

Probennahmeverrichtung zur Kontaminantenüberwachung im Polyolefinrecycling

Wolfgang Reimringer¹, Helen Haug^{2,3}, Lukas Seifert⁴, Tilman Sauerwald^{2,5}

¹Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, 66123 Saarbrücken

²Fraunhofer IVV, Abteilung Sensorische Analytik & Technologien, 85354 Freising

³FAU Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung, 91054 Erlangen

⁴RWTH Aachen, Institut für Kunststoffverarbeitung, 52074 Aachen

⁵Universität des Saarlandes, Fachrichtung Systems Engineering, 66123 Saarbrücken

w.reimringer@lmt.uni-saarland.de

Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag befasst sich mit einer Möglichkeit, den Materialstrom im Recycling von Polyolefinen fortlaufend zu überwachen, um gut klassifizierte, homogene Teilchargen zu erhalten. Da Zusammensetzung und Verunreinigungen am festen Material nicht zugänglich sind, wurde zunächst eine Probennahmestrategie entwickelt, die am Compoundier-Prozess ansetzt, wo die Gasphase aus der Schmelze extrahiert werden kann. Mithilfe einer ersten Probennahmeapparatur wurden an der Abluft eines mit Polypropylen-Rezyklat beschickten Compounding-Extruders Kondensat- und Adsorbatproben für die Laboruntersuchung gewonnen. Die Kondensatproben wurden gravimetrisch und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie/Olfaktometrie (GC-MS/O) untersucht. Mittels softwaregestützter Auswertung wurden Substanzvorschläge für flüchtige Komponenten ermittelt und bei der olfaktorischen Messung bis zu 52 Geruchseindrücke protokolliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass für die Proben dahingehend von einer anwendungstypischen Zusammensetzung auszugehen ist, wie sie für die herkömmlichen Stichprobennahme am Produkt beschrieben ist. Das stellt die Grundlage dar, um in der weiteren Arbeit eine automatisierte Online-Überwachung des Materials zu realisieren.

Keywords: Probennahme, Recycling, Kunststoff, Störstoffe, Gasesstechnik

Anwendungshintergrund

Die Erhöhung des Recycling-Anteils bei Kunststoffverpackungen ist ein wichtiges Anliegen der nachhaltigen Entwicklung, das in der nationalen und europäischen Gesetzgebung verankert wurde. In einer aktuellen Förderinitiative des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) liegt das Augenmerk besonders auf Polyolefinen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE). Diese hochwertigen Kunststoffe werden in kritischen Anwendungen wie Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelverpackungen eingesetzt. Die hohen Qualitätsanforderungen dieser Anwendungen können derzeit mit Rezyklaten nicht erfüllt werden, da das gesammelte und aufbereitete Material nicht im gleichen Maße wie Neuprodukte vorhersehbare Eigenschaften aufweist und zudem mit vielfältigen Störstoffen aus dem bisherigen Lebenszyklus belastet ist, die durch Stichprobenuntersuchungen nicht ausreichend charakterisiert werden können.

Der vorliegende Beitrag zeigt den aktuellen Stand der Entwicklung einer Schnellmethode zur In-situ-Messung solcher Störstoffe. Damit sollen diese im Prozess online überwacht werden, um in Echtzeit Gegenmaßnahmen zu ergreifen, beispielsweise das Ausschleusen kontaminierter Materialabschnitte.

Die im Folgenden aufgeführten Inhalte zur Apparatur sowie die Ergebnisse wurden von uns kurz vor dieser Tagung auch im internationalen Rahmen vorgestellt [1].

Probennahmeverrichtung

Als am besten geeigneter Verfahrensschritt zur Detektion von Fremdstoffen im Material erscheint das Re-Compoundieren des Recycling-Granulates: Hierbei wird der Kunststoff in einem kontinuierlichen Prozess thermisch und mechanisch bearbeitet, teilweise unter Beimengung von Zuschlagsstoffen. Flüchtige Bestandteile werden durch einen Entgasungsanschluss aus der Schmelze abgezogen. Im Vergleich zu anderen Stellen

der Verarbeitungskette erleichtern die Prozessbedingungen und das angelegte Vakuum wesentlich den Übertritt enthaltener Stoffe in die Gasphase und ermöglichen den Einsatz schneller Spurengasanalytik.

