



Projektverbund ForCycle – Ressourcenstrategie für Bayern
unter besonderer Berücksichtigung von Sekundärrohstoffen

Abschlussbericht

Recycling von Metall-Kunststoffverbunden und
Hybridwerkstoffen

Projektlaufzeit: 01.03.2014 – 31.12.2016

ausgeführt durch:

Dr. Martin Schlummer, Fabian Knappich, M.Sc.

Fraunhofer-Institut Verfahrenstechnik und Verpackung IVV
Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling (VR)
Giggenhauser Str. 35, 85354 Freising, www.ivv.fraunhofer.de

Tel.: 08161-491-750, Fax: -777; Email: martin.schlummer@ivv.fraunhofer.de

Freising, im Dezember 2016



Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	1
Ausgangssituation und Zielstellung	2
Screening und Auswahl	4
Technische Lösungsstrategien	6
Modellabfall 1: Hybridbauteile.....	12
Abfallstrom	12
Lösungsansatz.....	13
Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse	14
Fazit und ökonomische Bewertung.....	19
Modellabfall 2: Automobil-Frontscheinwerfer	22
Abfallstrom	22
Lösungsansatz.....	23
Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse	24
Fazit.....	29
Modellabfall 3: Galvanisierte Kunststoffabfälle	31
Abfallstrom	31
Lösungsansatz.....	34
Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse	35
Fazit und ökonomische Bewertung.....	40
Zusammenfassung	42
Ausblick.....	43



Abstract

Drei Kategorien von Metall-Kunststoffverbunden, oberflächlich metallisierte Kunststoffe, kunststoffumspritzte Metallteile und gefügte Verbundprodukte, werden durch ein schonendes lösemittelbasiertes Verfahren (CreaSolv® Prozess) so getrennt, dass parallel hochwertige Kunststoff- und Metallrezyklate entstehen.

Nach der Identifizierung geeigneter Modellabfälle aller drei Kategorien in einer anfänglichen Screeningphase wurden diese Verfahren im Berichtszeitraum im Labor- und kleintechnischen Maßstab entwickelt und optimiert. Besonders aussichtsreich entwickelt sich das Verfahrenskonzept für Abfälle galvanisierter Kunststoffe.



Ausgangssituation und Zielstellung

Die zunehmende Komplexität der heutigen Produkte stellt immer höhere technische Anforderungen an einzelne Bauteile. Gleichzeitig werden geringe Preise und niedrige Bauteilgewichte gefordert. Diese Anforderungspalette kann allerdings oft nicht mehr von einem Material allein erfüllt werden, so dass verstärkt Verbunde aus zwei oder mehr Materialien oder fest verbundene Bauelemente aus zwei Materialkomponenten zum Einsatz kommen.

Die Produktion solcher Hybridwerkstoffe ist aufwendig. So wird z.B. ein Kunststoff nach dem Spritzguss durch eine Abfolge von Oberflächenbehandlungsprozessen galvanisiert (verchromt) oder ein komplex geformtes Metallteil in speziellen Anlagen mit einem Kunststoff umspritzt. Auch fest verbundene Bauelemente wie z.B. Kabel bedürfen komplexer Fertigungsanlagen.

Beim Anfahren entsprechender Prozessanlagen entstehen deshalb in der Regel Produktionsabfälle, die aus mindestens zwei Materialkomponenten bestehen. Auch bei der Qualitätskontrolle werden immer wieder ganze Produktionsbatches aussortiert. In der Folge entstehen beim Produzenten wechselnde Abfallmengen, die üblicherweise nicht mit der vor Ort verfügbaren Technik in Reinkomponenten getrennt und somit auch nicht wieder in die Produktion zurückgeschleust werden können.

Beim Recycling von solchen Verbundmaterialien beschränkt man sich in der Regel auf die werthaltigste Komponente – es erfolgt keine Auftrennung in die einzelnen Bestandteile. Dadurch wird nur ein geringer Teil des eigentlichen Materialwertes Erlöst. Hinzu kommt, dass die nicht verwertete Komponente den Recyclingprozess häufig stört und die Wirtschaftlichkeit negativ beeinflusst.

Nach dem Stand der Technik und der Forschung werden zum Recycling komplexer Strukturen zunächst Zerkleinerungsverfahren eingesetzt (Schredder, Mühlen etc.) und der Verbund im Folgenden mechanisch aufgeschlossen. Dazu werden u.a. Rotorprallmühlen eingesetzt, die z.B. in der Lage sind, Aluminium-Kunststoffverbunde, PVC-Metallverbunde (Fensterprofile), aber auch komplexe Verbunde wie bestückte Leiterplatten zu trennen. Dabei verkugelt das FE oder NE-Metall infolge der mechanischen Beanspruchung und separiert sich weitgehend vom Restmaterial. Nachteilig an diesen Verfahren sind der hohe Dissipationsgrad und die teilweise hohen Verluste der Metalle mit dem Mahlstaub. Eine Rückgewinnung der Kunststofffraktion erfolgt mit diesen Technologien in der Regel nicht, da Rezyklate aus Kunststoffstaubfraktionen infolge der großen Oberfläche keiner hohen Temperatur/Zeit-Belastung ausgesetzt werden können und nur noch geringe werkstoffliche Qualitäten erreichen. So werden sie meist nicht werkstofflich, sondern stattdessen als Reduktionsäquivalent in thermischen Prozessen verwendet.¹

¹ Martens, H.: Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (2011)



Das hier berichtete Teilprojekt „Recycling von Metall-Kunststoffverbunden und Hybridwerkstoffen“ des FORCYCLE Projektverbundes beabsichtigt daher die Nutzung solcher Produktionsabfälle als Sekundärrohstoff für die jeweiligen Einzelkomponenten, d.h. Kunststoffe und Metalle. Das übergeordnete Ziel liegt in der vollständigen Trennung der Komponenten und in der anschließenden werkstofflichen Wiederverwendung, wobei mechanische und lösemittelbasierte Trennverfahren Anwendung finden.

Im Gegensatz zu den beschriebenen mechanischen Verbundaufschlussverfahren nach dem Stand der Technik wird dabei auch die zerstörungsfreie Rückgewinnung der Metallteile angestrebt. Die häufig aufwendig gefertigten Metallteile haben einen Produktwert, der weit über dem reinen Materialwert des Metalls liegt. Die Rückgewinnung dieser Teile aus Abfallströmen schont damit nicht nur die Ressourcen dieses Metalls, sondern erspart auch die hohe Veredelungsenergie, die zur Formung dieser Metallteile notwendig ist.

Um diese Ziele zu erreichen wurden in einer ersten Screeningphase Verbundabfälle mit hohem Ressourcenpotential identifiziert. Von zehn potentiellen Metall-Kunststoffverbunden wurden sechs Modellabfälle im Labormaßstab näher auf ihre Löslichkeit mit CreaSolv® Lösemittelformulierungen und die Trennbarkeit von Kunststoff- und Metallkomponente untersucht. Auf Grundlage dieser Ergebnisse fand die Auswahl von drei wirtschaftlich interessanten Abfallströmen der Kategorien oberflächenmetallisierte Abfälle, umspritzte Verbunde und fest gefügter Teile mit Modellcharakter statt, für die abfallspezifische Recyclingprozesse entwickelt wurden. Durch geeignete Prozesskaskaden und unter Nutzung verwandter Technologien sollte die Wirtschaftlichkeit des Recyclings erreicht werden.



Screening und Auswahl

Im gesamten Berichtszeitraum wurden Firmen kontaktiert, die Produktionsabfälle von Metall-Kunststoffverbunden erzeugen oder bearbeiten. Ziel war es, Abfälle zu identifizieren, die aus wissenschaftlicher, werkstofflicher und ökonomischer Sicht einen geeigneten Input für die anvisierte Verfahrensentwicklung darstellen. Um nach einer erfolgreichen Technologieentwicklung Lösungen für ein möglichst breites Spektrum an Verbundabfällen anbieten zu können, sollten dabei möglichst drei verschiedene Verbundkategorien abgedeckt werden:

- 1) Oberflächenmetallisierte Kunststoffabfälle
- 2) Kunststoffumspritzte Metalle
- 3) Komplexe, fest gefügte Produkte

ZU Beginn wurden bis zu 10 Verbundabfälle untersucht, die nach Internet-Recherche bei verbundenen und neu kontaktierten Unternehmen identifiziert wurden. Die für die Identifizierung des geeigneten Abfalls notwendigen Kriterien sind in Abbildung 1 dargestellt.

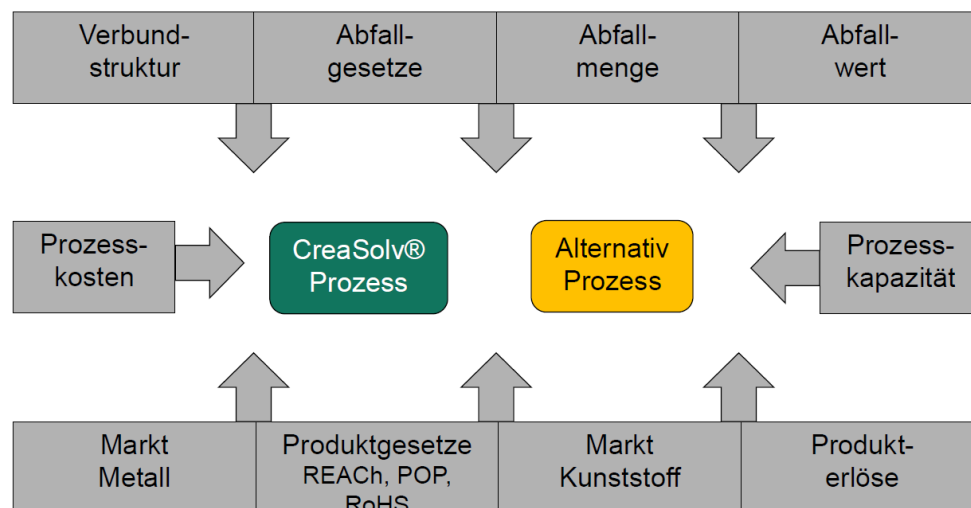


Abbildung 1: Kriterien der Abfallauswahl

Laborversuche mit 6 Modellabfällen

Sechs der gelieferten Abfälle wurden im Labor mit einer Reihe von CreaSolv® Formulierungen behandelt, um eine geeignete Verbundtrennung zu erreichen. Ergebnis der Untersuchungen war, dass für die genannten Matrixpolymere geeignete Lösungsmittel gefunden wurden, die die nichtpolymeren Verbundbestandteile in ausreichendem Maß freilegen können. In weiteren Arbeiten wurden die Lösedauer und die Beladung der Lösungsmittel optimiert.

Ebenso, wurden umfangreiche Laborstudien zur mechanische Trenntechnik und zur sensorgestützten Kunststofferkennung durchgeführt.



Verfahrenstechnische Optimierung und Produktion von Kleinmustern zur orientierenden Marktwertmittlung

Nach dem Beleg der generellen Recyclingfähigkeit im Labor wurden Optimierungsarbeiten durchgeführt, die auf die geeignete Separationstechnik von Polymerlösung und nichtpolymeren Verbundbestandteilen abzielten. Hier wurden in erster Linie Grob- und Feinfiltrationstechniken sowie Trocknungsoptionen getestet und für die jeweiligen Abfälle angepasst. Im Labormaßstab wurden zudem kleine Handmuster der recycelten Kunststoffe erstellt. Diese wurden chemisch-physikalisch charakterisiert, da die produzierten Mengen für die üblichen kunststofftechnischen Tests nicht ausreichen. Diese Daten weisen auf eine hohe Qualität der Recyclingpolymere. Bei geeigneten Einsatzfeldern wird derzeit mit Rezyklat-Erlösen im Bereich von 70 – 80 % des Neupreises gerechnet.

Auswahl von 3 Verbundabfällen

In der Kategorie „oberflächlich metallisierter Verbund“ fiel die Wahl auf Galvanikabfälle der *WAFA* (Augsburg). Diese liefern insbesondere nach einer Vermahlung und Schmelzefiltration bei *Sysplast* (Nürnberg) hochwertige Polymere und Metallkonzentrate mit einem Kunststoffrestgehalt von ca. 25%. Diese Abfälle waren den CD-ROM-Abfällen der *Newcycle* (Sangershausen) und den beschichteten Spritzgussteilen der *HBW-Gubesch* (Wilhelmsdorf) in Bezug auf Abfallverfügbarkeit (auch bei Mitbewerbern) und Werthaltigkeit der gewonnenen Fraktionen überlegen. Ausschlaggebend für die Entscheidung waren aber der hohe Kooperationswille und das große Engagement der beteiligten Unternehmen.

Die Suche nach kooperationswilligen Lieferanten für Abfälle umspritzter und festgefügtter Verbunde gestaltete sich schwieriger. Erst im April 2015 wurde mit der Firma *psm protech GmbH & Co. KG* ein bayerischer Produzent spezifiziert, der große Stückzahlen umspritzter Metallteile produziert und nennenswerte Abfallmengen der Verbunde erzeugt. Sowohl die hier verarbeiteten technischen Polymere (Polybutylenterephthalat (PBT), Polyphthalamide (PPA, partiell aromatische Polyamide)) als auch die metallischen Komponenten (Kupfer-Zinn-Legierungen) besitzen, bedingt durch die hohen Qualitätsansprüche, einen hohen Materialwert.

Im Hinblick auf gefügte Produkte wurden zunächst Kabelabfälle der Firma *LEONI* geprüft und favorisiert. Auch die entsprechenden Laborarbeiten erweisen sich als aussichtsreich, allerdings waren die Mengen 2014/2015 nicht in größeren Mengen verfügbar (Rahmenvertrag mit großem Entsorger). Als Alternative wurden im 3. Quartal 2015 mit den Firmen *Automotive Lighting GmbH* und *ZKW Lichtsysteme GmbH* zwei Automobilzulieferer im Bereich Frontscheinwerfer akquiriert, bei denen signifikante Abfallmengen hochkomplexer gefügte Produkte entstehen. Das hohe Wertschöpfungspotential liegt bei diesen Abfällen in der großen Anzahl an verbauten und teilweise hochpreisigen Elementen, die Herausforderung in der immensen Dissipation (bis zu 500 Einzelteile in einem Produkt). Das Wertstoffpotential umfasst u.a. mehrere unterschiedliche und teils metallisierte Kunststofftypen, Metalle, elektrische und optische Bauteile.



Technische Lösungsstrategien

Technologisch werden die genannten Ziele durch eine Prozesskaskade aus bestehenden Prozessen avisiert, die für die jeweiligen Abfälle explizit entwickelt sowie am Ende technisch und wirtschaftlich evaluiert wurden. Diese Prozesskaskaden umfassen dabei Vermahlungs- und Sortierprozesse, lösungsmittelbasierte Recycling- und Verbundtrennungstechniken, die in Aggregaten der Entbinderungstechnologie ausgeführt werden, Compoundiertechniken zur inline Filtration (hochkapazitative Schmelzefiltration) und inline-Trocknung (Vakuum-Extrusion). Begleitet werden diese Arbeiten durch eine intensive Begleitanalytik zum Nachweis der erfolgreichen Verbundtrennung sowie die Qualitätssicherung der separierten Polymere und Metalle.

Zerkleinerung

Die mechanische Zerkleinerung ist als Grundoperation die Voraussetzung für nahezu alle weiteren Aufbereitungsverfahren, da sie Werkstoffverbindungen aufschließt und parallel bestimmte Stückgrößenverteilungen, die sich aus den Anforderungen der nachgeschalteten Stoffsortierung ergeben, herstellen kann. Zerkleinerungsprozesse werden nach der Stückgröße des Aufgabegutes unterteilt in:

- Grobzerkleinerung $d > 100$ mm Brecher
- Mittelzerkleinerung $d = 100 \dots 5$ mm Brecher
- Feinzerkleinerung $d = 5 \dots 0,1$ mm Mühlen
- Feinstzerkleinerung $d < 0,1$ mm Mühlen

Angepasst an die jeweiligen Modellabfälle kamen innerhalb des Projektes unterschiedliche Zerkleinerungstechniken zum Einsatz. Dazu zählen Kryo- und Schlagkreuzmühlen im Labormaßstab aber auch Feinprallmühlen der Firma *HOSOKAWA ALPINE Aktiengesellschaft* oder Rotorschredder der Firmen *Erlos GmbH* sowie *BAMETA GmbH*.

