

Die degradative Extrusion – Stand und Aussichten^{#,†}

G. Menges*, W. Michaeli und V. Lackner

Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk, RWTH-Aachen (IKV), D-52056 Aachen, Deutschland

Zusammenfassung. Das chemisch-stoffliche Recycling von thermoplastischen Kunststoffen mit Einsatz in der Petrochemie, in der Metallurgie u.a. verlangt eine sorgfältige Aufbereitung in ein den Spezifikationen der Großanlagen angepaßtes homogenes, pump- oder pneumatisch-förderbares Gut. Eine bisher großtechnisch noch nicht benutzte Methode ist die *degradative Extrusion*. Sie wurde jedoch von verschiedenen Laboratorien intensiv auf ihre Anwendungsbreite und die erforderliche Ausrüstung in einem solchen Maße erforscht, daß Großanlagen sofort eingerichtet werden könnten. Hieraus lassen sich auch die zu erwartenden Kosten von Anlagen und Betrieb beliebig großer Anlagen abschätzen. Die möglichen Anwendungen umfassen alle Thermoplaste und erlauben auch die Aufarbeitung von 100% PVC. Hierüber wird zusammenfassend berichtet.

Degradative Extrusion – State and Prospects

Summary. The chemical recycling of thermoplastics from post consumer waste needs a preparation in a special process. The waste has to be homogenized to fulfill the specification of the downstreams following petrochemical or metallurgical processes and to be transferred in a state that allows to transport this product either as a liquid or as granules pneumatically. There are some different possible processes; the youngest of them is the *degradative extrusion*. Although it has been carefully tested and seems to be cheaper than the others, it is not yet used in industrial practice. The tests have been made on machines of different size and throughputs and with different materials and mixtures of thermoplastics. By this reason, a broad knowledge exists how to design such a plant of any size and kind of material and what are the necessary investment and production costs. In contrary to all other processes, it is possible to degrade 100% of PVC as well.

Keywords. Postconsumer thermoplastic waste; Transformation into a product usable for petrochemical or metallurgical processes.

[#] Herrn Prof. *Hermann F. Mark* zum hundertsten Geburtstag gewidmet.

[†] Part of the symposium held in Vienna in honour of Prof. *Mark's* 100th birthday; for contributions, see journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry **A33** (6), 1996.

Tabelle 1. Vom Kunststoffabfall zu neuen Petrochemiestoffen (Feedstocks)

Kunststoff- Abfälle	Aufbereitung		Petrochemie	
	Vorstufe	Hauptstufe	Prozess	Produkt
	Shreddern	Degradative	Cracken	Monomere
	Agglomerieren	Extrusion		Naphta
	Papier + Metall entfernen	Pyrolysis	Hydrieren	Öl, Benzin
	Waschen + Trocknen [Trennen] [Mahlen]	Visbracker	Coking	Syncrude
		Hydrieren in Sumpphase		
	Shreddern	Brikettieren	Vergasen	Syngas * Methanol * Amoniak * Hydrogen * Oxochem.
	PVC abtrennen	Degradative Extrusion		
	Agglomerieren		Metallreduktion	Eisenerze

Einleitung

Kunststoffreststoffe aus den Sammlungen des *Dualen Systems Deutschland (DSD)* oder aus Shredderleichtmüll sind in der Regel verschmutzt und bestehen aus allen möglichen Kunststoffen, die zudem noch völlig andere für ein Recycling unverträgliche Stoffe wie Papier, Metalle, Glas usw. enthalten. Sie sind in dieser Form für keine direkte Verarbeitung durch mechanisches oder rohstoffliches Verwerten geeignet. Diese Reststoffe müssen für die meisten Verfahren des werkstofflichen Recyclings mit erlösbringenden Anwendungen weitgehend sortenrein sein; für die meisten Verfahren des rohstofflichen Recyclings können zwar vermischte Kunststoffe eingesetzt werden, jedoch müssen sie in der Regel in zwei, manchmal drei Schritten (einem oder zwei mechanischen Verfahren und einem chemischen Prozess) aufbereitet werden (Tabelle 1). Vor allem müssen die Reststoffe für viele Verfahren des chemisch-stofflichen (Feedstock) Recyclings von Fremdstoffen, insbesondere von Metallen, Glas, Keramik, Papier, Pappe und Holz und insbesondere auch von Chlor und anderen Halogenen befreit werden. Letztere könnten in den nachfolgenden Verarbeitungsschritten frei werden, zu Beschädigungen durch Korrosion in den Anlagen führen oder Katalysatoren zerstören. Zudem müssen die Kunststoffreststoffe in einen Zustand umgewandelt werden, der sie leicht zu handhaben, d.h. automatisch zu transportieren und zu dosieren erlaubt. Dies ist entweder ein flüssiger Zustand oder ein rieselfähiges Pulver bis zu Korngrößen von etwa 5 mm. Ein Verfahren, das diese Anforderungen in einem Durchlauf in einer kombinierten Anlage erfüllt, ist die degradative Extrusion.

Verfahren und Untersuchungen

Anlagenbeschreibung

Je nachdem, wie die Kunststoffreststoffe angeliefert werden, ergeben sich in der Konfiguration einer Anlage zur degradativen Extrusion geringfügige Unterschiede. Für die gemischten Kunststoffreststoffe aus den Sammlungen des *DSD* kann sowohl direkt vom gelben Sack oder von den Bündeln der Vorsortierung, wie sie üblicherweise nach dem Sammeln und Sortieren hergestellt werden, ausgegangen werden. Da letzteres heute den Regelfall darstellt, soll die hierzu gehörende Anlagen-Konfiguration beschrieben werden (Abb. 1). Nach einem Shredder, der nach einer Bündelaufreißanlage die Reststoffe auf *ca.* Handtellergröße zerkleinert, geht das Mahlgut über einen Windsichter, wo Metalle, Glas, Keramik usw. weitgehend abgeschieden werden. Die nun nahezu reinen Kunststoffabfälle werden dann über einen beheizten Vorwärmtrichter von einer Stopfschnecke einem ersten Extruder, einem sogenannten Strainer, zugeführt; dies ist eine robuste Einschneckenmaschine kurzer Baulänge, wie sie früher für Kautschuk und PVC vor Kalandernanlagen in breitem Maße eingesetzt worden ist. Der Strainer ist auf *ca.* 220 °C beheizt und trägt an seinem Ende ein robustes Filter [1], um die gröberen nicht schmelzbaren Teile, die noch im Aufgabegut verblieben sein könnten, auszuschneiden und damit zu verhindern, daß sie die nachfolgende, empfindlichere Zweischneckenmaschine beschädigen können. Trotzdem sind der Zylinder und die tiefgeschnittene Schnecke des Strainers gepanzert. In dieser Maschine wird somit der Kunststoffreststoff getrocknet, aufgeschmolzen und von nichtschmelzenden (duroplastischen) Kunststoffen, allen Nichtkunststoffen und gröberen Füllstoffen getrennt. Die Temperatur ist so niedrig wie möglich zu halten, da hier noch kein Abspalten von Halogenatomen von den Polymermolekülen stattfinden soll. In den meisten Fällen wird es sich empfehlen, die Schmelze unter Druck in den Zweischneckenknetter zu übergeben, sodaß keine flüchtigen Bestandteile die Schmelze aufschäumen lassen können. Ist jedoch nur mit wenig flüchtigen Anteilen zu rechnen, kann die Schmelze auch drucklos übergeben werden; unter diesen Umständen empfiehlt es sich, den Übergabeschacht durch Anschluß an eine Vakuumpumpe zu entgasen.

