

Jahresbericht 2004, November 2004

Abfall-Lösungsmittelverwertung in der chemischen Industrie, Phase 2

Autor	Christian Capello
beauftragte Institution	Gruppe für Umwelt- und Sicherheitstechnologie; ETH Zürich
Adresse	ETH Hönggerberg HCI G 143; 8093 Zürich
Telefon, E-mail,	01 / 633 44 01, christian.capello@chem.ethz.ch,
Internetadresse	http://www.sust-chem.ethz.ch
BFE-Nummern	Projekt: 100065; Verfügung: 150123
Dauer des Projekts	vom 01.01.2003 bis 31.07.2006

Zusammenfassung

Im zweiten Projektjahr konnte in enger Zusammenarbeit mit der Industrie ein Inventarmodell zur Bewertung von Destillationsprozessen entwickelt werden. Dieses Modell basiert auf generischen Wertebereichen, die mittels einer statistischen Analyse von rund 150 Abfall-Lösungsmitteldestillationen bestimmt werden konnten.

Mit Hilfe des neu entwickelten Inventarmodelles der Destillation und den bereits bekannten Multi-Input Allokationsmodellen der Verbrennung konnte eine erste Version der angestrebten Software programmiert werden. Diese Demoversion erlaubt dem Benutzer eine freie Definition eines Abfall-Lösungsmittelgemisches. Für jedes spezifische Gemisch werden darauf hin die Umweltwirkungen von Verbrennung und Destillation mittels gängiger Ökobilanzmethoden berechnet. Die Demoversion wurde mit den Industriepartnern einzeln diskutiert und Anregungen aufgenommen bzw. Anforderungen eruiert.

Als weiteres Teilprojekt wurde eine grobe Lösungsmittelbilanz für die Schweiz erstellt. Damit konnten die Grössenordnungen der Lösungsmittelflüsse abgeschätzt werden. Dabei zeigte es sich, dass jährlich rund ein Drittel der gesamten importierten Menge an frischen Lösungsmitteln in den Werken der am Projekt beteiligten Industriepartner verwendet wird.

1 Projektziele 2004

Die im vergangenen Jahr durchgeführte Studie über die Abfall-Lösungsmittelbehandlung in der Schweizerischen chemischen Industrie zeigte, dass zur Behandlung von Abfall-Lösungsmittelgemischen hauptsächlich die thermische Verwertung und die Lösungsmittelaufbereitung mittels Destillation eingesetzt werden [4]. Die Erfassung der Umweltwirkungen der Abfall-Lösungsmittelverbrennung kann im Rahmen der Ökobilanzmethodik mit Hilfe der Multi-Input Allokationsmodelle einer Abfall-Lösungsmittelverwertungsanlage in Schweizerhalle [11] und des Gebrauches von Abfall-Lösungsmittel als Brennstoffersatz in der Zementindustrie [10] für spezifische Gemische quantifiziert werden. Deshalb lag der Fokus des zweiten Projektjahres hauptsächlich auf der Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Lösungsmittelrückgewinnung mittels Destillation. Dieses Modell und die erwähnten Modelle zur Bewertung der Verbrennung wurden verwendet, um eine erste Version eines Computertools zu entwickeln, das die Umweltwirkung von Destillation und Verbrennung für benutzerdefinierte Abfall-Lösungsmittelgemische berechnet. Diese Demoversion wurde allen Industriepartnern mit einem Fragekatalog zugesendet, um damit die Bedürfnisse der Industrie genauer zu erfassen. Ein weiteres Projektziel für 2004 war eine grobe Abschätzung der Lösungsmittelströme schweizweit. Damit sollten die Potentiale der beiden Technologien (Verbrennung und Lösungsmittelrückgewinnung) abgeschätzt werden können.