Sensorgestützte Sortierung

Sensorgestützte Sortierprozesse arbeiten über eine automatische visuelle Erkennung durch optoelektronische, spektroskopische oder elektromagnetische Verfahren kombiniert mit der exakten Ortsbestimmung der Einzelstücke mit Geschwindigkeiten bis zu 3000 Stück/s. Der materialspezifische Austrag erfolgt üblicherweise durch Druckluftimpulse. Für Sensoren klassischer optischer Sortiermaschinen wird deren Grenze bei der Sortierung schwarzer Kunststoffe erreicht, weil der zum Schwärzen eingesetzte Ruß die elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich absorbiert. Zwei neuen innovativen Verfahren gelingt diese bislang problematische Detektion von reflexionsarmen dunklen und schwarzen Kunststoffen auf gutem Niveau mit unterschiedlichen Techniken.

Die „UniSort BlackEye“ der Firma RTT Steinert erkennt und sortiert Kunststoffe auf Grundlage eines kamerabasierten Systems. Die über dem Förderband befindliche Detektionseinheit arbeitet mit der sogenannten Hyper Spectral Imaging (HSI) Technologie nach folgendem Funktionsprinzip: Die Kunststoffflakes werden über eine Leuchtquelle beleuchtet. Das reflektierte Licht wird über ein Kamerasystem analysiert und anhand des spezifischen Spektrums der Kunststoff identifiziert. Durchschnittlich



schaft die „UniSort BlackEye“ einen Durchsatz von einer Tonne Kunststoffflakes der Größen 10 – 30 mm pro Stunde bei einer Sortierbreite von 750 mm.

Der „Powersort 360“ der Firma UNISENSOR Sensorsysteme GmbH analysiert Stoffströme mittels Laserspektroskopie. Das Gutmaterial in einem Materialstrom wird anhand seines spezifischen optoelektronischen Spektrums identifiziert und von diversen Fremd- und Störstoffen abgetrennt. Haupteinsatz ist dabei die Aufbereitung von Schredder-fractionen mit hohem Anteil schwarzer Kunststoffe. Pro Sekunde können dabei bis zu eine Million Spektren auf acht unabhängigen Sortierschächten ausgewertet und dadurch Sortierkapazitäten von bis zu 10 t/h bei Korngrößen von 15 – 75 mm und einer Gesamtsortierbreite von 4000 mm erreicht werden.

CreaSolv® Prozess in Entbinderungsanlagen

Lösungsmittelbasierte Kunststoffrecyclingtechnologien können Verbunde sowohl schonender als auch vollständiger separieren und hochwertigere Produkte erzeugen als dies durch eine rein mechanische Aufbereitung realisierbar wäre. Exemplarisch für solche Lösungsmittelprozesse ist in der folgenden Abbildung der am Fraunhofer IVV entwickelte CreaSolv®² Prozess dargestellt. Dieser löst den Zielkunststoff aus einem kunststoffhaltigen Abfall, trennt die Polymerlösung vom inerten Abfallrest und verarbeitet diese im Zuge der vollständigen Lösungsmittelrückgewinnung zu hochreinen Polymeren. Die Polymerketten bleiben bei diesem Verfahren intakt, die Polymerveredlungsenergie bleibt also erhalten. Die Auswahl ökonomischer und kennzeichnungsfreier Lösungsmittelformulierungen mit hohem Flammpunkt gewährleistet dabei einen sicheren Anlagenbetrieb sowie einen hohen Lösungsmittelrückgewinnungsgrad (>99%).

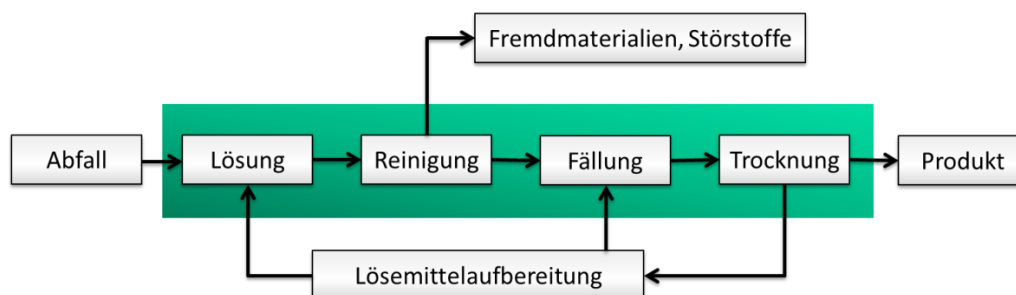


Abbildung 2: Prozessschema des CreaSolv® Prozesses

Im Projekt soll die lösungsmittelbasierte Recyclingtechnik so adaptiert werden, dass sie weitestgehend mit bereits industriell entwickelter Anlagentechnik umgesetzt werden kann. In Bezug auf die Verbundtrennung bieten hier sogenannte Entbinderungsanlagen interessante Möglichkeiten. Diese vom Kooperationspartner LÖMI GmbH entwickelten Aggregate werden beim Pulverspritzgießen eingesetzt. Dabei wird ein mit einem Binder versehenes Metall- oder Keramikpulver in einem Spritzgussprozess zu komplexen Strukturen geformt. Der Binder wird anschließend in Entbinderungsanlagen mithilfe von

² CreaSolv® ist ein eingetragenes Markenzeichen der Creacycle GmbH, Grevenbroich



Lösungsmitteln entfernt, wobei das Lösungsmittel im Kreis gefahren und ein binderfreies Metall- oder Keramikbauteil freigelegt wird.

Diese Verfahrenstechnik weist somit Ähnlichkeiten mit dem anvisierten Verfahrensprinzip für Kunststoff-Metallverbunde auf. Für die technische Realisierung zeichnen sich aus heutiger Sicht aber eine Reihe notwendiger Adaptionen ab, wie z.B. geeignete Halterungen für die jeweiligen Verbundabfälle, eine geänderte Lösungsmittelverteilung, höhere Turbulenzen und Temperaturen im Lösungsprozess, geänderte Zykluszeiten etc. Weiterhin müssen die im Lösungsmittel angereicherten Polymere in externen Aggregaten getrocknet und zu marktfähigen Produkten verarbeiten werden.

Kleintechnische CreaSolv® Versuche am IVV

Am IVV wurden Aggregate der Fa. LÖMI getestet, mit denen die (klein-)technische Umsetzung der Metallrückgewinnung aus Rejekten der Schmelzfiltration erfolgen soll. Hier liegen die Schwerpunkte auf der technischen Filtration feinpartikulärer Metalle aus Galvanikbeschichtungen durch Feinfilter-Aggregate und auf der Trocknung von Polymergelen zu Recycling-Granulaten.

Schmelzfiltration

Ein wichtiges Verfahren des Recyclings von Thermoplasten ist die Schmelzfiltration, die eine Polymerschmelze von nicht aufschmelzbaren Partikeln (Fremdstoffen, Verunreinigungen) abtrennt. Das System der Firma *Ettlinger Kunststoffmaschinen GmbH, Königsbrunn* bietet die Möglichkeit Mahlgut direkt über einen Einschnecken-Extruder mit angeschlossenen Hochleistungs-Schmelzfilter aufzubereiten und Produkte ohne Umwege direkt zu verarbeiten. Das im Extruder aufgeschmolzene Mahlgut durchströmt im Filter eine drehende Filtertrommel. Die auf der Filteroberfläche zurückgehaltenen Partikel werden von einem Abstreifer abgehoben und kontinuierlich als Teilstrom ausgetragen. Der Masseverlust der Polymerschmelze liegt üblicherweise bei etwa 3 –5 %.³ Durch eine integrierte Prozesssteuerung kann auf Veränderungen im Schmelzedruck mit Anpassung der Filter- und Austragsschnecken-Drehzahl reagiert werden, wodurch eine optimale Selbstreinigung der Schmelze und ein kontinuierlicher Betrieb des Filters gewährleistet werden.

Laugung

Eine Möglichkeit der Trennung von Kunststoff-Aluminium-Verbunden ist das Verfahren der Laugung, also das selektive Lösen von spezifischen Bestandteilen aus Feststoffgemischen. Dieses lässt sich mit dem Beizen vergleichen, das als Vorbehandlungsprozess für Oberflächen bei der Verarbeitung von Metallen und Kunststoffen dient und sowohl in der metall- als auch kunststoffverarbeitenden Industrie eingesetzt wird.

Aluminium kann aufgrund seines amphoteren Charakters sowohl in saurem als auch basischen Milieu unter Wasserstoffentwicklung reagieren. Bei Zugabe von Wasser, bildet

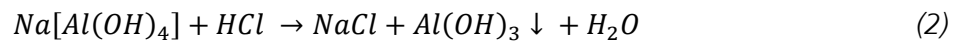
³ Dominghaus, H. et al.: Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen. Heidelberg: Springer-Verlag (2012) 8.Auflage.



Aluminium durch Reduktion eines Wasserprotons Aluminiumhydroxid in Form einer dichthaftenden Schutzschicht. Dieses bildet zusammen mit einer Lauge oder Säure einen Aluminatkomplex, der in Lösung geht. Diese Reaktion ist exemplarisch mit Natriumhydroxid in Formel (1) dargestellt. Aluminatlösungen finden Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung oder dienen als Rohstoff zur Zeolith-Erzeugung. Besondere Bedeutung hat es als Fällungs- bzw. Flockungsmittel in der Abwasserreinigung.



Durch Neutralisation der Lösung wird nichtlösliches Aluminiumhydroxid gefällt. Diese Fällungsreaktion ist in Formel (2) dargestellt. Aluminiumhydroxid findet besonders in der Polymerproduktion als Flammenschutzmittel Einsatz.



Qualitätssicherung

Zur Bewertung der Qualität von Kunststoffzyklen wird sich verschiedenster Analysemethoden bedient. Die Prüfverfahren werden u. a. in die Kategorien der mechanischen, thermischen und rheologischen Prüfungen eingeteilt. Die für die untersuchten Kunststoffe genutzten Prüfparameter sowie deren zu Grunde liegende Normen sind in der folgenden Tabelle gelistet.

Tabelle 1: Prüfparameter zur qualitativen Beurteilung von Kunststoffen

Prüfparameter	Norm
Schmelze-Volumenfließrate (MVR)	ISO 1133
Zugmodul	ISO 527 -1, -2
Zugfestigkeit	ISO 527 -1, -2
Streckspannung	ISO 527 -1, -2
Streckdehnung	ISO 527 -1, -2
Nominelle Bruchdehnung	ISO 527 -1, -2
Charpy-Schlagzähigkeit	ISO 179 - 1eU
Charpy-Kerbschlagzähigkeit	ISO 179 - 1eA
Bruchspannung	ISO 527 -1, -2
Bruchdehnung	ISO 527 -1, -2
Vicat-Erweichungstemperatur	ISO 306
Aschegehalt	ISO 3451-1
Dichte	ISO 1183

Die Analyse der Reinheit der in der sensorgestützten Sortierung gebildeten Kunststofffraktionen erfolgte auf Grundlage des CreaSolv® Prozesses. Das Lösen des Zielkunststoffes mit einem selektiven Lösemittel ermöglicht die Abtrennung der ungelösten Fremdstoffe (alle anderen Kunststofftypen) über Filtration und die Ermittlung der Reinheit der Fraktion über eine Massenbilanz.



Analytische Methoden

Zur (iterativen) Bewertung der Zwischenprodukte und Rezyklate während der Methodenentwicklung bei lösemittelbasierten Recyclingprozessen wird eine Reihe analytischer Messverfahren angewendet:

- Gelpermeationschromatographie (GPC): Ermittlung des Molekulargewichts einer Probe
- Gaschromatographie (GC): Ermittlung des Restlösemittelgehalts einer Probe
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC): Ermittlung der Schmelztemperatur und Reinheit einer Probe
- Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR): Ermittlung der Polymerart einer Probe
- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA): Qualitative und quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe zur Reinheitsbestimmungen von Kunststoff- und Metallrezyklaten
- Metallographie: Mithilfe eines sog. Mikroschliffs, der auf Hochglanz poliert wird, kann die qualitative Beschreibung des Gefüges metallischer Werkstoffe auflichtmikroskopisch untersucht werden.



Modellabfall 1

Hybridbauteile



Kooperationspartner:

psm protech GmbH & Co. KG, LÖMI GmbH



Modellabfall 1: Hybridbauteile

Abfallstrom

Als Leichtgewichte der Konstruktionswerkstoffe sind Kunststoffe prädestiniert für die Anfertigung von Bauteilen in Fahrzeugen, da dort eine Reduktion des Gewichtes meist mit einem geringeren Kraftstoffverbrauch einhergeht. In der Europäischen Union haben die gesetzgebenden Institutionen auf die prognostizierte Ressourcenknappheit und die Auswirkungen von CO₂-Emissionen auf das Weltklima mit der Festsetzung von festen CO₂-Emissionsnormen für neue PKWs reagiert. Somit wird durch eine 2009 erlassene Verordnung die Reduktion der pro Kilometer emittierten CO₂-Menge von 130 g/km im Jahr 2015 auf 95 g/km bis zum Jahr 2020 vorgeschrieben.⁴

In der Automobilindustrie führt diese Entwicklung zu erhöhten Anstrengungen im Leichtbau, um die gesetzlichen Vorgaben zu erfüllen. Da Kunststoffe das daraus resultierende Leistungsspektrum nicht mehr alleine erfüllen können, findet man im technischen Gebrauch immer häufiger Verbundmaterialien. Der Hauptgrund für die Verwendung von solchen Kompositen besteht vor allem in einer Erhöhung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere Zugfestigkeit und Steifigkeit. Die Verstärkung wird zum Beispiel durch Einbau von Fasern und Partikeln in die Kunststoffmatrix oder durch formschlüssige Verbindung erreicht. Bei Bauteilen aus fest verbundenen Strukturen aus zwei verschiedenen Materialkomponenten spricht man in diesem Zusammenhang von Hybrid-Bauteilen.

Einen wichtigen Teilaspekt stellt dabei die Fahrzeugelektronik dar. Seit geraumer Zeit ist in der Automobilindustrie ein steigendes Interesse an mechatronischen Bauteilen, wie Steuerungen, Aktoren, Steckern, Leiterplattenverbindern und Sensoren zu verzeichnen. In Folge dieser Entwicklung stieg nach Schätzungen der Anteil an Elektronik in Neuwagen zwischen den Jahren 2005 und 2015 von 20 % auf 30 % des Fahrzeugwertes.⁵ Grundvoraussetzung für die Einführung neuer Baugruppen ist jedoch eine Gewichtseinsparung und ein geringerer Platzverbrauch. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Verwendung von Kunststoffen bei der Konstruktion dieser Bauteile unabdingbar. Die Verbundpartner des Kunststoffs sind hier geformte Metallteile, die in Form von elektrischen Leitern verbaut sind.

Diese Kunststoff-Metall-Hybridbauteile werden meist in komplexen Fertigungsverfahren realisiert, die einerseits die Formgebung der Metallteile umfasst, andererseits die Vereinigung mit der Polymermatrix durch Umspritzen mit Kunststoffschmelze beinhaltet. In den Fertigungsanlagen solcher Bauteile fallen bedingt durch die Komplexität der Herstellungsverfahren in der Regel hohe Mengen von Produktionsabfall an. Diese entstehen insbesondere beim Anfahren von Maschinen, in der Anlaufphase von

⁴ Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personalkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen (2009)

⁵ Hertel, G.: Mercer-Studie Autoelektrik, Automobil Elektronik 7 (2007) S. 26-27.



Neuprojekten oder fallen im Rahmen der Qualitätskontrolle in Form von aussortierter Ware an.

Diese Abfallströme haben bedingt durch die Verwendung von hochwertigen Kunststoffen meist einen hohen Materialwert. Aufgrund der teils extremen Anwendungsumgebung im Fahrzeug bestehen die Bauteile aus Spezialkunststoffen mit besonders hoher Temperatur und Chemikalienbeständigkeit. Die aufwendig gefertigten und oberflächenveredelten Metallteile besitzen ebenfalls einen erheblichen Restwert, der weit über dem reinen Materialwert des Rohmetalls liegt. Das Recycling verbunden mit einem mechanischen Aufschluss würde zu einem Verlust der hohen Veredelungsenergie, die zur Formung der Metallteile notwendig ist, führen. Zudem ist ersichtlich, dass beim gewonnenen Kunststoffprodukt eine teilweise erhebliche Verunreinigung mit Metallpartikeln zu erwarten ist. Dies würde ohne weitere, aufwändige Reinigungsschritte ein werkstoffliches Recycling erschweren. In Folge der hohen Werthaltigkeit des Abfalls und mangelnder geeigneter Recyclingtechnologien erwächst der Bedarf nach einem Verbundaufschlussverfahren, welches die zerstörungsfreie Rückgewinnung beider Komponenten ermöglicht.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde anhand von Produktionsabfällen zweier verschiedener exemplarischer Bauteiltypen der Firma *psm protech GmbH & Co. KG*, Marktchellenberg, die aus den Kunststoffen Polybutylenterephthalat und Polyamid bestehen (siehe Abbildung 3) die Möglichkeit des lösemittelbasierten Recyclings auf Grundlage des CreaSolv® Prozesses untersucht.



