

Bereitstellung von Rezyklaten mit reduzierten Emissionen

Kunststoffe physikalisch recyceln

Neben chemischen Recyclingtechnologien bieten kontinuierliche physikalische, werkstoffliche Recyclingverfahren fortschrittliche und wirtschaftlich attraktive Alternativen für die Schmelzaufreinigung. Das Fraunhofer ICT hat das schleppmittelunterstützte Stripping und das extraktive Extrusionsverfahren analysiert.



Pilotanlage zur extraktiven Extrusion am Fraunhofer ICT in Pfinztal. © Fraunhofer ICT

Strenge gesetzliche Umwelt- und Gesundheitsauflagen, vorgeschriebene Mindestmengen von Rezyklatanteilen, die Reduktion von CO₂-Emissionen oder aber die Nachfrage von Konsumenten nach hochwertigen Produkten aus Rezyklaten haben dazu geführt, dass die Anforderungen an Emissionen und an die Materialreinheit immer stärker in den Fokus der Industrie rückt. Neben chemischen Recyclingtechnologien bieten physikalische, werkstoffliche Recyclingverfahren fortschrittliche und wirtschaftlich attraktive Alternativen für die Schmelzaufreinigung und ermöglichen die Bereitstellung von Rezyklaten mit reduzierten Emissionen und Kontaminationen.

Am Fraunhofer ICT stehen zwei verschiedene kontinuierliche Technologien zur Verfügung: das schleppmittelunterstützte Stripping und das extraktive Extrusionsverfahren. Bei beiden Verfahren werden während der Extrusion auf

die jeweilige Trennaufgabe abgestimmte Fluide zur Verbesserung der Reinigungsleistung eingesetzt. Schwerpunkte im Stripping sind die Entfernung von geruchsintensiven Stoffen und/oder die Entfernung von Nebenprodukten aus der Vorverarbeitung wie Druckfarben oder Haftvermittlern. Im Gegensatz zum Stripping eignet sich das extraktive Extrusionsverfahren darüber hinaus für die Dekontamination von in die Polymermatrix migrierten Substanzen wie Ölen und Geruchsstoffen oder zwischenzeitlich regulatorisch nicht mehr erlaubten Additiven, die in der vorherigen Anwendung notwendig waren. Beide Verfahren unterscheiden sich im technologischen Aufwand bei der Adaption an einen vorhandenen Doppelschneckenextruder. Da der schleppmittelunterstützte Prozess im Vergleich zu dem extraktiven Extrusionsprozess wesentlich einfacher zu integrieren ist, sollte dieses Verfahren in

der Regel favorisiert Anwendung finden, sofern es die physikalischen Materialparameter erlauben.

Stripping: Ein Schleppmittel entfernt unerwünschte Bestandteile

Beim Strippingprozess wird das Polymer über den Haupttrichter in den Extruder eindosiert. Nach der Aufschmelzzone verhindert eine Schmelzedichtung einen Rückfluss des Schleppmittels. Anschließend wird das Schleppmittel in das Polymer eingemischt. In der Entgasungszone wird es mit den gelösten, unerwünschten Bestandteilen vakuumtastig und das gereinigte Polymer schließlich über die Düse ausgetragen. Ein entscheidender Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, dass bei entsprechender Auslegung der Anlagen wenig zusätzliche Scherenergie eingebracht und somit das Material sehr schonend verarbeitet wird.

Für das Stripping-Verfahren können eine Vielzahl von Schleppmitteln je nach der Aufgabe ausgewählt werden. Als gängige Schleppmittel eignen sich beispielsweise Wasser (H₂O), Stickstoff (N₂) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) sowie Alkohole. Insbesondere CO₂ hat sich im Stripping als effektives Schleppmittel erwiesen. CO₂ löst sich sehr gut in Polymeren und verbessert so den Abtransport der flüchtigen Stoffe im Entgasungsschritt. Allen Schleppmitteln gemeinsam ist, dass ihre Zudosierung aufgrund der Viskositätsreduktion des Polymers zu einer schnelleren Erneuerung der Schmelzeoberfläche führt und somit eine erhebliche Verbesserung der Entgasungsleistung im Extruder erzeugt wird.