2 Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

2.1 INVENTARMODELL DER DESTILLATION

Die grösste Schwierigkeit zur Erstellung eines mit der Verbrennung vergleichbaren Inventarmodelles war, dass jeder Destillationsprozess im Grunde einzigartig ist, da je nach Reinheitsanforderung an das Destillat, Gemischzusammensetzung und Destillationsequipment die Aufwendungen bzw. die Ausbeute und die Menge und Art der Hilfsstoffe variieren. Allgemeine Informationen über Abfall-Lösungsmitteldestillationen sind daher selten und beschränken sich meist nur auf Fallbeispiele (vgl. z.B. [8,9]). Zur Bestimmung der Umweltwirkung von Destillationsprozessen im Rahmen der Ökobilanzmethodik müssen die folgenden Parameter quantifiziert werden: der Aufwand an Dampf (Heizen), Strom (Pumpen), Stickstoff (Inertisierung), Hilfsstoffen (pH-Korrektur, Waschung der Anlage, Schleppmittel) und Kühlwasser (Kondensator) sowie die Menge an Destillat, Abluft und organischen und wässrigen Rückständen. Das Ziel war, für jeden dieser Parameter zuverlässige und statistisch robuste Wertebereiche zu definieren, die die Variabilitäten auf Grund von unterschiedlichen Gemischzusammensetzungen, Destillatsreinheiten und Destillationsequipment mitberücksichtigen. Zu diesem Zweck wurden in Zusammenarbeit mit der chemischen Industrie Daten zu rund 150 Abfall-Lösungsmitteldestillationen erhoben und statistisch ausgewertet. Die Stichprobe beinhaltete Gemische, deren zurückgewonnene Lösungsmittel Siedepunkte zwischen 50°C und 200°C und einen Feststoffanteil von maximal 10 gew.% hatten. Das Destillationsequipment beinhaltete grosstechnische Destillationsanlagen, die kontinuierlich und batchweise betrieben wurden. In einer ersten Analyse wurden für jeden Parameter statistische Minimum-, Maximum- und Durchschnittswerte aus der gesamten Stichprobe bestimmt. Dazu wurde das empirische 95%-Intervall verwendet, um robustere Werte zu erhalten. Diese Resultate werden in Abbildung 1 gezeigt.

Weiterführend zu dieser deskriptiven Statistik wurde untersucht, wie die Variabilität der einzelnen Parameter beeinflusst wird. Zu diesem Zweck wurde mittels statistischer Tests geprüft, ob die Technologie (Batch- oder kontinuierliche Destillation) oder die Zusammensetzung des Abfall-

Lösungsmittelgemisches (pH, Polarität und Siedepunkt) einen signifikanten Einfluss auf die Variabilität haben.