Abbildung 3: Hybridbauteile der Firma *psm protech* (links: PBT-Bauteil, rechts: PA-Bauteil)

Lösungsansatz

Grundsätzlich lassen sich die durchgeführten Arbeiten in vorbereitende Laborversuche am Fraunhofer IVV und extern durchgeführte kleintechnische Versuche einteilen. Zur Trennung des Metall-Kunststoffverbundes und Adaption des CreaSolv® Prozesses war im ersten Schritt die Identifikation geeigneter Lösemittel und Löseparameter in Form von Laborversuchen erforderlich. Dabei wurden insbesondere der Temperatureinfluss auf die Kinetik des Lösungsvorgangs sowie der Einfluss des Lösens auf die Qualität der gewonnenen Rezyklate untersucht. Zudem wurden die optimalen Parameter für die Trocknung der Polymerlösung für eine integrierte Rückgewinnung des Lösemittels aus der Kunststofflösung im Prozess ermittelt. Das auf Grundlage dieser Versuche

entwickelte Anlagenkonzept, mit dem das Verfahren im kleintechnischen Maßstab umgesetzt wurde, ist in Abbildung 4 dargestellt.

Da vom apparativen Standpunkt die technische Umsetzung aufgrund fehlender Referenzen aus bestehenden Anlagen mit einem hohen zeitlichen und konstruktiven Aufwand verbunden gewesen wäre, sollte das erarbeitete Recyclingverfahren so adaptiert werden, dass es durch die Umfunktionierung bereits bestehender Anlagentechnik verwirklicht werden kann. Die technische Umsetzung des in den vorausgegangen Laborversuchen entwickelten Prozesses erfolgt in Zusammenarbeit mit der *LÖMI GmbH, Großostheim*, was die Möglichkeit bietet, den angestrebten Prozess durch den Einsatz sogenannter Entbinderungsanlagen zu realisieren. In diesem Prozess sind Lösungs- und Trocknungsprozess miteinander in 2 separaten Behältern kombiniert.

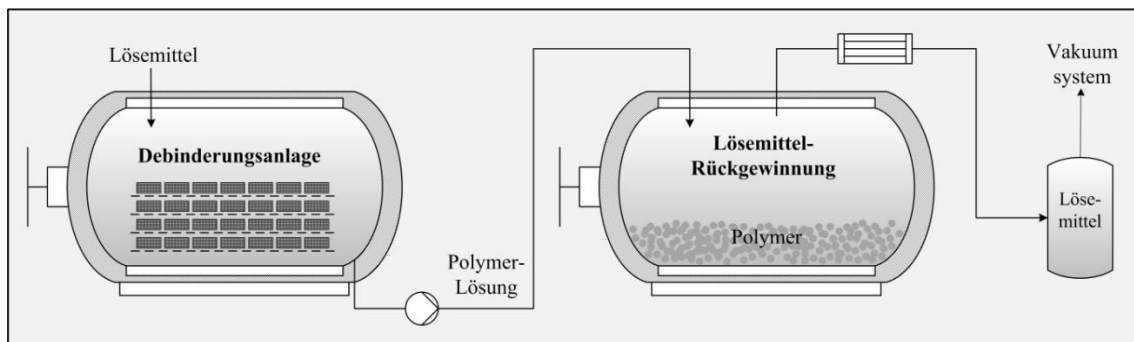


Abbildung 4: Anlagenkonzept für die kleintechnische Umsetzung des Prozesses

Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Laborphase diente der Identifizierung geeigneter Lösemittel und Löseparameter für die Hybridbauteile. Zudem wurde die prinzipielle Machbarkeit der Trennung des Metall-Kunststoffverbundes untersucht.

Machbarkeitsstudie

Zur Identifizierung geeigneter Lösemittel dienten sechs verschiedene CreaSolv® Lösemittelformulierungen. Für das PBT-Bauteil konnten zwei Lösemittel identifiziert werden. Die Lösetemperaturen für das Bauteil lagen bei 150 °C bei LM1 und 185 °C bei LM2. Aus energetischer und sicherheitstechnischer Sicht erschien zunächst LM1 aufgrund der geringeren Temperaturen als vorteilhaft. Für das PA-Bauteil konnte LM3 mit einer Lösemitteltemperatur von 180 °C identifiziert werden. Da diese minimale Lösetemperatur allerdings sehr nah an der Siedetemperatur des Lösemittels liegt, gestaltet sich die technische Umsetzung aufgrund des hohen Dampfdruckes nahe am Siedepunkt schwierig. Alternativen zu LM3 wurden mit verschiedenen Lösemittelmischungen nicht gefunden. Diese Eigenschaften schließen eine Demonstrationsphase in Entbinderungsanlagen aufgrund des hohen Risikopotentials und die weitere experimentelle Untersuchung des PA-Bauteils aus. Daher wird auf eine weitere Betrachtung der Laborergebnisse im Rahmen dieses Berichtes verzichtet.

Die Abtrennung der Metallelemente ist mit den gewählten Lösemitteln realisierbar. Die Dauer des Löseprozesses des gesamten Bauteils unterscheidet sich zwischen dem PA-Bauteil bei einer Lösedauer von 4 h und 17,5 Ma-% Metallanteil und 1 h für das PBT-

Bauteil bei einem Metallanteil von 48,3 Ma-%. Nach dem Lösen zeigt das PBT-Bauteil starke korrosionsähnliche Oberflächenveränderungen (siehe Abbildung 5), was daran liegen kann, dass das Bauteil nach dem Lösevorgang in einem Wasserbad abgekühlt wurde.

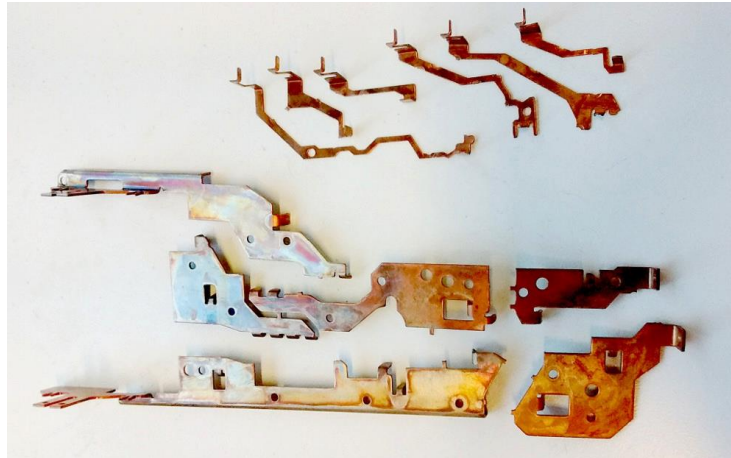


Abbildung 5: Freigelegte Metallelemente des PBT-Bauteils

Neben dem Parameter der Temperatur wurde ebenfalls die Kinetik des Lösevorgangs untersucht. Exemplarisch ist in Abbildung 6 die Lösekinetik für PBT mit LM2 dargestellt. Wie zu erwarten sinkt die Lösedauer mit einer Erhöhung der Temperatur. Die größte Reduzierung findet in einem 5 K Intervall oberhalb der minimalen Lösedauer statt, wo die Lösedauer um 40 % sinkt. Eine weitere Temperaturerhöhung hat nur geringe Auswirkung auf die Lösedauer. Die erforderliche schnelle Lösezeit steht insgesamt einer niedrigen Lösetemperatur gegenüber, weshalb die geeignete Lösetemperatur für die technische Umsetzung auf 190 °C, also 5 K über Minimaltemperatur gewählt wurde.

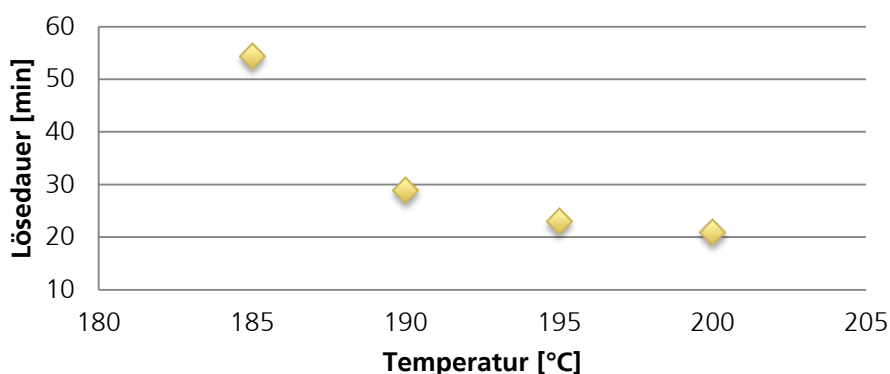


Abbildung 6: Einfluss der Lösetemperatur auf die Lösedauer von PBT in LM2

Qualitätsanalyse

Aufgrund des thermischen Einflusses, dem das Polymer während des Prozesses ausgesetzt ist, kann die Qualität des Polymers gemindert werden. Der Einfluss auf die Molekülgrößenverteilung der Polymere wurde durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Dabei wurde auch der Einfluss verschiedener



Lösetemperaturen betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Durch LM1 findet trotz geringerer Temperaturen ein starker Abbau der Molekülmasse statt. Die Verwendung dieses Lösemittels ist unter den gewählten Parametern ausgeschlossen, da zu erwarten ist, dass die werkstoffliche Qualität des Rezyklates bei einem Abbau dieser Größenordnung vollständig verloren geht. In Bezug auf die Polymerqualität des Rezyklates hat die Verwendung von LM2 trotz der höheren Lösetemperatur Vorrang.

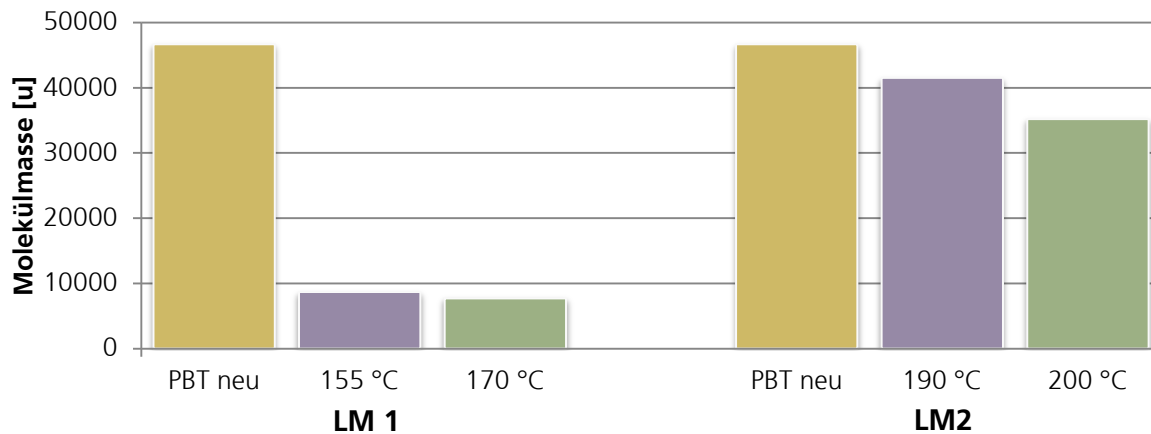


Abbildung 7: Abhängigkeit der Molekülmasse M_n von der Lösetemperatur bei der Lösung von PBT in LM1 bzw. LM2

Neben der Temperatur wurde ebenfalls der Einfluss der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Spaltung der Polymerketten untersucht und festgestellt, dass unter Stickstoffatmosphäre weniger Polymerkettenabbau zu verzeichnen ist. Der geringere Abbau der Molekülmasse bei gewählter Temperatur von 190 °C, die Verhinderung von Oxidationsprozessen durch Ausschluss von Luftsauerstoff und eine möglichst kurze Gesamtprozessdauer konnten daher als die wichtigsten notwendigen Parameter für eine spätere Umsetzung festgehalten werden.

Polymertrocknung

Abbildung 8 zeigt die Polymertrocknung von PBT mit LM2 erhitzt und bei Vakuumbedingungen. Nach 2 h steigt der Polymeranteil von 12,5 auf 75 %. Die Trocknungsgeschwindigkeit sinkt bei steigendem Feststoffanteil, wird also ab einem gewissen Trocknungsgrad immer weniger effizient. Da die Trocknung mit 75 % noch nicht vollständig erreicht ist, müsste zur Optimierung nachgeschaltet eine weitere Trocknung stattfinden oder die Trocknung bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken erfolgen.

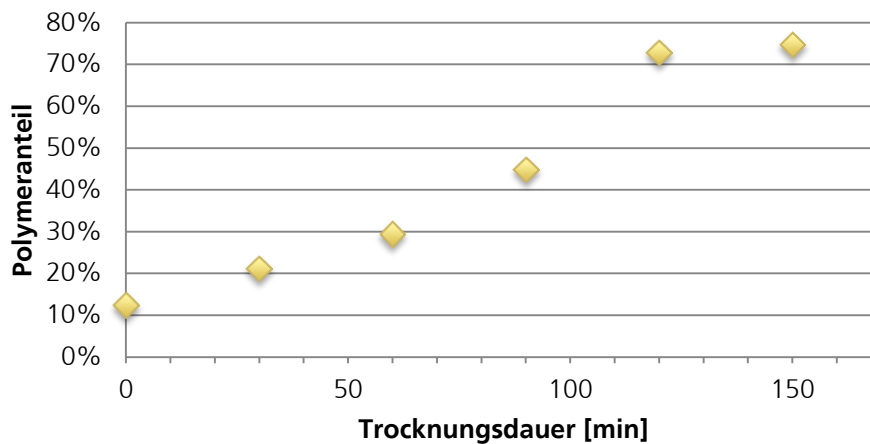


Abbildung 8: Zeitlicher Trocknungsverlauf der PBT-Lösung

Kleintechnische Versuche

Die Übertragung vom Labor in den kleintechnischen Maßstab wurde bereits in Abbildung 4 dargestellt. Basierend auf den Ergebnissen aus den Vorversuchen wurden die Parameter festgelegt. Da in der Entbinderungsanlage kein Rührwerk installiert war (limitierter Wärmeeintrag), wurde die Lösezeit auf 60 Minuten erhöht. Aus demselben Grund wurde entschieden, die Temperatur im Aggregat zur Lösemittel-Rückgewinnung im Vergleich zu den Laborversuchen anzuheben. Die Bestückung der Entbinderungsanlage erfolgte so, dass nach Ende des Lösevorgangs eine Polymerkonzentration von 5 Ma-% vorliegt. Die Berechnung der Menge der dazu erforderlichen Werkstücke erfolgte über Einbeziehung des Volumens und der Dichte des Lösemittels und des massenmäßigen Metallanteils der Bauteile, sowie deren Volumen (vgl. Abbildung 9).



Abbildung 9: Bestückung der Entbinderungsanlage bei der Fa. Lömi

Entsprechend wurden also 63 PBT-Bauteile (ca. 4,7 kg) in rund 46 Liter LM2 bei 190°C 60 Minuten lang und unter Stickstoff-Atmosphäre in Lösung gebracht. Nach Verstreichen der Lösedauer wurde die Polymerlösung über eine begleitbeheizte



Rohrleitung in das Aggregat zur Lösemittel-Rückgewinnung gepumpt. Im Anschluss wurde die Entbinderungsanlage mit frischem LM2 bei Lösetemperatur nachgespült um restliche Verunreinigungen auf den Metalloberflächen zu entfernen. Die Spüllösung wurde danach ebenfalls in das Rückgewinnungsaggregat befördert. Die freigelegten Metallteile wurden – um eine mögliche Korrosion zu vermeiden – unter Stickstoff-Atmosphäre abgekühlt und erst dann aus der Prozesskammer geborgen. Die dem Trockner zugeführte Polymerlösung hatte nach dem Lösen erwartungsgemäß einen Feststoffgehalt von ca. 5 wt%. Es wurde so lange Lösemittel abgedampft, bis ein Feststoffanteil von ca. 75 Ma-% erreicht war. Der Feststoffanteil wurde über Auswaage der Kondensatmenge im Sammelbehälter überprüft. Die Restentgasung wurde in einem Entgasungsextruder am IVV mit einer Durchsatzleistung von 1,5 kg/h durchgeführt und ein Restlösemittelanteil von <1000 ppm erreicht.