Die gereinigte Schmelze wird nun in den zweiten Extruder, einen Zweischneckenknetter mit gleichlaufenden Schnecken (z.B. ZSK, Werner und Pfleiderer GmbH) übergeben. Dieser ist auf etwas über 400 °C beheizt, sodaß sich eine Temperatur der Kunststoffreststoffschmelze von 350 bis 400 °C einstellt. Bei diesen Temperaturen kommt es zu einer spontanen Abspaltung der organisch gebundenen Halogenatome und einem molekularen Abbau zu einem bei 70 bis 100 °C erstarrenden Wachs (Schweröl). Die Halogenatome reagieren mit Wasserstoffatomen zu Salzsäure, die in der Entgasungszone entweder abgesaugt wird oder – wenn bereits im Trichter mit den Kunststoffen entsprechende Chemikalien miteingegeben worden sind bzw. später in die Schmelze eingepresst wurden – bei den hier herrschenden Temperaturen zu stabilen anorganischen Verbindungen umgesetzt wird. Die Schnecken dieser Maschinen können mit den unterschiedlichsten Elementen bestückt werden, sodaß sie an ihre Aufgabenstellung optimal angepaßt werden können. Sie werden hier für lange Verweilzeit, hohe Scherung und zusätzlich für Entgasung ausgelegt. Es ist unbedingt notwendig, daß die Schnecken mit einem nur sehr geringen Abstand voneinander laufen, d.h. daß sie kämmen, wodurch die sich

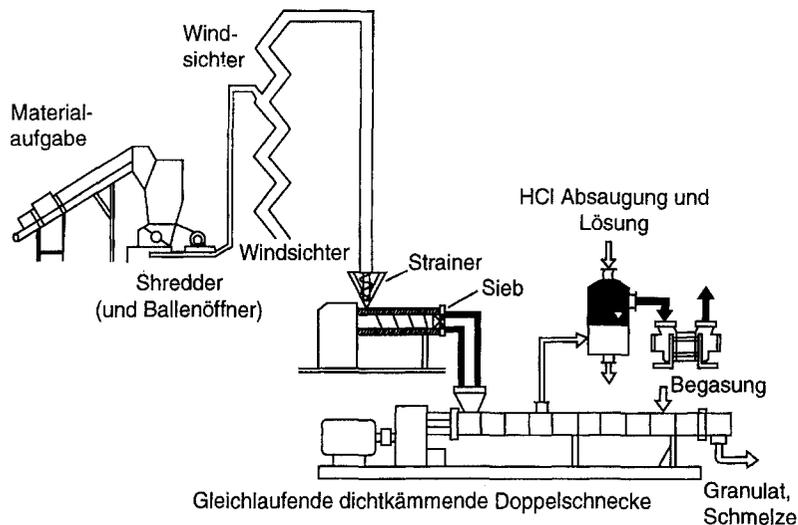


Abb. 1. Anlage zur degradativen Extrusion

bei der Dehalogenierung und beim Abbau bildenden Beläge an Schnecken und Zylinder abgeschabt werden, bevor sie sich aufbauen können. Je nach weiterem Verwendungszweck folgt dann eine Granuliertvorrichtung oder eine Mischvorrichtung, um die erzeugte Schmelze in andere, heiße Öle einzumischen.

Theoretische thermogravimetrische Untersuchungen zum Abbau von Polymeren und zur Abspaltung von Halogenatomen

Von Bockhorn und Knümann [2] wurden intensive thermogravimetrische Untersuchungen zur Degradation von praktischen Kunststoffen und Kunststoffgemischen in inerte und in mit Sauerstoff angereicherter Atmosphäre durchgeführt. Abb. 2 zeigt die bei ca. 220 °C schnell zunehmende Abspaltung der Chloratome bei Roh-PVC, welche bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten bereits bei 250 °C in ein Plateau auf einer Höhe von 40 Gew% übergeht. Daraus kann man erkennen, daß das Chlor, welches mit 56 Gew% in PVC enthalten ist, ab ca. 275 °C nahezu vollständig abgespalten worden ist. Eine weitere Zersetzung tritt im Falle inerte Atmosphäre erst bei ca. 400 °C ein, wobei die Restschmelze bis auf einen nicht weiter abbaubaren Rest von ca. 5 Gew% gespalten wird. Dies ist auch in Gemischen mit anderen Polymeren, Polyolefinen, PS und PA nicht anders; der Abbau von Polyamiden wird durch die Anwesenheit von Chlor sogar beschleunigt.

Die Anwesenheit von 5% Sauerstoff ändert an der Chlorabspaltung von PVC nichts, jedoch liegen die nach der Dehalogenierung verbleibenden Reste dann auf einem einige Prozent tiefer liegenden Plateau, das oberhalb von 400 °C auf Null abfällt. Wie Abb. 3 zeigt, kann mit Hilfe einer stufenweisen Erhöhung der Temperatur eine Fraktionierung erreicht werden, denn die verschiedenen Kunststoffe zerfallen bei unterschiedlichen Temperaturen. Sehr schnellen Abbau zeigen neben PP auch LDPE.

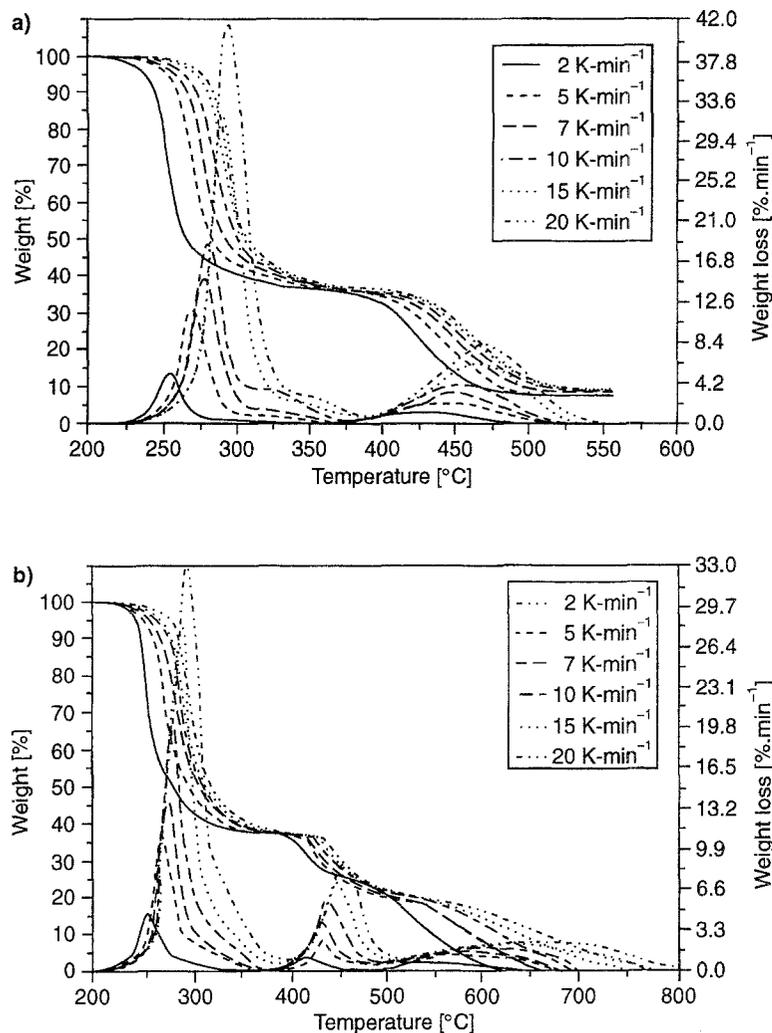


Abb. 2. T6- und DTG-Kurven für 20 mg PVC unter reinem Helium (a) und unter Helium mit einem Sauerstoffgehalt von 5% (b) (Bockhorn und Knümann, Ref. [2])

Praktische Untersuchungen mit Extrudern

Bei den eigenen Untersuchungen mit zweiwelligen Schneckenknetern vom System Werner und Pfeleiderer ZSK sowie solchen von Gebauer [3] (Leuna-Werke AG) und von der Werner und Pfeleiderer GmbH mit Schneckendurchmessern zwischen 25 mm und 93 mm hat sich gezeigt, daß der Abbau auf solchen Schneckenknetern in sehr viel kürzeren Zeiten als in den Messgeräten abläuft und durch gezielte Zugabe von Sauerstoff oder Luft noch weiter beschleunigt werden kann. Abb. 4 zeigt an Hand von Viskositätskurven diese Wirkung. Die Abbaureaktionen können durch die intensive Scherwirkung zwischen den Schneckenelementen, insbesondere den Kneteelementen, und dank der großen Oberflächen der in dünne Filme ausgebreiteten Schmelze auch ohne, gezielte Zugabe von Luft oder Sauerstoff um einen

