

Urpferdchen aus UNESCO
Weltnaturerbe Grube Messel
als Symbol der Nachhaltigkeit

Stoffstrommanagement und Energieeffizienz

Nachhaltiges Wirtschaften mit Rohstoffen aus Abfällen

Ernst A. Stadlbauer¹, Sebastian Bojanowski¹, Sajjad Hossain¹, Sabrina Stengl¹, Bernd Weber¹, Audrey Bone², Bernhard Jehle³, Edgar Rünagel⁴

Bei der Entwicklung einer ökologisch orientierten Marktwirtschaft spielt das Kreislaufprinzip von Stoffen und Energie eine zentrale Rolle. Bislang findet der volkswirtschaftliche Nutzen des Recyclings prozessbedingter Reststoffe oder Abfälle unter ressourcenschonenden oder entsorgungswirtschaftlichen Gesichtspunkten breite Anerkennung. Weniger diskutiert und beachtet wird die Steigerung der Energieeffizienz bei der Herstellung technischer Produkte durch Einbindung von Materialien aus dem werk- und rohstofflichen Recycling. Die Erhaltung molekularer Ordnungszustände bzw. chemischer Synthesearbeit rückgeführter Stoffe prägt das über den physikalischen Heizwert hinausgehende energetische Potenzial.

Abfall als Rohstoff

Werkstoffliches Recycling erhält das höchste Wertschöpfungs-niveau. Im Idealfall wird unter geringem Arbeits-, Transport- und Energieaufwand aus einem Produktionsabfall wieder das gewünschte Produkt. Voraussetzung ist, dass das zurückgeführte Material nicht durch qualitätsbeeinflussende Fremdstoffe oder Umwelteinwirkungen (UV) kontaminiert bzw. chemisch verändert wurde. Beispiele:

- Der organische Reststoff aus der Herstellung einer Plastikstoßstange gelangt direkt vor Ort in den Produktionsprozesszyklus. Bei einem von der Firma Grundig durchgeführten Projekt zur originären Verwertung von Kunststoffen konnte festgestellt werden, dass durch Einsatz von Recycling-Kunststoff gegenüber der Neuware eine finanzielle Einsparung von etwa 60% erzielt werden konnte [1].
- Hightechglas von Bildröhren des Elektronikschrotts geht zurück in die Fernseh- und Monitorfertigung (Abb. 4). Die Firma Schott hat hier Pionierarbeit geleistet. Allerdings: Märkte sind fließend. Mit dem Vordringen der Flachbildschirme in Deutschland wandert das Spezialglas ausrangierter Bildröhren nunmehr von Deutschland nach Asien. Dort werden weiterhin 90 Mio. Bildröhren für den afrikanischen, chinesischen und indischen Markt gefertigt. Mit der im Glas fixierten chemischen Intelligenz wandern auch die Rohstoffe ostwärts. Analoges gilt für Metallrecycling. Auf diese Weise entwickeln sich die boomenden Märkte Asiens zu Ressourcenstaubsaugern.

Rohstoffliches Recycling entspricht einer partiellen schöpferischen Zerstörung. Der Stoff wird in molekulare Grundbausteine zerlegt. Diese können in den Produktionskreislauf für einen weiteren Lebenszyklus eingeschleust

oder zur energieärmeren Herstellung anderer Produkte verwendet werden. In diesem Zusammenhang zeigte bereits E. Bayer [2] die Rückführung von Styrol in den Syntheseweg von industriellem Polystyrol. Der ökologische Mehrwert ist offensichtlich: Bis aus dem Rohöl eines Bohrlochs in Afrika ein maßgeschneidertes Monomer wurde, mussten sowohl in Transport als auch in chemische Prozesse Arbeit und Energie investiert werden. Diese wurden durch rohstoffliches Recycling weitgehend eingespart.

Lehrmeister Grube Messel

Im heutigen UNESCO Weltnaturerbe Grube Messel (Abb. 5) wurden von 1873 bis 1971 etwa 20 Mio. Tonnen Ölschiefer abgebaut. Aus den im Schiefer fixierten Kerogenen (vor 50 Mio. Jahren überwiegend Algen) konnte unter dem katalytischen Einfluss der Aluminiumsilikate mittels trockener Destillation Rohöl, Paraffin und Benzin gewonnen werden [3]. Um 1920 wurde etwa 20% der deutschen Kohlenwasserstoffversorgung via Grube Messel getätigt. Die von E. Bayer in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts an der Universität Tübingen entwickelte thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) nutzt diesen ölbildenden Prozess von Mutter Natur als verfahrenstechnisches Instrument des rohstofflichen Recyclings von Reststoffen und Abfällen.