Die freigelegten Metallteile aus dem kleintechnischen Versuch zeigten augenscheinlich keinerlei Einbußen im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Wie bereits erwähnt, wurden die Elemente sowohl unter Stickstoffatmosphäre als auch unter Umgebungsluft abgekühlt und Veränderungen in der Metalloberfläche durch Sauerstoff festgestellt. Die Firma *psm protech* stellte Neuware-Metalteile zur Verfügung, mit denen eine vergleichende Metallographie der beiden Recylate mit der Neuware durchgeführt wurde. Die mikroskopische Untersuchung des Mikroschliffs der drei Proben zeigte keinerlei Auffälligkeiten im Gefüge (vgl. Abbildung 10).

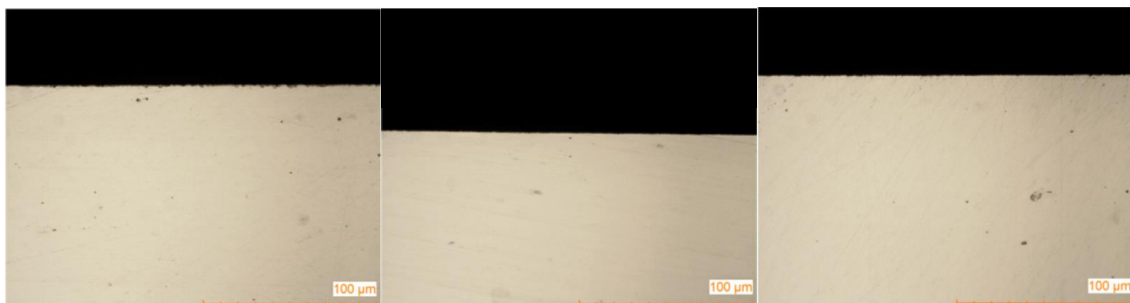


Abbildung 10: Mikroschliff bei der metallographischen Untersuchung der Kupferteile für Neuware (links), Rezyklat unter Stickstoffatmosphäre (Mitte) und Rezyklat unter Sauerstoffatmosphäre (rechts)

Die Qualitätsbewertung des PBT-Rezyklats erfolgte nach üblichen Analysemethoden für Kunststoffe nach Tabelle 1 und wurde nur für die Produkte des kleintechnischen Versuchs durchgeführt, da aus den Laborversuchen nicht genügend Probenmaterial zur Verfügung stand. Die Schmelztemperatur wurde mit der Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt. Auffällig ist, dass sich die mechanischen Eigenschaften und thermische Stabilität des Rezyklats im Vergleich zur Neuware verschlechtert haben. Die GPC-Messung lieferte hier eine Halbierung des gemittelten Molekulargewichts im Gegensatz zu den Vorversuchen. Gründe für diese Abnahme liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit an der stärkeren Temperatur-Zeit-Belastung der PBT-Lösung im kleintechnischen Versuch. Des Weiteren konnte über eine RFA-Analyse eine Abnahme des Siliziumanteils um 55 % und des Kalziumanteils um 38 % verzeichnet werden. Dies spricht für eine Abreicherung (oder zumindest für eine



Umorientierung) der Glasfasern in der Kunststoffmatrix, was ebenfalls für eine verringerte Viskosität der Schmelze verantwortlich sein kann. Um das Rezyklat dennoch einer möglichen sinnvollen Anwendung zuzuführen, wurde eine Mischung aus 90 Ma-% PBT-Neuware und 10 Ma-% PBT-Rezyklat hergestellt. Die Werte dieses sog. Polymerblends sind denen des reinen Rezyklats und der PBT-Neuware in Tabelle 2 gegenübergestellt. Das Blend zeigt hierbei Eigenschaften, die denen der Neuware entsprechen.

Tabelle 2: Qualitätsbewertung des PBT-Rezyklats

Parameter	PBT Neuware	PBT Rezyklat	PBT Blend
Schmelzflussindex [g/10min]	18	990	44
Schmelzpunkt [°C]	223	216	223
Vicat-Erweichungstemperatur [°C]	213	177	209
Zugmodul [MPa]	8631	5710	8692
Bruchspannung [MPa]	120	30	120
Bruchdehnung [%]	7	1	7
Charpy-Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	62	9	63
Charpy-Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	7	3	7

Fazit und ökonomische Bewertung

Die hier dargestellten Versuche haben eindeutig gezeigt, dass das Recycling eines Metall-Kunststoffverbundes durch das selektive Lösen der Polymermatrix mithilfe von umweltfreundlichen und kennzeichnungsfreien CreaSolv® Lösemitteln funktioniert. Dabei werden beide Werkstoffe, also sowohl Metall als auch Polymer, wiedergewonnen und können einen weiteren Produktlebenszyklus durchlaufen. Somit werden nicht nur die entsprechenden Rohstoffressourcen geschont, sondern auch eine ökonomisch sinnvolle Verwertung von Produktionsabfällen erzielt – eine Win-Win-Situation für die Industrie, die Umwelt und schlussendlich auch für den Verbraucher, der durch Einsparungen beim Produktionsprozess auch mit geringeren Absatzpreisen der Produkte zu rechnen hat. Im Zuge einer konkreten Umsetzung dieses Prozesses und einer Anpassung an den Abfallstrom könnten im Detail-Engineering weitere (iterative) Verbesserungen erfolgen, wodurch der Prozess noch wirtschaftlicher verlaufen und qualitativ höherwertige Produkte liefern könnte.

Wie beschrieben, könnte das PBT-Rezyklat durch das Vermischen mit Neuware oder durch erneute Zugabe von Glasfasern in seiner mechanischen Belastbarkeit gesteigert werden. Für die ökonomische Bewertung muss hier also für ein Worst-case-Szenario mit einem geringeren Absatzpreis (1,10 €/kg statt 1,70 €/kg) kalkuliert werden. Die in Tabelle 2 aufgeführten Produkteigenschaften des PBT-Blends legen jedoch nahe, dass hier die innerbetriebliche Verwendung als Substitutionsmaterial für Neuware deutlich



sinnvoller wäre als das Rezyklat zu veräußern – hier könnte man durchaus einen höheren Materialwert kalkulieren. Auch der Metallwert muss niedriger angesetzt werden (4,30 €/kg statt 5,45 €/kg), wobei hier ebenfalls konservativ gerechnet wird und die Einsparung für die Veredelungsenergie unberücksichtigt bleibt. Basierend auf Erfahrungswerten könnte man 750.000 € Investitionskosten für eine Pilotanlage für einen Durchsatz von einer Tonne pro Tag veranschlagen. Ferner wird ein Betriebskosten-Pauschalbetrag von 750 € pro Tag zuzüglich 0,15 €/kWh für elektrischen Verbrauch festgelegt. Bei einer Abschreibung der Anlage über fünf Jahre wäre ein solches Recyclingverfahren bereits bei rund 100 Jahrestonnen rentabel – selbst bei moderater Anlagenauslastung (siehe Tabelle 3). Würde man z.B. den Materialwert des Metalls auf 4,00 €/kg senken, wären 122 Tonnen des Abfallstroms notwendig um den Break-even-point zu erreichen.

Tabelle 3: Szenarien für eine mögliche Umsetzung des Prozesses in einer Pilotanlage

Bezeichnung	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Inputmaterial	102 t/a	250 t/a	365 t/a	122 t/a
Betriebszeit	102 d/a	250 d/a	365 d/a	122 d/a
Abschreibung (5 Jahre)	-150 k€/a	-150 k€/a	-150 k€/a	-150 k€/a
Betriebskosten	-120 k€/a	-307 k€/a	-449 k€/a	-145 k€/a
Metallwert (4,30 €/kg)	212 k€/a	+519 k€/a	+773 k€/a	236 k€/a*
Kunststoffwert (1,10 €/kg)	58 k€/a	+142 k€/a	+212 k€/a	69 k€/a

Gewinn/Verlust **+/-0 k€/a** **+204 k€/a** **+386 k€/a** **+/-0 k€/a**

* 4,00 €/kg

Durch weitere Erhöhung des Durchsatzes würde sich die Ökonomie einer solchen Anlage weiter verbessern. Genug Potential existiert bereits: Im Jahr 2012 wurden 830.000 Tonnen PBT verarbeitet, wovon 32 % im Automotive-Bereich für elektronische Bauteile eingesetzt wurden.⁶ Geht man von 10 % Produktionsausschuss und 50 % Metallanteil aus, würden rund 53.000 Jahrestonnen dieses Abfallstroms zur Verfügung stehen. Allerdings besteht eine große Herausforderung darin, dieses hoch dissipative Abfallaufkommen auf wirtschaftliche Weise in geeignete ähnliche Fraktionen zu bündeln. Um für den südbayerischen Raum eine solche Bündelung von Abfallaufkommen zu initiieren, plant die Fa. psm protech gemeinsam mit dem IVV eine Veranstaltung im Rahmen Reihe "Forschung zum Frühstück", mit der die IHK Bayern Mitgliedsunternehmen für anwendungsorientierte Forschung interessieren möchte.

⁶ Bernat, A., Eilbeck, P., Dirlenbach, J.: Polybutylenterephthalat (PBT). Kunststoffe 2013(10), S.106-110



Modellabfall 2

Automobil-Frontscheinwerfer



Kooperationspartner:

Automotive Lighting GmbH, ZKW Lichtsysteme GmbH, Erlos GmbH,
Bameta GmbH, RTT Steinert GmbH, UNISENSOR Sensorsysteme GmbH



Modellabfall 2: Automobil-Frontscheinwerfer

Abfallstrom

Kaum ein anderes Produkt hat in den letzten Jahrzehnten solch einen beispiellosen Wandel und technischen Fortschritt vollzogen wie Automobilfrontscheinwerfer. Während die ersten 1908 produzierten Scheinwerfer aus maximal 30 Bauteilen bestanden, umfassen heutige Modelle 300 bis 500 Komponenten – Tendenz steigend.

Die enorme Komplexität dieses Produktes mit Bauteilen unterschiedlichster Materialien auf kleinstem Raum wird insbesondere durch die Entwicklung zweier Größen bestimmt: Die stetige Entwicklung und Integration immer neuester innovativer lichttechnischer Einrichtungen sowie die Nutzung des Scheinwerfers als Designelement, welches dem Auto sein „Gesicht“ und damit sein Erkennungsmerkmal verleiht.⁷ Aus der Komplexität von Licht- und Projektionsmodulen resultiert auch die Notwendigkeit, die technischen Polymere mit verschiedenen Temperatur- und Leistungsprofilen zu optimieren. Neue Hochleistungskunststoffe bieten Lösungen für die hohen funktionellen und ästhetischen Anforderungen und werden den Einzelkomponenten individuell angepasst.⁸

Aktuelle Zahlen zur Scheinwerfer-Produktion sind nicht bekannt. Allerdings lassen damit verknüpfte Daten wie die Anzahl der Neuzulassungen von Personenkraftwagen in Deutschland 2015 (Abbildung 11) eine ungefähre Größenordnung erkennen.

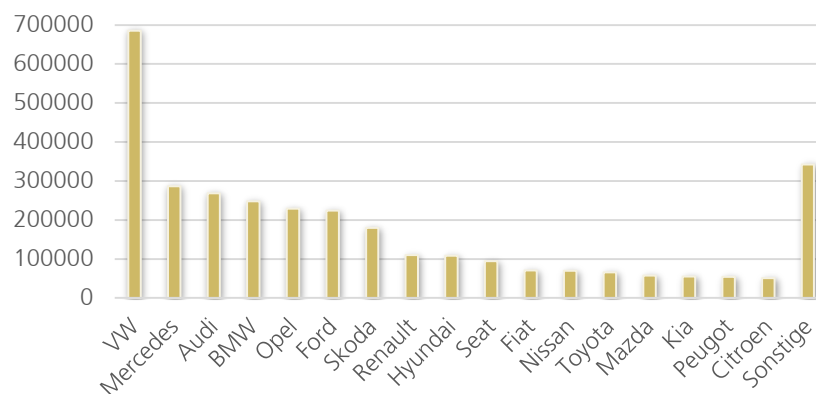


Abbildung 11: Anzahl der Neuzulassungen von Personenkraftwagen in Deutschland im Jahr 2015 nach Marken

Automobilerstaustatter und Kooperationspartner innerhalb des Projektes FORCYCLE wie *Automotive Lighting GmbH*, *Reutlingen* und *ZKW Lichtsysteme GmbH*, *Wieselburg* produzieren seit Jahrzehnten Scheinwerfer für die Top-Marken der neuzugelassenen PKWs. Bedingt durch die hohe Sicherheitsrelevanz der Frontscheinwerfer, werden alle

⁷ Bluhm, R.; Eipper, A. und Fitta, I.: Die richtige Symbiose: Hochleistungskunststoffe in Scheinwerfern, *Kunststoffe* (2008) H. 3. S. 61-65

⁸ Danilow, D. und Taut, M.: Flüssigkristallines Polymer: Sicher auf der Straße, *Kunststoffe* (2012) H. 03.

⁹ Statista GmbH: Anzahl der Neuzulassungen von Personenkraftwagen in Deutschland im Jahr 2015 nach Marken (2016) <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167008/umfrage/neuzulassungen-von-pkw-nach-marken-in-deutschland/>



Prozessschritte der Produktion durch regelmäßige Qualitätskontrollen überwacht und mangelhafte Komponenten direkt ausgesondert. Somit entsteht innerhalb der Produktionswerke beider Projektpartner insgesamt ein Mischabfall bestehend aus komplexen Scheinwerfermodulen und einzelnen Kunststoffbauteilen von 1100 t/a (siehe Abbildung 12).

Die Kunststoffverwertung aus Scheinwerfern ist nach dem heutigen Stand der Technik nicht in ausreichender Reinheit realisierbar. In ihnen sind zum Großteil schwarze Kunststoffe enthalten, die sich nicht durch herkömmliche spektroskopische Sortierung separieren lassen. Ebenso stellen die metallisierten Reflektoren und Zierleisten sowie die Streuscheiben, die mit speziellen Härte- und UV-Beschichtungen versehen sind, die sortenreine Sortierung und die Erschließung des vorhandenen Wertstoffpotentials vor große Herausforderungen. Aufgrund des Mangels geeigneter Recyclingverfahren, die diese Probleme lösen, wird der Produktionsmischabfall derzeit einer kostenpflichtigen thermischen Verwertung zugeführt.



Abbildung 12: Mischabfall aus der Produktion von Scheinwerfern (links), aluminiumbeschichtete Kunststoffe (rechts)

Lösungsansatz

Im Rahmen einer ersten Analyse des Marktumfeldes bzgl. Scheinwerferproduzenten entstanden Kooperationen zu *Automotive Lighting GmbH* und *ZKW Lichtsysteme GmbH* als Zulieferer der Produktionsausschussware. Abbildung 13 zeigt das Verfahrenskonzept für den untersuchten Modellabfall. Die für die Versuche im labor- und kleintechnischen Maßstab notwendige mechanische Aufbereitung der Produktionsabfälle (Zerkleinerung, Metallentfrachtung, Siebung) fand in Zusammenarbeit mit *Erlös GmbH, Zwickau* sowie *Bameta GmbH, Buchloe* statt. Im Anschluss an den Materialaufschluss standen zwei Projektziele im Fokus der Untersuchungen: die Trennung des Metall-Kunststoffverbundes, die durch spezifische Analysen durch das *Fraunhofer IVV, Freising* realisiert wurde sowie die sortenreine Sortierung der verbleibenden Kunststoffmischfraktion, die durch die Sortiersysteme der Firmen *UNISENSOR Sensorsysteme GmbH, Karlsruhe* und *RTT Steinert GmbH, Zittau*, die auf unterschiedlichen Detektionssystemen basieren, ermöglicht wurde.

