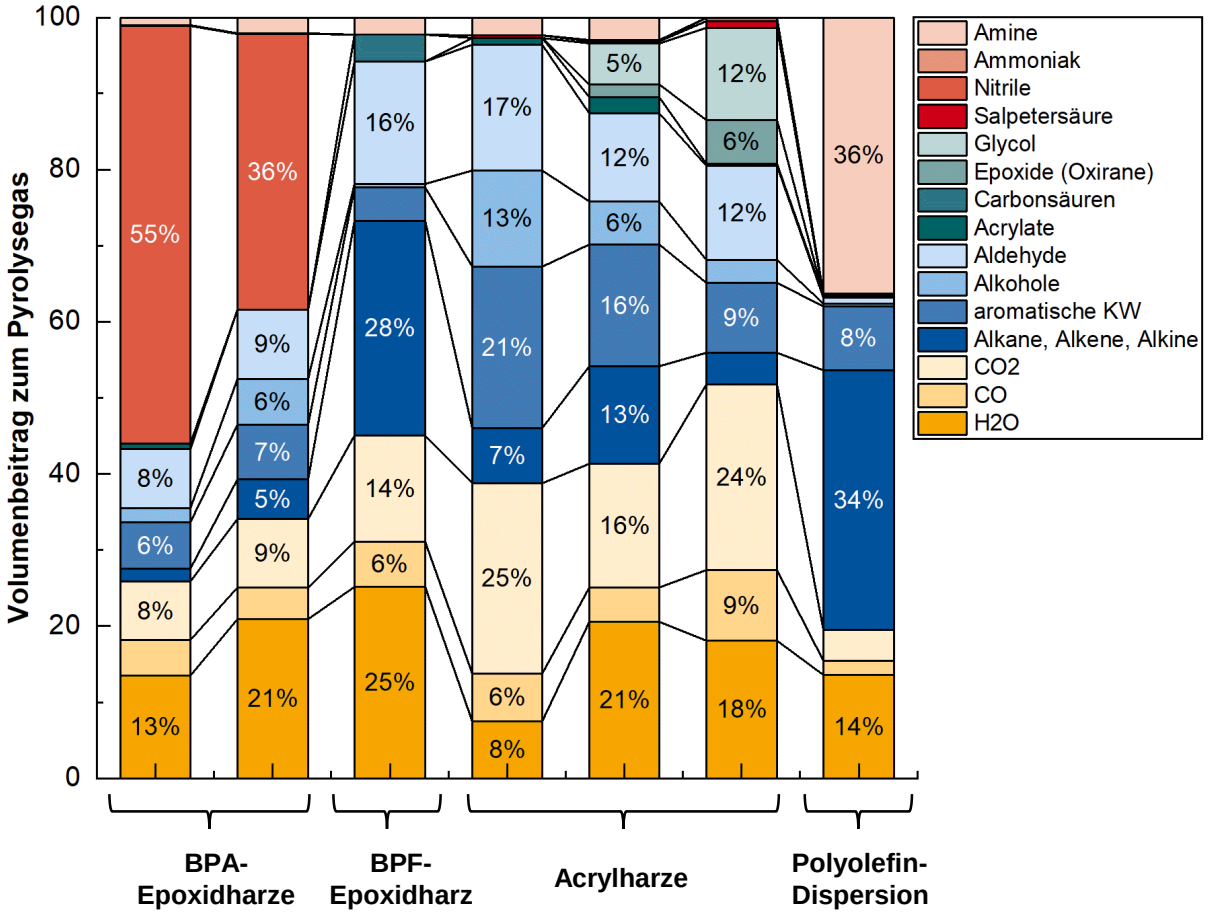
Externe Analysen der Proben

Messverfahren zur Analyse der entlackten Oberfläche

- Lichtmikroskopie → Überblick, Auflösung zu gering
- (FE)SEM + EDX → Schichtdickenanalyse, qualitative Elementbelegung
- ESMA → quantitative Elementbelegung
- Totale Verbrennung → Kohlenstoffgehalt (residualer Kohlenstoff)
- Trägergasmethode→ Sauerstoffgehalt (Sauerstoff in Oxidschicht)
- TGA + DTA → Massenverlustkurve und notwendige Enthalpien