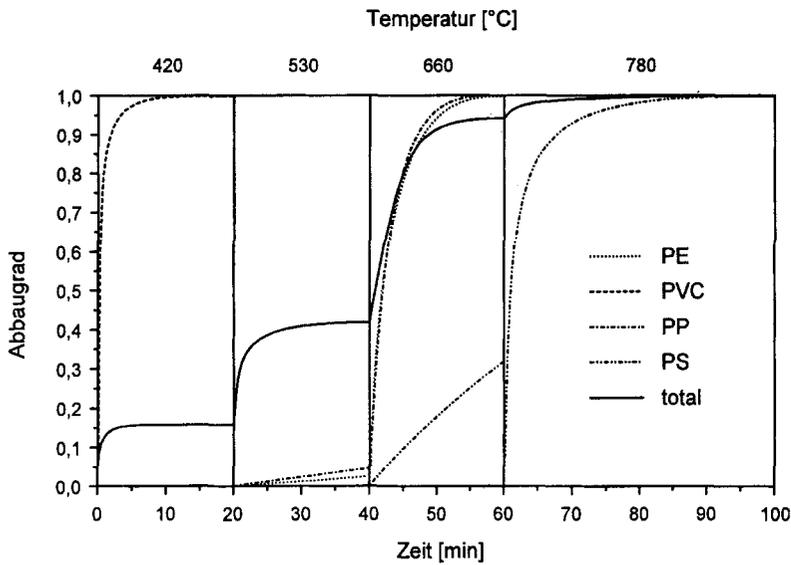


Abb. 3. Abbaugrade verschiedener Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit

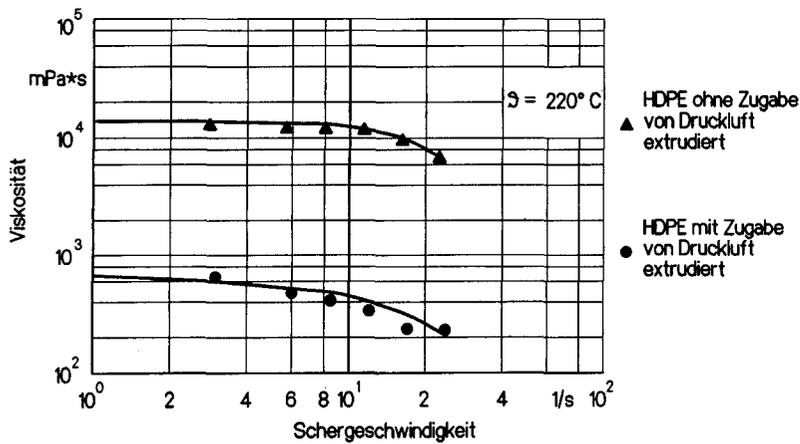


Abb. 4. Viskositätsfunktionen von HDPE

Faktor zwischen 5 und 10 bei 100°C niedrigeren Schmelzetemperaturen gegenüber den obengenannten Laborversuchen verkürzt werden. Wie bereits von Lederer [4] bei Abbauntersuchungen mit einem Innenmischer und verschiedenen Schneckenmaschinen und unterschiedlichen Schnecken festgestellt wurde, ergeben sich durch deren unterschiedliche Scherarbeit und den der Reaktion zur Verfügung gestellten freien Oberflächen der Schmelze im Extruderzylinder erhebliche Unterschiede in Maß und Geschwindigkeit des Abbaus (Abb. 5).

Lackner und Michaeli [5] haben in umfangreichen Untersuchungen mit Laborstempelknetern und zweiwelligen Schneckenknetern vom Typ ZSK über den Abbau und die Dehydrochlorierung von praktischen DSD-Abfallkunststoffgemischen und von theoretischen Modellmischungen aus Kunststoffgranulaten den starken Einfluß der Temperatur gezeigt. Eine Zylindertemperatur von 400°C (entspricht etwa einer Schmelzetemperatur von 370°C) hat, wie Abb. 6 zeigt, nach gleicher Verweilzeit wie

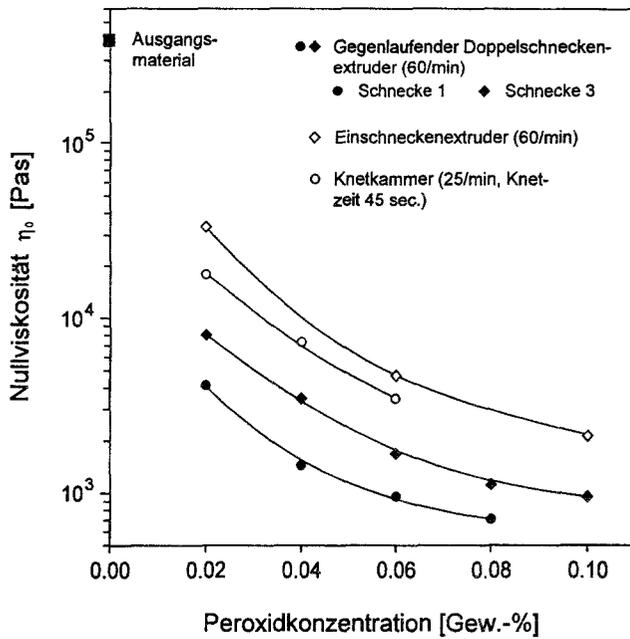


Abb. 5. Peroxidischer Abbau von Polypropylen (Lederer, Ref. [4])

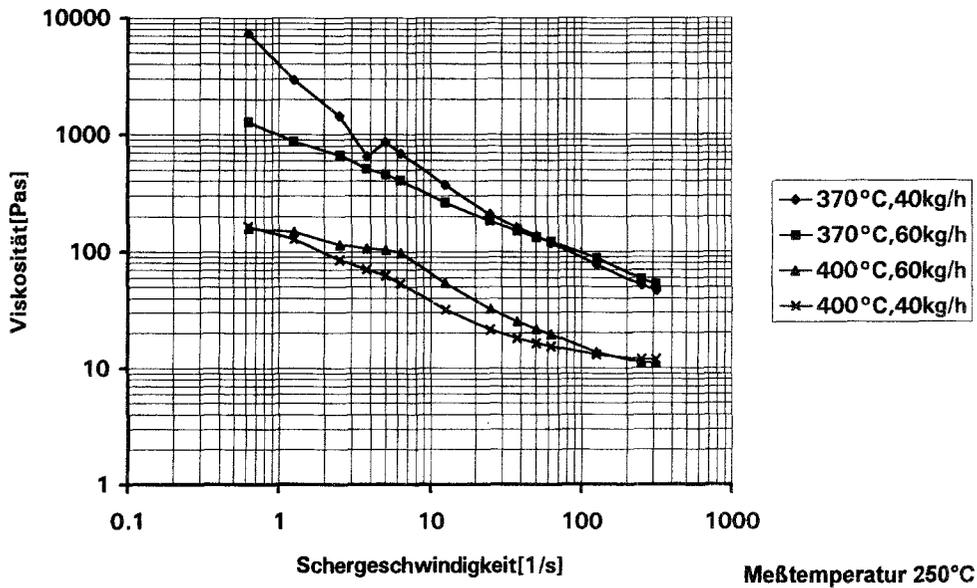


Abb. 6. Viskositäten der extrudierten Mischfraktion (ZSK 53)

bei 370 °C Zylindertemperatur (etwa 350 °C Schmelztemperatur) eine um einen Faktor acht niedrigere Viskosität. Es ist bemerkenswert, daß die Verweilzeit in der ZSK (gekennzeichnet durch den unterschiedlichen Durchsatz) nur einen vernachlässigbaren Einfluß besitzt. In den Laborstempelknetern, was hier jedoch nicht gezeigt wird, ist eine längere Verweilzeit erforderlich, um den gleichen Abbau zu erreichen. Daher beobachtet man bei Laborstempelknetern auch einen deutlichen Verweilzeiteinfluß [6].

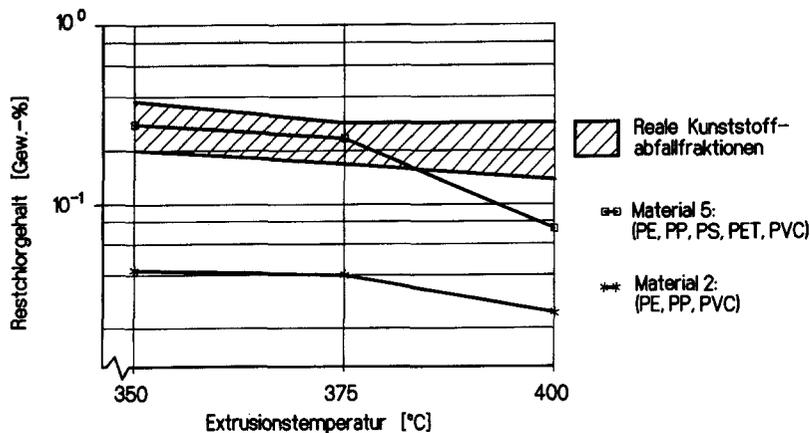


Abb. 7. Vergleich der Dehydrochlorierung von PVC-haltigen Modellmischungen und realen Kunststoffabfallfraktionen

Tabelle 2. Entchlorung im Extruder

Material	Chlorgehalt vor Extrusion (Gew%)	nach Extrusion (Gew%)
Modellmischg. PE;PP;PS;PET;PVC	4.90	0.073
Folienfraktion DSD	0.77	0.180
Mischfraktion DSD	0.69	0.155
Leichtfraktion DSD	0.02	0.012

In den zahlreichen von uns in den vergangenen Jahren durchgeführten Untersuchungen zur Dehydrochlorierung wurde festgestellt, daß die relativ kurze Verweilzeit im gleichlaufenden Zweischnellen-Extruder immer, praktisch unabhängig vom Chlorgehalt des Aufgabegutes, ausreicht, um einen sehr niedrigen Gesamt-Chlorgehalt im ausgetragenen Wachs von $<0.2\%$ zu erreichen. Daß dies dem erreichbaren Endzustand entspricht, konnte dadurch festgestellt werden, daß auch nach Übergabe dieser Schmelzen in einen Knetter mit bis zu 30 Minuten weiterer Knetzeit keine weiteren Absenkungen des Chlorgehaltes zu erreichen waren.