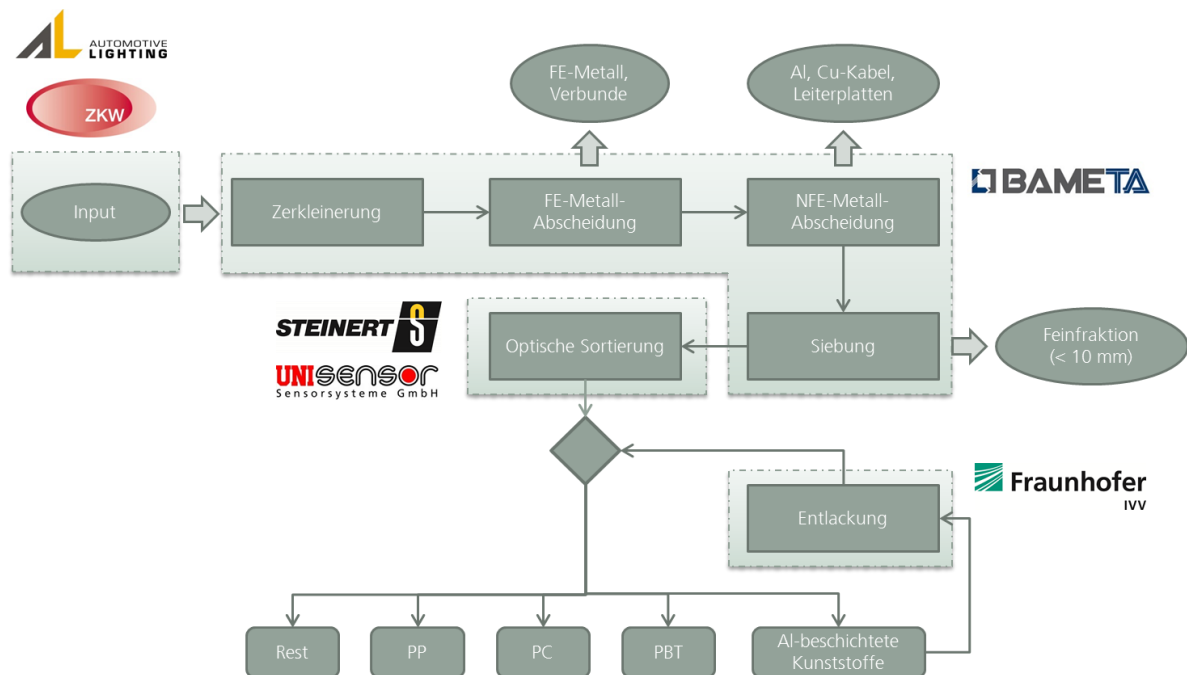


Abbildung 13: Verfahrenskonzept zur Aufbereitung von Scheinwerferproduktionsabfall

Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse

Zusammensetzung von Scheinwerfern

Eine manuelle Demontage eines Scheinwerfers diente der Identifizierung der Hauptkunststoffe von Scheinwerfern. Die Massenbilanz ist in Abbildung 14 dargestellt. Der aufgeschlossene Scheinwerfer besteht zu 94 % aus Kunststoffen (zum Großteil Thermoplaste). Hauptkunststoffe sind PC, PBT und PP-TV40, bei denen die Majorität schwarz eingefärbt ist. Als aluminiumbeschichtete Kunststoffe konnten PC, PC-HT, PEI und PBT identifiziert werden.

Durch einen mechanischen Aufschluss ist eine direkte Zuordnung der Kunststoffe nicht mehr möglich. Allerdings zeigen die Ergebnisse der Zerkleinerung mehrerer Scheinwerfer, dass in diesen etwa 50 % schwarze und 20 % metallisierte Kunststoffe enthalten sind. Die metallische Fraktion umfasst ein Viertel des Scheinwerfers.

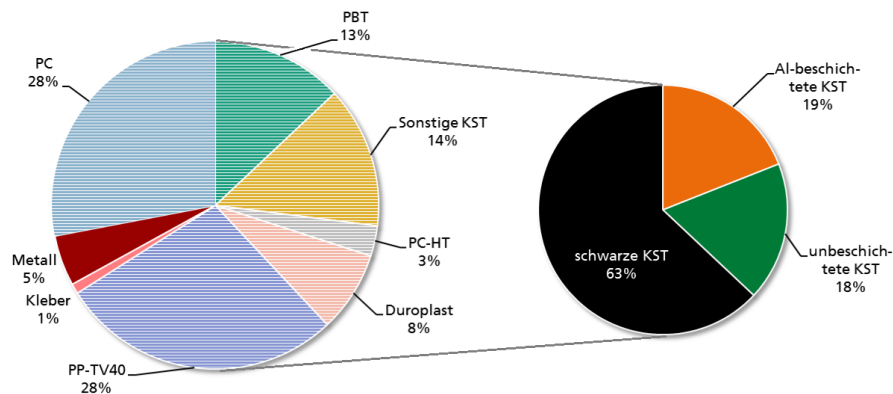


Abbildung 14: Exemplarische Gesamtzusammensetzung eines Scheinwerfers [Ma-%]

Prinzipiell zeigen auch Beobachtungen der Produktionsprozesse, dass die Identifikation von PC, PBT und PP-TV40 als Hauptkunststoffe der Realität entspricht. Durch die Variabilität der Scheinwerfermodelle und damit einhergehenden verschiedenen Baugruppen sind allerdings stetig Änderungen in der Masseverteilung der einzelnen Komponenten anzunehmen.

Trennung des Metall-Kunststoffverbundes

Die Trennung des Verbundes wurde sowohl über das CreaSolv[®] Verfahren als auch über die Laugung untersucht.

Die Verbundtrennung über den CreaSolv[®] Prozess ist prinzipiell als positiv zu bewerten. Das Aluminium löst sich stets in Form feinsten Partikel vom Kunststoff und lässt sich durch Filtration von der Polymerlösung trennen. Die Machbarkeit wurde exemplarisch nur für PC und PC-HT untersucht, da aufgrund der bekannten Polymertypen Ergebnisse zur Löslichkeitsuntersuchung von anderen Abfällen übertragen werden können.

Trotz positiver Versuchsergebnisse scheidet das Verfahren für die Untersuchung im kleintechnischen Maßstab aus. Für den generierten Abfallstrom wäre ein gestufter CreaSolv[®] Prozess notwendig, für den ein Inputstrom von mindestens 1000 t/a benötigt wird um die Anlage wirtschaftlich zu betreiben. Diese Mengen sind allein mit den derzeitigen Kooperationen mit Scheinwerferproduzenten noch nicht ersichtlich.

Auch die Laugung funktioniert als Methode zur Trennung des Metall-Kunststoffverbundes, wobei die Laugung im basischen Milieu gegenüber sauren Lösungen schneller verläuft. Durch die Reaktion von Aluminium mit der Lauge löst sich die Aluminiumschicht und legt den Kunststoff frei. Abbildung 15 zeigt, dass schon nach einem Drittel der Gesamtlaugungszeit die Aluminiumkonzentration am Kunststoff von 100 auf 5 % abgesunken ist. Mit steigender Laugenkonzentration sinkt auch die Laugungszeit. Weitere Parameter wie andere Laugungsmittel, Turbulenz, Temperatur und Druck bieten weitere Optionen der Optimierung.

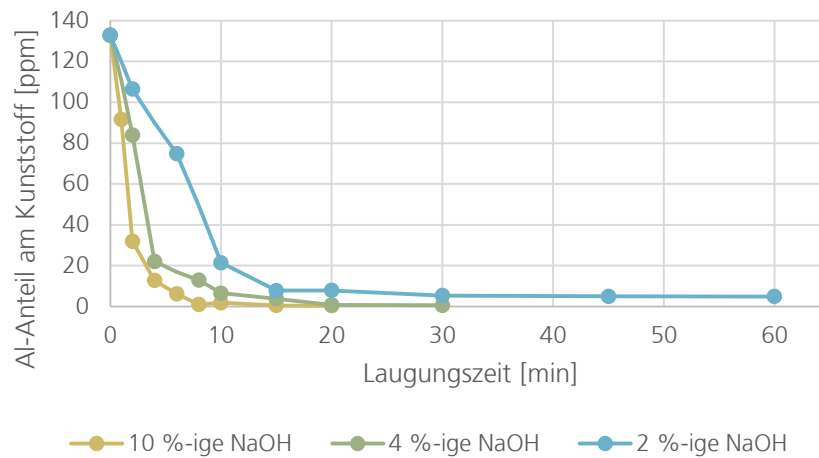


Abbildung 15: Abhängigkeit der Laugungszeit von der Konzentration der Natronlauge

Über qualitative Analysen (FT-IR-Spektren und MFI-Bestimmungen) konnte kein Einfluss der Lauge auf die Qualität des Kunststoffes festgestellt werden, so dass dieser zerstörungsfrei im Prozess weiterverarbeitet werden kann.

Automatische Kunststoffsortierung

Zur Prüfung der Sortierbarkeit wurde die Detektierbarkeit bekannter Kunststoffmuster der Scheinwerfer untersucht. Die aluminiumbeschichteten Kunststoffe lassen sich im Allgemeinen durch beide spektroskopische Technologien als einzelnen Strom separieren. Gleiches gilt auch für die Detektion der Kunststoffe, die mit einer zusätzlichen Beschichtung versehen sind. In der Sortierung der schwarzen Kunststoffe sowie der Majorkunststoffe (PP, PC, PBT) zeigt sich eine potentielle Sortierbarkeit mit beiden Technologien. Nur bei PBT ist eine eindeutige Erkennung und Sortierung der Fraktion durch *RTT Steinert* noch offen. Mit der Technologie der Firma *UNISENSOR* zeigen sich aussichtsreiche Ergebnisse zur Erkennung und Sortierung der Kunststoffe POM und PEI. Die Detektion der Kunststoffe nach einer Laugung ist mit beiden Techniken als gut zu bewerten.

Kleintechnische Versuche

Aufgrund der Ergebnisse der Aufschluss- und Verbundtrennung sowie der spektroskopischen Untersuchungen ließen sich Rückschlüsse für das Recycling des Produktionsabfalls und das in Abbildung 13 dargestellte Verfahrenskonzept herleiten. Anhand dessen fanden die kleintechnischen Versuche statt.

Die Ausschussware der Produktion von *Automotive Lighting* und *ZKW Lichtsysteme* wurde während der gesamten Projektphase des kleintechnischen Maßstabes separat untersucht. Da beide Firmen Scheinwerfermodelle für verschiedene Kunden herstellen, sind Unterschiede in der Zusammensetzung zu erwarten, die innerhalb dieser Projektphase dokumentiert werden sollen. Nach dem mechanischen Aufschluss sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Produkten beider Automotive-Erstausrüster festzustellen. Die Schredderfraktionen umfassen im Mittel 76,5 % Kunststoffe, davon 22,5 % Feinkornanteil, je 7 % Kupfer und NE-Metalle sowie 9,5 % Eisen. Aus der Kunststofffraktion wurden die Kunststoffe der Korngröße 8 – 30 mm für



den nachfolgenden Schritt der spektroskopischen Sortierung, die bestimmte Korngrößenbereiche bedingt, entnommen. Der mechanische Aufbereitungsprozess kann bei größeren Abfallmengen an diese Zielkorngröße angepasst werden, so dass nahezu die gesamte Kunststofffraktion verlustfrei in den nächsten Prozessschritt gehen kann. Die Sortierung bezog sich auf die Hauptkunststoffe PP, PC und PBT sowie aluminiumbeschichtete Kunststoffe.

Ein Sortierungsversuch bei *RTT Steinert* zeigt, dass mit dem derzeitigen Stand der Technik für die Probe von *Automotive Lighting* 41 % der Kunststofffraktion in Zielkunststoffe sortierbar wären, den Hauptteil bilden 22 % PP und 15 % PC (siehe Abbildung 16). Von der Probe von *ZKW Lichtsysteme* sind ebenfalls 42 % der Kunststofffraktion in Zielkunststoffe sortierbar, davon 30 % PP, 7 % PC und 2 % PBT.

Durch die simultane Aufnahme der Maschinenstatistik lässt sich das weitere Potential der Schredderfraktion erkennen. Unter der Annahme, dass diese Fraktionen auch sortiert werden können, würden nur 30 % einer Mischfraktion verbleiben. Wie auch bei der Zerkleinerung besteht hier für größere Abfallmengen weiteres Optimierungspotential.

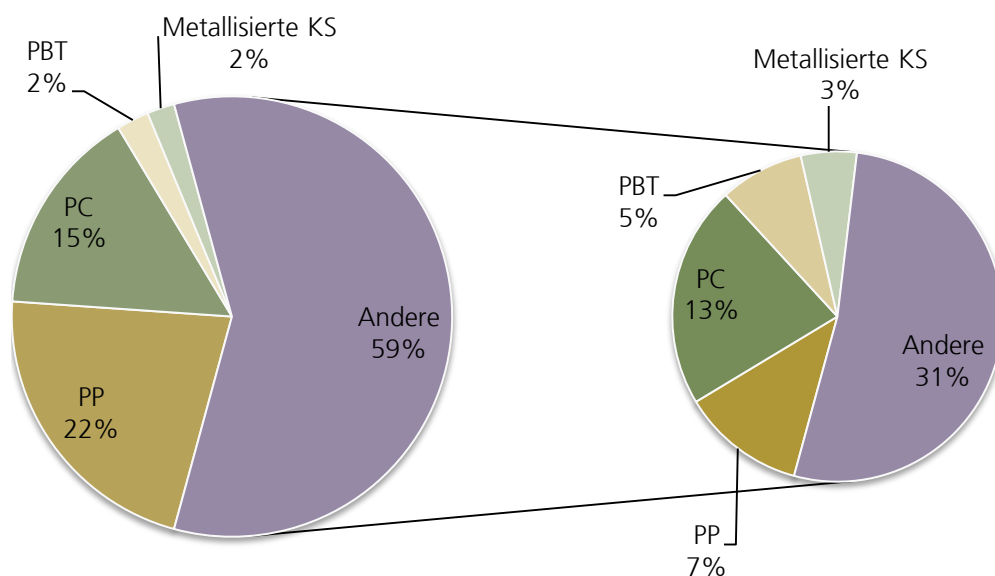


Abbildung 16: Sortierte Kunststoffe durch *RTT Steinert* sowie Zusammensetzung der Restfraktion
(Probe: *Automotive Lighting*)

Durch selektives Lösen der Zielkunststoffe mit *CreaSolv®* Lösemittelformulierungen wurde eine Reinheitsanalyse der Fraktionen durchgeführt. Diese ersten Sortierversuche zeigen sehr aussichtreiche Resultate – es ist davon auszugehen, dass sowohl Reinheit als auch Ausbeute der Fraktionen durch Feintuning des Prozesses weiter gesteigert werden können.



Potentialanalyse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Im Zuge der Potentialanalyse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung stellte sich schnell heraus, dass mit den bislang im Großversuch erreichten Ausbeuten von 17% Kunststoff und 23% Metall-Ausbeute noch keine Wirtschaftlichkeit zu erzielen ist. Die geringen Ausbeuten im Realversuch decken sich zudem bei weitem nicht mit den Potentialen aus der Einzelscheinwerfer-Betrachtung mit >90-95% Kunststoffanteilen. Daher wird ein großes Potential in der Optimierung des Materialaufschlusses gesehen, der zu geringeren Kunststoffanteilen in der Metallfraktion und zu weniger Feinkornanteil führen wird. Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse wurde daher mit höheren Ausbeuten gerechnet, die sich aus heutiger Sicht durch die Optimierung des Shredder-Aufschlusses ergeben (s. Abbildung 17).

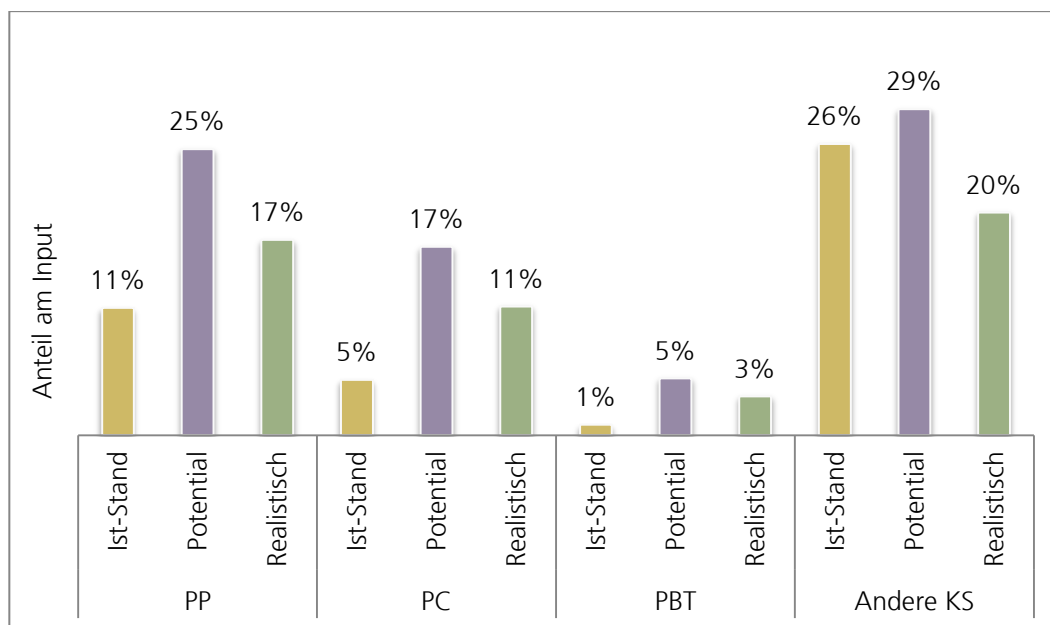


Abbildung 17: Potentialanalyse der reinen Kunststofffraktion. Die Metallanteile mit 16,5 Ma-% sind hier nicht berücksichtigt.

