

Untersuchungen zum Abbauverhalten von Kunststoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser als Reaktionsmedium im Batch-Betrieb

Neumann, U.

Für das chemische Recycling von Kunststoffen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Ideen und Vorgehensweisen. Eine Idee ist es, die reaktiven Eigenschaften von überkritischem Wasser, die z.B. bei der Dekontamination von Böden zu erstaunlichen Ergebnissen geführt haben, für das Recycling von Kunststoffen zu nutzen. Ziel dieser Idee ist es, durch den Einsatz von überkritischem Wasser aus Kunststoffabfällen als Recyclingprodukt eine ölarartige Substanz zu erhalten.

1. Aufbau der Versuchsanlage

Um Versuche zu dem Abbauverhalten von Polymeren unter Einsatz von überkritischem Wasser durchführen zu können, wurde im Institut für Maschinenwesen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Schweißtechnik eine einfache Versuchsanlage aufgebaut. In **Bild 1** ist die betriebsbereite Versuchsanlage abgebildet.

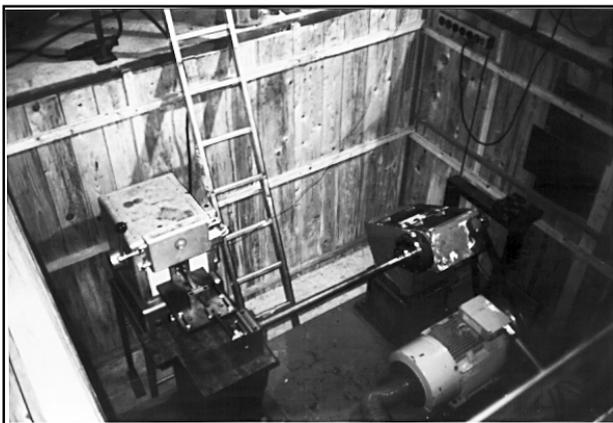


Bild 1: Versuchsanlage für den Abbau von Polymeren durch überkritisches Wasser

Wie in **Bild 1** zu erkennen ist, wird durch einen Motor ein Kurbeltrieb angetrieben, der die Rotationsbewegung der Antriebswelle in eine in horizontaler Ebene oszillierende Bewegung umsetzt. Diese oszillierende Bewegung wird durch eine zweifach gelagerte Schubstange auf den an ihrem freien Ende verschraubten Batch-Reaktor übertragen, der sich in ei-

nem Ofen befindet. In diesem Batch-Reaktor befindet sich Wasser, das abzubauen Polymer, je nach Versuchsplanung ein Katalysator und zwei als Rührelemente eingesetzte Stahlkugeln. Während der Versuche rotiert die Antriebswelle mit 200 min^{-1} , dabei wandelt der Kurbeltrieb die Drehbewegung in eine oszillierende Bewegung mit einem Hub von 100 mm um. Durch diesen Hub bei der genannten Frequenz tritt in dem Batch-Reaktor der gleiche Effekt wie in einer Spraydose auf, die Stahlkugeln vermischen den Inhalt des Reaktors. Durch diesen Aufbau wird vermieden, daß sich während der Aufheizphase Anbackungen an den Reaktorwänden bilden. Zum besseren Verständnis des Aufbaus der Versuchsanlage ist diese noch einmal schematisch in **Bild 2** dargestellt.

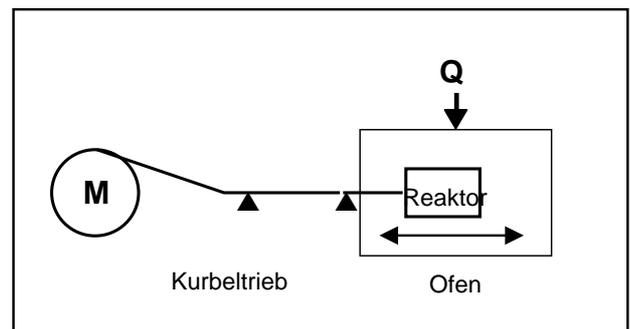


Bild 2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Der Ofen wird für die ersten Versuche auf eine Endtemperatur deutlich oberhalb der kritischen Temperatur von Wasser aufgeheizt. Die Ofentemperatur wird dabei durch ein im Abstand von 5 mm von dem Batch-Reaktor installiertem Thermoelement überwacht. Um die Aufheizung des Reaktionsraums des Batch-Reaktors kontrollieren zu können, wurde bei einem Versuch ein Thermoelement in einer Bohrung im Batch-Reaktor installiert, deren Tiefe und Randabstand die Position des Reaktionsraums simulierte. Aus Dichtigkeits- und Sicherheitsgründen wurde keine direkte Temperaturmessung im Reaktionsraum vorgenommen. Die Ergebnisse der Temperaturmessung während der ersten Versuche sind in **Bild 3** zusammengefaßt.