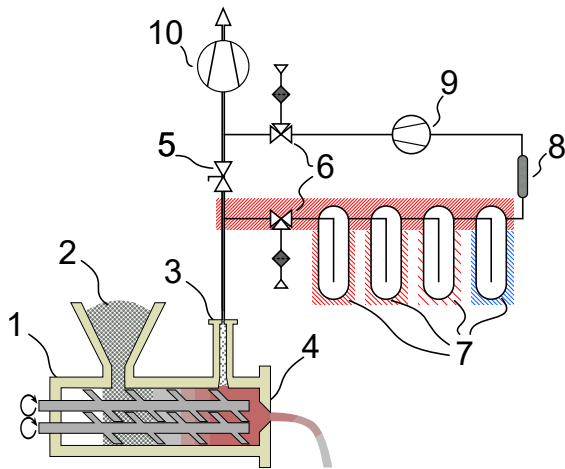


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Probennahme-Systems nach [1]. Der Compoundierer (1) verarbeitet rezykliertes PP aus Zuführung (2), das Produkt wird aus der Extrusionsdüse (4) ausgegeben. Der Prozess wird über den Entgasungsanschluss (3) mittels einer Hochleistungs-Vakuumpumpe entgast (10). Die Probennahmeapparat ist mit 2/3-Wege-Ventilen (6) und an die Entgasung angeschlossen. Der Gastransport erfolgt durch die Membranpumpe (9) im Bypass-Modus bzw. durch die Entgasungspumpe (10) bei geschlossenem Schmetterlingsventil (5) im Inline-Modus. Kühlfallen (7) sammeln Kondensate, flüchtige Komponenten werden auf Thermodesorptionsröhrchen (8) festgehalten.

Die im Compoundier-Prozess herrschende Temperatur (ca. 200 °C) und der an der Vakuumentgasung angelegte Druck (ca. 70 mbar absolut) erlauben keine direkte Messung am Entgasungsport, sondern erfordern eine Überführung der Gasphase nach SATP-Bedingungen (*standard atmospheric temperature and pressure*: 25 °C, 1013 mbar). Dabei kondensieren einige Fraktionen aus und liegen als Flüssigkeit vor, flüchtigere Substanzen können adsorbiert bzw. durch Kühlung gezielt auskondensiert und später freigesetzt werden.

Zur Untersuchung dieser Überführung wurde die in Abbildung 1 gezeigte Apparatur konstruiert. Sie ist für die Qualifikation und Methodenentwicklung mit vier Kühlfallen

absteigender Temperatur sowie einer Einschaltmöglichkeit für ein Thermodesorptionsröhrchen ausgestattet. Die Probennahme kann im Nebenstrom (bypass) oder im Hauptstrom (inline) der Entgasung erfolgen. Heizung und Kühlung werden auf frei einstellbare Sollwerte geregelt, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K.

Zur Realisierung der Kühlfallen wurde eine Technik umgesetzt, die den Vorteil von inerten Glasoberflächen mit einer Temperierung ohne Flüssigkeitsbäder verbindet. Dazu wurden die Kühlfallenunterteile in temperierte Aluminiumblöcke eingebettet. Diese sind längs geteilt und können zum Wechsel der Kühlfallenunterteile geöffnet werden. Als Wärmekopplungsmedium dienen „Thermal Gap Filler“ (TGF) genannte Matten aus keramikgefülltem Silikon, die gewöhnlich in der Entwärmung von Leistungselektronik zum Einsatz kommen [2].