Unter der Annahme, dass die aus Produktionsabfällen gewonnenen Rezyklate am Anfallort wieder eingesetzt werden und Neuware substituieren können, wurden Kunststoff-Rezyklaterlösen von 75% der Neuware kalkuliert. Die Konversionskosten und Abschreibungskosten für die Sortiertechnik wurden für 1000, 2000 und 3000 Jahrestonnen kalkuliert, ergaben in allen Fällen positive Erlöse. Die Kosten und Erlöse für 2000 Jahrestonnen sind in Abbildung 18 dargestellt.

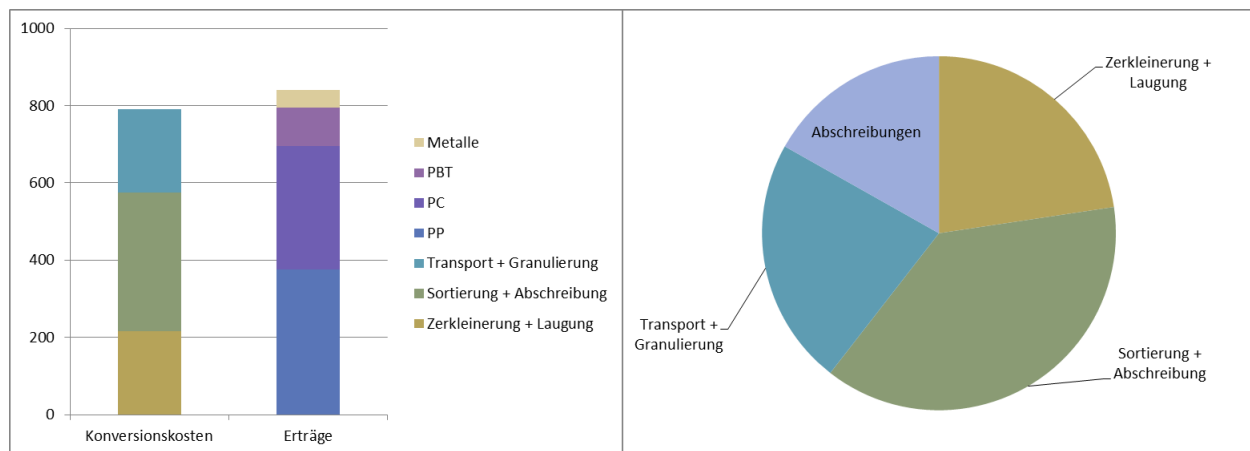


Abbildung 18: Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Automobilscheinwerferaufbereitung

Fazit

Automobil-Frontscheinwerfer sind hochkomplexe gefügte Produkte, die sich mit dem im Projekt eingesetzten Verfahren des Materialaufschlusses, der NE/FE-Scheidung und der nachgeschalteten automatisierten Kunststoffsortierung mit guten Ausbeuten verwerten lassen. Insbesondere die erreichten Reinheiten für PP und PC sind sehr aussichtsreich.

Optimierungspotentiale der Aufbereitungskette werden auf der Ebene des Verbundaufschlusses im Schredder sowie in der Kunststofferkennung von Spezialkunststoffen (z.B. PEI) gesehen. Damit erhöhen sich die Ausbeuten und Reinheiten der Polymer- und Metallfraktionen und insgesamt die Wirtschaftlichkeit. Die dazu notwendigen Arbeiten und Hardwareanpassungen überstiegen das ForCYCLE Budget substantiell, so dass umsetzungsvorbereitend noch weitere Forschungsarbeiten notwendig sind.

Generell zeigt das Fallbeispiel Automobilscheinwerfer, dass auch komplexe gefügte Produkte, die manuell nicht mit vertretbarem Aufwand demontiert werden können, über geeignete Prozessketten werkstofflich rezyklierbar sein können. Im Zuge der durch die kommende Gewerbeabfallverordnung erwarteten Veränderungen in der Gewerbeabfallerfassung und -Sortierung werden große Mengen vergleichbarer Abfallströme erwartet, so dass wir für die erarbeitete Prozesskette große Potentiale gesehen werden.



Modellabfall 3

Galvanisierte Kunststoffabfälle



Kooperationspartner:

WAFA GmbH, Lömi GmbH, Sysplast GmbH, Sitraplas GmbH



Modellabfall 3: Galvanisierte Kunststoffabfälle

Abfallstrom

Geringes Gewicht, unkomplizierte Verarbeitbarkeit, vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten und niedrige Produktionskosten machen Kunststoffe zu gefragten Werkstoffen. Sollen die Bauteile über Eigenschaften wie metallischen Glanz, elektrische Leitfähigkeit oder Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit verfügen, werden sie metallisiert. Das Kunststoffgalvanisieren ist die wichtigste Methode zur Herstellung von technischen sowie dekorativen Oberflächen für die Automobil- und Sanitärindustrie. Auf nahezu allen Thermoplasten und faserverstärkten Kunststoffen lassen sich mit diesem Verfahren hochglänzende metallische Oberflächen beispielsweise für Kühlergrills, Türgriffe, Duschköpfe oder Armaturen erzeugen.

Der Galvanisierungsprozess gliedert sich in die Teilschritte der Vorbehandlung, der Bildung der unteren Metallschicht, welche die mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems prägen und eine hochglänzende Unterschicht erzeugen das Aufbringen einer oberen Metallschicht, die dem Korrosionsschutz dient und die gewünschte dekorative Chromoptik erzeugt.¹⁰ Da Kunststoffe elektrische Nichtleiter sind werden sie durch eine chemische Vorbehandlung als Grundvoraussetzung für die Galvanisierung mit einer Schicht leitfähig gemacht. Als Basis für die anschließende Metallisierung hat sie einen großen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung. Nach der Aktivierung, bei der Palladiumverbindungen in elementares Palladium umgewandelt werden, erfolgt die chemische Abscheidung einer elektrisch leitenden Schicht aus Nickel auf dem Kunststoff. Auf dieser Schicht können dann Metalle durch elektrolytische Verfahren abgeschieden werden. Ein Schichtsystem für hochglänzende Chromteile hat beispielsweise folgenden Aufbau: Vorkupfer oder Anschlagnickel, Sauer Kupfer, Halbglanznickel, Glanznickel, Rissnickel und Chrom.^{11, 12} Eine typische Massenverteilung ergibt ca. 80 % Kunststoff, 0,4 % Chrom, 7,8 % Nickel und 11,8 % Kupfer (vgl. Abbildung 19).

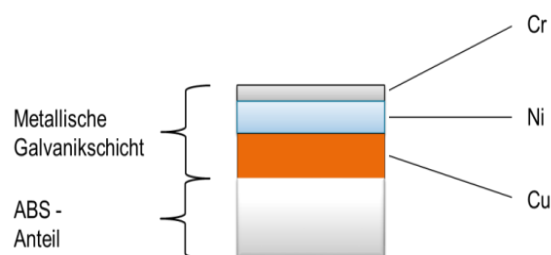


Abbildung 19: Schematischer Aufbau einer Galvanikschicht

¹⁰ Dahlhaus, M.: Auf Hochglanz gebracht – galvanisierte Kunststoffe im Automobilbau. JOT (2001) H. 9.

¹¹ Krämer H., Fischer GmbH & Co. KG: Grundlagen der Kunststoffgalvanik. (2010) http://www.fischer-galvanik.de/media/Referat_2010_09_02.pdf

¹² Lampke, T. et al.: Status quo und Trends der Galvanotechnik. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (2008) H. 39. S. 52-57



Im Jahr 2009 wurden bei der Firma *WAFA Germany GmbH, Augsburg* über 500 t galvanofähige ABS- bzw. PC/ABS-Granulate verarbeitet. Die Ausschussquoten galvanisierter Bauteile liegen in der Praxis bei zehn Prozent und darüber. Für galvanisierte Bauteile aus verstärktem Polyamid (PA) werden sogar durchschnittliche Ausschussquoten von 25 bis 30 % einkalkuliert. Denn die Galvanisierung von Kunststoffen hat durchaus auch Schattenseiten. Weil die Qualität von galvanisch veredelten Kunststoffoberflächen stark von den Herstellungsbedingungen beeinflusst wird, sind vor allem Blasen/Pickel oder unzureichende Schichthaftung festzustellen. Die Ursachen dafür sind sowohl im Spritzguss als auch der Galvanisierung zu suchen, können in der Unternehmenspraxis jedoch oft nicht definitiv zugeordnet werden. Die Erfassung und Dokumentation aller Abfälle wird durch den Abfallbeauftragten im Rahmen der Erstellung der Abfallbilanzen getrennt für jede Abfallart durchgeführt. In Tabelle 4 ist die Menge an Ausschussmaterial von 8 der 12 größten deutschen Galvanikproduzenten für die Jahre 2015 und 2016 dargestellt. Ein Wiedereinsatz der Ausschussmaterialien im Spritzguss ist nicht möglich, da die Bestandteile der Galvanikschicht die Spritzgussdüsen verstopfen würden.

Tabelle 4: Ausschussmaterial bei der Galvanikproduktion der 8 der 12 größten deutschen Produzenten
(Quelle Fa WAFA)

Produzent	2015 [t]	2016 [t]
A	45	48
B	751	546
C	29	21
D	77	68
E	383	330
F	61	91
G	72	63
Wafa	212	110
Gesamt	1630	1277

Nach dem Stand der Technik gestaltet sich das Recycling galvanisierter Kunststoffteile schwierig. Die Patentschrift DE10237960A1¹³ beschreibt die gestufte Ätzung der Galvanikschicht mittels Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure. Dieser Prozess verbraucht die eingesetzten Chemikalien Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure weitestgehend und bedarf einer anschließenden Polymerwäsche und Trocknung. Weiterhin führt der Säureeinsatz zu Schäden an der Polymerstruktur und mindert den Materialwert des Rezyklates. Ein ähnliches auf Ätzung basierendes Verfahrenskonzept

¹³ Schmidt, Hans; Schlieper, Th.; Etterer, M.; Daub, J.: Entmetallisierung von metallisierten Kunststoffteilen unterschiedlicher Geometrie und Größe durch chemisches Ätzverfahren. Patent DE10237960A1, 14.08.2003.



wurde von Prof. Schmiemann (FH Wolfenbüttel) entwickelt.¹⁴ Die genannten Recyclingverfahren (Entmetallisierungsprozesse) greifen das Polymer so stark an, dass es nicht wieder in der Galvanik eingesetzt werden kann. Die Produkte dieser Verfahren werden daher für minderwertige Anwendungen eingesetzt.

Die metallurgische Verwertung der Chrom-, Nickel- und Kupferanteile ist aufgrund der geringen Mengenanteile nur bei außerordentlich hohen Metallpreisen wirtschaftlich durchführbar und zerstört die polymeren Ressourcen der Abfallfraktion. In Abbildung 20 sind die Gewichtsanteile deren Materialwert gegenübergestellt.

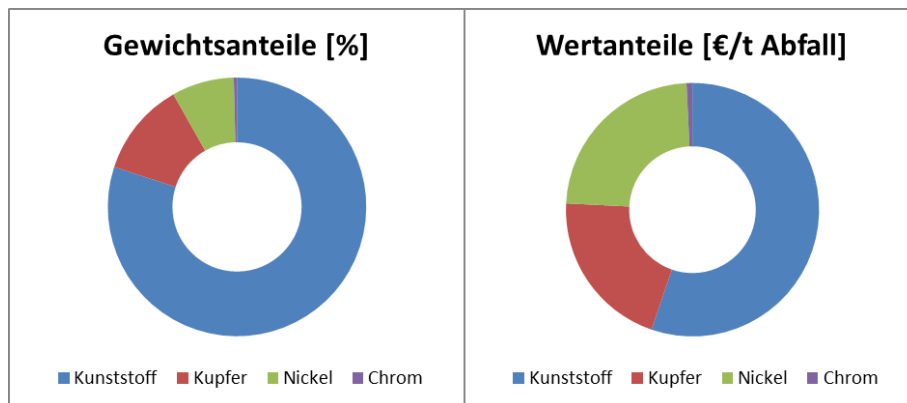


Abbildung 20: Gewichts- und Materialwertverteilung von galvanisiertem Kunststoff

Wie in Tabelle 4 aufgeführt, wurde bei der Fa. Wafa im Jahr 2015 212 t Ausschuss produziert, die nicht wieder eingesetzt werden konnten. Allein über den Kunststoffanteil verlor Wafa damit Material im Wert von rund 255.000 €.

In einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt des Fraunhofer IVV wurde bereits ein Verfahrenskonzept entwickelt, das eine optimierte Schmelzefiltration des zerkleinerten Galvanikabfalls beinhaltet. Die erzeugte Polymerqualität war gut und als Nebenprodukt entstanden Filterrückstände mit hochkonzentriertem Metallgehalt. Die Standzeit des Filteraggregats war jedoch durch den hohen Metallanteil im Input stark limitiert, weshalb ein stabiler Prozess nur durch die Zumischung von Kunststoff-Neuware möglich war. Die Aufbereitung des Metallkonzentrats – also die Extraktion von verbleibendem Kunststoff – wurde Rahmen des genannten Projekts vorerst nicht berücksichtigt.¹⁵

¹⁴ Menz, V., Lefèvre, J. und Schlummer, M.: Werte wiedergewinnen. Kunststoffe (2012) H. 07.

¹⁵ Schlummer, M., Prestel, H., Hermann, R.: Abschlussbericht: Filtration gequollener Abfallkunststoffe aus Galvanik-Verbund-Abfällen zur Abreinigung der Galvanometalle und zur Produktion hochwertiger Sekundärkunststoffe für den Spritzgusseinsatz (2012)



Lösungsansatz

Aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen ergab sich für die kleintechnischen Versuche das in Abbildung 21 dargestellte Prozessfließbild für das Recycling des Galvanikabfalls. Die von der Firma *Wafa Germany GmbH, Augsburg* bezogenen Galvanikabfälle wurden bei der *Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft, Augsburg* nach einer Vorzerkleinerung feinerkleinert. Durch eine integrierte Metallabtrennung konnte ein Metallanteil von $< 10\%$ in dem gebildeten Granulat erreicht werden, was Voraussetzung für den Einsatz der Schmelzefiltration der Firma *Sysplast GmbH & Co. KG, Nürnberg* ist. Mit vorgeschalteter Granulatentstaubung konnte über die Schmelzefiltration ein Regranulat und Metallkonzentrat gebildet werden. Aus letzterem wurde über das *CreaSolv®* Verfahren die verbleibende Kunststoffmatrix herausgelöst und ein ABS-Rezyklat sowie das reine Galvanik-Metall gewonnen. Die Produktbewertung des Regranulates fand bei *Wafa* in Form einer Regalvanisierung statt. Eine Ausprüfung nach Tabelle 1 erfolgte für Regranulat und Rezyklat durch *Sysplast* sowie die Firma *Sitraplas GmbH, Bünde*.