Wie man Abb. 7 entnehmen kann, lassen sich die Modellmischungen auf ein zum Teil weit unter 1000 ppm ($=0.1\%$) liegendes Niveau dehydrochlorieren, nicht jedoch die praktischen Mischungen aus verschmutzten Kunststoffen. Dies ist eine Beobachtung, die sich immer wieder nicht nur bei uns einstellte, sondern auch von anderer Seite bestätigt wurde [7]. Bei diesen ca. 2000 ppm an Cl-Gehalt handelt es sich, wie auch die Analysen ergaben, um die anorganisch gebundenen Chloranteile. Sie konnten bei jungfräulichen Granulaten je nach Gehalt an Stabilisatoren oder Schmelzebegleitern, die mit den Chloratomen reagieren können, kleiner sein als 2000 ppm.

In diesen Versuchen wurde auch die Wirkung von Chlor bindenden Mineralpulvern in Form von CaCO_3 und CaH_2 untersucht. Auch sie bringen erwartungsgemäß keinen höheren Dehydrochlorierungsgrad, jedoch wandeln sie einen Teil des freiwerdenden Chlors in anorganische Chlorverbindungen um, sodaß sich zwar der Gehalt an anorganisch gebundenem Chlor vergrößert, jedoch weniger Gas abgesaugt werden muß. Dies kann erwünscht sein, wenn für die Salzsäurelösung keine Verwendung besteht und die anorganischen Gehalte keine Rolle spielen. Bei den üblicherweise in den *DSD*-Abfällen vorliegenden Anteilen an PVC von 3%, d.h. 1.5 Gew% Chlor, ergeben sich bei doppelter stöchiometrischer Zugabe dieser Chlorbinde noch keine merklichen Veränderungen der Viskosität des ausgetragenen Produktes. Es zeigte sich dabei auch, daß das Kalziumhydrid eine bessere Bindewirkung besitzt.

Von *Lackner* zusammen mit Mitarbeitern der Linde AG [8] wurden schließlich auch Mischungen bis zu einem Gehalt von 100% PVC im Hinblick auf die Dehydrochlorierung untersucht. Erwartungsgemäß bereiteten auch derartige Mischungen keine weiteren Probleme, wenn Schneckenknetter mit dichtkämmenden Schnecken benutzt wurden. Die Abspaltung des Chlors erfolgte in der gleichen kurzen Zeit wie bei geringeren PVC-Gehalten im Gemisch. Die Verweilzeit der Schmelze vom Trichter bis zum Entgasungsstutzen betrug hierzu bei den eigenen Versuchen im Schneckenknetter mit 35 mm Schneckendurchmesser beim höchsten Durchsatz 108 s.

Die entstandene Salzsäure wurde abgesaugt und in Wasser gelöst. Der bei diesen hohen PVC-Gehalten in der Schnecke verbliebene Rest war total verkocht und wurde als eine Art Pyrolysekoks pulver von der Schnecke ausgetragen. Dank der dichtkämmenden Schneckenprofile verursachte dieser Rest keine Probleme, weil der Koks nirgendwo anbacken konnte und als Pulver zermahlen zum Ende der Schnecke befördert wurde.

Mögliche Anwendungen

Feedstock (chemisch stoffliches) Recycling

Die möglichen Anwendungen sind, wie Abb. 8 zeigt, sehr vielfältig und reichen von der Vorbereitung der Altkunststoffe für den Einsatz im Hochofen bis zur Aufbereitung für ein nachfolgendes chemisches Recycling durch Hydrierung, Pyrolyse, Cracken oder Synthesegaserzeugung. Dabei muß erwähnt werden, daß die bisherigen Erfahrungen bis zu Extrudergrößen von 93 mm Schneckendurchmesser, d.h. zu Durchsätzen bis zu etwa 1 t/h reichen. Theoretische Berechnungen, die *Strecker* bei W&P [9] durchgeführt hat, zeigen, daß die erforderlichen Schmelzetemperaturen auch in Extrudern mit einem Durchsatz zwischen 5 und 10 t/h erreicht werden. *Döll* [10] hat ein Rechenprogramm zur Vorhersage der erreichbaren Temperaturen bei Knetern beliebiger Größe und des Abbaus entwickelt. Bei noch größeren Maschinen konnte allerdings bisher noch nicht überprüft werden, ob die Übertragungsregeln für Versuchsergebnisse auf noch größere Extruder zutreffen. Es ist nämlich zu befürchten, daß die erforderliche Friktionswärme nicht mehr erzeugt und die Zufuhr von Wärme aus der Zylinderbeheizung bei der relativ kurzen Verweilzeit nicht ausreichen wird, um ein ausreichendes Niveau von ca. 400 °C

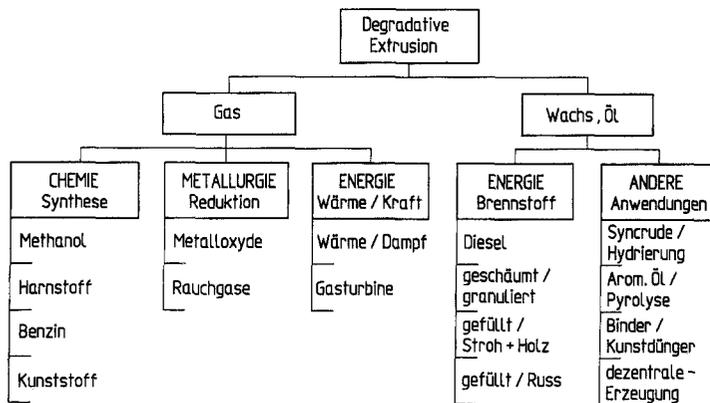


Abb. 8. Degradative Extrusion; Umwandlung von gemischten Kunststoffabfällen

Schmelzetemperatur zu erreichen und lange genug einwirken zu lassen. Es gibt natürlich immer die Möglichkeit, durch gezielte Zudosierung von Luft oder Sauerstoff, wie dies in Versuchen von *Lackner* [11] gezeigt worden ist, eine partielle Oxidation durchzuführen und damit die Temperatur durch zusätzlichen oxidativen Abbau (partielle Oxidation) auf das gewünschte höhere Niveau zu bringen. Die Praxis scheut allerdings diese Möglichkeit.

Rührkesselanlagen, wie sie für den thermischen Abbau in der Petrochemie seit langem üblich sind (sogenanntes *Visbreaking*), werden bisher sowohl bei der Hydrieranlage der KAB (Kohle-Öl-Anlage Bottrop) wie auch von der BASF für diesen Zweck eingesetzt. Demgegenüber sind Extruder in ihrem empfindlichsten Verfahrensteil, dem gleichlaufenden Zweischnecken-Extruder, relativ teure Maschinen. Derartige Anlagen können jedoch im Gegensatz zu Visbreakern auch unabhängig von einer Raffinerie auch bei niedrigen Durchsätzen sogar im alleinstehenden Betrieb wirtschaftlich betrieben werden, weil die kritischen Verfahrensabläufe alle im Zylinder der Schneckenmaschine, also eingeschlossen in einem kleinvolumigen, sicheren Behältnis, ablaufen. Die gasförmigen Produktanteile können, wenn man das will, kondensiert und in dem entstandenen Wachs gelöst werden; zudem ist der Anteil an Gas im Produktstrom gering und liegt unter 10%. Zur Bindung der Halogenatome würde man in diesem Fall der Schmelze Kalziumhydrid, Kalziumhydroxid, Kalziumcarbonatpulver oder eine andere Chlor bindende Substanz zusetzen. Die Halogene müssen dann so anorganisch gebunden werden, daß sie als Füllstoff in der Schmelze belassen werden können. Das Produkt wird direkt am Extruder zu perlformigen Granulaten von ca. 1 mm Durchmesser mit konventionellen Heißabschlag-Granulatoren umgeformt.