Eine Bypass-Probennahme parallel zum Hauptstrom ist wünschenswert, um den Prozess der Vakuumentgasung nicht durch Restriktionen oder Umschaltvorgänge zu stören. Die Bypass-Probennahme wird durch das den niedrigen Druck am Entgasungsanschluss erschwert, da die Pumpe in der Lage sein muss, die vorhandenen Gasteilchen wirksam zu transportieren. Die eingesetzte Doppelmembranpumpe (Thomas 8311ZVR, Metzger Technik, Vaihingen/Enz) ist mit 40 L_N/min bei Normaldruck spezifiziert, davon verbleiben beim erwarteten Druck von 70 mbar_{abs} in der Entgasungsleitung etwa 500 – 1000 mL_N/min ohne Berücksichtigung von Restriktionen.

Versuchsdurchführung

Die Apparatur wurde im Compoundierlabor an einen Doppelschneckenextruder (ZSK 26 Mc, Coperion GmbH, Stuttgart) angebaut und in einer Versuchsreihe mit rezykliertem PP wurden mehrere Sätze Kondensatproben und TD-Röhrchen genommen. Die Prozesstemperatur war bei 200 °C, ebenso die Überleitung zwischen den Kühlfallen, die bei 120, 80, 30 und 0 °C betrieben wurden.

Der in Tabelle 1 zusammengefasste Versuchsplan berücksichtigt alle vorgesehenen Konfigurationen des Probennahmesystems: Versuche 1 und 2 wurden mit der Membranpumpe im Nebenstrom durchgeführt, aufgrund der Druckverhältnisse wurde dabei einmal ohne und einmal mit einem Adsorptionsröhrchen beprobt. Bei den Versuchen 3 und 4 im Hauptstrom wurden je Versuch drei Adsorptionsröhrchen beaufschlagt, sowohl mit Tenax- als auch mit Carboxen-Füllung. Für Versuch 4 wurde das Granulat testweise 4 h mit 80 °C heißer Luft vorgetrocknet.

Bei der Probenahme im Nebenstrom (Versuche 1 und 2) war das Schmetterlingsventil durchgehend geöffnet, die 2/3-Wege-Ventile wurden genutzt, um den Probennahmepfad an die Entgasung an- und abzukoppeln. Für die Belüftung beim Wechsel der Kühlfallenunterteile wurde die Umgebungsluft durch Aktivkohlefilter geleitet, um Kontamination aus der Umgebungsluft im Technikum zu vermeiden. Bei der Probennahme im Hauptstrom wurde nach Wechsel von Kühlfallen oder TD-Röhrchen zunächst die Verbindung mittels der 2/3-Wege-Ventile hergestellt und anschließend das Schmetterlingsventil geschlossen, am Versuchsende in umgekehrter Reihenfolge. Das simuliert eine mögliche Umsetzung in der späteren Online-Messung, bei der stets ein Entgasungsstrom gewährleistet ist. Der Gasstrom wurde bei der Hauptstrom-Probennahme an der Membranpumpe vorbeigeleitet.

Für alle Versuche wurde PP-Granulat aus Post-Consumer Rezyklat (PP 0515 SPV, RE Plano GmbH, Lünen) verwendet, bei einem Durchsatz von 5 kg/h, einer Prozess Temperatur von 200 °C und einer Drehzahl von 200 min⁻¹.

Tab. 1: Probennahmeläufe am Compoundierer

Nr.	Dauer	Konfiguration	Material
1	2 h	Bypass, ohne TD-Röhrchen	PP
2	2 h	Bypass, mit TD-Röhrchen (Tenax 2 h)	PP
3	1,5 h	Inline, mit TD-Röhrchen (Tenax – Carboxen – Tenax, je 0,5 h)	PP
4	1,5 h		PP, getrocknet

In den Versuchen wurde beobachtet, dass der Ausgang des Entgasungsdoms am Compoundierer mit 37 °C eine weit niedrigere Temperatur aufwies als der Prozess selbst. Deshalb wurden erkennbare Kondensate nur den Kühlfallen mit 30 °C und 0 °C Betriebstemperatur aufgefangen.

