

Der CreaSolv®-Prozess – Technologischer Durchbruch beim Recycling von Kunststoffen aus Elektroschrott

Dr. Andreas Mäurer, Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV

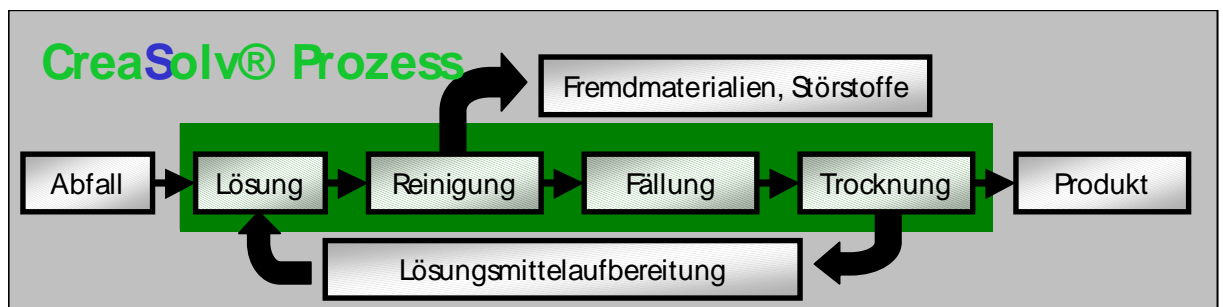
Jährlich fallen in Deutschland knapp 2 Millionen Tonnen Elektronikabfall an. Diese Menge entspricht einem vollgeladenen Güterzug von 2.000 km Länge: Von Flensburg bis nach Garmisch und wieder zurück. Ein Fünftel dieses Abfalls besteht aus Kunststoffen.

Diese Kunststoffe können nicht verwertet werden, vor allem weil sie als Abfallgemisch mit unerwünschten Flammschutzmitteln kontaminiert sind. Aufgrund ihrer Verschmutzung und Schadstoffbelastung sind sie als besonders überwachungsbedürftiger Abfall einzustufen und müssen teuer entsorgt werden, obwohl sie ein sehr großes Wertstoffpotential von etwa 400 Millionen Euro darstellen ...

Wenn die Schadstoffe entfernt werden könnten.

Erstmalig löst diese Aufgabe das neue vom Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising in Zusammenarbeit mit der CreaCycle GmbH, Grevenbroich optimierte Recycling-Verfahren, der patent- und markenrechtlich geschützte CreaSolv®-Prozess.

Der Prozess beruht auf der selektiven Extraktion des Zielpolymers aus Kunststoffabfall, gefolgt von einem Reinigungsschritt. Hier werden Fremdmaterialien, wie unerwünschte Additive, z.B. Flammschutzmittel, und toxische Zerfallsprodukte effektiv abgetrennt bevor der gereinigte Kunststoff zurückgewonnen wird. Die so produzierten hochreinen Recyclate werden gegebenenfalls konfektioniert und erreichen Neuware-Spezifikationen.



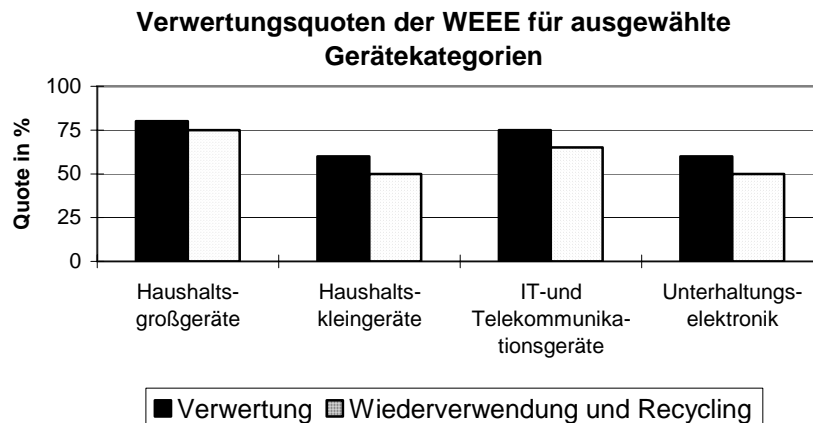
Zum Nachweis der technischen Realisierbarkeit und zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit hat das Fraunhofer-Institut eine komplette kleintechnische Pilotanlage erstellt. Damit wurde das Verfahren für die nächste Ausbaustufe optimiert und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens belegt.

Als nächste Ausbaustufe ist eine 500 t/a-Demonstrationsanlage geplant. Auf dieser Basis soll im kommenden Jahr die erste industrielle Produktionsanlage errichtet werden, um das große Wertstoffpotential zu erschließen. So können Unternehmen aus der Elektro- und Entsorgungsindustrie die in der aktuellen EU-Elektroaltgeräte-Richtlinie geforderten Verwertungsquoten einzigartig erfüllen.

Wiedergewinnen von Kunststoffen aus Elektronik-Abfällen? Zielvorgaben und ihre praktische Umsetzung

In Deutschland werden jährlich ca. 2 Millionen Tonnen Elektronikschrott erfasst; 400.000 Tonnen davon bestehen aus verschiedenen Kunststoffmaterialien. Von 59.000 Tonnen erfasstem Kunststoff aus der Wertstoffsammlung Elektro-/Elektronikschrott der öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger wurden lediglich 5.000 Tonnen verwertet und 54.000 Tonnen beseitigt [i].

Die in der europäischen Elektronikschrott-Richtlinie (WEEE) festgelegten Verwertungsquoten bis 75 oder 80% werden so nicht erreicht und man ist noch sehr weit vom Ziel entfernt.