Abschätzende Kalkulationen, die von *Lackner* [12], *Strecker* [13] und *Schar* [14] durchgeführt worden sind, zeigen, daß die Kosten für die reine Degradation mit knapp 200 DM/t und für das Shreddern und Trennen von anorganischen Bestandteilen im Windsichter mit etwa 150 DM/t zu veranschlagen sind. Dies ist im Vergleich zu den Aufbereitungskosten, welche für das Agglomerieren vor dem Einsatz in Visbreakern für die Hydrieranlage oder die BASF-Pilotanlage mit zur Zeit > 500 DM/t anzusetzen sind, wesentlich günstiger. Diese Verbilligung rührt daher, daß keine speziellen Arbeitsgänge wie z.B. Wäsche, Trocknen, Sieben,

Kompaktieren oder Feinmahlen erforderlich sind. Die degradative Extrusion kann nicht mit den sehr kostengünstigen Aufbereitungen wie Kollern oder Brikettieren konkurrieren, welche jedoch nur möglich sind, wenn die Fremdanteile anorganischer Natur, das sind im *DSD*-Kunststoffabfall *ca.* 10%, nicht stören. Für das Visbreaking können diese Verfahren daher nicht eingesetzt werden. Sie sind nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen nur für die Vergasung geeignet. Auch für den Hochofen müssen, um den Zulassungsbedingungen zu genügen, die Kunststoffabfälle sortiert werden, wobei besonders darauf zu achten ist, daß der zulässige PVC-Anteil < 1 Gew% beträgt.

Als besonderer Vorteil der degradativen Extrusion ist anzusehen, daß man in allen Fällen unmittelbar ein dosierfähiges Produkt in Form einer bei 80 bis 100 °C schmelzenden, wachsartigen Flüssigkeit oder eines rieselfähigen Granulates mit runden Körnern erhält. Kalte mechanische Pulverisierung zu Körnungen, die kleiner als 5 mm sind, wird demgegenüber sehr viel teurer; so kostet bereits Mahlen zu Körnungen eines Bruchgranulates von 3 bis 5 mm Durchmesser zwischen 200 und 300 DM/t, wobei die Kosten mit abnehmender Korngröße exponentiell wachsen.

Verwendung als Reduktionsmittel für Metallschmelzen

In vielen modernen Hochöfen wird zusätzlich zum Koks, der mit dem Erz von oben begichtet wird, Schweröl oder Kohlenstaub als Reduktionsmittel zusammen mit dem Heißwind am Fuß des Hochofens eingeblasen. Schweröl muß, um verdüst werden zu können, zur Viskositätserniedrigung auf *ca.* 100 °C angewärmt werden. Die Verwendung der degradativen Extrusion zur Erzeugung von Schwerölen aus gemischten Kunststoffabfällen und deren Verwendung als Reduktionsmittel für Metalloxyde ist schon in sehr frühen Arbeiten von uns vorgeschlagen worden [11, 15]. Die Stahlwerke Bremen GmbH (früher Klöckner Stahl AG) sind später jedoch einen anderen Weg gegangen. Bei ihnen werden die zu Agglomerat aufbereiteten *DSD*-Abfallkunststoffgemische (Korngröße maximal 5 mm) pneumatisch mit dem Heißwind in den Hochofen am Gestellfuß eingedüst. Nach einem über längere Zeit durchgeführten Großversuch mit einer Blasform, der durch umfangreiche Messungen zur Ermittlung eventuell erzeugter Schadstoffe begleitet worden ist, wurde der Hochofen umgerüstet, um 8 von den 32 Blasformen für das Einblasen von Granulat einzurichten [16]. Ab Sommer 1995 wurde der Dauerbetrieb aufgenommen, sodaß derzeit 70000 Jahrestonnen Altkunststoffe als Reduktionsmittel verwendet werden.

Die Aufbereitung, bisher in ähnlicher Weise wie für das chemische Recycling durchgeführt, kostet *ca.* 500 DM/t. Dabei bräuchten für diesen Verwendungszweck das Papier und die Metallreste nicht separiert werden; die Menge an PVC im Granulat muß allerdings entsprechend der Betriebsgenehmigung auf $< 1\%$ eingeschränkt werden, was Sortieren erforderlich macht. Es ist denkbar, daß man sich künftig bei der Aufbereitung auf das Aussortieren von PVC und ein trockenes Agglomerieren beschränken kann, wofür man mit Kosten von *ca.* 300 DM/t rechnet [17]. Als sehr problematisch erwies sich bisher allerdings der pneumatische Transport, weil die Agglomeratkörner hierfür geometrisch ungünstig geformt sind und zu wenig Zusammenhalt besitzen. Hervorragend bestätigt hat sich die Eignung der Kunststoffabfälle als Reduktionsmittel. Die Messungen zeigten weiter, daß der Hochofen eine Senke für alle Giftstoffe darstellt; es konnten keine über den nach

BimSchGV zugelassenen Werten von Dioxinen oder Furanen in den Gichtgasen festgestellt werden. Die Eisenhütten-Industrie argumentiert nun, daß Hochöfen sowieso betrieben werden müssen, sodaß es volkswirtschaftlich einer Ressourcenschonung großen Stiles gleichkommen würde, wenn man ihr die gesamten Kunststoffabfälle der Bundesrepublik für die Erzreduktion überlassen würde. Dies wären neben den Kunststoffen aus dem Verpackungsabfall auch solche aus der Leichtfraktion des Shreddermülls, aus dem Elektronikschrott usw. Die deutschen Hochofenbetreiber erhoffen sich schließlich dank der erwarteten Subvention von 200 DM/t oder auch nur kostenlosen Anlieferung eine Verbilligung ihrer eigenen Produktion.

Der Vorschlag bietet zudem auch ökonomische und ökologische Vorteile [18] gegenüber anderen Verwendungen. Der Wirkungsgrad ist höher als bei jeder anderen energetischen Nutzung, welche die Wärme in elektrische Energie umsetzt (vgl. Abb. 9). Infolge des direkten Wärmeüberganges stellt sich selbst unter Einbezug der Aufbereitung ein ungewöhnlich hoher thermischer Wirkungsgrad von 70 bis 80% ein. Weiterhin sind die Investitionskosten mit 200 DM/jato gegenüber 800 bis 1300 DM/jato beim Feedstockrecycling, ebenso wie die Aufbereitungskosten (300 DM/t gegenüber > 500 DM/t beim Feedstockrecycling) sehr günstig.

Ob man jedoch beim jetzigen Verfahren der Umwandlung in ein Agglomerat, pneumatischem Transport und Einblasen bleiben wird, ist noch offen, denn dieses hat zwei Nachteile:

1. Bei Hochöfen, welche normalerweise mit Öl arbeiten, muß ein Teil der Blasformen umgerüstet werden. Dies macht den Betrieb unflexibler, und man ist auf eine stetige Belieferung mit möglichst gleichmäßigem Agglomerat angewiesen.
2. Es besteht eine permanente Verstopfungsgefahr in Leitungen und Injektionsdüsen, solange das Aufgabegut nicht rund und gleichmäßig groß ist.