Ergebnisse (1/4)

Zusammensetzung des Pyrolysegases

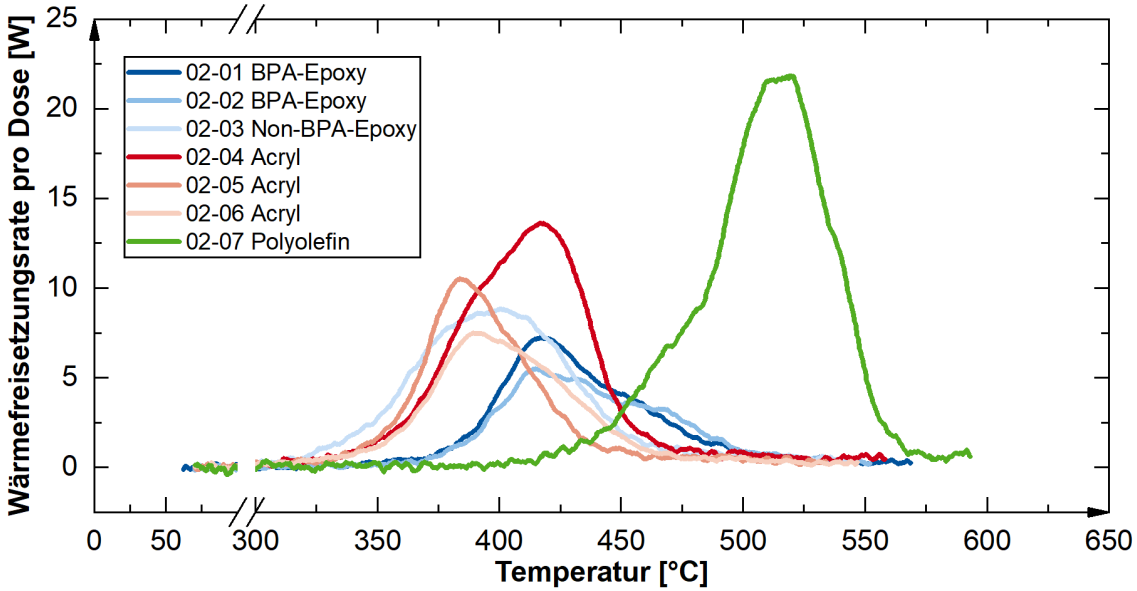


Abweichung von Erwartungen

- BPA-Epoxidharze:
  - Hoher Anteil N-haltiger Spezies
  - Keine Epoxide
- BPF-Epoxidharz:
  - Wenig Ähnlichkeit zu BPA-Epoxidharzen
  - Ähnlichkeit zu Acrylharzen
  - Hoher Anteil Alkane/Alkene/Alkine
- Acrylharze:
  - Geringer Anteil an Acrylsäureestern
- Polyolefin-Dispersion :
  - Vorkommen N-haltiger Spezies
  - Vorkommen O-haltiger Spezies
  - Anteil aromatischer KW

Ergebnisse (2/4)

Wärmefreisetzungsrate und Heizwert



Probenbezeichnung	Mittlerer Heizwert $MJ/kg_{Pyrolysegas}$
02-01: BPA-Epoxidharz	25,863
02-02: BPA-Epoxidharz	25,521
02-03: BPF-Epoxidharz	25,390
02-04: Acrylharz	31,682
02-05: Acrylharz	29,813
02-06: Acrylharz	28,354
02-07: Polyolefin-Disp.	39,982

Vergleichswerte (Schwalbe 2011)
PUR-Hartschaum: 27,36 MJ/kg
Polyamid-Folie: 29,16 MJ/kg
Heizöl: 37,7 MJ/kg
Erdgas H: 39,6 MJ/kg

