

Förderprojekt 32463/01-23 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

„Untersuchung der Nutzbarkeit existierender Kunststoffabfallströme zur Erdöl substituierenden Herstellung hochwertiger chemischer Rohstoffe mit Hilfe der Logoil-Technologie“

Abschlussbericht

(Projektlaufzeit: 16.03. – 31.10.2015)

Erstellt durch: Steinbeis Transferzentrum R.T.M.
Am Saalehafen 1, D-06118 Halle/S.
Tel. +49 34606 22778
www.steinbeis-rtm.de

- Halle (Saale), 15. April 2016 -

Gliederung

	<u>Seite</u>
<i>Zusammenfassung</i>	3
1. Methodisches Vorgehen	5
2. Auswahl der Kunststoffabfallchargen und Ergebnisse der Inputanalysen	6
3. Laborverölung und Produktanalytik	9
4. Versuche mit der Technikumsanlage TKR 50	14
5. Energie- und Massenbilanz	15
6. Bewertung der Verölungsfähigkeit der getesteten Kunststoffabfallchargen	20
7. Vorschläge für Anschlussforschungen	20

Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt hatte zwei übergeordnete Zielstellungen:

- 1.) Die Erfassung und Bewertung jener Kunststoffabfallströme, die für ein werkstoffliches Recycling nicht geeignet sind und aktuell nur thermisch verwertet werden.
Bewertungskriterien sind
 - a. die prinzipielle Crackfähigkeit im Temperaturbereich 360 – 420°C (450°C)
 - b. die erforderliche Sortiertiefe und Wirtschaftlichkeit der Materialaufbereitung, insbesondere zur Schad- und Fremdstoffentfrachtung der relevanten Abfallchargen
 - c. die längerfristige Verfügbarkeit von relevanten Abfallmengen >20.000 t/a in einem Radius von max. 150 km.
- 2.) Die technische, wirtschaftliche und ökologische Eignung der Logoil-Verölungstechnologie für diese Kunststoffabfallströme im Hinblick auf die Verarbeitung zu marktfähigen chemischen Produkten.

Das Vorhaben musste aufgrund eines technischen Ausfalls des Reaktors der Logoil-Technikumsanlage TKR 50 nach 6 Monaten Projektlaufzeit vorzeitig abgebrochen werden. Dadurch konnte die 2. Zielstellung noch nicht erfüllt werden.

Anders dagegen die Zielstellung 1, die im Wesentlichen insoweit als abgeschlossen angesehen werden kann, als die Inputanalytik plus Laborverölung die prinzipielle Verölungsfähigkeit von relevanten, kontinuierlich anfallenden Mengen an Sortierresten der Kunststoffsortierung belegen konnten. Dabei handelt es sich insbesondere um Folienschreddermaterial aus Kunststoff-Postconsumerabfällen, von denen jährlich 1,4 Mio. t in Deutschland thermisch verwertet werden¹, sowie um Minderqualitäten aus dem Kunststoffrecycling. Repräsentative Abfallchargen der Firmen VW, KEV Oelsnitz, LEG Lengede, des DSD und sogar asiatischer Kunststoffsortierer sind prinzipiell für die katalytische, thermodynamische, drucklose Niedertemperaturkonvertierung zur Herstellung chemischer Grundstoffe geeignet. – Im Einzelfall allerdings erst nach zusätzlicher, aber nach aktuellem Kenntnisstand wirtschaftlich vertretbarer Vorbehandlung mit marktgängigen Trenntechnologien zur Schad- und Fremdstoffentfrachtung.

Prinzipiell ist eine TKR in der Lage, aus polyolefinischen Kunststoffen bis zu 8 verschiedene Destillatfraktionen plus 2 Nebenprodukte herzustellen, die folgenden Produktgruppen zuzuordnen sind:

- Benzingemisch
- Leichtöl (Dieselfraktion)
- Übergangsprodukt Leichtöl/Naphten
- Naphthen-Paraffin-Gemisch (Sumpfpfprodukt, slack wax) als Nebenprodukt 1
- nichtdestilliertes Produktgasgemisch (H₂, CO₂, CO, Ethan, Ethylen, Methan, Butan, Propan, N₂) als Nebenprodukt 2

¹ Vgl. Aufkommen und Verwertung von Verpackungsabfällen in Deutschland im Jahr 2012. UBA, Texte 50/2015, S. 104

Die Produkte von Versuchen im Rahmen des FuE-Vorhabens sollten – da für das Projektziel eine differenziertere Bewertung der möglichen Destillatqualitäten nicht erforderlich war – auch nur in diesen Produktgruppen erfasst und analysiert werden. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist unter anderem, dass z.B. nicht genauer ermittelt werden konnte, wie in einem kontinuierlichen Verfahren im Detail und in welcher Reihenfolge welche Destillate entstehen. Und in welchen Produktfraktionen sich die üblichen Kunststoffabfall-Schadstoffe wie Chlor, Schwefel oder etwaige Schwermetalle mehr oder weniger konzentrieren und möglicherweise Grenzwerte überschreiten.

Aber auch der zum Ausfall der Technikumsanlage TKR 50 führende, nach 3 Tagen abgebrochene **Langzeittest** hat wesentliche Erkenntnisse zur Verwendung von Starterölen, zu optimalen, inputbezogenen Prozesstemperaturen sowie zur Optimierung von Anlagenkomponenten gebracht:

- Der Testlauf belegte die Erkenntnis aus der Theorie sowie aus den vorangegangenen Laborversuchen an der Hochschule Merseburg sowie von Steinbeis R.T.M., dass wirtschaftliche Ausbeuten aus polyolefinischen Kunststoffabfällen Reaktortemperaturen >400°C voraussetzen.
- Starteröle mit einem eigenen Siedebereich, der unterhalb der Siedebereiche der Kunststoffe liegt, verhindern solange das Pyrolysieren der Kunststoffe bzw. reduzieren deren Spaltgeschwindigkeiten, solange sie im Reaktor noch vorhanden sind.
(Wie weit der prozentuale Anteil des Starteröls am gesamten Reaktorinhalt abdestilliert werden muss, damit die Verdampfung der Kunststoffe einsetzt bzw. sich auf eine praktikable Crackrate beschleunigt, konnte infolge des Testabbruchs nicht ermittelt werden. In jedem Falle spielen dabei auch die konkrete Zusammensetzung des Inputmaterials und die Höhe der Reaktortemperatur eine wesentliche Rolle.)
- Polyolefinische Kunststoffe werden bei Reaktortemperaturen unterhalb des jeweiligen Siedepunktes bereits angecrackt. Die C-H-Kettenlängen verkürzen sich jedoch nur insoweit, dass sie denen von Hartwachsen entsprechen. D.h., es findet im Bereich zwischen 280 und 340°C (PE 360°C) eine irreversible Kunststoffschmelze statt, die als Reaktorsumpf solange im Reaktor verbleibt, wie die Siedetemperatur der Kunststoffe nicht erreicht wird.
- Bei Mischkunststoffen sieden die Fraktionen mit einem niedrigeren Siedepunkt stets vor den Fraktionen mit einem höheren Siedepunkt. Da z.B. der Fremdstoff PVC sich – je nach PVC-Art – bereits ab 280°C zu zersetzen beginnt, sieden auch die Chlorbestandteile früher über als die Crackgase aus den Polyolefinen. Und Polypropylen siedet eher als HD-Polyethylen. Das bedeutet für die Temperaturführung bei der kontinuierlichen Fahrweise einer TKR-Anlage, für hohe Ausbeuten bzw. für hohe Crackraten die Reaktortemperatur stets nach der Kunststofffraktion mit dem höchsten Siedepunkt auszurichten.
- Der von Logmed Cooperation bislang mit guten Erfahrungen getestete Katalysator wurde auch für die Laborverölung und für den Langzeittest eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass er bei Mischabfällen die Spaltung der einzelnen Kunststofffraktionen mit unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeiten beschleunigt, vor allem bei den leicht zersetzbaren Substraten mit Siedetemperaturen <360°C, einschließlich des Starteröls.