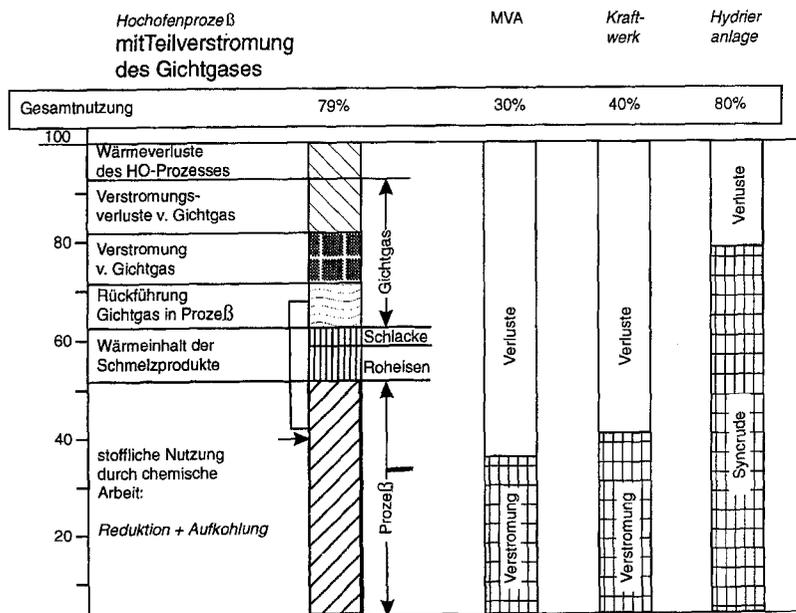


Abb. 9. Nutzungsgrade verschiedener Verwertungsprozesse (Stahlwerke Bremen)

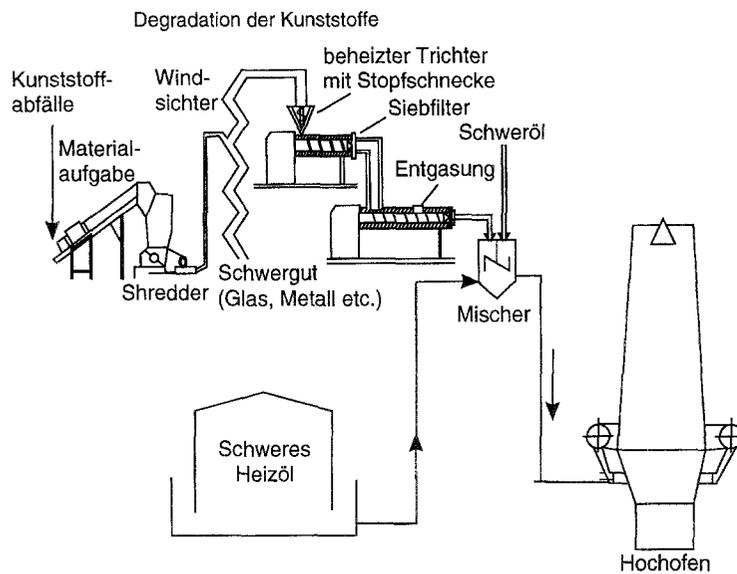


Abb. 10. Einsatz von Kunststoffabfällen zur Reduktion von Eisenerz im Hochofen

Es wird daher überlegt, mit der degradativen Extrusion die Kunststoffabfälle in ein Schweröl umzuwandeln und dieses in das normalerweise benutzte heiße Reduktionsschweröl einzumischen (Abb. 10). Damit wäre man völlig unabhängig von einer regelmäßigen Belieferung mit Kunststoffabfällen und könnte den Hochofen ohne Umrüstung so wie bisher weiter betreiben. In der Extruderkaskade werden die Kunststoffabfälle unabhängig von ihrem Gehalt an PVC usw. gleichzeitig mit der Umwandlung in Schweröl auf einen Halogengehalt weit unter das zulässige Maß abgesenkt, sodaß man vom PVC-Gehalt des Aufgabegutes unabhängig ist. Gleichzeitig werden aus der Schmelze auch alle störenden festen Stoffe, wie z.B. das als Gift im Stahl gefürchtete Kupfer aus Shredder- und Elektronikschrott, sicher ausgefiltert. Das Investment ist bei der degradativen Extrusion mit ca. 500 DM/jato höher, die Aufbereitungskosten sind aber niedriger, weil das Aussortieren des PVC-Anteiles entfällt.

Vorbereitung von Altkunststoffgemischen als Brennstoff

Versuche, durch einen Extruder Kunststoffe in Heizöl umzuwandeln, wurden auch in der BASF durchgeführt [19]. Es handelte sich allerdings um eine Abwandlung der degradativen Extrusion, denn wie Abb. 11 zeigt, wird der Abbau in einem dem Extruder nachfolgenden beheizten Rohr ausgeführt. Dies hindert jedoch nicht, die Ergebnisse dieser Versuche auch auf die durch degradative Extrusion erzeugten Schweröle zu übertragen. Die Ergebnisse sind der unteren Hälfte von Abb. 11 zu entnehmen und zeigen, daß nahezu kein Unterschied der so erzeugten Öle gegenüber üblichen Heizölen und Schwerölen besteht. Es ist allerdings, je nachdem, aus welchen Kunststoffen die erzeugten Öle bestehen, notwendig, etwas höher aufzuheizen, da z.B. bei hohen Anteilen von HDPE die Viskositäten des Kunststofföles höher sind als wenn vorzugsweise PP und LDPE abgebaut wurden. Da es sich bei

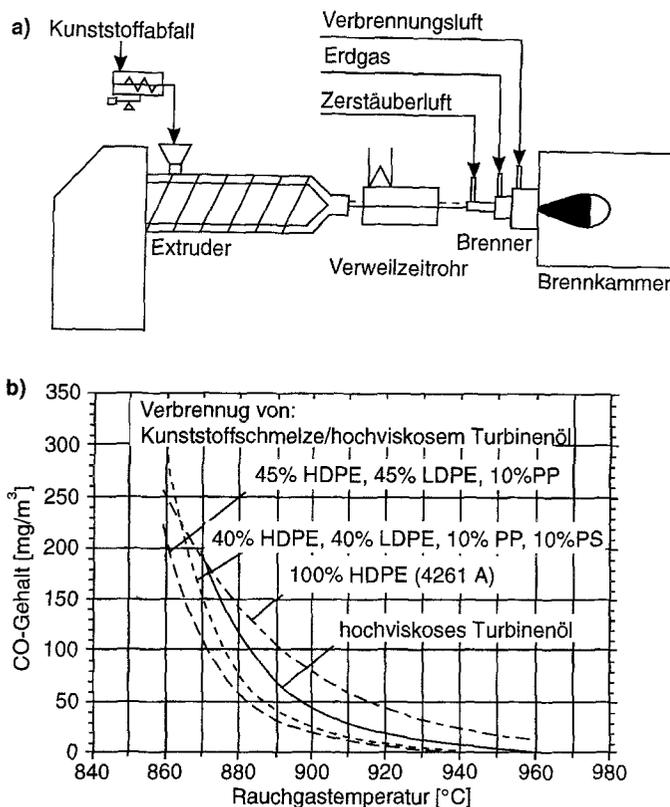


Abb. 11. Versuchsaufbau für die Kunststoffzerstäubung (a) und CO-Gehalt im Rauchgas (b) (BASF [19])

diesen aus Altkunststoffen erzeugten Ölen (oder Granulaten) um sehr saubere Öle handelt, die weder Schwefel noch freies Chlor oder Schwermetalle enthalten, können sie für die verschiedensten Verbrennungsaufgaben eingesetzt werden.

Nicht erprobt wurden bisher die Anwendungen in Dieselmotoren oder Gasturbinen, jedoch erscheinen beim Vergleich mit den Spezifikationen auch diese Anwendungen möglich [20].

Aufbereitung von gemischten Abfällen für Feedstockrecycling (Chemisches Recycling)

Hydrieren

In den bisher betriebenen Pilotanlagen für das Visbreaking vor dem Hydrieren in der Kohle-Öl-Anlage Bottrop (KAB) wurden ebenso wie bei der BASF-Pilotanlage Rührkesselanlagen eingesetzt. Außer einer gewissen Abneigung vieler Chemiker gegen den Extruder als einer angeblich sehr teuren Maschine spricht jedoch nichts gegen die degradative Extrusion. Tatsächlich erreicht man mit dem Extruder, wie *Wanjek* [21] bestätigt, die gleichen niedrigen organischen Chlorgehalte im Kunststofföl wie beim Visbreaking. Bei der BASF-Pilotanlage stören diese Gehalte von maximal 0.2% nicht.

Die degradative Extrusion böte somit eine Reihe von Vorteilen, insbesondere eine Verbilligung der Aufbereitung von ca. 30%. Der bisher noch bestehende Nachteil ist darin zu sehen, daß diese Technologie für einen Durchsatz von ca. 8 t/h noch nicht erprobt worden ist.

Pyrolyse

Wegen der bei der degradativen Extrusion sehr leicht durchführbaren Dehydrochlorierung hat *Kaminski* [22] vorgeschlagen, sie Pyrolyseanlagen für Kunststoffabfälle vorzuschalten, weil diese bekanntlich nur sehr beschränkte PVC-Anteile verkraften können. Das bei der Pyrolyse von Kunststoffabfällen freiwerdende Chlor vergiftet nämlich die Produkte aus der Pyrolyseanlage, sodaß aufwendige Reinigungen notwendig sind.