Analyse

Zunächst wurden die Kondensatproben gravimetrisch untersucht, siehe Tabelle 2. Dabei ist einerseits festzustellen, dass lediglich die Masse des Kondensats in der vierten Kühlfalle die Genauigkeit der verwendeten Waage von 10 mg übersteigt. Andererseits kam

in Versuch 2 offenbar der Massestrom durch den Strömungswiderstand des Adsorptionsröhrchens zum Erliegen, so dass diese Konfiguration für die weitere Entwicklung ausgeschlossen werden muss.

Tab. 2: Massezunahme der Kühlfallen 3 und 4 nach Versuchen

Nr.	Kühlfalle	Differenz / g
1	3 (30 °C)	0,008
	4 (0 °C)	0,043
2	3 (30 °C)	0,014
	4 (0 °C)	0,006
3	3 (30 °C)	0,008
	4 (0 °C)	1,272
4	3 (30 °C)	0,006
	4 (0 °C)	0,839

Beim Vergleich von Versuch 3 und 4 zeigt sich eine deutlich reduzierte Kondensatmenge beim getrockneten Granulat. Je vier Teilproben dieser Kondensate wurden mittels Karl-Fischer-Titration untersucht; dabei ergab sich für die Probe aus Versuch 4 sogar ein höherer Wassergehalt (79,7 %) als bei Versuch 3 (75,6 %). Dies weist darauf hin, dass der angewendete Trocknungsprozess auch geeignet ist, andere Substanzen aus dem Granulat auszutreiben.

Für die weitere Analyse wurde, wie in [1] beschrieben, aus den Kondensaten ein Lösemittel-extrakt in Dichlormethan hergestellt, destilliert, aufkonzentriert und zur Lagerung auf -18 °C tiefgekühlt. Teilmengen der so vorbereiteten Destillate wurden via Autosampler in ein Gaschromatograph-Massenspektrometer mit Olfaktometrie-Port (GC-MS/O) injiziert. Die Beurteilung am Olfaktometrieport wurde von zwei geschulten Panelist:innen durchgeführt. Zur Software-basierten Auswertung der GC-MS-Daten mittels AMDIS wurde eine interne Datenbank verwendet, die im Wesentlichen flüchtige und geruchsaktive Stoffe umfasst; eine Zuordnung wurde auf Retentionsindizes ± 30 und Matchfaktoren ≥ 70 beschränkt.

Tabelle 3 listet mögliche Stoffe aus der Analyse auf: Dabei wurden Retentionsindizes und Massenspektrometriedaten mit der internen Datenbank ausgewertet ohne direkte Rückführung auf einen Referenzstandard. Somit liegt eine vorbehaltliche und keine eindeutige Identifizierung der flüchtigen Komponenten vor.

Trotz der niedrigen Temperatur am Probennahmepunkt wiesen die Kondensate und die daraus aufbereiteten Proben den typischen Geruchseindruck des Rezyklats auf. Bis zu 52 Geruchseindrücke je Probe wurden

am Olfaktometrieprotokoll notiert und sind dabei vergleichbar mit den Literaturangaben [3], [4], [5] für PP- und andere Polyolefin-Rezyklate. Eine systematische Auswertung kann im Nachgang erfolgen.

Die Software-Auswertung der GC-MS Daten weist dazu passend auf typische Geruchsstoffe in der Probe hin (z. B. Buttersäure). Auch Störstoffe wie Xylol, die weniger wegen ihres Geruchs als wegen potenzieller Gesundheitsgefahren von Interesse sind, erscheinen in der Auswertung.