Gleichzeitig tritt aber eine Akkumulation der schwerer zersetzbaren Substrate wie PP und vor allem PE auf. D.h., der Katalysator bewirkte weder im Labor noch im TKR-Testlauf eine Reduzierung der Siedetemperatur der Polyolefine. Ob dies eintritt bei einem Langzeittest ohne herkömmliches Starteröl oder bei der Verwendung anderer Katalysatoren muss mit weiteren Laborversuchen und Testläufen in der TKR 50 geprüft werden.

Diese Erkenntnisse gestatten es prinzipiell, mit der Instandsetzung auch die Temperaturführung im Reaktor zu verbessern und die Produktausbeute zu erhöhen. Es bedarf jedoch vorab weiterer Laborversuche, insbesondere mit „idealem“ Material, um eindeutige Kausalitäten zwischen Temperaturführung, Katalysatorwirkung und Umsetzungsraten sowie Output-Qualitäten belegen zu können.

Für die Energie- und Massenbilanz der TKR-Technologie wurde von ENVERUM ein anlagenbezogenes Datenerhebungssystem entwickelt. Durch die Havarie am 16. Oktober 2015 konnten jedoch keine ausreichenden Basisdaten für die Bewertung der TKR 50 sowie für das Upscaling (thermodynamische Auslegung) auf die TKR 300/500 geliefert werden.

Ebenso wenig waren die bislang genannten Herstellungskosten von 0,25 – 0,48 €/Liter Produkt zu evaluieren. Auch dies muss nachfolgenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

1. Methodisches Vorgehen

Für die Umsetzung entwickelten die Projektpartner Logmed Cooperation GmbH und Hochschule Merseburg (HSM) sowie Steinbeis R.T.M. als Projektkoordinator eine Untersuchungsmethodik mit den folgenden Ablaufschritten:

- 1.) Auswahl geeignet erscheinender, repräsentativer Abfallchargen und zielbezogene **Inputanalytik** (Anteil Polyolefine, Fremd- und Schadstoffe, Feuchte, Heizwert etc.)
- 2.) **Laborverölung** der geeigneten Kunststoffmischungen im Laborreaktor der HSM in 4 Temperaturstufen und Dokumentation der Prozessparameter
- 3.) **Produktanalytik** der Destillate und nichtdestillierten Crackgase der jeweiligen Temperaturstufe an der HSM (Produktzusammensetzung, C-H-Kettenverteilung, Schadstoffe, Heizwert)
- 4.) **Testläufe in der Technikumsanlage** TKR 50 mit jenen Abfällen, die sich in der Laborverölung als geeignet erwiesen haben; Dokumentation der Prozessparameter sowie Verbrauchsdaten und Mengen für eine DIN-gerechte Energie- und Massenbilanz
- 5.) **Produktanalytik der TKR-Destillate und -Produktgase** nach dem Muster der Produktanalytik der Laborverölung

Aus der Summe der systematisch erhobenen und dokumentierten Erkenntnisse zu jedem einzelnen Inputmaterial sollten dann Empfehlungen zur Inputauswahl sowie für die Prozessführung in TKR-Produktionsanlagen abgeleitet werden.

2. Auswahl der Kunststoffabfallchargen und Ergebnisse der Inputanalysen

Die Auswahl der Abfallchargen orientierte sich an den „Problemfraktionen“ der Kunststoffrecycling-Unternehmen, insbesondere den Sortierresten mit dem Abfallschlüssel AVV 150102 (Folien), AVV 150106 (gemischte Verbundverpackungen) und AVV 200103 (allg. Kunststoffe) bzw. nichtklassifizierte Abfälle, die diesen AVV entsprechen. Die „Problematik“ der Reststoffe Folien und gemischte Verbundverpackungen besteht – neben den für die Verölung häufigen, unerwünschten PVC-, Gummi- und PET-Folienresten – darin, dass sie sehr fluffig sind und das Schüttgewicht z.T. < 0,1 kg/l beträgt. Damit sind sie für die Logistik sowie für sämtliche Verwertungsformen schwer bzw. unwirtschaftlich zu händeln. (Das trifft auch auf die Probeverölung im Laborreaktor zu, wo trotz manueller Verdichtung des Inputmaterials die Mindestfüllmasse z.T. schwer zu erreichen war.)

Als gefährlich eingestufte Kunststoffabfälle wie Chemiekästen oder Krankenhausabfälle (AVV 180202*) sind i.d.R. ohne zusätzliche Vorbehandlung (Entgiftung, Sterilisation, Desinfektion) nicht für das werkstoffliche Recycling zugelassen. Vor diesem Hintergrund wurden Kästen eines Autoherstellers sowie desinfizierte Krankenhauswasserfilter als Proben aus dem Segment hochwertiger Hartkunststoffe für die Verölungstests ausgewählt.

Um Klarheit über die stoffliche Umsetzung der in der TKR eingesetzten Starteröle zu bekommen, wurden die zwei gebräuchlichsten wie Materialproben behandelt und vor allen anderen Abfallchargen im Laborreaktor quasi pur und nach dem vereinbarten Testverfahren (inkl. Katalysator) verarbeitet.

Zusätzlich wurde ein repräsentatives Abfallöl aus dem Altölrecycling in die Auswahl aufgenommen, ein sogen. B-Öl, das mit den etablierten Verfahren des Altöl- und Schmierstoffrecyclings (z.B. bei Puralube GmbH) nicht mehr wirtschaftlich aufbereitet werden kann. Jährlich müssen daher ca. 100 kt B-Öle in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken entsorgt werden. Mit dem Test verband sich die Hoffnung, evtl. das hochwertige Starteröl für den Verölungsprozess substituieren und zugleich die katalytische Niedertemperaturkonvertierung als neue Verwertungsmethode für B-Öle anbieten zu können.

So wurden insgesamt 12 verschiedene Kunststoffabfallchargen nach der oben beschriebenen Methodik analysiert. Drei von den Inputdaten her zunächst grenzwertige Chargen (zu viele Fremdstoffe sowie Chlor und Schwefel) wurden nach einer zusätzlichen Vorbehandlung in einer mehrstufigen Sortieranlage nochmal der Inputanalytik unterzogen, so dass als zusätzlicher Erkenntnisgewinn die Sortierqualität der Trenntechnik bewertet werden konnte. Das Ergebnis war, dass in der Tat die Qualitätsgrenzwerte durch die ca. 30 €/t kostende Zusatzbehandlung unterschritten wurden und die Abfallchargen für die Verölung in der TKR freigegeben werden konnten.

Die Inputanalytik bei Steinbeis R.T.M. wurde in den folgenden **Arbeitsschritten** vorgenommen:

- a. Entnahme von 1 - 2 statistisch repräsentativen Querschnittsproben aus möglichst 10 kg bzw. Liter des Ausgangsmaterials
(Nachdem die Proben 001 – 004 testweise unbehandelt untersucht worden waren, wurde im Projektteam entschieden, nur noch mit Proben aus der Schwimmfraktion der Kunststoffabfallgemische zu arbeiten. Mit dieser Vorbehandlung konnte das Gros der nichtpolyolefinischen Kunststoffe, insbesondere PVC, PET und Gummi, Metallreste sowie weitere Fremdstoffe mit Dichte >1,0 abgetrennt werden.)