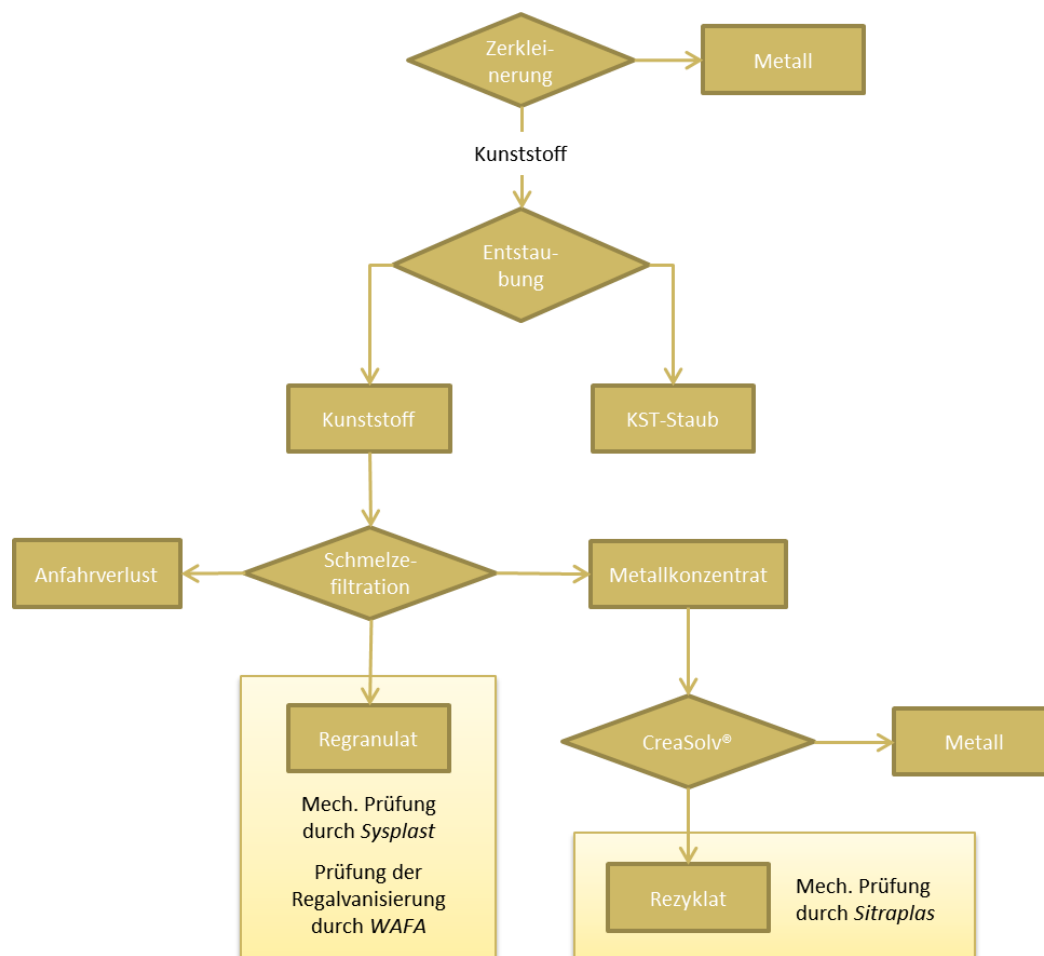


Abbildung 21: Prozessschema Galvanik-Recycling



Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse

Vorversuche zur Zerkleinerung

In Rahmen der Vorversuche wurde die Zerkleinerung im Labormaßstab untersucht sowie deren Parameter in kleintechnischen Versuchen optimiert. Das dazu benötigte Probematerial wurde durch die Arbeitsgruppe von Prof. Teipel der TH Nürnberg zur Verfügung gestellt und vorzerkleinert. Über RFA-Analysen wurde ermittelt, dass durch die bei der Zerkleinerung wirkenden Kräfte und daraus entstehenden Spannungsunterschiede zwischen der Polymer- und Galvanikschicht bereits eine erste Trennung des Metall-Kunststoffverbundes erreicht wird.

In Zusammenarbeit mit *Hosokawa Alpine AG* sollte der Einfluss unterschiedlicher Parameter (Temperatur, Umdrehungszahl) auf den Trennungserfolg im kleintechnischen Maßstab untersucht werden. Die erste Probe stammt direkt aus der Vorzerkleinerung mit einer Schneidmühle, die restlichen vier Proben wurden wie folgt vermahlen:

- Probe 1 – nach Schneidmühle
- Probe 2 – Vermahlen bei -10 °C mit 2500 U/min,
- Probe 3 – Vermahlen bei RT mit 2500 U/min,
- Probe 4 – Vermahlen bei RT mit 3500 U/min,
- Probe 5 – Vermahlen bei -20 °C mit 2500 U/min.

Von jeder Probe wurden eine Polymer- und eine Metallfraktion gebildet. Als Kriterien für die Auswahl der geeigneten Zerkleinerung wurden sowohl Korngrößenverteilung des Granulates als auch die Polymer- bzw. Metallgehalte der jeweiligen Fraktionen betrachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5 und Abbildung 22 dargestellt.

Tabelle 5: Korngrößenverteilung der Proben 1-5

Probe	> 4mm	< 4mm	< 1,6mm	Relative Gegenüberstellung
Probe 1	55,6%	40,1%	4,6%	sehr grob
Probe 2	10,0%	49,5%	40,4%	fein
Probe 3	27,7%	43,7%	29,1%	grob
Probe 4	27,7%	37,1%	35,1%	mittelfein
Probe 5	0,9%	28,4%	71,2%	sehr fein

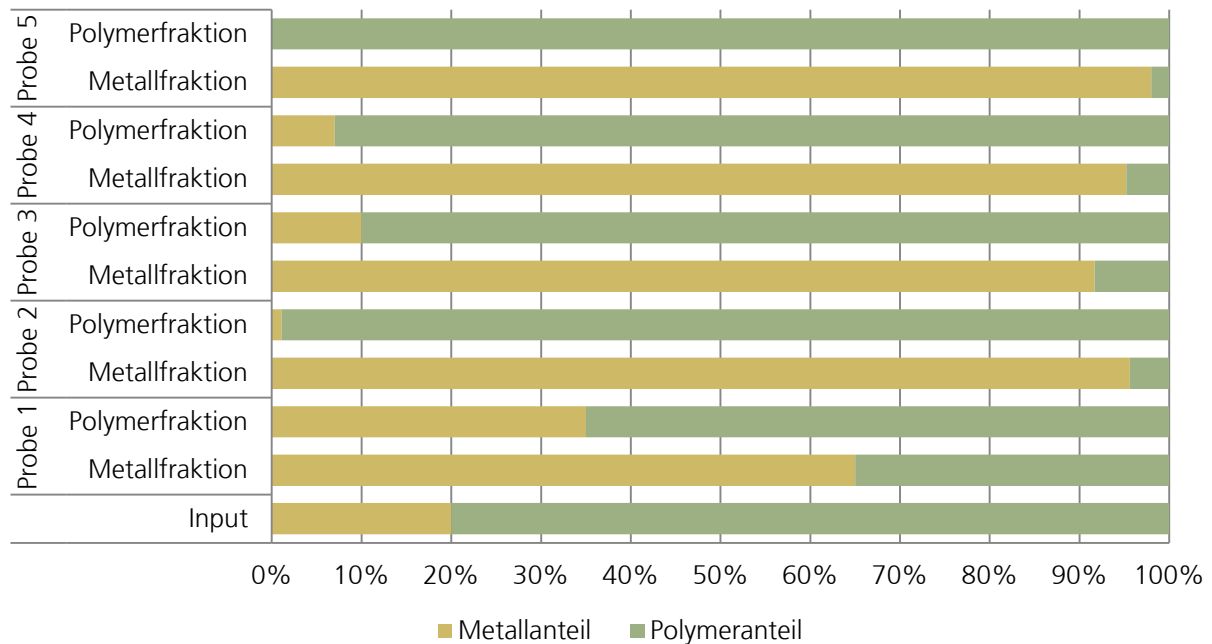


Abbildung 22: Polymer- und Metallanteile der Proben 1-5

Für die Extrusion ist ein geringer Staubanteil in der Probe notwendig, da dieser die Qualität des Regranulates negativ beeinflusst. Zusätzlich sollen Polymer- und Metallfraktion möglichst rein sein. Einen zusätzlichen wirtschaftlichen Vorteil bietet die Vermahlung bei Raumtemperatur, da dadurch der Einsatz von flüssigem Stickstoff zur Kühlung der Probe entfällt. Anhand dieser Vorgaben und der Ergebnisse wurde für die kleintechnischen Versuche die Vermahlung bei Raumtemperatur mit 3500 U/min (Probe 4) gewählt.

Optimierung im Labormaßstab durch Siebung

Zur Optimierung des gesamten Prozesses in Bezug auf die Reinheit der Kunststoff- und Metallfraktionen wurde im Labormaßstab das aus der Zerkleinerung stammende Galvanikabfall-Granulat auf seine korngößenabhängige Polymer- und Metallanteile untersucht. Mit sechs verschiedenen Sieben wurden sieben Fraktionen (Korngrößen zwischen > 4 mm und < 1 mm) erzeugt und die jeweiligen Anteile untersucht. Anhand der in Abbildung 23 dargestellten Ergebnisse wurden die Siebschnitte 2,0 mm für die Kunststofffraktion und 3,15 mm für die Metallfraktion gewählt. Dabei wurde versucht den bestmöglichen Kompromiss zwischen Ausbeute und Reinheit der jeweiligen Fraktion zu erreichen. Feine Partikel beeinflussen die Qualität des gebildeten Kunststoffgranulates bei der Extrusion negativ. Zudem überwiegt ab dieser Korngröße der Metallanteil in den Fraktionen. Für das Recycling der Metallfraktion ist ein geringer Polymeranteil im Produkt erforderlich, der ab einer Korngröße $< 3,15$ mm vorliegt. Somit findet für die Metall-Fraktion eine Trennung in Metall und Kunststoffhaltiges Metall statt, wobei letzteres ebenfalls der Schmelzefiltration zugeführt werden könnte. Der aus diesen Ergebnissen resultierende Teilschritt der Siebung wird durch Abbildung 24 verdeutlicht.

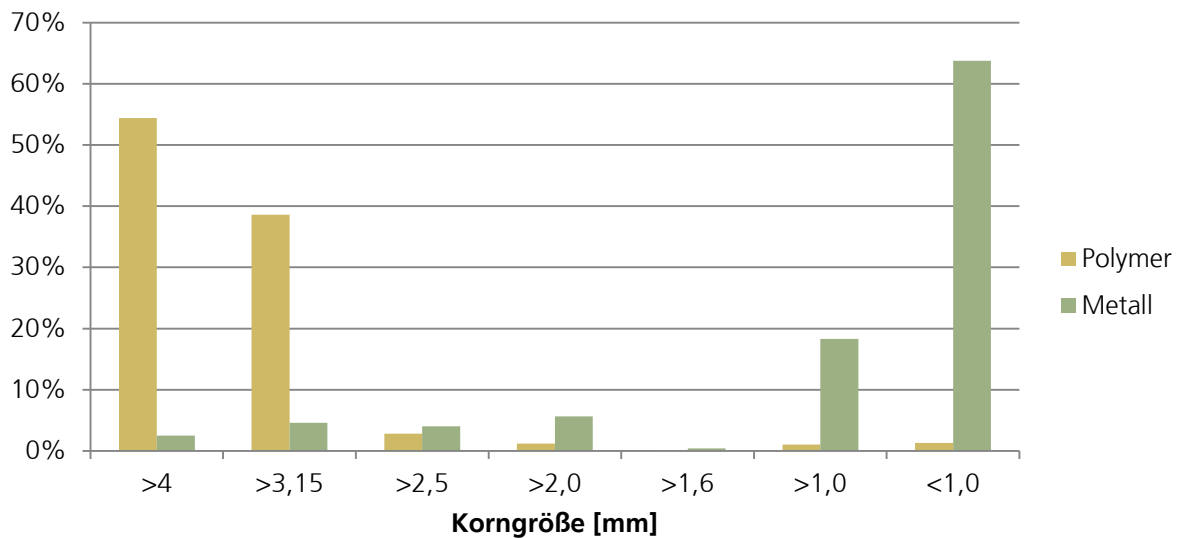


Abbildung 23: Polymer- und Metallzusammensetzung der einzelnen Siebschnitte der Probe 4

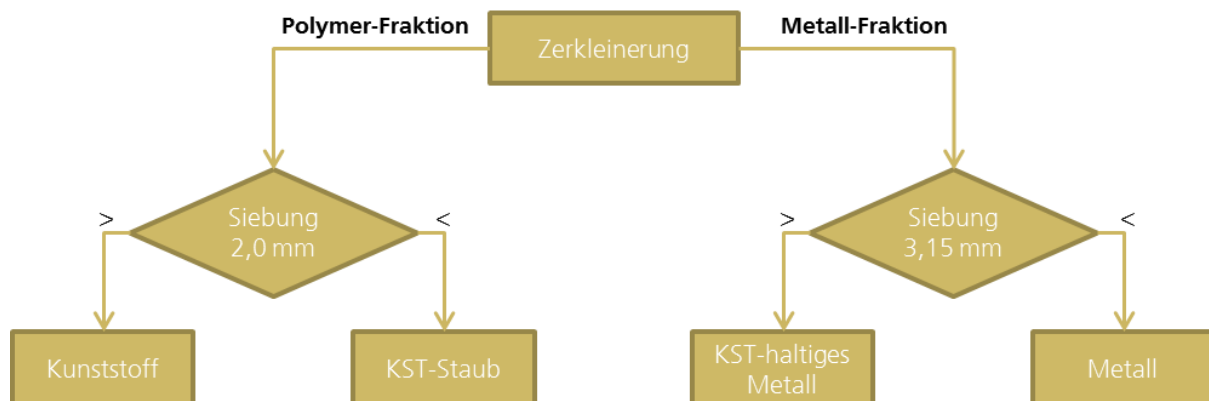


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Siebung als Teilschritt des optimierten Prozesses

Schmelzefiltration und Re-Galvanisierung

Die kleintechnischen Versuche fanden nach dem Schema in Abbildung 21 statt. Nach einer Vorzerkleinerung wurde der Galvanikschrott mit den in den Vorversuchen ermittelten Parametern (Raumtemperatur und 3500 U/min) vermahlen und die metallreiche Fraktion abgetrennt. Im Anschluss an die Schmelzefiltration wurde das Granulat durch *Sitraplas* mechanisch geprüft (siehe mechanische Kennwerte in Tabelle 6). Auf die Polymer- und Metallrückgewinnung des durch die Schmelzefiltration gebildeten Metallkonzentrates wird nachfolgend näher eingegangen.



Tabelle 6: Qualitätsbewertung der ABS-Reggranulate

Parameter	ABS Neuware	ABS Reggranulat	PC/ABS Blend	ABS Rezyklat
Schmelzflussindex [g/10min]		16,90		
Schmelze-Volumenfließrate [cm ³ /10min]	25	21,53	7,47	64,98
Zugmodul [MPa]	2.200	1.972	2.222	2.255
Zugfestigkeit [MPa]		43,12	57,83	44,01
Streckspannung [MPa]	40	43,12	57,83	45,12
Streckdehnung [%]	2,4	3,91	8,34	3,76
Nominelle Bruchdehnung [%]		15,21	85,13	4,2
Bruchspannung [MPa]		15,09	46,47	42,76
Bruchdehnung [%]		37,42	84,9	4,05
Charpy-Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	24	9,26	55,41	3,12
Charpy-Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	N	59,01	N	35,62
Dichte [g/cm ³]	1,04	1,04	1,13	1,06

Die mechanischen Kennwerte des ABS-Reggranulats aus der Schmelzefiltration zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Neuware, allerdings eine leicht reduzierte Schlagzähigkeit. Dies wäre bei Bedarf mit einer Nachadditivierung zu beheben. Das ABS Material wurde auch eingesetzt um ein PC/ABS Blend herzustellen. Die mechanischen Prüfwerte sind exzellent und zeigen auch andere Absatzwege des ABS-Rezyklats auf.

Neben einer Prüfung der mechanischen Kennwerte des Granulates wurde dieses von Wafa zusätzlich qualitativ auf die Möglichkeit der Re-Galvanisierung getestet. Zur Prüfung wurden im Spritzguss Bauteile aus

- 10 % rABS zu Neuware,
- 30 % rABS zu Neuware,
- 50 % rABS zu Neuware,
- 100 % PC/ABS (hergestellt aus rABS + PC durch *Sitraplas*)

gefertigt und diese galvanisiert. Die Galvanikschicht auf den Bauteilen wurde sowohl optisch als auch durch qualitative Tests geprüft. Die Oberfläche der Bauteile nach dem Spritzguss ließ sich als gut bewerten, nur das PC/ABS zeigte optisch (Farbe) Veränderungen durch den Spritzguss. Alle Bauteile zeigten nach der Galvanisierung, wie in Abbildung 25 dargestellt, eine ebene Metallschicht mit kleineren Einschlüssen an einzelnen Stellen, die durch den geringen Metallrestanteil im Kunststoff entstehen könnten. Die qualitativen Labortests (u. a. Haftung, Temperaturwechseltest, CASS Test) zeigten kaum bis keine Unterschiede zur galvanisierten Neuware.