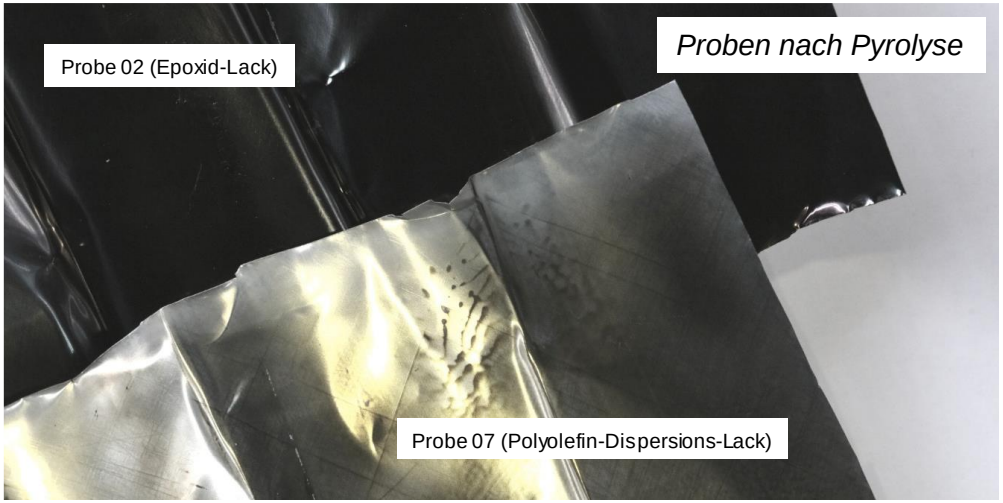
Zersetzungstemperatur

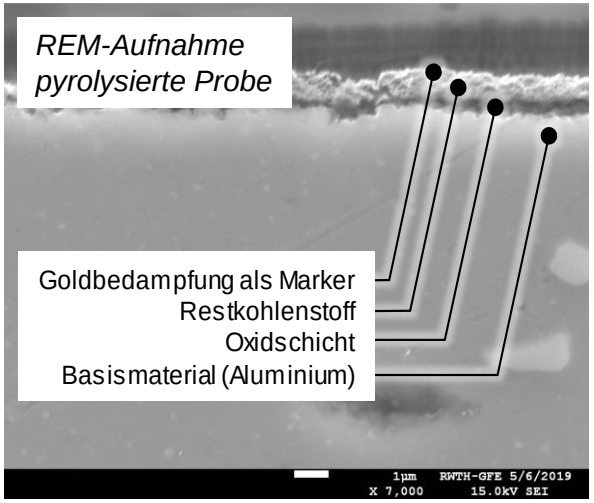
- BPA-Epoxidharze: 350 °C bis 525 °C
- BPF-Epoxidharz: 300 °C bis 480 °C
- Acrylharze: 325 °C bis 475 °C
- Polyolefin-Dispersion: 390 ° bis 575 °C

Ergebnisse (3/4)

Oberflächenbeschaffenheit

- Bisheriges Verständnis:
  - Pyrolyse-Behandlung → viel C-Rückstand
  - Thermolyse-Behandlung → weniger C-Rückstand, mehr Oxidbildung
- Polyolefin-Dispersions-Lack zeigt gänzlich anderes Verhalten als Epoxid-Lacke u. Acryl-Lacke

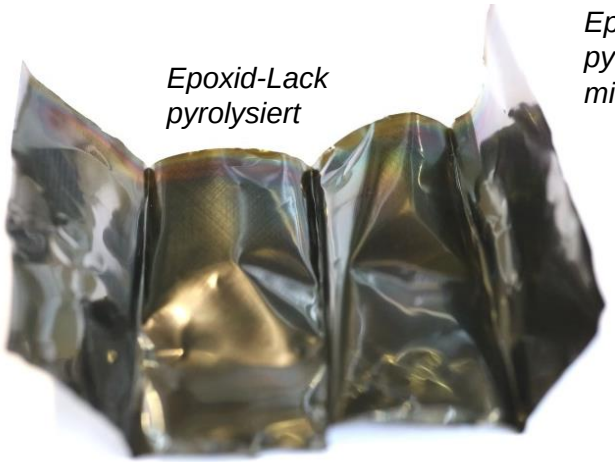




Ergebnisse (4/4)