- b. Feuchtebestimmung
- c. Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Kunststoffgemisches (NIR-Spektroskopie und GC-Analyse)
- d. Detektion von Fremd- und Schadstoffen, insbesondere Chlor u.a. Halogene, Schwefel, Schwermetalle, Organik (Papier, Holz etc.)
- e. Kalorimetrie

Ergebnisübersicht:

Probennummer	001/2015	002/2015	003/2015	004/2015	005/2015	007/2015	009/2015	011/2015	012/2015	012 G/2015	013/2015	013 G/2015
Kurzbeschreibung	PE-Kanister Schredder-material	Krankenhaus-Wasserfilter (Vlies)	PE-Blister-material	Bliester-material gut (PE-Folie)	AVV 200139 Kunststoffe (getrennt gesammelt)	AVV 150106 DSD-Verpackungs-material	Wasserfilter-Hülsen grau	DSD-Folien-Schredder-material	gewaschener Kunststoffmischabfall 1 (ohne AVV)	Pr. 012-2015, zusätzl. behandelt	gewaschener Kunststoffmischabfall 2 (ohne AVV)	Pr. 013-2015, zusätzl. behandelt
Datum der Annahme	17.11.14	17.11.14	17.11.14	17.11.14	26.03.15	26.03.15	24.05.15	18.07.15	12.08.15	12.08.15	28.08.15	28.08.15
Wassergehalt [%]	0,04	0,19	0,94	0,36				1,6	17,6	24,9	11,0	31,0
Heizwert feucht [kWh/kg]								9,8	7,1	7,7	8,8	6,7
Heizwert TS [kWh/kg]	12,8	7,2	8,5	9,8	9,0	10,0	9,0	10,0	8,7	10,5	10,0	10,1
PE-Anteil [%]	90,0		19,3	36,0	1,0	62,0		75,2	45,3	55,3	52,0	54,7
PP-Anteil [%]	8,0		9,7	18,0	85,0	31,0		20,1	22,7	27,7	26,0	27,3
PS-Anteil [%]	Spuren			1,5	7,00	1,0			6,0	1,0	2,0	1,0
chlorhaltiges Material [%]				0,5		-			5,0	1,0	5,0	1,0
Anteil PBTP/PET [%]		100,00		23,00				4,70	2,0	2,0	4,0	4,0
sonst. Kunststoffe [%]	2,0		5,0	9,0	5,0		100,00		8,00	10,00	9,00	6,0
Metalle [%]					2,00				1,27	2,18	2,02	2,24
Anteil KSP/Glas [%]	< 0,1											
Organik [%]	-		66,00	12,00	1,00	6,00			11,00	3,0	2,0	6,0
Summe TS [%]	100,0	100,0	100,0	100,0	101,0	100,0	100,0	100,0	101,3	102,2	102,0	102,2
TOC [%]								69,90	64,60	74,20	71,30	74,20
Schwefel [% TS]	0,03	5,80	0,07	0,05	0,03	0,13	0,03	0,05	0,04	-	< 0,01	-
Chlor ges. [% TS]	0,013	0,083	0,38	0,72	0,02	0,23	0,01	0,95	1,40	-	2,10	-
sonst. Halogene [% TS]	0,005		0,047	0,006	0,003	0,007		< 0,009	< 0,008	0,006	< 0,008	0,005
Metalle und ihre Oxide [%]								1,90	1,27	2,20	2,02	4,34
PAK [mg/kg] TS		0,001	2,49	9,48			0,001	-	2,90	5,20	2,60	3,30
PCB [mg/kg] TS			-	0,48				-	-	-	-	-
BTEX [mg/kg] TS			-	-				-	-	0,29	-	6,60
Bemerkungen	sehr gutes Material für die Verölung; benötigt aber Prozess-temperatur >420°C	PBT-Fasern (Filtermat. Ohne Kartusche, s. Pr. 009/2015); Schwefel sehr hoch => keine Weiterarbeit mit dieser Probe	höchstens für die Thermolyse geeignet, keine Weiterarbeit mit dieser Probe	Organik ist hier ausschliesslich PPK; grenzwertiges Mat.; Verarb. nur nach TLT-Trennung (PBTP-Dichte = 1,38)!	Organik = Gummi; "sonst. KS" kann auch PET enthalten; PS müsste sich bei zusätzl. Vorbehandlung reduzieren lassen	geringfügige Reste <0,3% von Gummi, Holz + Textil	"sonst. KS" = PP-EPDM; am besten stoffliche Verwertung !	bei der Laborverölung keine Probleme mit PET => Test mit TKR erforderlich, Prozess-temperatur möglichst >410°C	Anteil PP-EPDM evtl. zu hoch für Verölung; keine Verarbeitung ohne zusätzl. Behandlung !	Hohe Feuchtigkeit durch Zusatzbehandlung; Anteil PP-EPDM evtl. zu hoch für Verölung => TKR-Test !	Anteil PP-EPDM evtl. zu hoch für Verölung => TKR-Test ! Zusatzl. Behandlung empfohlen !	Hohe Feuchtigkeit durch Zusatzbehandlung; Anteil PP-EPDM evtl. zu hoch für Verölung => TKR-Test ! (BTEX-Wert => Probeninhomogenität)

1,40 Zahlenangaben in rot: Grenzwerte überschritten; Text rot: Proben nicht für Verölung geeignet

Tab. 1: Übersicht Daten Inputanalyse

Zur Erläuterung der Tab. 1:

Die Datenlücken haben verschiedene Ursachen, unter anderem

- a. Aus Kostengründen wurden Analysen nicht fortgesetzt, sobald einzelne Werte ein Weiterarbeiten mit der Probe ausschlossen.
- b. Bei Pr. 004, 005, 007, 012 und 013-2015 zeigte sich, dass auch die Schwimmfraktion nach der TLT-Trennung noch so viel Schad- und Fremdstoffe mitschleppen kann, dass die Verölung beeinträchtigt, der Reaktor geschädigt (Chlor/HCl) und/oder die Destillate verunreinigt werden können. Identifiziert wurden in den Schwimmfraktionen solche Fremdstoffe wie Holz, diverse Schaumgummi, Polystyrol, PVC-beschichtete PE- und PP-Folien, PP-EPDM u.a. Deshalb bedürfen diese Abfallchargen – soweit wirtschaftlich darstellbar – einer weiteren zusätzlichen Aufbereitung für eine Verölung mit der TKR-Technik. Damit war jedoch eine Vervollständigung der Inputanalysen nicht mehr erforderlich, da sich die einzelnen Werte absolut und relativ zueinander durch die Zusatzbehandlung verändern. Exemplarisch wurde das an den Proben 012 und 013-2015 gezeigt. Beide Chargen wurden in einer mehrstufig arbeitenden Trenn- und Sortieranlage unter Einbindung einer zusätzlichen Schwimm-Sink-Trennung und einer NIR-Detektion einer Schadstoffentfrachtung unterzogen. Die Pr. 012G und 013G-2015 zeigen die jeweiligen Veränderungen durch diese Zusatzbehandlung, insbesondere die Reduktion von Schwefel und Chlor und die relative Erhöhung der PE- bzw. PP-Anteile. *(Nicht eindeutig erklärt werden kann die Erhöhung des Organik-Anteils bei 013G sowie des PAK-Wertes bei 012G sowie des BTEX-Wertes bei 013G. Grund könnte die permanente Inhomogenität des Abfallmaterials sein, wo ein einziges kontaminierendes Teilchen² die durchschnittliche Zusammensetzung der analysierten Probe verändern kann.)*

Weitere neue Erkenntnisse aus der Inputanalyse sind:

- Die Kunststoffrecycling-Unternehmen liefern i.d.R. vorsortiertes, grob gesäubertes, getrocknetes Material mit geringem Feuchtegrad – je nach vorhandenem Sortierverfahren. Die Behandlung in einer Schwimm-Sink-Anlage, egal ob beim Recyclingunternehmen oder als Vorbehandlung beim Betreiber einer Logoil-Anlage, erfordert stets einen erhöhten Trocknungsaufwand, da Feuchtegehalte bis 30% und mehr die Folge dieser Sortierform sind. Dies ist bei jeder Energiebilanz sowie bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung eines jeden Stoffstroms zu berücksichtigen. Diese Bilanzierungen konnten durch die vorzeitige Beendigung des Forschungsprojekts infolge der TKR-Havarie allerdings noch nicht vorgenommen werden.
- Die einfache Schwimm-Sink-Trennung bietet keine Gewähr für eine ausreichende, aber notwendige Abtrennung von Gummiresten (Schwefel), PET und PVC (Chlor).
- Die von uns analysierten Sortierreste Verpackungsfolien aus dem DSD sind – von den Analyseergebnissen her – insgesamt gesehen ein geeignetes Inputmaterial für die Verölung in TKR-Anlagen. Sie widerspiegeln den vergleichsweise hohen Standard im deutschen Kunststoffrecycling. Im Unterschied zu Sortierreste aus Asien oder Frankreich, wo die i.d.R. geringere Trenntiefe bei der Erfassung und Aufbereitung der

² Bei der Gaschromatographie-Analyse werden die Testsubstrate bei Temperaturen bis 400°C verdampft. Dabei können u.U. auch BTEX- und PAK-Schadstoffe als thermische Zersetzungsprodukte von Kunststoffen entstehen und die Ergebnisse verfälschen.

postconsumer-Abfälle den Behandlungsaufwand im Vorfeld für die Betreiber von TKR-Verölungsanlagen erfahrungsgemäß auf mind. 30 €/t erhöhen dürfte. Der Anteil der Negativsortierung an der Gesamtcharge, der letztlich dann kostenpflichtig nur noch thermisch entsorgt werden kann, dürfte erheblich die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verwertungsverfahrens bestimmen.