Dies veranschaulicht die Zerlegung von Altkunststoffen auf der Basis von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Tabelle 1 zeigt analytische Kennwerte bei der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kunststoffabfällen. Dabei wirken u.a. „Abraumsande“ aus dem ehemaligen Betrieb der Grube Messel als Katalysator. Die Abfälle des 20. Jahrhunderts werden so zu Rohstoffen des 21. Jahrhunderts.

Abb. 1 zeigt das IR-Spektrum von Kohlenwasserstoffen, die bei 400 °C aus der thermokatalytischen Zersetzung von

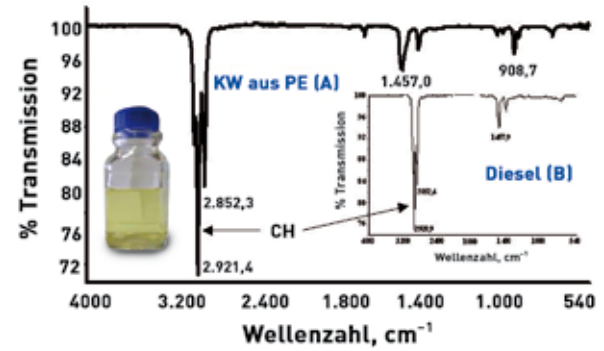


Abb. 1: Infrarotspektrum flüssiger Kohlenwasserstoffe (KW) aus Polyethylen (A) im Vergleich zum Infrarotspektrum von Dieseldieselkraftstoff (B)

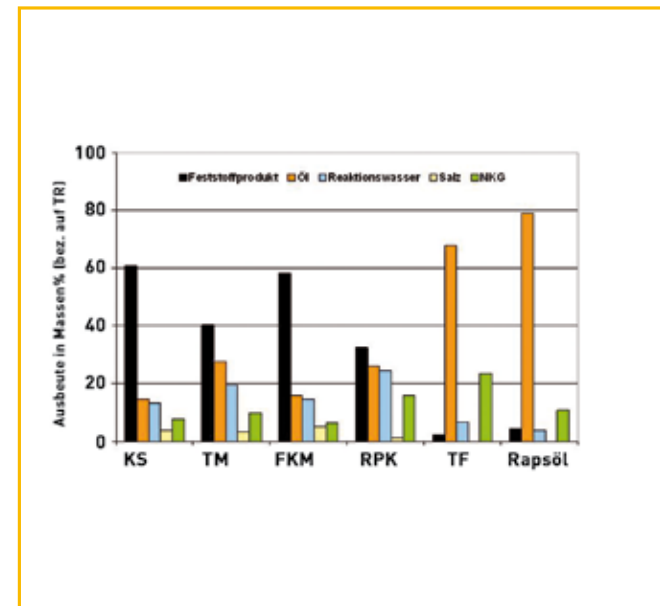


Abb. 2: Ausbeuten bei der Thermokatalyse verschiedener Substrate: KS = Klärschlamm (aerob stab.); TM = Tiermehl; FKM = Fleischknochenmehl; RPK = Rapspresskuchen

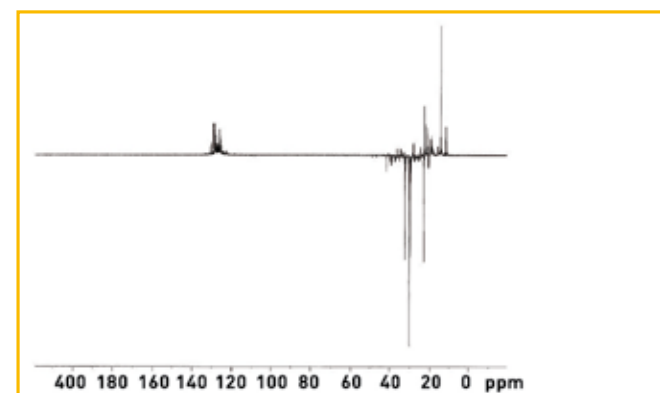


Abb. 3: Dept-¹³C-NMR des Öls aus der Umwandlung von Tierfett bei 400 °C.