Vergasung

Es war unsere erste Vorstellung, anstelle der üblicherweise benutzten Vakuumrückstände aus dem durch degradative Extrusion erzeugten Schweröl mittels Vergasern, wie z.B. Shell-Vergasern, Synthesegas herzustellen, das dann weiter z.B. zur Methanolherstellung benutzt werden kann [23]. Ein Versuch, dessen Ergebnisse jedoch nicht veröffentlicht worden sind, wurde in der Leuna-Werke AG durchgeführt. Er war erfolgreich; die Versuche sind jedoch wegen Wechsels der Eigentümer nicht veröffentlicht und nicht fortgesetzt worden.

Die Laubag vergast in einer Reihe von Festbettvergasern Braunkohlen. Zur Zeit wird die Anlage probeweise bereits mit einem Gemisch aus Braunkohlenbriketts und Kunststoffbriketts beschickt, um Brenn- und Synthesegas herzustellen, woraus u.a. Methanol erzeugt werden soll. Hiermit kann die degradative Extrusion nicht konkurrieren. Da jedoch bei dieser Gasherstellung eine Menge an Teerölen anfällt, betreibt die Laubag parallel zu deren Verwendung einen sogenannten Slurryreaktor (Abb. 12), in welchem die gleichzeitig mit der Vergasung entstehenden Teeröle ebenfalls in Synthesegas umgewandelt werden. Es wurde daher zur Diskussion gestellt, die Abfallkunststoffe direkt aus dem gelben Sack oder aus anderen Quellen ohne weitere Sortierung, Waschen u.a. Maßnahmen durch degradative Extrusion in ein Kunststofföl umzuwandeln und damit den Slurryreaktor zu beschicken [24]. Dies hätte vor allem Vorteile beim betrieblichen Ablauf, denn man wäre von der regelmäßigen Belieferung mit Kunststoffabfällen unabhängig.

Beschicken eines Crackers mit Kunststofföl aus einer Anlage zur degradativen Extrusion

In den Leuna-Werken wurden im Herbst 1993 und im Sommer 1994 Versuche mit Kunststofföl aus einer degradativen Extrusionsanlage durchgeführt [25] und hierzu auch eine mittelgroße ZSK-Anlage von Werner und Pfleiderer am Cracker aufgebaut. Der Extruder lieferte sein Produkt in einen nachgeschalteten Rührkessel, wo dem üblicherweise verwendeten Ausgangsprodukt, dem Hydrosplaltprodukt, zwischen 10 und 20% Kunststofföl beigemischt wurde (Abb. 13). Die Ergebnisse waren sehr erfolgversprechend, denn es zeigten sich keine Nachteile, vielmehr war

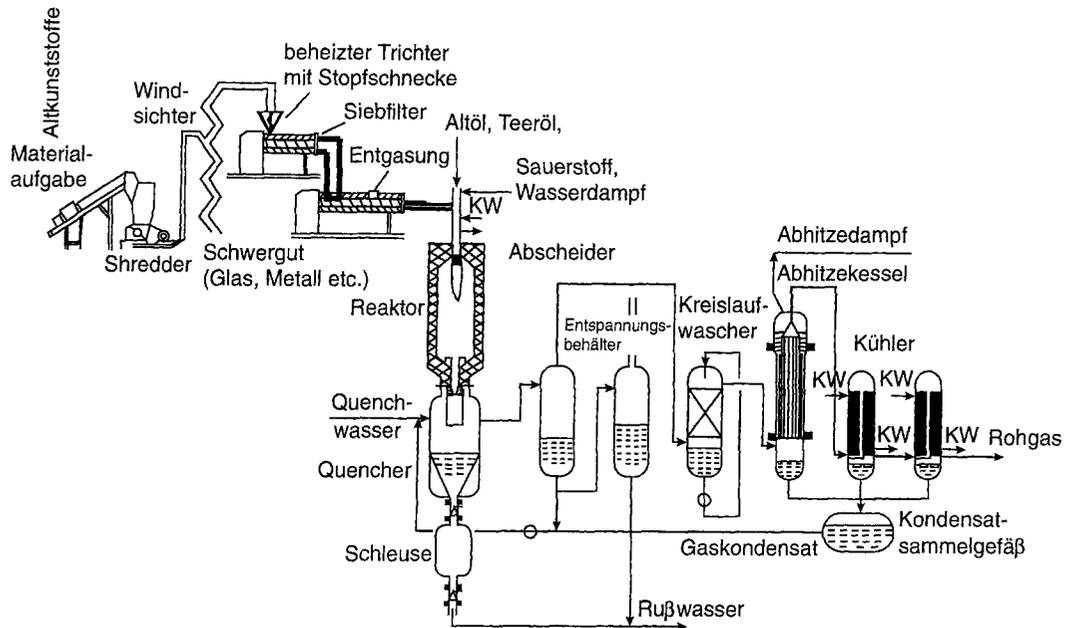


Abb. 12. Verfahrensschema der Slurryvergasung mit Einbringen von degradativ abgebauten Altkunststoffen (System Laubag)

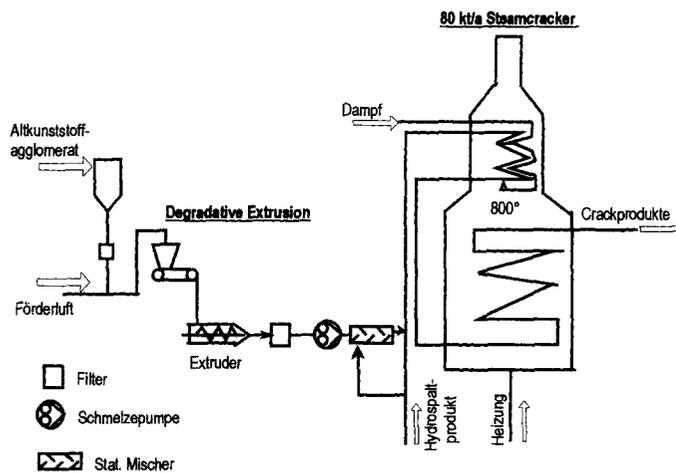


Abb. 13. Cracker mit kontinuierlicher Speisung von degradativ abgebauten Altkunststoffen (System Leuna-Werke AG)

die Ausbeute an Mitteldestillat höher; die allseits befürchtete Belagbildung im Cracker konnte nicht beobachtet werden. Die Kalkulation ergab ebenfalls ein günstiges Bild, denn das Hydrospaltprodukt als Einsatz kostet ca. 300 DM/t, während das Kunststofföl hier mit 175 DM/t kalkuliert wurde. Für das Crackprodukt in Form von Olefinen wird ein Marktpreis von ca. 800 DM/t erzielt, sodaß sich eine besonders hohe Wertschöpfung ergibt. Die Versuche konnten leider nicht fortgesetzt werden, weil der Cracker im Zuge des Eigentümerwechsels stillgelegt wurde.

Chlorrückgewinnung aus Alt-PVC

Die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt (*AgPU*) diskutiert seit Jahren einen Vorschlag von Dr. Frey und Mitarbeitern [26], aus PVC-Abfällen das Chlor wiederzugewinnen und für neue PVC Polymerisationen einzusetzen d.h. einen Chlorkreislauf herzustellen. In Diskussion sind bislang eine Verbrennungsanlage und die degradative Extrusion, welche von der Linde AG angeboten worden ist. Obwohl die Verbrennungsanlage den Vorteil hat, daß auch andere Stoffe wie chlorhaltige Lösungsmittel, Lackschlämme usw. verbrannt werden können, wird sie aus Kostengründen vermutlich nicht gebaut werden können. Um nämlich Verbrennungsanlagen wirtschaftlich betreiben zu können, benötigt man sehr große Anlagen (zwischen 80000 und 200000 jato). Es kommt hinzu, daß diese Mengen nur durch Antransport aus der ganzen Bundesrepublik aufgebracht werden könnten, was weiterhin vertuernd wirkt.

Schon bei den Kosten hätte die degradative Extrusion Vorteile aufzuweisen, denn sie ist auch bei kleinen Durchsätzen kostengünstig und immer billiger als die Verbrennung. Zudem ist die Gewinnung des Chlors aus der wässrigen Salzsäurelösung hinter dem Extruder sehr viel weniger aufwendig als aus den Rauchgasen der Verbrennungsanlage. Die degradative Extrusion ist allerdings auf Kunststoffe und Lackschlämme beschränkt. Als ganz besonderer Vorteil kann jedoch angeführt werden, daß man mehrere solcher kleineren Anlagen wirtschaftlich an verschiedenen Orten, z.B. bei den über Europa weit verteilten Vinylchlorid- bzw. PVC-Rohstoffherstellern aufstellen und betreiben könnte. Dies ergäbe erhebliche logistische und ökologische Vorteile. Es erscheint heute auch problemlos möglich, eine degradativ arbeitende Extrusions-Anlage für 80000 jato zur PVC Degradation zu betreiben.