Die Reinigungsleistung kann durch den eingesetzten Anteil an Schleppmittel gesteuert werden. Die Analyse der Emissionen erfolgt meist nach der VDA 277 (Headspace GC) oder der VDA 278 (Thermodesorptionsanalyse). Beide

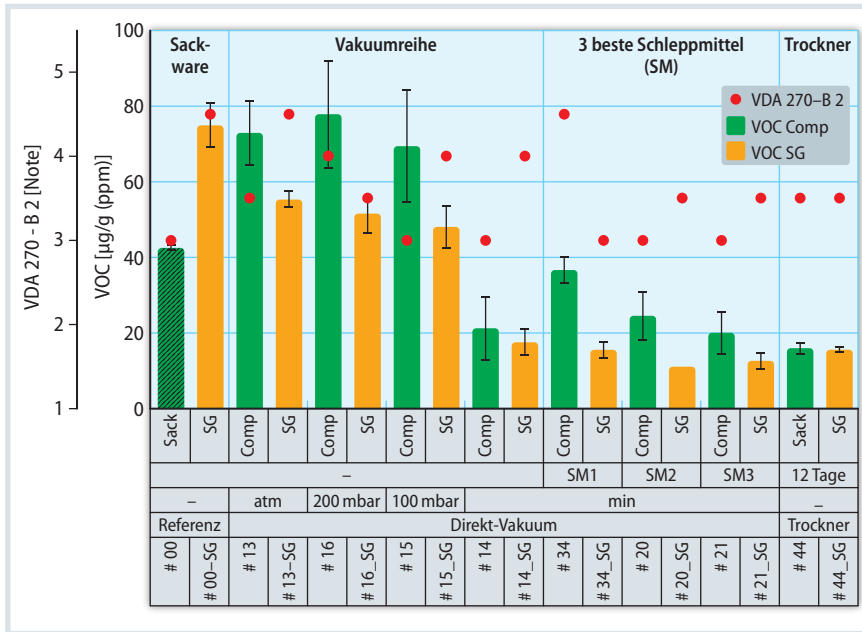


Bild 1. Ermittelte Kennwerte für die VOC-Emissionen und Geruch nach der Behandlung im Stripping-Prozess. (Comp = nach Extrusion, SG = nach Spritzgießen) Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

Normen erfassen die Konzentration an flüchtigen organischen Verbindungen (sogenannten VOC) und bewerten diese anhand von geeigneten Prüfparametern. Im Gegensatz zu Emissionen ist die Geruchsreduzierung lediglich subjektiv erfassbar, da jedes Individuum den Geruch anders wahrnimmt. Der olfaktorische Eindruck eines Produktes korreliert auch nur selten mit den Daten aus der Emissionsanalyse und ist somit nur bedingt messtechnisch erfassbar. Der Erfolg einer Geruchsreduzierung wird daher über ein Prüfpanel evaluiert (Geruchstest nach VDA 270). Alternativ zeigen erste Versuche am Fraunhofer ICT gemäß der neuen Norm ISO 16000-28 auch eine Anwendbarkeit auf Kunststoff-Granulate. Bei dieser Methode führen ein speziell trainiertes Geruchspanel und der Einsatz von Vergleichsmaßstäben zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Etwas aufwendiger: die Extraktion

Der Extraktionsprozess ist bis einschließlich der ersten Dichtzone analog zum Schleppmittelprozess aufgebaut. Das als Extraktionsmittel fungierende überkritische CO₂ wird nach der Dichtzone in den Extruder eindosiert und in der Extraktionszone parallel zur Schmelze im Freiraum zwischen Schnecke, Zylinder und Schmelze eingearbeitet. Ein Teil des CO₂ löst sich dabei in der Schmelze. Am Ende der

Extraktionszone wird das CO₂ gemeinsam mit den im CO₂ gelösten Kontaminationen aus der Schmelze herausgeführt.