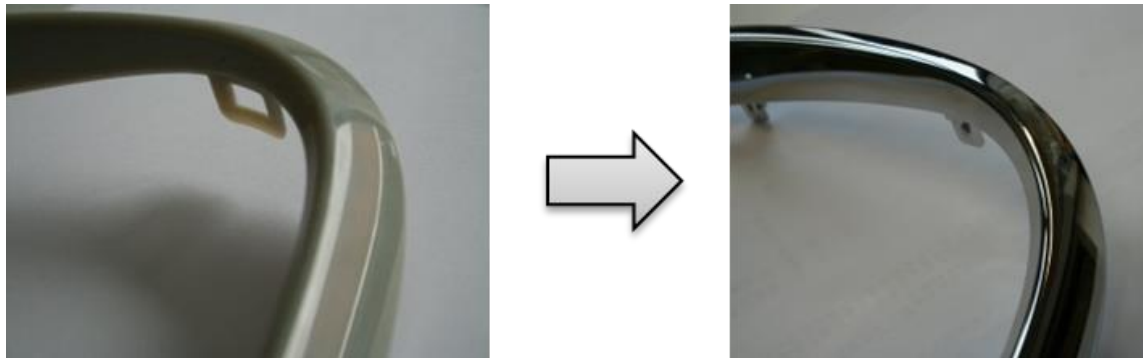


Abbildung 25: ABS-Bauteil vor und nach der Galvanisierung

Polymerrückgewinnung aus Metallkonzentrat

Zur Feststellung der Parameter des Lösens von ABS wurde wie bereits im Kapitel von Abfallstrom 1 (Hybridbauteile) ausführlich dargestellt im Rahmen von Laborversuchen für drei verschiedene CreaSolv[®] Lösemittelformulierung die Kinetik des Lösevorgangs aufgenommen (siehe Abbildung 26) und anhand dessen das geeignete Lösemittel ausgewählt.

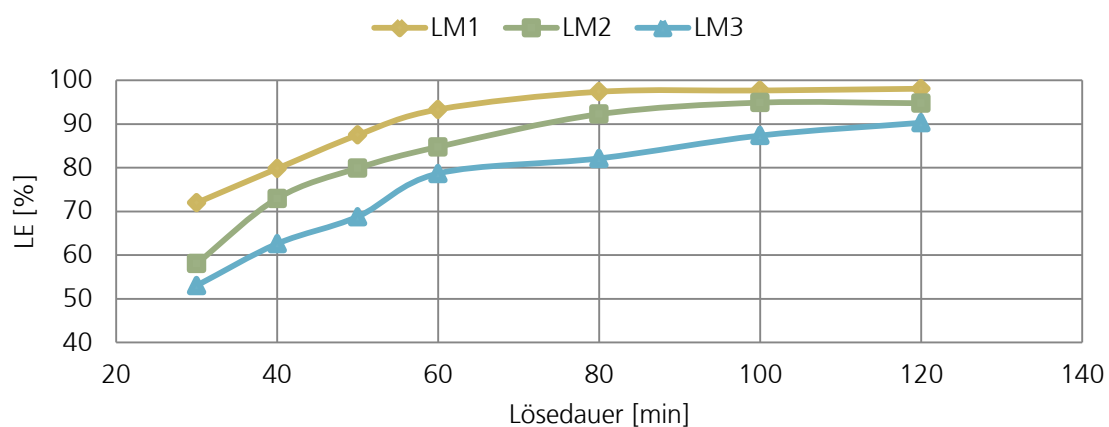


Abbildung 26: Lösemittelkinetik für ABS

Nach dem heutigen Stand der Technik sind Ni-Cu-Gemische erlösbar. Voraussetzung ist, dass der Chromanteil in dem Gemisch bei < 1 % liegt. Daher muss zur Verwertung der Metalle zunächst eine Entchromung stattfinden. Tabelle 7 zeigt, dass dies über eine HCl-Wäsche möglich ist.

Tabelle 7: Einfluss der HCl-Wäsche auf die Metallanteile der Galvanikschicht

	Cu [%]	Ni [%]	Cr [%]
Metallanteil vor HCl-Wäsche	51,03	36	14
Metallanteil nach HCl-Wäsche	58,47	38,55	0,316



Im kleintechnischen Maßstab fand das Restpolymerrecycling aus dem bei der Schmelzefiltration gebildeten Metallkonzentrat durch den CreaSolv® Prozess statt (vgl. Abbildung 21). Das Metallkonzentrat hatte einen Polymeranteil von 16 %. Während der Schmelzefiltration erhitzt sich der gebildete Filterkuchen aus Galvanometallen. Sobald die Temperatur des Filterkuchens einen bestimmten Wert erreicht wird die Schmelzefiltration zur Entlastung der Bauteile automatisch abgebrochen. Diesem Temperaturanstieg kann mit kürzeren Intervallen des Austrags an Filterkuchen entgegengewirkt werden, wo durch aber mehr Polymerschmelze in diese Fraktion verschleppt wird. Das Polymer wurde durch CreaSolv® Lösemittel extrahiert und die Polymerlösung von der metallischen Fraktion durch Filtration getrennt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum getrocknet und am Extruder bei einem Durchsatz von 1,5 kg/h auf < 1000 ppm Lösemittelgehalt restentgast. Mittels RFA-Messung wurde ein vernachlässigbarer Chromanteil, ein Nickelanteil von <1000 ppm und ein Kupferanteil von ca. 3000 ppm im extrudierten PBT-Rezyklat festgestellt. Die mechanischen Eigenschaften in Tabelle 6 (ABS-Rezyklat) entsprechen nicht den Neuwarespezifikationen, Tabelle 6 erlauben aber einen Einsatz als Zuschlagmaterial in der Schmelzefiltration.

Fazit und ökonomische Bewertung

Die Ergebnisse aus den Laborversuchen sowie den Versuchen im kleintechnischen Maßstab haben auch für diesen Abfallstrom eine sinnvolle Verwertungsmethode bestätigt. Das Recycling galvanisierter Kunststoffabfälle durch die Kombination einer cleveren Materialvorbehandlung zur Durchsatzerhöhung der Schmelzefiltration mit der Erhöhung der Ausbeute durch den Einsatz der bewährten umweltfreundlichen CreaSolv® Lösemittelformulierungen funktioniert. Beide Komponenten, also Metall und Polymer, werden entweder recycelt oder aufgewertet. Beide Fälle wirken sich somit positiv auf eine wirtschaftliche Bilanzierung aus. Im Rahmen einer konkreten Umsetzung des Prozesses und einer Optimierung der Reinheiten und damit auch Qualitäten der beiden potentiellen Produktströme könnten weitere Verbesserungen unter anderem in Form einer angepassten Klassierung (Siebung) des zerkleinerten Galvanikmaterials erfolgen. Hierfür konnten Versuche im Labormaßstab bereits aussichtsreiche Ergebnisse liefern.

Wie bereits erwähnt, fallen in Deutschland weit mehr als 1000 Jahrestonnen an Galvanikabfall an. Dabei handelt es sich ausschließlich um Ausschussware aus der industriellen Fertigung. End-of-life-Produkte bleiben in dieser Betrachtung unberücksichtigt. In Abbildung 27 ist ein möglicher Business-case für eine industrielle Umsetzung des hier entwickelten Recyclingprozesses dargestellt. Den Erlösen durch den Verkauf des Polymer-Rezyklates und der metallischen Bestandteile ist der Aufwand in Form von komplexerer Prozesstechnik (inkl. Betriebskosten) und Materialeinkauf gegenübergestellt. Die hier kalkulierten Rücknahmepreise für das Metall basieren auf den Angeboten von der Fa. *WRC GmbH, Wurzen* und der Fa. *Nickelhütte Aue GmbH, Aue*, die dem Fraunhofer IVV für die generierten Probenmuster vorliegen. Die Kosten für eine modifizierte mechanische Vorbehandlung wurden von der Fa. *Hosokawa-Alpine AG* unter Berücksichtigung des Anlagenverschleißes und einer Abschreibung über 10



Jahre objektiv abgeschätzt. Es zeigt sich, dass der Break-even-point bereits bei einer jährlichen Abfallmenge von 500 Tonnen erreicht würde. Für große Produzenten oder an Standorten mit einer größeren Dichte an entsprechenden Unternehmen würde sich dieser Prozess also sogar als „In-house-Lösung“ rentieren. Dabei könnte das Inputmaterial mit dem Polymer-Rezyklat substituiert werden und somit eine noch höhere Kosteneinsparung kalkuliert werden.

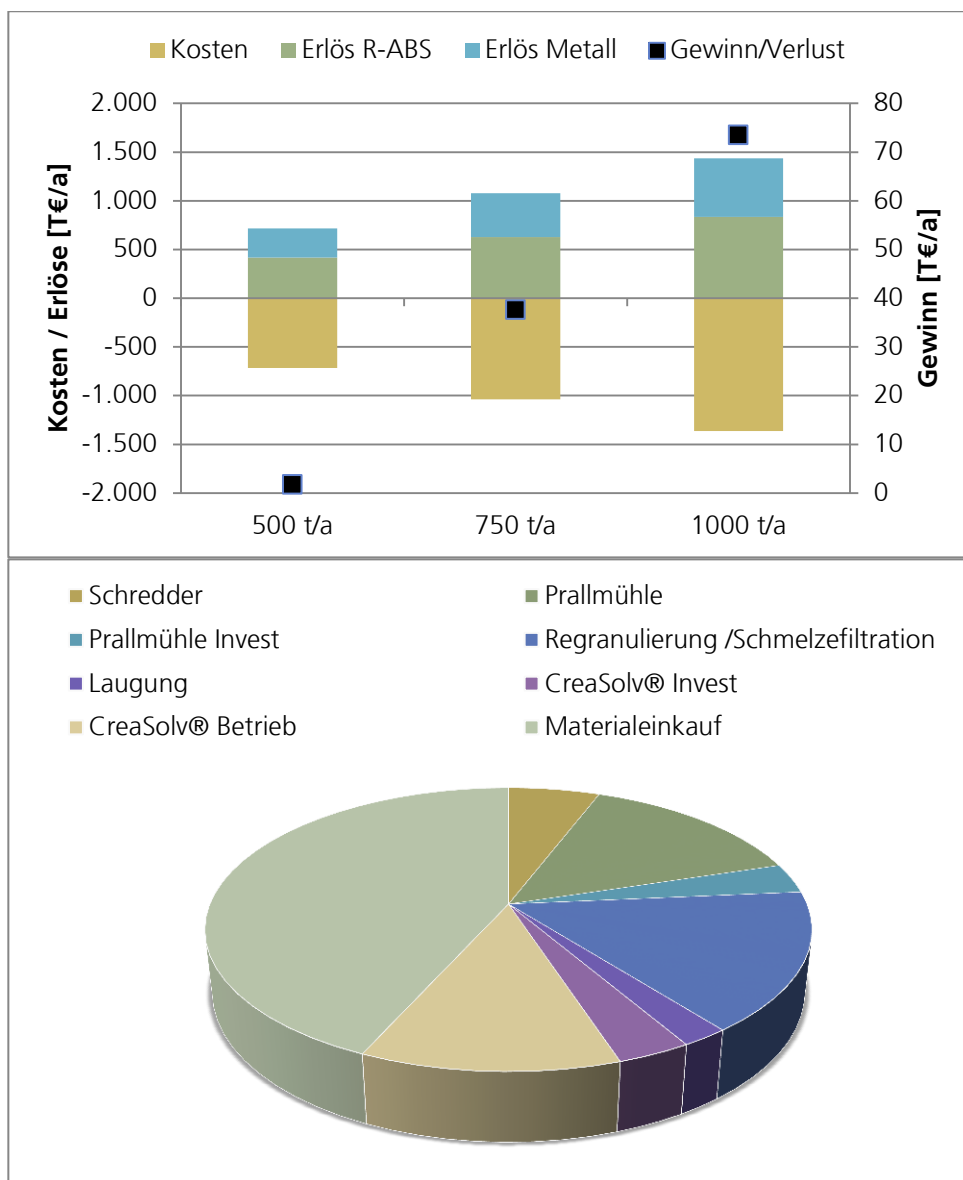


Abbildung 27: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Recyclings galvanisierter Kunststoffabfälle



Zusammenfassung

Produktionsabfälle von Metall-Kunststoffverbunden entstehen bei vielen Zulieferern und Herstellern, allerdings meist in Mengen unter 500-1000 Jahrestonnen pro Betrieb. Die hier berichteten Arbeiten konnten zeigen, dass Prozessketten aus etablierten und innovativen Recyclingprozessen in der Lage sind, technisch hochwertige Recyclate aus oberflächenmetallisierten Kunststoffen, kunststoffumspritzten Metallgeometrien und komplexen Hybrid-Produkten zu gewinnen.

Die Wirtschaftlichkeit der notwendigen Prozessketten hängt dabei stark von der möglichen Produktionskapazität der Recyclingprozesse und der Notwendigkeit von Neuinvestitionen ab. Für die drei genauer untersuchten Abfallströme ließ sich eine positive Wirtschaftlichkeit darstellen.

Für eine industrielle Umsetzung der Projektergebnisse ist aus heutiger Sicht zunächst eine Bündelung ähnlicher Abfallströme sinnvoll, wie zum Beispiel bei PBT-umspritzten Metallen. Zielführend erscheint in diesem Fall eine dezentrale Aufbereitung bei einem spezialisierten Entsorger, da der einzelne Hersteller nicht ausreichend eigenen Produktionsabfall aufbringen kann und Abfallstrommanagement und Recycling nicht zum Kerngeschäft und zur Kernkompetenz der Hersteller zählen. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang neben Kunststoff-Metall-Hybriden auch Kohlefaser-verstärkte Kunststoffe (CFK), die auf Basis von Thermoplasten (i.d.R. Polyamid) hergestellt werden. Diese lassen sich in gleichen Aggregaten der lösemittelbasierten Kunststoffrecyclings aufbereiten und ermöglichen damit eine bessere Anlagenauslastung.

Eine Umsetzung der Aufbereitung der anderen beiden Abfallströme (galvanisierte Kunststoffe und Automobilscheinwerfer) erscheint dagegen in lokalen industriellen Netzwerken umsetzbar, da hier bestehende Infrastrukturen genutzt und so Aufbereitungskosten reduziert werden können. Wichtig erscheint die Einbindung eines erfahrenen Compounderbetriebs, der die hochwertige Vermarktung der Kunststoffrecyclate gewährleisten kann. Wo z.B. die Schnittstellen zwischen der Grob- und Feinvermahlung und der Schmelzefiltration anzusiedeln sind und wie die Wertschöpfung zwischen den Teilnehmern des Netzwerks aufgeteilt wird, ist allerdings im Einzelfall zu klären und kann in verschiedenen Netzwerken durchaus auch unterschiedlich gehandhabt werden.

Besonders wichtig ist es, die Hersteller von Metall-Kunststoff-Hybridprodukten auf die Möglichkeiten des Recyclings und das oft ungenutzte Wertstoffpotential hinzuweisen und für die ressourcenschonenden technischen Ansätze zu begeistern. Denn eine erfolgreiche industrielle Umsetzung von Recyclingprozessen ist immer auf das Engagement und Commitment der einzelnen Akteure angewiesen. Für die dazu notwendige Öffentlichkeitsarbeit und Verbreitung der Projektergebnisse bot und bietet der Projektverbund ForCYCLE hervorragende und professionelle Rahmenbedingungen. Zudem wurde die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich Recycling und Ressourcenschonung gestärkt. Allein in das hier berichtete Projekt waren 1 Doktorand, 2 Masteranden und 2 Bacheloranden eingebunden.



Ausblick

Ziel künftiger Arbeiten ist die industrielle Umsetzung der Projektergebnisse. Besonders aussichtsreich erscheint diese für galvanisierte Kunststoffe, da die Firmen Sysplast und WAFA im Zuge der Projektarbeiten bereits eng kooperierten, und nur geringe Zusatzinvestitionen für eine Feinvermahlung notwendig erscheinen. Für Januar/Februar sind hierzu Gespräche mit den Geschäftsführern der Unternehmen terminiert.

Für die Umsetzung der Aufbereitung von umspritzten Metallen und eventuell kohlefaserverstärkten Polyamiden mit dem CreaSolv® Prozess in Entbinderungsanlagen wird in Kürze gemeinsam mit dem IHK Bayern eine Veranstaltung „Forschung zum Frühstück“ initiiert, um weitere Abfälle zu akquirieren und die kritische Masse für eine Umsetzung zu erreichen. Weiterhin wird mit der Universität Augsburg und dem Fraunhofer FIL in Augsburg im Bereich der CFK kooperiert.

Im Bereich der Automobilleuchten-Aufbereitung wurde ein großes Abfallpotential erkannt, allerdings sind in der Sortiertechnik noch Nachjustierungen notwendig, um die Gesamt-Kunststoffausbeute zu erhöhen und eine höhere Wertschöpfung zu erzielen. Dazu wurde bereits im Rahmen des BMBF Programms „kmU innovativ“ eine entsprechende Projektskizze platziert.

Ergänzend zu diesen Maßnahmen ist das Fraunhofer Institut IVV gerne bereit, die Rohstoffwende Bayern in weiteren ForCYCLE Projekten auch künftig aktiv mitzugestalten.