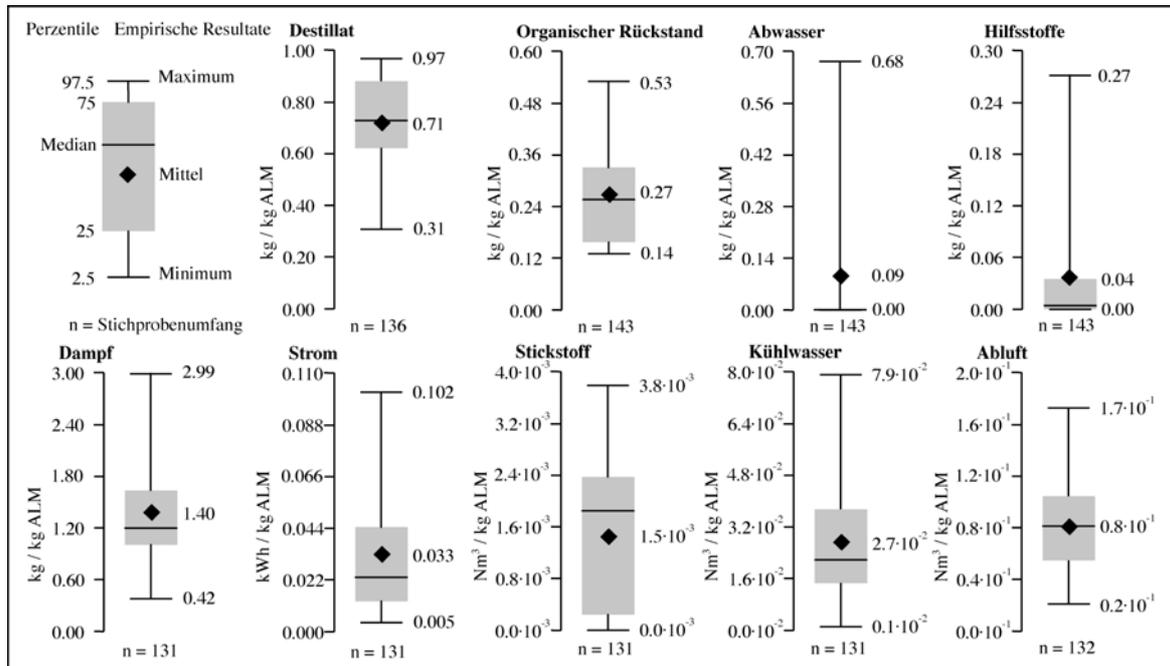


Abbildung 1: Generische Datenintervalle aller Inventarparameter der Destillation. Diese Resultate basieren auf der gesamten Stichprobenmenge von rund 150 Destillationen

Diese Untersuchung ermöglichte die Einteilung der Destillationsparameter in 3 Gruppen. Die erste Gruppe beinhaltet die Inventarparameter, deren Variabilität weder von der Technologie noch von der Zusammensetzung des Gemisches abhängt. Es sind dies Kühlwasser und Strom. Die Inventarparameter der zweiten Gruppe weisen signifikant verschiedene Werte für Batch- und kontinuierliche Destillationen auf. Dazu gehören der Aufwand an Stickstoff und Dampf sowie die Menge an Destillat, organischen Rückständen und Abluft. Die dritte Gruppe beinhaltet Inventarparameter, die von der Zusammensetzung des Abfall-Lösungsmittelgemisches abhängen. Dies sind die Menge Hilfsstoffe und Abwasser. Innerhalb dieser Gruppen war es nun wiederum möglich, empirische 95% Intervalle mit neuen Minimum-, Maximum- und Mittelwerten zu bilden. Diese Wertebereiche sind meist enger und geben daher genauere Wertebereiche an, aber sie erfordern auch ein höheres Mass an Information über einen Destillationsprozess. Zusätzlich zu den empirischen Wertebereichen wurden für jede Untergruppe auch Wahrscheinlichkeitsverteilungen angepasst. Die Beschreibung der Variabilität der Untergruppen mittels solcher Wahrscheinlichkeitsmodelle ermöglicht die Verwendung der Resultate für quantitative Unsicherheitsbetrachtungen, wie beispielsweise Monte-Carlo Analysen [13].

Das Prinzip des Inventarmodells der Destillation ist nun, mit zunehmender Verfügbarkeit von Information mit immer genaueren Wertebereichen zu rechnen. Konkret bedeutet dies, dass wenn keine Information über einen Destillationsparameter zur Verfügung steht, mit generischen Wertebereichen (Maximum- und Minimumwerte) gerechnet wird, wie sie in Abbildung 1 gezeigt werden. Im Falle wenig Information zur Verfügung steht, wie beispielsweise die Technologie der Destillation ist bekannt, werden die genaueren Wertebereiche der Untergruppen verwendet. Schliesslich wird aber bei Vorhandensein der genauen Information (z.B. auf Grund von Messungen an der Destillationskolonne) auch diese im Modell verwendet.

Die genaue Methodik und die ausführlichen Resultate dieses Inventarmodells der Destillation werden im Rahmen einer wissenschaftlichen Publikation in einer gängigen Fachzeitschrift veröffentlicht werden. Eingereicht wird diese Publikation nach Möglichkeit noch bis Ende 2004.