3. Laborverölung und Produktanalytik

Es wurde zunächst untersucht, welchen Einfluss der vorgegebene Katalysator auf das Starteröl hat. Im nächsten Schritt wurden unterschiedliche Kunststoffe (Substrate) der Probeverölung unterzogen. Auf Empfehlung wurden ähnliche Versuche ohne Starteröl gefahren. Desweiteren wurde der Einfluss der Katalysatormenge auf das Verhalten untersucht. Ziel der Untersuchungen war es herauszufinden, wie schnell die Substrate in kondensierbare Produkte und in Gase umgesetzt werden, so dass eine Ausbeute bezogen auf die entstehenden Produkte ermittelt werden kann.

Bei den Probeverölungen wurde die Menge an Einsatzstoffe in einem Batchreaktor vorgelegt und auf Zieltemperatur gebracht. Bei der Zieltemperatur wurde unter der Annahme eines quasi-stationären Zustandes (keine Änderung der Reaktionsmischung³) die Kondensat- und Gasentstehungsgeschwindigkeit ermittelt, indem die anfallende Masse bzw. Volumen in einem Zeitintervall ermittelt wurde. Die Temperatur wurde dabei auf vier Stufen gefahren, so dass eine Temperaturabhängigkeit der Produktbildung ermittelt werden konnte.

Probeverölungen

Bei den Probeverölungen wurden von Steinbeis vorgeschlagene Rezepturen und Mischungsverhältnisse Starteröl/Substrat/Katalysator eingehalten. Zu Beginn wurde das hygroskopisch gebundene Wasser bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Nach Beigabe aller Komponenten wurde die Mischung bis zum ersten Temperaturbereich (360°C) aufgeheizt und konstant auf Temperatur gehalten. Wurde das Vorhandensein einer Flüssigphase in der Kühlfalle beobachtet, so wurde die Gasentwicklungsrate r_{Gas} (ml/min) und die Kondensatentwicklungsrate r_{Kond} (g/min) bestimmt. Dieses Vorgehen wurde anschließend auf die Temperaturfenster von 380°C, 400°C und 420°C übertragen. Damit der Einfluss des Katalysators verglichen werden konnte, wurden die Produktbildungsraten auf die Katalysator-einwaage bezogen. Die Zusammensetzung im Reaktor wurde als quasistationär angenommen.

Um eine Referenz zu ermitteln, wurde zu Beginn nur das Starteröl mit Katalysator versetzt (1 Versuch). Dieses wurde mit unterschiedlichen Starterölen wiederholt, so dass das geeignetste Starteröl für die weiteren Versuche verwendet werden konnte. Dabei kam versuchsweise auch ein Abfallöl zum Einsatz, das sich aufgrund des hohen Anteils an Leichtsiedern sowie Schwefel jedoch als ungeeignet erwiesen hat.

³ Da die verschiedenen Kunststofffraktionen der Substratmischung bei einer definierten Temperatur unterschiedlich schnell cracken bzw. übersieden, ändert sich das reale Mischungsverhältnis des Ausgangssubstrats permanent. Dieser Prozess kann analytisch jedoch allenfalls grob und nur mit hohem Aufwand abgebildet werden. Für die Forschungsaufgabe des Projekts war es nicht primär relevant, welche Produkte bei welcher Temperaturrampe mit welcher Ausbeute entstehen, sondern nur, dass als chemische Rohstoffe verwendbare Crackprodukte generiert werden können.

Die Probeverölung erfolgte mit 8 von Steinbeis vorgeschlagenen Substraten bei unterschiedlichen Bedingungen (je 3 Versuche). Dabei wurden Versuche mit und ohne Starteröl gefahren.

Da die angestrebten systematischen Zusammenhänge zunächst nicht eindeutig erkennbar waren, wurde von der Hochschule vorgeschlagen, systematische Untersuchungen auf folgender Grundlage durchzuführen: Anhand des Substrats PE-Kanister (Pr. 001-2015), einem vergleichsweise „idealem“ Material, wurde die Wirkung des Katalysators durch dessen Mengenvariation untersucht.

Alle im Reaktor bei den jeweiligen Temperaturstufen entstandenen Gas- und Flüssigkeitsproben wurden analysiert.

Die ermittelten Gasentstehungs- und -kondensierungsraten zeigen, dass die eingesetzten Substrate unterschiedliche Produktentstehungsraten bei unterschiedlichen Temperaturen aufweisen.

Das Starteröl mit Katalysator wird demnach am leichtesten zu Produkten umgesetzt. Das ist zum einen auf ein Abdestillieren, aber vor allem auf ein Spalten des Starteröls (s. Versuch 12 im Vergleich zu Versuch 10 ohne Katalysator) zurückzuführen.

Die nächsthöheren Produktentstehungsraten zeigen PVC-haltige Mischabfälle. Mit Hilfe der Produktanalyse konnte festgestellt werden, dass PVC-haltige Komponenten in der Mischung bevorzugt abgebaut werden. Da die Mischabfälle der Pr. 004 + 005-2015 ähnlich sind, konnte auch ein analoges Verhalten bei gleichen Bedingungen beobachtet werden. Mit dem Substrat 012G-2015 wurde ein Vergleich mit und ohne Starteröl durchgeführt. Auch hier zeigen die Proben mit Starteröl höhere Produktbildungsraten.

PE-haltige Materialien werden bei ähnlichen Bedingungen und ohne Starteröl ähnlich umgesetzt. Ein PP/EPDM-haltiges Material wurde dagegen kaum umgesetzt.

Wie die Produktanalysen nahe legen, werden in Abfallmischungen jene Substratfraktionen zuerst umgesetzt, die am leichtesten abgebaut werden können. Das Starteröl selbst muss hierbei als eine Substratfraktion angesehen werden.

Aus den Versuchen 2 sowie 11 – 13 kann geschlossen werden, dass der Katalysator zuerst das Starteröl zersetzt. Im Fall von Versuch 11 lag dabei kein Katalysator vor. Mit Zugabe von Katalysator entsteht mehr Produkt. Wird noch mehr Katalysator zugesetzt, so kann jedoch keine Erhöhung der Produktraten im jeweiligen Temperaturfenster beobachtet werden. Absolut gesehen, also ohne Bezug auf die eingesetzte Katalysatormenge, wurden bei mehr Katalysatorzugabe vor allem schon während des Aufheizens mehr Gase erzeugt.

Produkt-Analysen

Die bei den Versuchen angefallenen Gas- und Kondensatproben wurden mit GC/FID und teilweise mit GC/MS analysiert.

Für die Methodenentwicklung wurden zunächst Produkte aus einer Probeverölung, bei der reines PE-Granulat eingesetzt wurde, analysiert. Abbildung 1 zeigt das GC/FID-Chromatogramm mit der optimierten GC-Methode für die Kondensate. Anhand der Siedepunkte der hauptsächlich entstandenen Alkane und Alkene und deren Retentionszeiten wurden die Grenzen der festgelegten Siedebereiche zugeordnet.