Nach der Ausleitung in eine Entspannungsrichtung (Phasenseparator) wird das überkritische CO₂ schließlich entspannt. Aufgrund des Druckabfalls sinkt die Löslichkeit in CO₂ und die gelösten Kontaminationen fallen aus. Je nach Rentabilität und eingestelltem CO₂-Durchsatz kann auch eine Wiedergewinnungsanlage für Schleppmittel eingesetzt werden. Beim Extraktionsprozess wird vornehmlich CO₂ im überkritischen Zustand verwendet. Aber auch andere Flüssigkeiten wie Wasser oder Alkohole sind darüber hinaus realisierbar. Ähnlich wie beim Strippingprozess kann die Extraktionsleistung mit dem eingesetzten Anteil an überkritischem CO₂ sowie durch die Verwendung eines weiteren kontaminationsspezifischen Lösungsmittels gesteuert werden.

Im Rahmen einer Studie wurde das Potenzial des Schleppmittelprozesses (SM) zur Entfernung von geruchsintensivierenden Bestandteilen und flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) aus recykliertem Polypropylen untersucht. Hierfür wurden die sieben Schleppmittel H₂O, CO₂, N₂, Ethanol, Isopropanol und zwei kommerzielle Additive eingesetzt. Zum Vergleich wurde parallel eine Referenzprobe in einem Granulat-trockner für zwei Wochen zur Simula- »

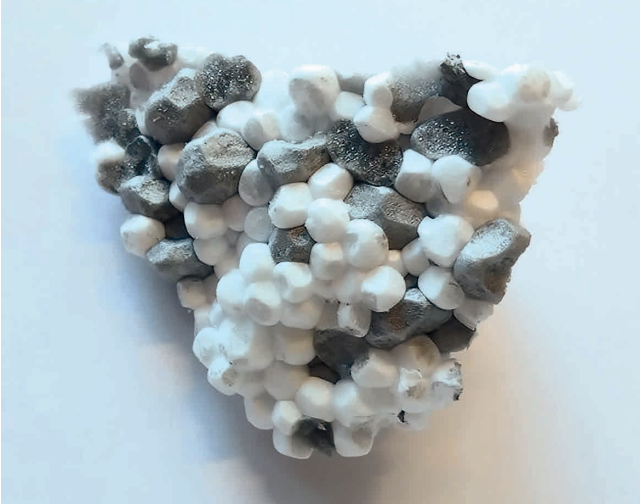


Bild 2. Ausgangsmaterial EPS. © Centexbel

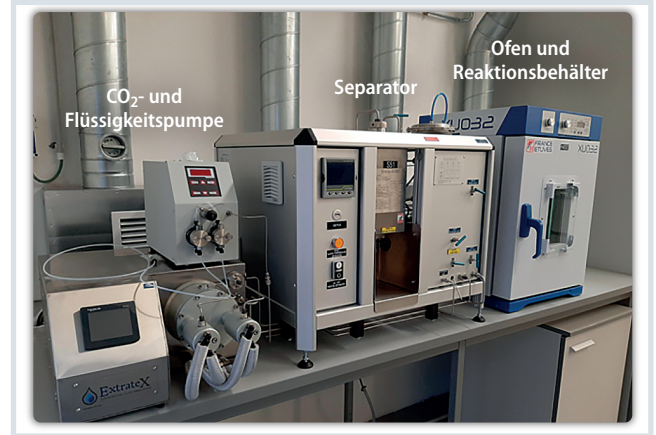


Bild 3. Der Reaktor bei Centexbel mit Flüssigkeitspumpe, Reaktionsraum im Ofen und einem Separator zur Trennung der Kontamination.