2.2 DEMOVERSION ZUR BEWERTUNG VON VERBRENNUNG UND DESTILLATION

Ein Endziel des Projektes ist die Erstellung einer Software-Applikation, die eine ökologische Bewertung der stofflichen und thermischen Behandlung für spezifische, benutzerdefinierte Abfall-Lösungsmittelgemische ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde eine erste Demoverision entwickelt, die konzeptionell die Funktionsweise einer solchen Software-Applikation aufzeigen sollte. Diese wurde an die Industriepartner zusammen mit einem Fragekatalog verteilt. Die Demoverision ermöglicht es dem Benutzer, ein beliebiges Abfall-Lösungsmittelgemisch aus drei organischen Lösungsmitteln und Wasser zusammenzustellen und Angaben zu den Behandlungstechnologien und Herstellungsprozessen zu machen. Die Verbrennung des Abfall-Lösungsmittels und der Destillationsrückstände wird mit den beschriebenen Multi-Input Allokationsmodellen bewertet. Dazu muss lediglich die Elementarzusammensetzung aus der benutzerdefinierten Eingabe errechnet werden (vgl. [10,11]). Zur Bewertung der Destillation wird das in Abschnitt 2.1 beschriebene Modell verwendet. Daher hängt das Resultat der ökologischen Bewertung stark von der Verfügbarkeit von Informationen über den Destillationsprozess ab. Sind exakte Angaben zu den Prozessparametern (Ausbeute, Energieaufwand, Rückstandsbehandlung etc.) möglich, wird eine genaue Umweltwirkung berechnet. Sind aber keine genauen Angaben möglich, so werden mit Hilfe der generischen Default-Werten Unsicherheitsbereiche abgegrenzt (generische Minimum-, Maximumwerte), die die wahren, unbekanntenen Werte mit hoher statistischer Wahrscheinlichkeit beinhalten. Je weniger Information zur Verfügung steht, desto breiter werden die Unsicherheitsbereiche. Zur Bestimmung der Dampfmenge wurde zusätzlich ein Berechnungsalgorithmus implementiert, der bei genauerer Kenntnis des Destillationsprozesses (z.B. Rücklaufverhältnis) eine gute Abschätzung liefert [1]. Anhand der Massenflüsse wird die Funktionsweise der Demoverision schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Dabei wird gezeigt, welche Inventarwerte je nach Vorhandensein von Information zur Berechnung verwendet werden.