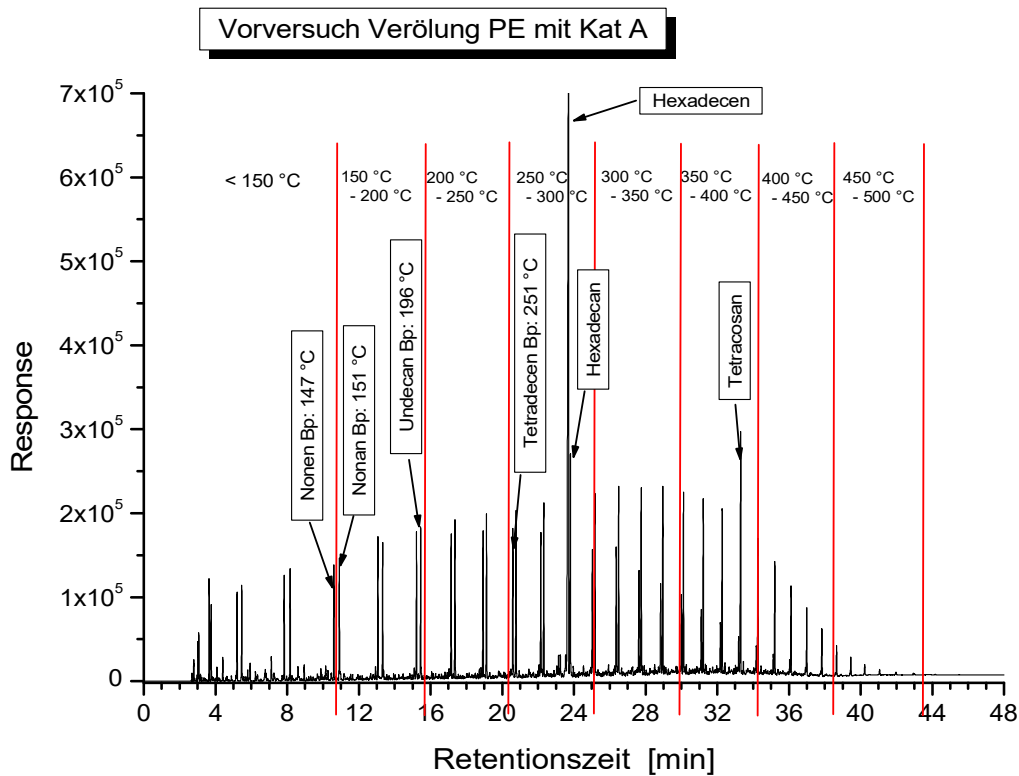


Abb.1: GC/FID-Chromatogramm Kondensat Vorversuch PE-Verölung

Abb. 2 zeigt das GC/FID-Chromatogramm der Gasphase des Vorversuchs. Die Peakzuordnung erfolgte anhand einer GC/MS-Analyse derselben Probe unter analogen Bedingungen:

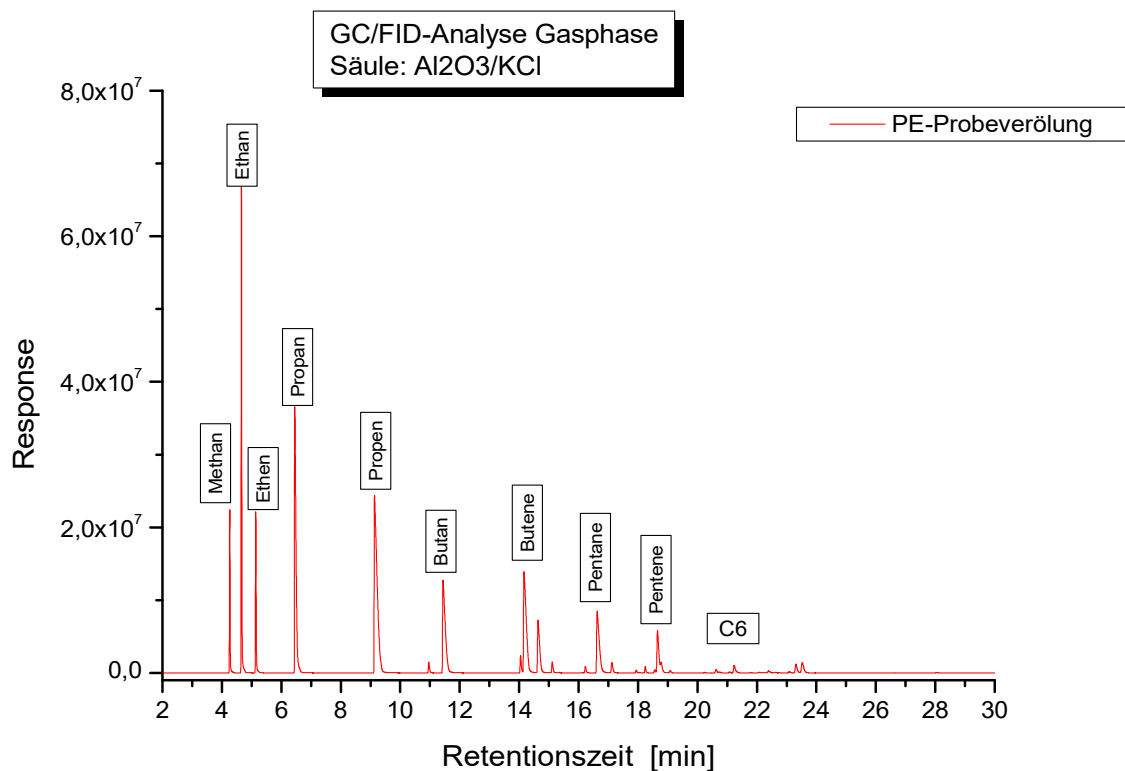


Abb. 2: GC/FID-Chromatogramm Gasphase Vorversuch PE-Verölung

Für alle durchgeführten Probeverölungen wurden die Produktverteilungen nach Vorgaben von Steinbeis R.T.M. ermittelt, sofern eine ausreichende Menge Produkt erhalten werden konnte. Hierbei ist anzumerken, dass bei der GC-Analyse nur die unzersetzt verdampfbareren Komponenten analysiert werden können.

Weiterhin wurden an den flüssigen Verölungsprodukten mittels Elementaranalyse die Gehalte an Schwefel und Chlor ermittelt. Dazu wurde als Analysator ein Multi EA 5000 (Analytik Jena AG) verwendet.

Die Gesamtschwefel-Gehalte wurden mit dem Modul UVFD 5000 (Detektionsprinzip: UV-Fluoreszenz) bestimmt. Für die Chlorbestimmung wurde das Chlormodul bei niedrigen Chlorkonzentrationen mit der „high sensitive“-Zelle (Detektionsprinzip: potentiometrische Titration) und bei hohen Konzentrationen mit der „high concentration“-Zelle betrieben (Detektionsprinzip: microcoulometrische Endpunkttitration).

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst und zeigen, dass sehr sortenreine Proben (Nr. 10, PE-Kanistermaterial) zu sehr geringen Gehalten insbesondere von Chlor von 0,05 g/l im Produkt führt, während weniger gut definierte Proben wie Mischabfälle (Nr. 9, DSD-Verpackungsmaterial) zu Chlorgehalten im Produkt von bis zu 19,5 g/l führen können.

Proben Nr	Katalysator- beladung g _{Kat} /kg _{Einwaage}	Chlorgehalte (g/l)			
		360°C	380°C	400°C	420°C
1	2,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	1,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	2,8	6,50	2,47	n.b.	n.b.
5	10	12,50 *)	19,50	4,46	1,98
6	9,3	n.b.	2,30	1,80	0,90
7	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
8	10	n.b.	n.b.	1,13	0,56
9	10	n.b.	n.b.	1,88	0,90
10	10	n.b.	n.b.	0,32	0,054
11	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
12		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
13		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Starteröle

Starteröl
B-Öl

Tab. 3: Chlorgehalte

*) zweiphasig (wahrscheinlich höher)

Proben Nr	Katalysator- beladung g _{Kat} /kg _{Einwaage}	Schwefelgehalte (mg/l)				
		360°C	380°C	400°C	420°C	
1	Blindversuche – Starteröle	2,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2		2,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	Krankenhausfilter	1,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	KST-Mischabfall 1	2,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5	KST-Mischabfall 1	10	291 *)	198	51	36
6	KST-Mischabfall 2 (o. AVV)	9,3	n.b.	81	24	16
7	PE-Folie Blistermaterial	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
8	DSD Folien Schreddermaterial	10	n.b.	n.b.	127	105
9	DSD Verpackungsmaterial	10	n.b.	n.b.	97	34,5
10	PE-Kanister Schreddermaterial	10	n.b.	n.b.	148	14
11	PE-Kanister Schreddermaterial	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
12		2,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
13		5,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tab. 4: Schwefelgehalte

*) zweiphasig

Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Starteröl mit Katalysator ist ein Substrat, das selbst zersetzt wird. Bei Verölungen mit Kunststoffen und Thermoöl müssen deswegen immer die Zersetzung des Thermoöls und des Kunststoffs und deren mögliche Wechselwirkungen aufeinander berücksichtigt werden.