© Centexbel

Info

Text

Irma Mikonsaari ist wissenschaftliche Mitarbeiterin im Produktbereich Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) und Koordinatorin des europäisch geförderten Projekts CREAToR;

Irma.Mikonsaari@ict.fraunhofer.de

Dr. Elke van de Walle ist wissenschaftliche Mitarbeiterin im Bereich „Plastics, Processing & Recycling“ am belgischen Textilforschungsinstitut Centexbel;

evw@vkc.be

Dr. Kevin Moser leitet die Gruppe Materialentwicklung und Compoundiertechnologien im Produktbereich Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT);

Kevin.Moser@ict.fraunhofer.de

Dank

Die Autoren widmen diese Veröffentlichung dem Andenken an ihren Institutsleiter Prof. Dr. Peter Elsner und danken ihm damit für die große Unterstützung und freundschaftliche Begleitung.

Das Projekt CREAToR wurde mit Mitteln des Forschungs- und Innovationsprogrammes Horizon 2020 der Europäischen Union gefördert (# 820477).

Digitalversion

Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

tion einer Siloentgasung behandelt. Die Ermittlung der VOC-Emissionen und Geruchsnoten wurde an Granulaten und anschließend daraus mittels Spritzgießen hergestellter Platten durchgeführt.

Die Auswertung (**Bild 1**) zeigt sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Geruchs- und Emissionsreduzierung durch das Stripping-Verfahren, sowohl an den Granulaten als auch an den spritzgepressten Platten. Ausgehend von der Referenzprobe steigen die Emissionen nach Extrusion und Spritzgießen deutlich an. Eine Reduktion kann erst durch den Einsatz von Vakuum und durch eine zunehmende Vakuumintensität beobachtet werden. Hohe absolute Vakuumdrücke sowie eine ausschließliche atmosphärische Entgasung sind nahezu wirkungslos. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass niedrige absolute Vakuumdrücke für die Erzielung geringer Emissionen notwendig sind (#14), aber zu unverändert hohen Geruchsnoten führen. Erst die zusätzliche Einbringung von Schlepptiteln begünstigt eine weitere Reduzierung der Geruchswerte. Für das untersuchte Polypropylen zeigen sich H₂O und CO₂ als die effektivsten Schlepptitel für Emission und Geruch, siehe **Bild 1**. Auch die Ergebnisse der Entgasung im Granulat-trockner zeigen gute Ergebnisse für VOC und Geruch, sie sind jedoch zeitaufwendig und vergleichsweise energetisch ungünstig.

Das Fraunhofer ICT koordiniert das europäisch geförderte Projekt CREAToR zur Beseitigung nicht mehr gesetzlich erlaubter Additive aus Polymeren, um diese wieder als Rezyklate einzusetzen.

Mit verbotenen Stoffen umgehen

In CREAToR werden insbesondere gefährliche und bereits verbotene bromhaltige Flammenschutzmittel aus Abfallströmen wie Polystyrol (PS)-Schaumstoff (**Bild 2**) unter Verwendung der extraktiven Extrusion aufgereinigt. Aus den gereinigten Polymeren entstehen wieder neue hochwertigen Anwendungen beispielsweise im Bausektor, im Automobilbereich und im 3D-Druck.

Die ersten Experimente wurden für die Flugzeugindustrie anhand von Isolationspanels im Batch-Maßstab durchgeführt, um die Extraktionseffizienz verschiedener Lösungsmittel bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Druck) zu untersuchen. Danach wurden die Parameter auf die kontinuierliche Verarbeitung übertragen. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden für die Extraktion zwei Pilotlinien aufgebaut, die auf der Verwendung von umweltfreundlichen Extraktionslösungsmitteln basieren, nämlich tief eutektischen Lösungsmitteln und überkritischem CO₂. Die Pilotanlage beim belgischen Institut Centexbel ist zur Durchführung von Extraktion bei bis zu 150 °C und 700 bar in Batch geeignet (**Bild 3**). Die kontinuierliche extraktive Extrusionsanlage am Fraunhofer ICT ist in der Lage, Polymerströme bis zu 10 kg/h mit einem CO₂-Volumenstrom von 300 g/h bei Drücken über 120 bar und Temperaturen über 160 °C zu behandeln (**Titelbild**). Erste Extraktionsversuche lieferten vielversprechende Ergebnisse. ■