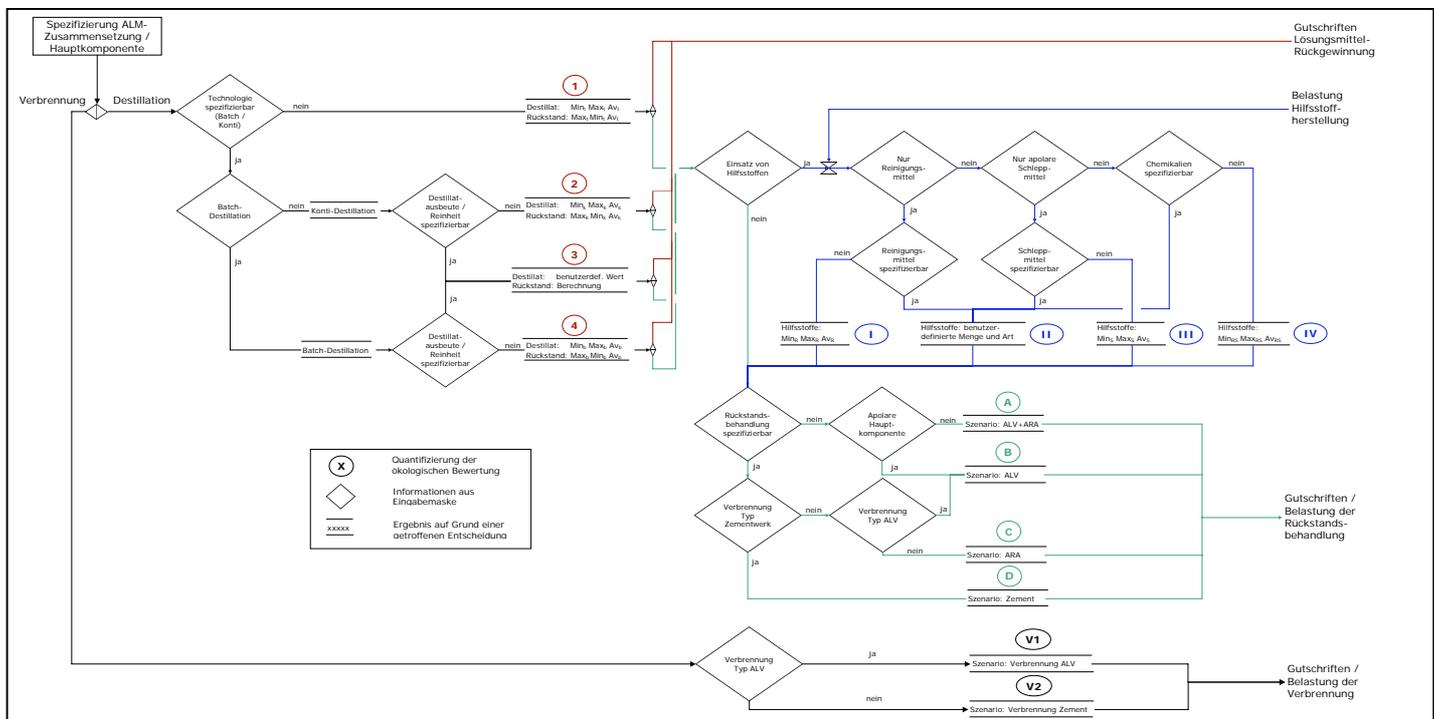


Abbildung 2: Schematische Darstellung der möglichen Entscheidungen, die bzgl. der Bewertung der Massenflüsse gemacht werden können in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Information. Dabei entstehen für die Destillation 64 (4^3) verschiedene Szenarien.

Die Demoversion war ein erster Versuch, bestehende Modelle (Verbrennung, Dampferechnung) mit neu entwickelten (Destillation) in Form eines Computer-Tools zu vereinen und spezifisch auf die Problemstellung des Projektes anzupassen. Dabei verfügt die Demoversion bereits über viele wichtige implementierte Elemente:

- Bewertung mit gängigen Ökobilanzbewertungsmethoden (Eco-Indicator 99 [7], Methode der ökologischen Knappheit [2], Kumulierter Energieaufwand [12]) auf voll aggregierter Stufe
- Generische Default-Wertebereiche für alle Inventar-Parameter der Destillation
- Technologieunterscheidung zwischen kontinuierlichen und Batch-Prozessen
- Algorithmus zur Berechnung des Dampfaufwandes
- Algorithmus zur Bewertung des Hilfstoffeinsatzes
- Multi-Input Allokationsmodelle zur Bewertung der Verbrennung von Abfall-Lösungsmittel und Destillationsrückstand sowohl in einer Abfall-Lösungsmittelverwertungsanlage als auch in Öfen der Zementindustrie.
- Grobes Abschätzverfahren für die Belastung der Rückstandsbehandlung von Destillationen in einer industriellen Abwasserreinigungsanlage.

Die Meinung der Industriepartner zur Demoversion wurde entweder mittels des versandten Fragekatalogs oder durch persönliche Gespräche eingeholt. Dabei wurden Punkte bzgl. des Modellkonzeptes als solches sowie Funktionalität, Handhabung und Benutzerfreundlichkeit bzw. noch fehlende Funktionen diskutiert.