Bei Mischabfällen nehmen die Werte der unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeiten und mögliche Wechselwirkungen zu. Leicht zersetzbare Substrate werden schneller und bei geringeren Temperaturen zersetzt. Werden nichtstationäre Bedingungen wie in der TKR gewährleistet, so kann bei Temperaturen <400°C eine Akkumulation von schwer versetzbaren Substraten auftreten, die Produktentstehungsrate sinkt in diesem Fall.

Mit der Produktanalytik konnten Siedebereiche und Stoffklassen für die Produktverteilungen bei den Probeverölungen bestimmt werden. Je nach Probe, die zum Einsatz kam, variierte die Produktverteilung sehr stark. Ein Vergleich mit den Produkten aus der Technikumsanlage TKR 50 zeigte, dass aufgrund der unterschiedlichen Temperaturprofile und der verschiedenen Verfahren (Laborreaktor: Batchverfahren; TKR 50: kontinuierliches, thermodynamisches Verfahren) erhebliche Abweichungen entstehen. Bei der niedrigeren Temperatur in der Technikumsanlage werden hier die Produkte zunächst stark vom Starteröl bestimmt. Erst später erfolgt die Zersetzung der Kunststoffe. Die Elementanalyse auf Schwefel und Chlor zeigte zudem auf, dass sortenreinere Polymerproben geringe Mengen dieser beiden Elemente in den Produkten aufweisen, während die Produkte stark durchmischter Proben von Entsorgungsunternehmen mitunter hohe Gehalte von Chlor und Schwefel aufweisen können.

Probleme, die bei der jeweiligen Aufgabenbearbeitung auftraten

Es musste während der Projektlaufzeit festgestellt werden, dass unterschiedliche Substrat-inhaltsstoffe und auch das Starteröl unterschiedlich schnell umgesetzt werden. Es kommt damit zu einer Überlagerung von Abdestillation der Produkte und den unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten, so dass die Interpretation der Ergebnisse vor allem bei Verwendung von Starteröl zunächst erschwert wurde.

Um hier noch mehr Klarheit zu bekommen, sollen zusätzlich 1 - 2 Laborversuche mit dem Material 001-2015 ohne Starteröl und so gefahren werden, dass die gesamte Destillation innerhalb jeder Temperaturrampe mengenmäßig und von der Qualität (Benzine, Öle, Naphtha, nichtkondensierbare Gase) her erfasst wird, um die ermittelten Abbaugeschwindigkeiten durch die realen Produktausbeuten bestätigen zu können.

Empfehlungen für eine eventuelle Fortsetzung der Forschungsarbeit

In Zukunft sollten gezielte Versuche zum Verständnis der Abbauprozesse generiert werden. Idealerweise sollten Prozessparameter an Reinstoffen ermittelt werden, so dass ein Modell auch für Gemische erarbeitet werden kann, dass dann an realen Mischungen (Mischkunststoffen) getestet werden kann. Erst dann können zuverlässige, quantifizierbare Aussagen über das Verhalten der Probeverölung getroffen werden.

Durch die Probeverölungen konnte das Verhalten unterschiedlicher Substrate und der Einfluss des Starteröls untersucht und qualitativ beschrieben werden. Anhand von Versuchen ohne Starteröl konnten reine Produktentstehungsraten ohne Einfluss von Starteröl gemessen werden, so dass die zu erwartende Menge Kondensat pro Zeit und Katalysator für den Laborreaktor abgeschätzt werden kann. Ob eine Hochrechnung auf das thermodynamische TKR-Verfahren möglich ist, können erst die praktischen Technikumsversuche zeigen.

4. Versuche mit der Technikumsanlage TKR 50

Die Vorbereitung der Testläufe mit der TKR 50 wurde durch verschiedene Bedingungen erschwert. So musste außerplanmäßig aus Arbeitsschutzgründen vorsorglich ein Gasspürsystem angemietet und installiert werden.

Nach einwöchiger direkter Vorbereitung startete dann am 13. Oktober der geplante Dauertest der Technikumsanlage. Der Testlauf wurde mit einer neuen Füllung Starteröl, Katalysator und einer Mischung der Materialproben aus rd. je 50% 012G und 013G-2015 angesetzt. Die Auswahl des Inputmaterials durch Logmed Cooperation war von der Motivation getragen, bewusst kein einfaches, leichtgängiges Material zu testen, wie bei den vielen Testreihen zuvor, sondern die TKR 50 einem Härtetest mit einem neuen, anspruchsvollen, weniger reinen Abfallgemisch zu unterziehen. Da der PE-Anteil >50% betrug, war die Empfehlung, eine höhere Reaktortemperatur zu wählen. Nach 48 Std. reiner Betriebslaufzeit havarierte der Reaktor jedoch mit einem deutlich hörbaren, schlagartigen, aber äußerlich nicht sichtbaren Materialriss, so dass die Anlage vorsorglich und schnellstmöglich in den Ruhezustand versetzt wurde, bevor Crackgase entweichen oder Öl ausläuft. Der Reaktor wurde mit Stickstoff geflutet, so dass die Risiken für das Betreiberteam schnell minimiert werden konnten. Die nachträgliche, endoskopische Untersuchung des Reaktors ergab zunächst keine genaue Ursache. Ingenieurteam und Erfinder vermuten eine Materialermüdung (wahrscheinlich Haarriss an einer Schweißnaht der Reaktorinnenwand) infolge des jahrelangen Hoch- und Runterfahrens des Reaktors in

Verbindung mit einem Betrieb an der Leistungsgrenze bei dem DBU-Dauertestlauf. Der genaue Grund der Havarie lässt sich vermutlich erst nach Zerlegung des Reaktors näher identifizieren.

Die bis dahin hergestellten Destillate hatten noch einen erheblichen Anteil des leichtsiedenden Starteröls, da die Havarie bereits kurz nach Beginn der Kunststoffzuführung passiert war.

Daraus ist die Erkenntnis abzuleiten, dass die Reaktorreparatur so erfolgen muss, dass eine Temperatur von künftig 420 - 450°C gesichert werden kann.

5. Energie- und Massenbilanz (Subauftrag ENVERUM GmbH)

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte eine detaillierte Massen- und Energiebilanz des LOGOIL-Verfahrens durchgeführt werden. Auf Grundlage dieser sollte im zweiten Schritt eine Bewertung des Verfahrens, insbesondere hinsichtlich der sich ergebenden Vorteile im Vergleich zu anderen Abfallbehandlungsverfahren dargestellt werden.

Für die Bewertung und für Vergleiche ist eine umfassende Kenntnis des Anlagen-Ist-Zustandes eine wichtige Voraussetzung. Der Anlagen-Ist-Zustand bzw. Betriebszustände werden durch Messwerte sowie durch Berechnungswerte, die aus diesen Messwerten ermittelt werden können (Wirkungsgrade, spezifische Betriebsmittelverbräuche, Schadstofffrachten usw.), beschrieben. Die möglichst genaue Beschreibung des Betriebszustandes ist im Rahmen dieses Projektes notwendig, um

- die Berechnung unbekannter Größen (nicht messbare oder nicht gemessene Größen, wie Wirkungsgrade, spezifische Schadstoffkonzentrationen usw.) aus gegebenen Größen (z.B. aus Messwerten, Vorgabe-Werten, Parametern)

und mit diesen Größen

- eine stoffliche und energetische Beschreibung des Bilanzgegenstandes als Voraussetzung für die Bewertung, Vergleiche und Optimierung bzw. auch die Abschätzung von Optimierungspotenzialen, z.B. Minderung von Emissionen, Minimierung Energiebedarf usw.

durchzuführen.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, auf Grundlage der verfügbaren Messwerte möglichst detaillierte Stoff-, Massen- und Energiebilanzen für die LOGOIL-Anlage auf Grundlage von Betriebsmesswerten und Analysen der Input- und Output Strömen zu ermitteln.