Oberflächenbeschaffenheit

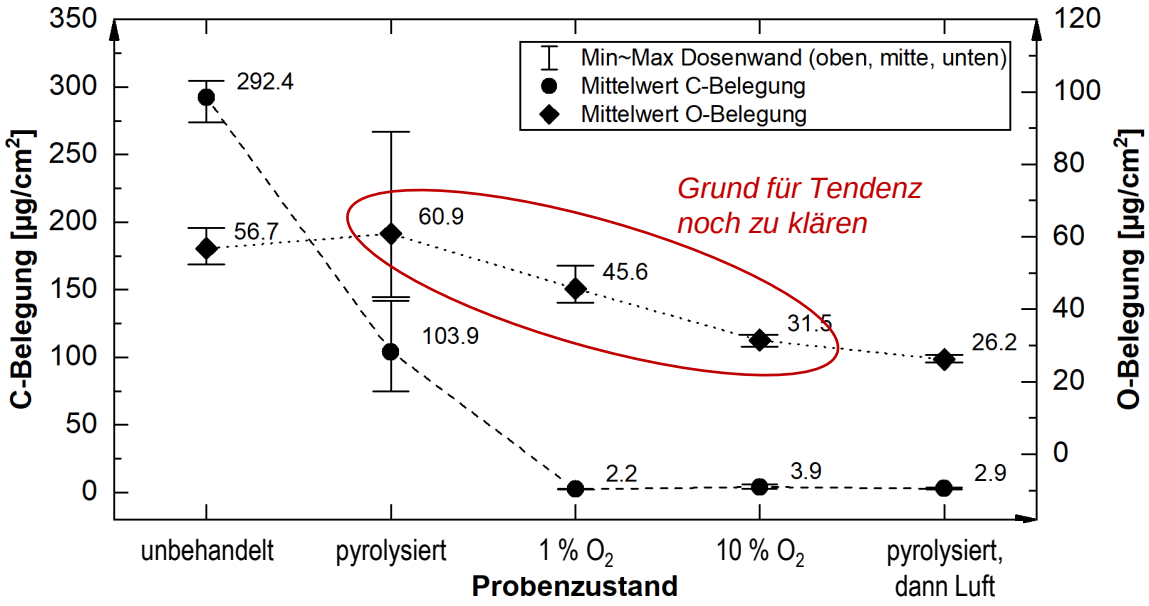
- Analysen zeigen:
  Pyrolyse gefolgt von Sauerstoffzugabe liefert beste Resultate für alle Lacke
  (Bild oben rechts)



Epoxid-Lack pyrolysiert

Epoxid-Lack pyrolysiert und mit Luft gespült

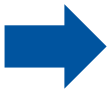
POD-Lack thermolysiert



Schlussfolgerungen

Anforderungen an das optimales Verhalten bei der Pyrolyse

1. Niedrige Zersetzungstemperatur
   a. thermische Entfernung der Lackierung früh abgeschlossen
   b. dadurch kürzerer Chargiertakt möglich
2. geringer Anteil stickstoffhaltiger Komponenten im Pyrolysegas und damit geringer Anteil an Stickoxiden im Verbrennungsabgas
3. geringer Anteil an Aromaten im Pyrolysegas wegen Toxizität
4. geringer Kohlenstoffrückstand und wenig Oxidbildung für hohe Ausbeute