Für die Degradation der PVC-Reste kommen wegen des Anbackens der in der Schnecke verbleibenden Kohlereste an allen Wänden bei der Dehydrochlorierung allerdings nur dichtkämmende Doppelschneckenmaschinen in Frage, weil hier ein ständiges Abkratzen aller Oberflächen in den Reaktionsräumen stattfindet. Gleichlaufende Doppelschnecken mit kämmenden Schneckenpaaren sind aber, wie unsere ausführlichen Untersuchungen gezeigt haben, nicht nur deswegen vorzüglich geeignet, sondern sie zermahlen diese Kohlereste auch sofort zu einem feinkörnigen, rieselfähigen Pyrolysekoks. Zudem werden solche Maschinen, wie z.B. die ZSK von Werner und Pfleiderer in allen Größen, angefangen von Laboranlagen mit 25 mm Schneckendurchmesser und Durchsätzen von < 10 kg/h bis zu Großanlagen mit Durchsätzen von 35 t/h, das heißt > 200000 jato, nach dem gleichen Bauprinzip hergestellt und für Kunststoffe und viele andere Stoffe, von keramischen Massen und Kohle bis hin zu Lebensmitteln, in vielen Betrieben eingesetzt; sie sind seit Jahrzehnten erprobt. Diese Anlagen zeichnen sich weiter dadurch aus, daß sowohl die Zylinder als auch die Schnecken aus Elementen zusammengebaut werden. Dies hat für die hier vorgesehene Verwendung den weiteren Vorteil, daß man die Bereiche der Maschine, wo mit besonders starker Korrosion zu rechnen ist, mit Modulen aus entsprechend korrosionsfesten Werkstoffen ausrüsten kann. Zudem können solche Module, die besonders stark angegriffen worden sind, leicht einzeln ausgetauscht werden, was sich in den Betriebskosten vorteilhaft bemerkbar machen wird.

Es gibt zwei Möglichkeiten, solche Extruder zum Dehydrochlorieren und Abbauen von gemischten Polymerschmelzen einzusetzen:

1. *Chlorrückgewinnung aus Alt-PVC in einer zentralen Großanlage*

Es ist möglich, eine oder mehrere parallel arbeitende Anlagen in Form von großen Extrudern an Stelle der vorgesehenen Verbrennungsanlage einzusetzen. Da derzeit an eine Anlage für die PVC-Entsorgung von 80000 t/a gedacht wird, würde die Aufstellung einer einzigen Extruderanlage mit 12 t/h ausreichen. Stattdessen empfiehlt es sich jedoch, wegen der besseren Redundanz zwei Anlagen für je ca. 6 t/h aufzustellen. Damit ist jedoch noch immer der Nachteil des einen Standortes verbunden, wohin der gesamte PVC-Abfall aus der Bundesrepublik zur zentralen Entsorgung transportiert werden müßte.

2. *Chlorrückgewinnung aus Alt-PVC in mehreren Kleinanlagen*

Es gibt in der Bundesrepublik zumindest sieben große Produktionsstätten für PVC-Rohstoffe mit eigenen Vinylchloridanlagen, die damit auch HCl direkt wieder einsetzen könnten. Es spricht nur wenig dagegen, sieben kleinere Anlagen zur degradativen Extrusion von PVC an diesen Plätzen aufzustellen. Damit würden vor allem unnötige Transportkosten eingespart, was auch der Akzeptanz dieses Systems entgegenkommen dürfte.

Die festen Reststoffe, die zu einem Pulver zerrieben aus den Extrudern ausgezogen werden, stellen Pyrolysekoks dar, der bei hohen Temperaturen unter Abgabe seiner Enthalpie verbrannt werden kann, sodaß zumindest sein Wärmeinhaltevermögen thermisch genutzt werden kann. Er ist nach den vorliegenden Analysen nicht giftig, sodaß er z.B. bei der Laubgas in deren Feststoffreaktoren vergast werden könnte [27,28].

Literatur

- [1] Berstorff, Continuous Filter Unit-CMF
- [2] Bockhorn R, Knümann H, Investigation of the Kinetics of Pyrolysis of PVC by TG-MS-Analysis, Combustion and Science Technology 1994 and lecture at the ECCM-6 Conference Bordeaux, September 20–24, 1993
- [3] Gebauer M, Spindler H, Schermaul D (1995) Altkunststoffe als Einsatzprodukte der Raffinerie. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 5: 194–198
- [4] Lederer K, Thermal Degradation of Polymeric Materials. Lecture at the 11th Plastics and Rubber Engineers Society, June 15, 1993
- [5] Lackner V, Michaeli W, Aufbereitung von gemischten Kunststoffreststoffen durch degradative Extrusion für chemisch-stoffliche Verwertungsverfahren. Abschlußbericht zum BMFT- Forschungsprojekt 01 ZH 9402 vom 8.2.1995
- [6] Hermann L (1994) Untersuchungen an hochprozentig PVC enthaltenden Mischungen. Studienarbeit am IKV
- [7] Wanjek H, BASF, mündliche Information
- [8] Lackner V et al (1994) Unveröffentlichte Gemeinschaftsarbeit von IKV, Werner und Pfleiderer GmbH, Leuna-Werke AG und Linde AG
- [9] Strecker J (1993) Simulationsrechnungen für den Einsatz von Zweiwellenschneckenknetern vom Typ ZSK. Unveröffentlichter Bericht aus der Werner und Pfleiderer GmbH Stuttgart
- [10] Döll Th (1994) Ermittlung von rheologischen Daten zur Simulation der Energieeinbringung in Polymerschmelzen bei der degradativen Extrusion. Diplomarbeit am IKV

- [11] Lackner V (1990) Unveröffentlichte Diplomarbeit am IKV
- [12] Lackner V (1994) Degradative Extrusion – ein Aufbereitungsverfahren zur rohstofflichen Verwertung von Kunststoffen. Vortrag beim 17. IKV-Kolloquium Aachen
- [13] Strecker J (1994) Unveröffentlichter Bericht aus der WERNER UND PFLEIDERER GmbH Stuttgart
- [14] Schar (1993) Unveröffentlichter Bericht aus der LEUNA-Werke AG
- [15] Menges G, Lackner V, Fischer R (1992) Problem-free, nationwide plastics recycling within a year? Degradative extrusion. *Plast Europe* 7: 255–260
- [16] Lindenberg HU, Janz J, Weiss W, Einsatz von Altkunststoffen als Reduktionsmittel im Hochofenprozeß. Vortrag auf der UTECH in Berlin Februar 1995
- [17] Reimer G, STAHLWERKE BREMEN GmbH: persönliche Mitteilung
- [18] Ökobilanzen zur Verwertung Kunststoffabfällen aus Verkaufsverpackungen. TÜV-Rheinland Sicherheit und Umweltschutz GmbH, August 1995
- [19] Geiger Th, Knopf H, Leistner G, Römer R, Seifert H (1993) Rohstoff-Recycling und Energie-Gewinnung von Kunststoffabfällen, *Chem Ing Tech* Nr 6: 703–709
- [20] MAN-B&W Qualitätsanforderung an Schweröl für Viertaktmotoren (Werksschrift für die Betreiber von Großdieselmotoren)
- [21] Wanjek, Mündliche Information 1994
- [22] Kaminski W, Vorschlag beim Württemberg-Kolloquium Juni 1991 in Breisach
- [23] Menges G, Emminger H, Lackner V (1991) Recycling of waste of synthetic macromolecular materials. Vortrag bei der Mattech 90 in Helsinki am 14. 6. 1990. Proceedings of the first European East West symposium on materials and processes held in Finland Volume 1 *Int Journal of Materials and Product Technology*, Interscience Enterprises Geneva 1991.
- [24] Menges G, Fischer R, Gespräch mit Dr. Hoffmann und Seifert von der LAUBAG im Sommer 1993
- [25] NN, Altkunststoffe im Streamcracker. Erster Großversuch positiv abgeschlossen. KI-Mitteilungen Nr 1159 vom 25. 10. 1993
- [26] Frey W, HCl-Recycling aus PVC. Vortrag anlässlich der Mitgliederversammlung der AgPU e.V. Bonn am 22. 6.1993
- [27] Schneider J, Gespräch am 10.3.94 wegen der Verwendung von Pyrolyse-Koks aus der PVC Zersetzung in den Vergasern der LAUBAG
- [28] Hörnicke K, LINDE-KCA Dresden, mündliche Information im März 1993

Received December 3, 1995. Accepted January 11, 1996