Vorgehen:

a) Grundlage der Bilanzierung eines Verfahrens sind Bilanzschemata (Abb. 3), die in Anlehnung an das verfahrenstechnische Fließbild der Gesamtanlage die wesentlichen Stoff- und Energieströme und ihren Verlauf innerhalb des Verfahrens wiedergeben.

b) Das Bilanzschema enthält Bilanzgrenzen, die je nach Erfordernis Bilanzkreise (z.B. Reaktor, Turbine usw. siehe Abb. 3) bilden. Die einzelnen Ströme sind ganz formal bei Überschreiten der Bilanzgrenze zu nummerieren und entsprechend dem zugehörigen Bilanzkreis zu bezeichnen, z.B. A3 - Rohstoff (Abb. 4).

c) An jeden Strom werden Massenstrom, Energiestrom und gegebenenfalls benötigte spezifische Stoffströme angetragen (z.B. bei der C-Bilanzierung der in jedem Massenstrom enthaltene Massenstrom des Stoffes Kohlenstoff (Stoffbilanz für das Element C, s. Abb. 4).

d) Grundsätzlich ist für die technische Bilanzierung ein einheitlicher Bezugszustand festzulegen (z.B. Normzustand 273,15 K, 101.325 Pa). Dieser Bezugszustand muss bei allen ein- und austretenden Strömen berücksichtigt werden.

Zur Verdeutlichung dessen, was bewertet werden soll, ist es daher zunächst zwingend erforderlich, dass eine Systemgrenze (Bilanzgrenze) festgelegt wird, die den betrachteten Anlagenteil (Teilsystem), die gesamte Anlage (Anlagensystem) oder auch Primärenergie-Umwandlungsprozesse (Gesamtsystem) usw. einschließt. Damit ist festgelegt, was Gegenstand der Betrachtung ist.

Unter dem Bilanzschema liegt das Fließbild der LOGOIL-Anlage. Auf Grundlage dieses Fließbildes wurde die Anlage in einzelne Bilanzkreise unterteilt, s. Abb. 3:

- Dosierung
- Turbine & Turbinenumlauf
- Reaktor
- Kolonne
- Kondensator
- Gasspeicher und
- Wärmeübertragung (elektrische Energie - Wärmeträgermedium).

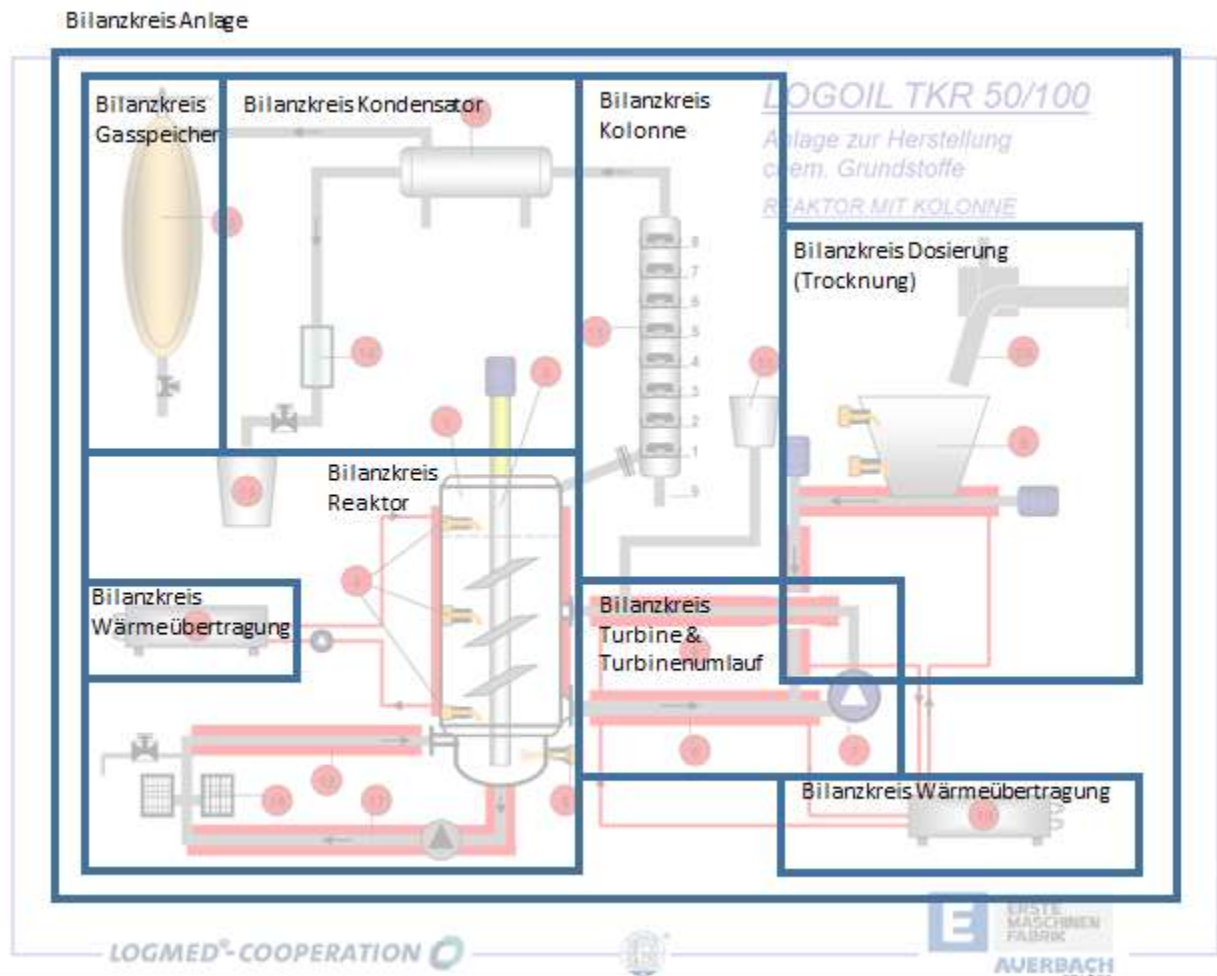


Abb. 3: Fließbild der Gesamtanlage mit Bilanzkreisen

Das Gesamtverfahren der LOGOIL-Anlage lässt sich verfahrenstechnisch prinzipiell folgendermaßen beschreiben:

1. Die Rohstoffe werden über die Dosiereinrichtung der Anlage zugeführt und in einem ersten Schritt durch eine Temperaturerhöhung getrocknet, so dass hier zunächst Energie zur Aufheizung des Rohstoffes und zur Verdampfung des Wassers benötigt wird.
2. Nach der Trocknung wird der Rohstoff in den Turbinenumlauf gefördert. Dort wird er über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt. Hier wird weitere Energie zur Aufheizung des Rohstoffes und für den Phasenübergang fest-flüssig (schmelzen) benötigt.
3. Nachdem der Rohstoff schmelzflüssig vorliegt, wird er dem Reaktor zugeführt, in welchem nun der eigentliche Crack-Prozess und der Phasenübergang flüssig - gasförmig (Verdampfung) stattfindet. Hier wird weitere Energie zur Aufheizung und um die Umwandlungs-Prozesse stattfinden zu lassen, benötigt. Des Weiteren ist ein Abzug für das sogenannte Sumpf-Material (z.B. Wachse) vorhanden, welches aus dem Reaktor geschleust werden kann.

4. Die verdampften Gase werden in die Kolonne geführt und dort überwiegend in Destillate umgewandelt bzw. weiter bis zum Kondensator geführt.
5. Die unter den im Kondensator herrschenden Bedingungen nichtkondensierbaren Gase werden weiter in den Gasspeicher geleitet.

In Abb. 4 ist das auf Grundlage von Abb. 3 und auf Grundlage der prinzipiellen Verfahrensbeschreibung im Rahmen des Vorhabens entwickelte Bilanzschema dargestellt. Die ein- und ausgehenden Massen-, Stoff- und Energieströme können an diesem angetragen werden. Das für die Anfahrprozesse benötigte sogenannte Starter- oder „Anmisch“-Öl wurde für die Bilanzierung nicht berücksichtigt.