2.3 LÖSUNGSMITTELBILANZ SCHWEIZ FÜR 2001

Mit dem Ziel eine Abschätzung über die theoretischen Potentiale der beiden Technologien Verbrennung und Destillation in der Schweiz zu machen, wurde eine Lösungsmittelbilanz erstellt. Das Referenzjahr dieser Bilanz ist 2001. Die Lösungsmittelflüsse für 2001 sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Die Grundannahme zur Erstellung dieser Lösungsmittelbilanz war, dass in der Schweiz nur unwesentliche Mengen an frischen Lösungsmitteln produziert werden. Damit kann der jährliche Bedarf an frischen Lösungsmitteln direkt aus der Schweizerischen Aussenhandelsstatistik bestimmt werden. Dieser betrug für 2001 rund 400'000t [5]. Ein grosser Anteil dieser Lösungsmittel, rund 120'000t, wurde in den Anlagen der Industriepartner eingesetzt, wobei pro Industriepartner jeweils nur ein Produktionsstandort erfasst wurde. Gemäss der Sonderabfallstatistik 2001 [3] wurden von den importierten Lösungsmitteln 190'000t in der Schweiz verbrannt und rund 600t ins Ausland zur Entsorgung gegeben. Daraus folgt, dass die Lösungsmittelregeneration diese Menge nicht überschreiten kann, ausser ausländisches Abfall-Lösungsmittel würde zur Regeneration hinzugenommen. Dieser Wert ist allerdings höher als das tatsächlich mögliche Potential der Regeneration, da viele Abfallströme sich nicht zur Regeneration eignen, weil sie sehr schwer trennbar sind oder in zu kleinen Mengen anfallen und daher ökonomisch auch nicht rentieren. Die Menge der regenerierten Lösungsmittel konnte nicht bestimmt werden, da prozessintegriertes Recycling nicht quantifiziert wird, bzw. es müssten alle Prozesse einzeln betrachtet werden. Expertenschätzungen zufolge kann die Lösungsmittelrecyclingrate bis zu Faktor 10 betragen [6] (1 Kilogramm Lösungsmittel wird 10mal regeneriert, bis es zentral gesammelt und entsorgt wird). Die verbleibenden 200'000t Lösungsmittel verdampfen gemäss Schätzungen bei deren Anwendung (z.B. Farben oder Lacke) oder werden als Rohstoff für Produktsynthesen verwendet und fallen deshalb auch nicht als Abfall-Lösungsmittel an.