Tabelle 1: Ausbeuten flüssiger Kohlenwasserstoffprodukte bei der Thermokatalyse von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) sowie von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) und Analysenparameter im Vergleich zu Diesekraftstoff

Ausbeute	[%]	HDPE 73,0	LDPE 64,0	PP 84,2	ABS 60,6	Diesel
Kin. Viskosität	[mm ² /s]	1,14	1,29	1,31	0,81	2–4,5
Dichte	[kg/m ³]	756,0	769,0	760,0	886,0	≈860,0
Heizwert	[MJ/kg]	43,1	43,0	42,5	38,8	≈43,0
C	[%]	85,0	84,8	85,4	75,5	86,7
H	[%]	15,0	14,8	14,8	8,8	14,0
N	[%]	n.n.	n.n.	n.n.	2,4	n.n.
S	[%]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

PE-Abfall entstanden sind im Vergleich zu handelsüblichem Diesekraftstoff. Die Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den Heizwerten (43 MJ/kg) und Viskositäten (0,8–1,3 mm²/s bei 40 °C) wider. Die gaschromatographische Trennung der aus PE bzw. PP erzeugten Öle offenbart, dass beispielsweise 30–40 % der Kohlenwasserstoffe im Bereich von C-12 bis C-18 liegen. Dies eröffnet interessante Potenziale für den industriellen Einsatz zur Herstellung che-

mischer „commodities“ aus Altplastik. Analoge Ergebnisse werden bei der Umwandlung von Tierfett, Tiermehl, Fleischknochenmehl und Klärschlamm erzielt (Abb. 2). Diese sind für einen Reststoffverbund zum energieeffizienten rohstofflichen Recycling durch thermokatalytische Verfahren besonders geeignet [4].

NMR-Untersuchungen bestätigen das Vorliegen von ca. 95 % Alkanen und Alkenen und 5 % Alkylaromaten. Dies

dokumentiert in Abb. 3 das Dept¹³-C-NMR des Thermokatalyseprodukts aus der Umwandlung von Tierfett bei 400 °C. Bei dieser Aufnahmetechnik zeigen CH₂-Gruppen negative Signale und CH- bzw. CH₃-Gruppen positive Signale. Quaternäre C-Atome werden nicht angezeigt. Bei δ ≈ 125 bis 130 ppm absorbieren die positiven Signale der CH-Gruppen aromatischer C-Atome. Methylgruppen (CH₃) sind durch positive Signale im Bereich δ < 20 ppm nachgewiesen. Die negativen Signale bei δ ≈ 20–40 ppm entsprechen CH₂-Gruppen. Die starke Ausprägung dieser Signale bedeutet das Vorhandensein langkettiger aliphatischer Verbindungen. Diese stammen aus den langkettigen Fettsäuren des Tierfetts.

Damit wird durch rohstoffliches Recycling die von Mutter Natur durchgeführte Synthesearbeit in Form langkettiger Kohlenwasserstoffe weitgehend erhalten. Bei fraktionierter Destillation



Abb. 5: Paläobiologen bei Ausgrabungen in der Grube Messel bei Darmstadt mit ihren einzigartigen Fossilien

Gefäßversuchen haben bereits eine mit anderen Wirtschaftsdüngern vergleichbare Wirkung der Feststoffprodukte aus Fleischknochenmehl und Klärschlamm gezeigt [5]. Weitere Untersuchungen mit Feststoffen aus unterschiedlichen Pflanzenmaterialien, z.B. Rapspresskuchen oder Maisrückstände sind Gegenstand laufender Untersuchungen [9].

Ausblick

Die deutsche Politik will im Rahmen eines integrierten Energie- und Klimaschutzprogramms die Energieeffizienz bis 2020 jährlich um 3% steigern, um den Ausstoß an Kohlendioxid gegenüber 1990 um 40% zu reduzieren [10]. In der Konsequenz soll bei einer Steigerung des Bruttoinlandsproduktes von derzeit 2.196 Mrd. Euro auf 2.775 Mrd. Euro in 2020 der Einsatz von Primärenergie von 14.464 Petajoule (PJ) auf 12.028 PJ sinken (1 PJ = 10^{15} J; 1 J = 1 Nm). Um diese anspruchsvollen Ziele zu erreichen, sind erhebliche Anstrengungen im privaten, staatlichen und industriellen Bereich von der Gebäudeisolierung über den Verkehr bis hin zur industriellen Produktion notwendig. In diesem Netzwerk einer konzertierten Effizienzinitiative leisten Entwicklung und Ausbau des werk- und rohstofflichen Recyclings sowohl materielle als auch energetische Beiträge.

● EAS

Danksagung

Für die experimentelle Unterstützung ist zu danken: Prof.-Dr. Klaus Albert, Universität Tübingen; Dipl.-Ing. Jörg Binkert, Bamberg; Dipl.-Ing. Gerhild Donnevert¹; Dr. Arnim Fischöder, Öl-Wärme-Institut, Herzogenrath; Dipl. Ing. Andreas Frank¹; Prof. Dr. Michael Hunger, Universität Stuttgart; Katja Kondratenko¹; Dipl.-Ing. Lothar Oehl¹; Rebekka Sauer¹; Dr. Gerhard Schilling, Universität Heidelberg; Claudia Steller¹.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU-Projekt Nr. 18153), der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF-Projekt ProInno KF0059102ST5) sowie der EU Kommission (LIFE06 ENV/D/000458) gebührt Dank für finanzielle Unterstützung.

kann ein anteiliges Produktspektrum dieser Kohlenwasserstoffe alternativ als Einsatzstoff in der chemischen Industrie Verwendung finden. Beimischungen von Kohlenwasserstoffen aus Tierfett zu Heizöl mit einem Massenanteil von 5% liegen im Bereich der einschlägigen DIN-Normen [5, 6]. Bei höheren Temperaturen sind Alkylbenzole wie z.B. 1,3,5 Trimethylbenzol in hoher Ausbeute zugänglich [7].