Dazu werden neben den Analysen der Input- und Output-Materialien, die einzelnen Energieverbräuche und die jeweiligen Massenströme benötigt. Für verfahrenstechnische Optimierungen bzw. zur Regelung der Anlage werden u.a. kontinuierliche Temperaturmessungen für die einzelnen Verfahrensschritte benötigt, welche messtechnisch in der Anlage erfasst werden. Inwieweit die vorhandenen Messungen gezielte Aussagen ermöglichen und die Überprüfung der Funktionalität der Anlage, des verwendeten Katalysators und der einzelnen Anlagenapparate konnte im Rahmen des Vorhabens aufgrund des Ausfalls der LOGOIL-Anlage im Zuge der geplanten Langzeitversuche nicht verifiziert werden.

Somit konnten auch wegen der nicht vorliegenden Betriebsdaten keine Bilanzierung der Anlage durchgeführt werden. Grundsätzlich lässt sich jedoch sagen, dass die einzelnen verfahrenstechnischen Prozesse:

- Dosierung
- Trocknung
- Schmelzvorgang
- Verdampfungsvorgang
- Destillation

apparatetechnisch getrennt voneinander regelbar sind, was für verfahrenstechnische Optimierungen des Gesamtverfahrens zunächst günstig erscheint, sodass weiterführende Untersuchungen bei Wiederinbetriebnahme der Anlage als sinnvoll erscheinen.

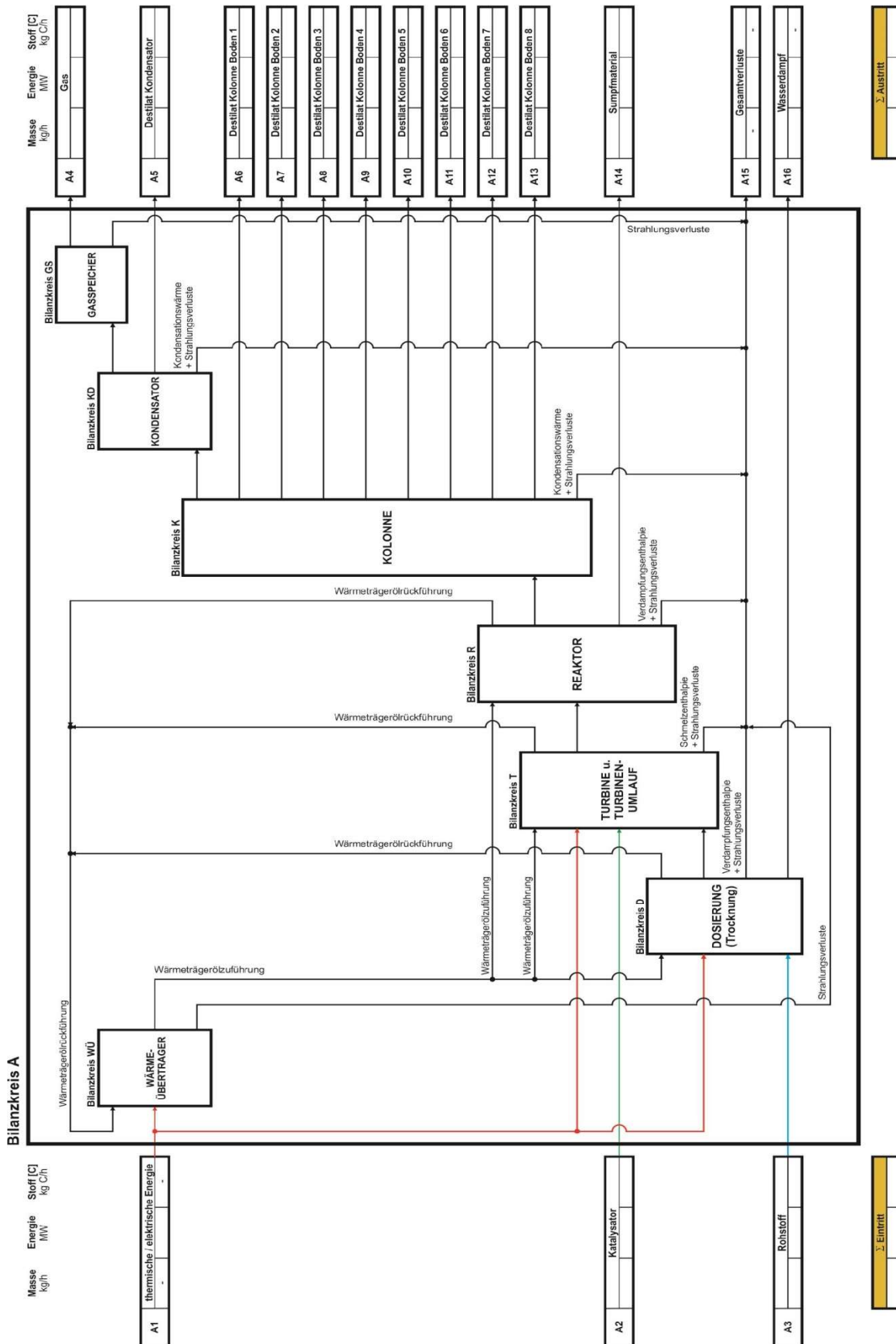


Abb. 4: Bilanzschema mit ein- und ausgehenden Strömen der Anlage

6. Bewertung der Verölungsfähigkeit der getesteten Kunststoffabfallchargen

Die Ergebnisse der Inputanalysen der ausgewählten repräsentativen Abfallchargen des Kunststoffrecyclings konnten durch die Ergebnisse der Laborverölung in der HS Merseburg prinzipiell bestätigt werden:

- Nichtpolyolefinische oder stark verunreinigte bzw. mit Fremdstoffen durchsetzte Kunststoffe sind nicht für die drucklose Niedertemperaturkonvertierung als Verfahrensprinzip der TKR-Technologie geeignet. Polyolefinische Kunststoffabfälle, auch in Form von leichtem Folienschreddermaterial, sind dagegen ein geeignetes Material.
- Für den Materialeintrag derartiger Abfallfraktionen mit geringem Schüttgewicht in die TKR-Anlage ist allerdings noch ein geeignetes Eintragungssystem zu entwickeln.
- Die Verunreinigungen insbesondere durch Chlor (PVC) und Schwefel (Elastomere) müssen soweit wie möglich durch zusätzlichen Sortieraufwand vorab eliminiert bzw. minimiert werden, da der thermische Abbau und damit die Verunreinigung der Destillate bereits vor dem Erreichen der Zieltemperatur im TKR-Reaktor einsetzt und diese Verunreinigung in dem kontinuierlichen thermodynamischen Logoil-Verfahren ebenfalls kontinuierlich mit jedem Materialeintrag in den Reaktor reproduziert wird.
- Gasentstehungs- und Kondensationsgeschwindigkeit steigen prinzipiell mit zunehmender Temperatur $>360^{\circ}\text{C}$ an. Dabei cracken die leichter siedenden Kunststoffe oder Substrate einer Kunststoffabfallmischung zuerst, z.B. PP eher als PE-HD und die Starteröle eher als die Kunststoffe. Produktentstehungsraten sind daher zuerst von der Inputmischung, dann von der Temperaturführung, aber auch vom Katalysatoreinsatz abhängig. Wobei der Katalysator innerhalb eines Temperaturfensters stets zuerst die Umsetzung der leichter siedenden Substratbestandteile anregt. Eine weitere Erhöhung des Katalysator-/Masseverhältnisses bewirkt aber keine Erhöhung der Umsetzungsraten der höher siedenden Kunststoffe (s. Laborverölungsversuche 12 und 13, Tab. 4)

7. Vorschläge für Anschlussforschungen

- a) Systematische Langzeitversuche in der Technikumsanlage nach der Wiederinbetriebnahme der TKR 50 (Berücksichtigung der Optimierungsvorschläge der Projektpartner), je Langzeittest mind. 2 Wochen
- b) Systematische Untersuchungen zur Optimierung des Katalysatoreinsatzes sowie zur Erhöhung der Ausbeuten im Mitteldestillatbereich auf der Basis eines „idealen“ Inputmaterials, z.B. Probe 001-2015
- c) Datenerhebung für Energie- und Massenbilanzen sowie Evaluierung bisheriger Wirtschaftlichkeitsberechnungen
- d) Optimierung des Starteröleinsatzes für die Anfahrphase
- e) Entwicklung eines Wachsfilters
- f) Thermodynamische Auslegung TKR 300/500