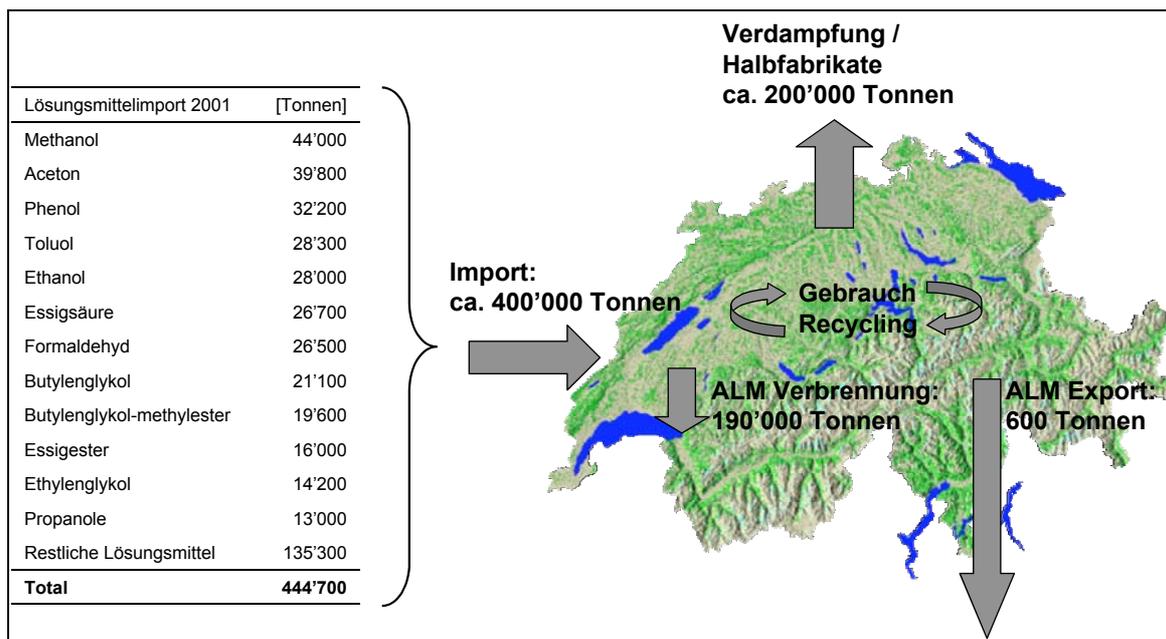


Abbildung 3: Abbildung 3 zeigt schematisch die Lösungsmittelflüsse im Referenzjahr 2001. Rund die Hälfte der 400'000t frischen Lösungsmittel verdampft oder wird als Rohstoff für weitere Produkte verwendet. Die restlichen rund 200'000t werden als Abfall-Lösungsmittel verbrannt. Die Recyclingrate konnte nicht beziffert werden, da prozess- oder allg. firmeninternes Recycling meist nicht quantifiziert wird.

3 Bewertung 2004

Mit der Erstellung des Inventarmodells zur Bewertung von Destillationsprozessen konnte ein wichtiger Schritt in Richtung des erwünschten Software-Tools gemacht werden. Als ausgesprochen positiv ist die Zusammenarbeit mit der Industrie zu werten. Nur dadurch, dass Daten zu 150 Destillationsprozessen zur Verfügung gestellt wurden, war eine solch umfangreiche statistische Auswertung überhaupt möglich. Dies ist eine aussergewöhnlich gute Datensituation für eine Ökobilanzstudie und führte deshalb auch zu statistisch robusten Resultaten.

Die Diskussion der Demoversion zusammen mit den Industriepartnern zeigte, dass sich das Projekt in die richtige Richtung entwickelt. Das Konzept der Demoversion scheint zweckmässig und erfüllt die Erwartungen seitens der Industrie. Die Implementierung weiterer notwendiger Funktionen wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

4 Ausblick 2005

Ein wichtiges Ziel für 2005 ist, die Demoversion zu einer Vollversion weiterzuentwickeln. Dazu werden noch einige neue Funktionen implementiert werden. Diese entsprechen den Bedürfnissen der Industrie oder werden auch mit dem Hintergrund einer besseren ökologischen Bewertung eingebaut. Folgende Erweiterungen sind beabsichtigt:

- Erweiterung des Tools mit Lösungsmittelinventaren, die für die Schweizerische Pharma- und Spezialitätenchemie wichtig sind.
- Einbezug der wichtigsten Emissionsflüsse und Ressourcenverbräuche in die Bewertung. Dies ergänzt die ökologische Bewertung auf vollaggregierter Stufe.
- Bewertung von CO₂-Emissionen und Energiebilanz
- Flachdestillation zur Entfernung von Salzen und weiteren wasserlöslichen Verunreinigungen (Vorreinigung zur Destillation)
- Regenerierung mehrerer Lösungsmittel aus einem Gemisch (Mehrkomponentengemisch)
- Einbezug von Transport mit Bahnkesselwagen oder per LKW
- Berücksichtigung von Unsicherheiten in den Modellen zur Verbrennung (Unsicherheit der Emissions- und Gebrauchsfaktoren sowie der Transferkoeffizienten)
- Transparenter Programmcode, damit die Funktionsweise der Software nachvollzogen werden kann