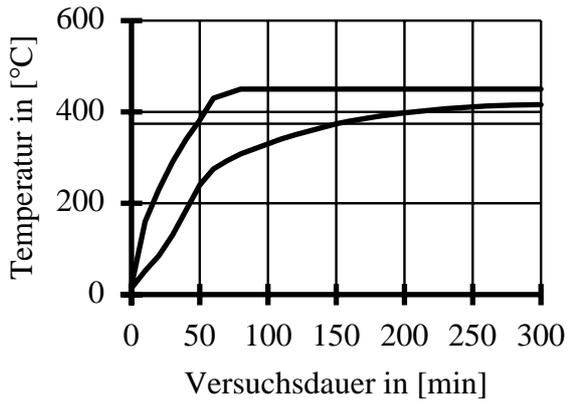


Bild 3: Verläufe der Ofen- und der Reaktorinnentemperatur bei den ersten Versuchen

Wie die Temperaturverläufe in **Bild 3** verdeutlichen, erreicht im Gegensatz zu der schnell ansteigenden Ofentemperatur die Reaktorinnentemperatur bei dieser Versuchsanordnung erst nach ca. 160 min die kritische Temperatur von Wasser.

Wenn ein Gefäß ein konstantes Volumen besitzt, mit Wasser gefüllt wird und auf eine Temperatur von 374,15°C aufgeheizt wird, so ergibt sich ein Innendruck von 225,65 bar, d.h., der kritische Punkt von Wasser ist erreicht /1/. Theoretisch müßte es nun ausreichend sein, den Parameter Temperatur in den überkritischen Bereich hinein zu verändern, um überkritisches Wasser zu erhalten. Praktische Erfahrungen haben jedoch gezeigt, daß eine einfache Temperaturerhöhung häufig nicht ausreichend ist, um Wasser im überkritischen Zustand zu erhalten. Vielmehr besteht bei dieser Vorgehensweise die Wahrscheinlichkeit, daß die Temperaturerhöhung entlang der Dampfdruckkurve von Wasser verläuft, ohne daß der Zustand überkritisch wird. Um dies zu vermeiden, hat es sich bewährt, bereits bei Raumtemperatur vorverdichtetes Wasser für diese Art von Versuchen einzusetzen /2/.

Diese für die Versuche notwendige Vorverdichtung wird durch eine entsprechende konstruktive Ausführung des Batch-Reaktors erreicht. In **Bild 4** ist einer der eingesetzten Batch-Reaktoren abgebildet. Wie zu erkennen ist, wird der Deckel des Reaktors mit sechs Schrauben fixiert. Durch Einsatz dieser hohen Anzahl von Schrauben und der Auswahl eines geeigneten Dichtungswerkstoffes in Zusammenhang mit einer speziellen Dichtungsgeometrie wird ein versuchsfertig befüllter Reaktor wasser- und druckdicht

verschlossen und gleichzeitig auf einen Innendruck von ca. 10 MPa gebracht. Durch diese Vorgehensweise ist gewährleistet, daß unter den Versuchsbedingungen nach Erreichen einer Reaktorinnentemperatur oberhalb der kritischen Temperatur von Wasser überkritisches Wasser im Reaktor vorliegt.



Bild 4: Eingesetzter Batch-Reaktor

2. Versuchsergebnisse

Ziel der Untersuchungen war es, nachzuweisen, daß durch den Einsatz von überkritischem Wasser ein Abbau der langkettigen Kunststoffmoleküle erreicht werden kann.

Material	prozentualer Anteil im Hausmüll
PE	45,5%
PP	19,5%
PS	15,0%
PVC	10,0%
Sonstige	10,0%

Tab.1: Zusammensetzung der Kunststoffabfälle /3, 4/

Die Untersuchungen wurden, entsprechend ihrer Anteile im Hausmüll (vergleiche Tab.1) mit den Kunst-

mensetzung 50,6% PE, 21,7% PP, 16,7% PS und 11% PVC (Diese Mengenanteile wurden entsprechend Tab.1 berechnet) eingesetzt. Als Abbauprodukte entstanden bei diesem Versuch wie bei den Versuchen zuvor eine brennbare Gasphase, eine Öl- und eine Wasserphase. Zudem trat ein geringer Anteil an verkokten Partikeln auf. Eine Analyse der erzeugten Abbauprodukte und des Werkstoffes des Batch-Reaktors wird zeigen, ob und in wie weit der normale, im Hausmüll anliegende PVC-Anteil die Produktpalette beeinträchtigt und/oder zu besonderen Werkstoffanforderungen führen wird.