Tab. 3: Mittels Softwareauswertung und Datenbankabgleich erhaltene Substanzvorschläge aus der GC-MS-Analyse des Destillats aus Versuch 4

Nr.	Retentionszeit / min	Substanzvorschlag
1	5.84	2,3-Pentandion
2	7.00	1-Butanol
3	7.10	p/m-Xylol
4	7.73	2-Heptanon
5	8.77	1-Pentanol
6*	12.06	Essigsäure
7*	14.90	Buttersäure
8*	16.43	Pentansäure
9*	17.94	Hexansäure
10	18.42	1-Undecanol
11	19.04	γ -Octalacton
12*	19.31	5-Butyloxolan-2-on
13*	20.68	Heptansäure
14*	23.16	Octansäure
15	23.59	Decansäure

*Substanzvorschlag mit kleinerer Peak-Fläche im Vergleich zur Probe im Blindwert-Chromatogramm enthalten

Ergebnisse und Ausblick

Mittels der Laboruntersuchungen an GC-MS/O konnte die Probennahmetechnik erfolgreich für die Extraktion relevanter Störstoffe aus der Prozessatmosphäre demonstriert werden. Das liefert die Grundlage für die Weiterentwicklung der modular entworfenen Apparatur zur Anbindung einer Gasmesseinrichtung. Konkret ist der Anschluss eines Sensor-GC-Systems vorgesehen, für das vielversprechende Vorarbeiten existieren [6], [7]. Dazu sollen Techniken und Materialien erprobt werden, um durch selektiven Proben transfer eine dauerhaft ablaufende Messung zu ermöglichen. Gleichzeitig müssen die Abläufe schnell genug sein für eine eng getaktete Überwachung des Materialstroms. Neben der physikalisch begrenzten Verkürzung von Messzeiten wird eine Parallelisierung kritischer Komponenten untersucht. Wenig aussichtsreich erscheint aufgrund der Ergebnisse eine Bypass-

Konstruktion zur Probennahme. Interessant für weitere Untersuchungen kann hingegen der Einfluss der Granulattrocknung auf den Störstoffgehalt sein.

Förderhinweis

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Innovationslabors KIOptiPack vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter Förderkennzeichen 033KI116 gefördert.

Literaturnachweis

- [1] W. Reimringer, H. Haug, L. Seifert, T. Sauerwald, "Sampling apparatus for the process monitoring of contaminants in polyolefin recycling", *International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, (2024); zur Veröffentlichung angenommen
- [2] W. Reimringer, C. Bur, T. Sauerwald, "Modular setup for temperature-controlled sampling of analytes using glassware with non-liquid thermal coupling", *Journal of Sensors and Sensor Systems*; eingereicht
- [3] K.S. Prado, M. Strangl, S.R. Pereira, A.R. Tiboni, E. Ortner, M.A.S. Spinacé, A. Buettner, "Odor characterization of post-consumer and recycled automotive polypropylene by different sensory evaluation methods and instrumental analysis", *Waste Management* 115, 36–46 (2020); doi: 10.1016/j.wasman.2020.07.021
- [4] M. Strangl, E. Ortner, T. Fell, T. Ginzinger, A. Buettner, "Odor characterization along the recycling process of post-consumer plastic film fractions", *Journal of Cleaner Production* 260, 121104 (2020); doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121104
- [5] M. Strangl, M. Schlummer, A. Maeurer, A. Buettner, "Comparison of the odorant composition of post-consumer high-density polyethylene waste with corresponding recycled and virgin pellets by combined instrumental and sensory analysis", *Journal of Cleaner Production* 181, 599–607 (2018); doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.137
- [6] S. Zampolli, I. Elmi, G.C. Cardinali, L. Masini, A. Zani, M. Severi, P. Betti, E. Dalcanale, "A palm-sized gas-chromatographic system for sub-ppb VOC detection in air quality monitoring applications", *2006 IEEE SENSORS*, 1163–1166 (2006); doi: 10.1109/ICSENS.2007.355837
- [7] O. Brieger, J. Joppich, C. Schultealbert, T. Baur, C. Bur, A. Schütze, "Microstructured MOS Gas Sensor as GC detector", *2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, 1–2 (2022); doi: 10.1109/ISOEN54820.2022.9789597