NTK-Festprodukte

Öl wird aus Fetten und Proteinen gebildet. Kohlehydrate werden unter NTK-Bedingungen in Wasser und biogenen Kohlenstoff zerlegt. Zugeordnete ¹³C-Festkörper-NMR aus der thermokatalytischen Umsetzung von Tiermehl ergaben 85% Graphitanteil (C: sp²) [8].

Für Rückstände mit niedrigem Mineralstoffgehalt ist dies eine interessante C-Quelle, z.B. für Elektrodenmaterial.

CO₂-Äquivalente der biogenen Kohlen mit höherem Mineralanteil sind im Sinne der angestrebten CO₂-Reduktion für industrielle Prozesse u. a. in der Bauchemie beachtenswert. Das CO₂-Einsparpotenzial liegt bei energetischer Nutzung der Thermokatalyse-Produkte von Faulschlamm im Bereich von 4 Tonnen CO₂ pro Tonne Konvertierungsöl und 1,1 Tonnen CO₂ pro Tonne Feststoffprodukt [8, 9]. Die Festprodukte aus der Klärschlammkonvertierung sind frei von organischen Rückständen. Sie sind ein Substrat für Rollrasenherstellung, Dachbegrünung und Landschaftsbau.

Bei der Umwandlung von Fleischknochenmehl (FKM) entsteht ein eiweißfreier, d. h. prionenfreier Rückstand mit einem P-Gehalt von mehr als 20%. Im NTK-Festprodukt der Thermokatalyse von Rapspresskuchen liegen die Kaliumgehalte bei 2% und die P-Gehalte über 3%. Erste Ergebnisse in



Abb. 4: Werkstoffliches Recycling von Bildröhren unter Laserschnitt-Trennung (oben) der bleihaltigen Rückseite (Pb, Mitte) von jener der barium- und strontiumhaltigen Vorderseite (Ba/Sr, unten).

Literatur

- [1] Originäre Wiederverwertung von Kunststoffen, Abschlussbericht Grundig, 2001
- [2] Bayer, Ernst, G. Becker, M. Faubel, M. Kutubuddin, A. Maurer: Wertstoffgewinnung aus Automobilkunststoffen. UWSF – Z. Umweltchem Ökotox.7 (4) 221–225 (1995)
- [3] Raab, M.: Bilddokumentation zur Industriegeschichte der Grube Messel, Schriftenreihe zur Grube Messel, Heft 2, 1996, Interessengemeinschaft zur Erhaltung der Fossilienfundstätte Grube Messel, e.V., Landratsamt Darmstadt
- [4] Stodolka, J., Stadlbauer, E.A. et al.; Projektantrag EU LIFE-Environment Demonstration Projects. Efficient recycling and disposal of sewage sludge with thermocatalytic low temperature conversion technique; 30. November 2005
- [5] Bojanowski, S.: Thermokatalyse von Biomasse. Dissertation Universität Kassel, in Vorbereitung
- [6] DGMK-Projekt 661, Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF), Nr. 14784 N, in Durchführung durch Oel-Wärme-Institut (OWI)
- [7] Stadlbauer, E. A., R. Altensen, S. Bojanowski, G. Donnevert, A. Fiedler, S. Hossain, J. Rossmann, G. Schilling (2006): Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Tierfett durch thermokatalytisches Spalten. Erdöl Erdgas Kohle 2006 (122) 2, 64–69
- [8] Stadlbauer, E. A., et al./Thermokatalytische Nieder-temperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab./Abschlussbericht DBU, Förderkennzeichen 18153, 2005
- [9] Weber, Bernd: Zur Verwertung von NTK-Festprodukten, Dissertation Universität Gießen, in Vorbereitung
- [10] Ergebnisse „Energiegipfel“ vom 3. Juli 2007: http://www.bundeskanzlerin.de/nn_4894/Content/DE/Artikel/2007/07/2007-07-03-energiegipfel.html

¹ Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen

² Clemson University, Clemson, SC, USA

³ ZME Elektronik Recycling GmbH, Heuchelheim

⁴ Rünigel MSR-Technik GmbH, Viereth-Trunstadt