Neben der Erweiterungen des Software-Tools wird im nächsten Jahr auch die Quantifizierung der methodischen Unsicherheiten ein Schwerpunkt sein. In einer solchen quantitativen Unsicherheitsbetrachtung werden die Unsicherheiten der Emissionsflüsse und Ressourcenverbräuche mittels Wahrscheinlichkeitsfunktionen modelliert. Dadurch kann die gesamte Unsicherheit der einzelnen Größen über den ganzen Lebenszyklus ebenfalls als Wahrscheinlichkeitsfunktion ausgedrückt werden. Dazu werden probabilistische Modelle wie Monte Carlo Analysen [13] angewendet werden. Das Ziel dieser Analysen ist, zu prüfen, ob sich durch die Verwendung präziser Prozessinformation anstelle von generischen Wertebereichen im Destillationsmodell überhaupt eine signifikante Verbesserung ergibt, wenn die gesamte Unsicherheit der einzelnen Flüsse betrachtet wird. Zudem soll ermittelt werden, ob der Vergleich von Verbrennung und Destillation unter Berücksichtigung unter Berücksichtigung der Unsicherheit noch zu eindeutigen Resultaten führen kann, bzw. wie Resultate interpretiert werden müssen. Dies soll anhand eines Fallbeispiels berechnet werden. Daten dazu wurden bereits im vergangenen Jahr erhoben. Das Fallbeispiel wird auch dazu benutzt werden, die generischen Wertebereiche zu validieren.

5 Referenzen

- [1] Bieler, P: 2004. Analysis and Modelling of the Energy Consumption of Chemical Batch Plants. Dissertation ETH no. XXX. Environmental and Safety Technology Group. ETH Zurich.
- [2] BUWAL: 1998. Bewertung von Ökobilanzen mit der Methode der ökologischen Knappheit - Ökofaktoren 1997. SRU Nr. 197. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL).
- [3] BUWAL: 2002. Sonderabfallstatistik (VVS Statistik) 2001 (http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/fachgebiete/fg_abfall/zahlen/statistiken/2001).
- [4] Capello, C: 2003. Abfall-Lösungsmittelverwertung in der chemischen Industrie, Phase 2. BfE-Jahresbericht 2003 (Projekt Nr. 100065). ETH Zürich. Zürich.
- [5] Eidgenössische Oberzolldirektion: 2003. Schweizer Aussenhandel 2002: Statistik nach Waren und Ländern (Statistics of Swiss External Trade 2002). 4/4. Bern.
- [6] Expertengremium: 2003-2004. Persönliche Mitteilung, Expertengremium des Projekts "Abfall-Lösungsmittelverwertung in der chemischen Industrie, Phase 2" (www.sust-chem.ethz.ch/research/lifecycle/solvents.html) bestehend aus Vertretern von Ciba Spezialitäten-chemie AG, Ems-Dottikon AG, Lonzagroup Ltd., Novartis Pharma AG, Hoffman-La Roche AG, Siegfried Ltd. und Valorec Services AG.
- [7] Goedkoop, M and Spriema, R: 2000. The Eco-Indicator 99: A Damage orientated Method for Life-Cycle Impact Assessment. Methodology report. Pre Consultants B.V.
- [8] Hofstetter, T, Capello, C, and Hungerbühler, K: 2003. Ein ökologischer Vergleich der Verbrennung und Rektifikation von Abfalllösungsmitteln. Chemie Ingenieur Technik. (75). 1-2. 154-160.
- [9] IFEU - Institute for Energy and Environmental Research Heidelberg: 2002. Bewertung der Umweltverträglichkeit von Entsorgungsoptionen - Methodenentwicklung und Durchführung einer vereinfachten Bewertung und deren beispielhafte Ueberprüfung an vier Abfallarten. Ministerium für Umwelt und Verkehr, Reihe Abfall 63.
- [10] Seyler, C, Helleg, S, Monteil, M, and Hungerbühler, K: 2004. Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry: A Multi-Input Allocation Model. International Journal of LCA. (Online First <http://dx.doi.org/10.1065/lca2004.08.173>).
- [11] Seyler, C, Hofstetter, T, and Hungerbühler, K: 2004. Life Cycle Inventory for Thermal Treatment of Waste Solvent from Chemical Industry: A Multi-Input Allocation Model. Journal of Cleaner Production. accepted.
- [12] VDI: 1997. Cumulative Energy Demand - Terms, Definitions, Methods of Calculation. VDI-Richtlinien 4600. Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf.
- [13] Vose, D: 2000. Risk Analysis: A Quantitative Guide. 2nd Edition. John Wiley & Sons. Chichester. 0-471-99765-X