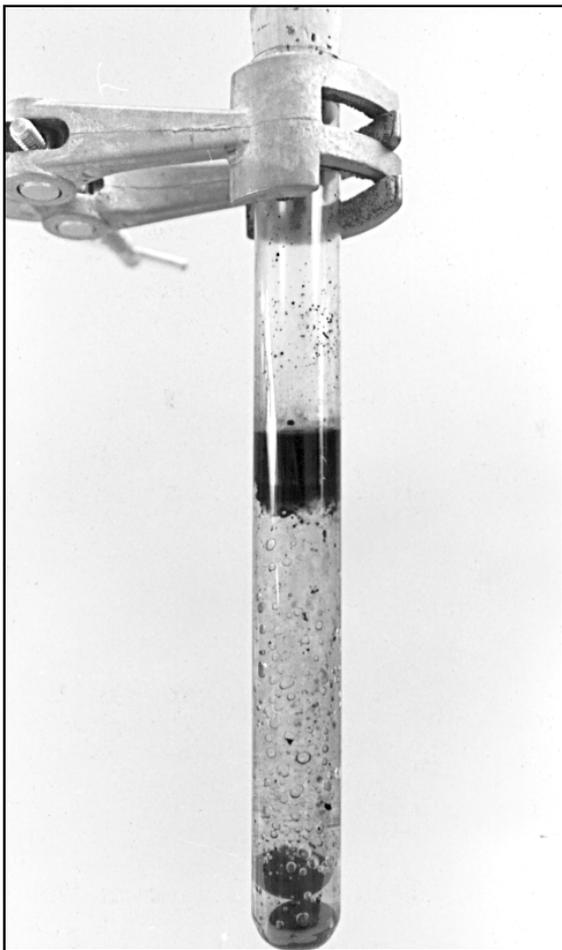


Bild 7: Die entstandene Ölphase schwimmt auf dem mit Gasblasen versetzten Wasser. Unten sind die Rührkugeln zu erkennen

3. Zusammenfassung und Ausblick

In Batch-Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß durch den Einsatz von überkritischem Wasser hervorragende Ergebnisse bei dem Abbau von Kunststoffen erzielt werden. Die Anforderung, als Abbauprodukt eine ölarartige Substanz, zu erhalten, wurde

vollständig erfüllt. Mit diesen Untersuchungen ist ein erster Schritt zu einem zukunftsträchtigen Recyclingkonzept für vermischte Kunststoffabfälle getan, bei dem der Aufgabestoff zu 100% aus Kunststoffabfällen besteht. Durch den Einsatz von Wasser als Reaktanden bietet sich eine weitaus billigere Alternative zu dem teuren, bisher eingesetzten Wasserstoff. Die bei allen Versuchen entstandene Gasphase spielt auch für die Planung kontinuierlich zu betreibender Anlagen eine große Rolle, da durch ihre energetische Nutzung für den Prozeß eine sehr günstige Gesamtenergiebilanz einer solchen Anlage entsteht. Die gewonnene Ölphase kann in bereits bestehenden petrochemischen Anlagen zu völlig neuen, auch höherwertigen Produkten weiterverarbeitet werden, was dem Grundgedanken des Recycling-Konzeptes entspricht, während überstöchiometrisches Wasser im Kreislauf geführt werden kann.

4. Literatur

- /1/ Ernst Haage Apparatebau GmbH & Co KG
Flüssigkeitsfüllung von Druckbehältern
- /2/ Dipl.-Ing. A. Firus
Unv. Unterlagen
Technische Universität Hamburg-Harburg
Arbeitsbereich Thermische Verfahrenstechnik
- /3/ VKW Staufen-Folien Vereinigte Kunststoffwerke GmbH
7805 Bötzingen a.K.
Firmenprospekt 1993
- /4/ Klaus Kannoffsky,
BASF Presseinformation "PVC und seine wirtschaftliche Bedeutung", 3. Dez. 92