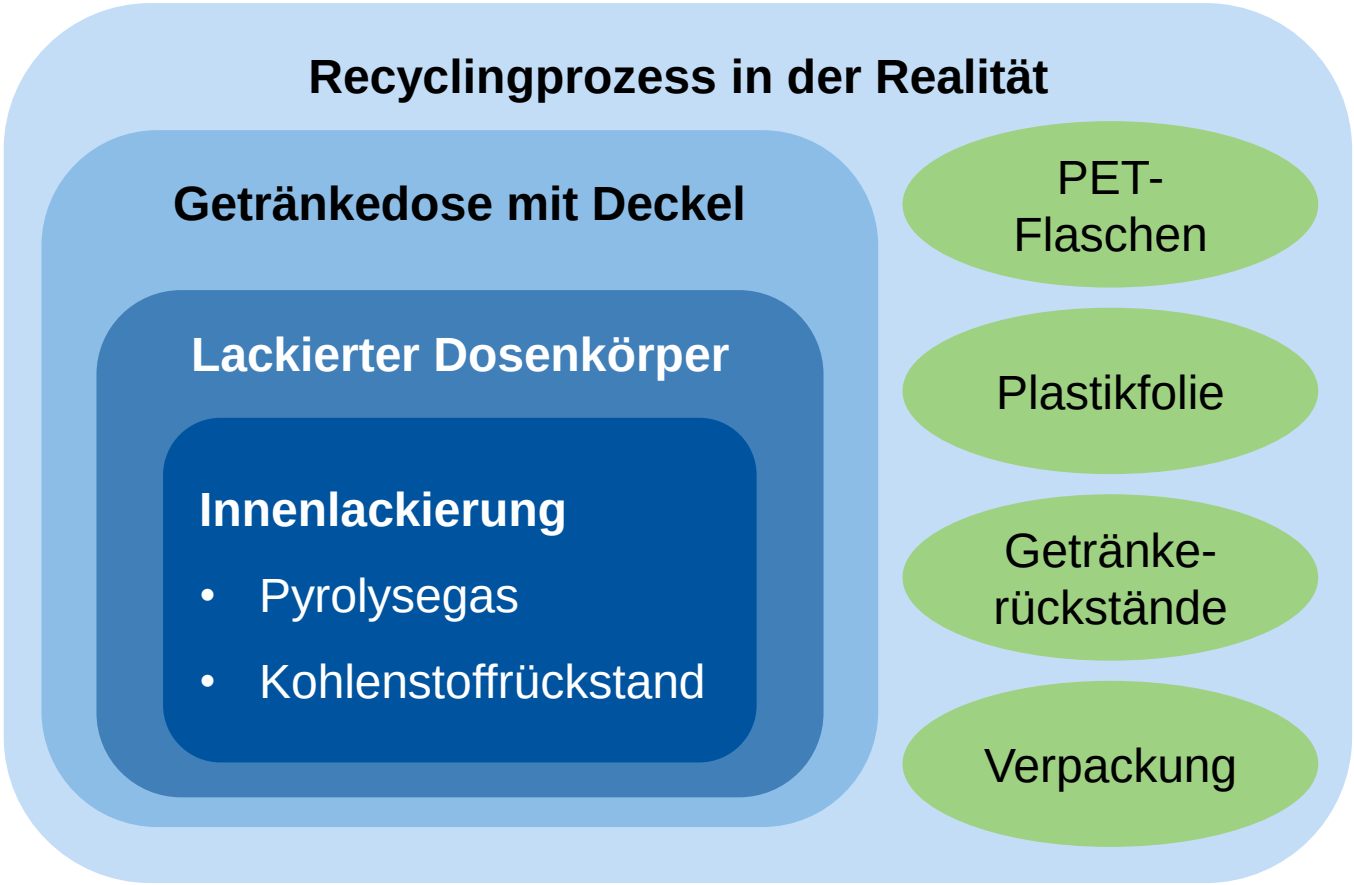


Aspekte 1-3 sprechen für Acrylharzlackierungen, BPF-Epoxidharzlackierung

Aspekt 4 spricht für Polyolefin-Dispersions-Lack

Ausblick

Faktoren bei der Empfehlung einer optimalen Dosen-Lackierung



Lackhersteller
- Kosten
- Gesetzeslage
- Herstellungs-prozess

Lebensmittel-industrie
- Performance
- Kosten

Verbraucher
- Gesundheits-gefährdung
- Akzeptanz

Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit

Henning Bruns, M.Sc.
Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik
RWTH Aachen University
Kopernikusstr. 10, 52074 Aachen
www.iob.rwth-aachen.de
bruns@iob.rwth-aachen.de
+49 241 80 25948