Die Gründe dafür liegen einerseits in der polymeren Materialvielfalt und andererseits in möglichen Störstoffkontaminationen. Neben Schwermetallen (Pb, Cd) und PCB (alte PVC-Kabel) spielen hier Flammschutzmittel eine entscheidende Rolle [ii].

78% der Flammschutzmittel bestehen aus bromierten chemischen Verbindungen. Untersuchungen des Umweltbundesamtes [iii] zeigen, dass z.B. bromierte Diphenylether (PBDE) im Brandfall zu erhöhter Bildung von hochtoxischen polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PBDD/F) führen. Polybromierte Biphenyle (PBB) verhalten sich analog. Andere Arbeiten zeigen die Entstehung von PBDD/F bereits bei der Extrusion von mit PBDE, PBB oder 1,2-bis-Tribromphenoxyethan (TBPE) flammgeschützten Polymeren [ii, iv, v, vi, vii].

Die Toxizität der PBDD/F ist der von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen gleichzusetzen und demnach als „extrem hoch“ eingestuft [viii]. PBDD/F sind in der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVV) [ix] mit strengen Grenzwerten belegt: Summe 4 (1 ppb) und Summe 5 (5 ppb).

Neuere Arbeiten belegen auch die toxische Wirkung der bromierten Flammhemmer, insbesondere der PBDE und PBB [x].

Daher wurden im "Demonstrationszentrum Produktkreisläufe" der Fraunhofer-Gesellschaft e.V. werkstoffliche Verwertungswege für Kunststoffe des Elektronikschrotts untersucht und der neue CreaSolv®-Prozess entwickelt [xi].

Gefahrstoff-Abtrennung

Das primäre Ziel war es, Fraktionen, die flammgeschützte Gehäusekunststoffe aus Elektroaltgeräten (EAG) enthalten, durch ein innovatives Verfahren mit integrierter Gefahrstoff-Eliminierung sicher werkstofflich zu recyceln.

4-stufiges Arbeitsprogramm

Die Umsetzung des Verfahrens erfolgte in vier Arbeitspaketen:

1. Charakterisierung möglicher Inputströme für das Verfahren,
2. Optimierung und Kontrolle der Gefahrstoff-Eliminierung beim Kunststoffrecycling,
3. Dekontamination der beim Recycling abgetrennten Störstoff-Fraktionen
4. Konzeption einer umfassenden Qualitätssicherung für das Verfahren.

Die vier Teilprojekte im Detail

Charakterisierung von Gehäusekunststoff-Fraktionen

Für Gehäuseproben von EAG aus einem Elektronikschrott-Demontagebetrieb wurde ein Material- und Störstoff-Screening entwickelt. Zusätzlich wurden diverse geshredderte Kunststoff-Fraktionen beprobt, die als Mischabfälle bei verschiedenen Elektronikschrott-Verwertungsprozessen anfallen:

Shredderleichtfraktionen (SLF) von verschiedenen Inputmaterialien (z.B. "graue" und "braune" Ware) und verschiedener Korngröße.

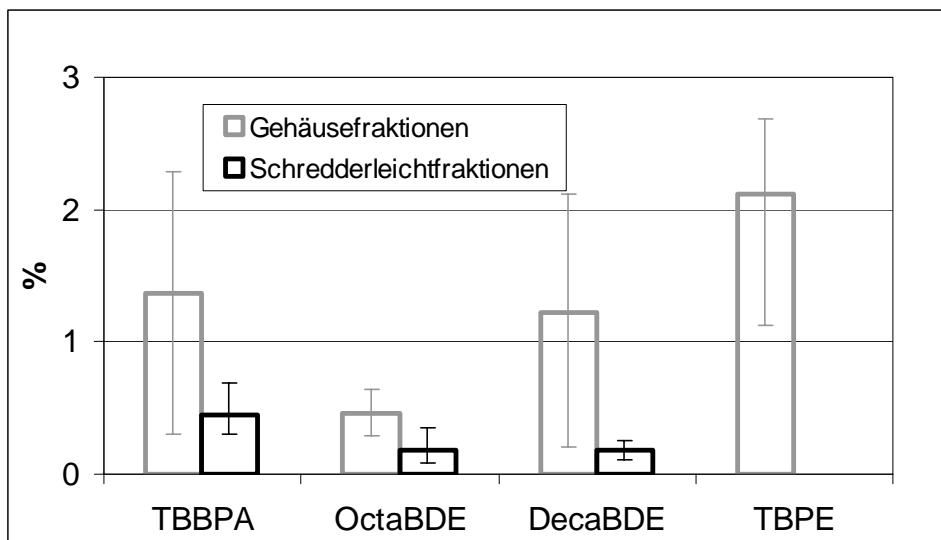
Mittels FTIR-Spektroskopie wurden die Kunststoffe der Einzelgehäuse identifiziert, mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) der Bromgehalt zur Identifizierung bromierter Flammschutzmittel gemessen. Spezifische Flammschutzmittelanalysen der Einzelgehäuse und SLF erfolgten an einer LC-MS-Kopplung, Analysen der SLF auf PBDD/F mittels hochauflösender Massenspektrometrie. Das Materialscreening wurde darüber hinaus durch eine Literaturstudie unterstützt.

Gehäusekunststoffe

Es zeigt sich einerseits eine deutliche Dominanz der Werkstoffe ABS & HIPS und andererseits eine Beschränkung der Werkstoffvielfalt auf miteinander verträgliche Styrolcopolymeren. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Riess et al. [vii]: Dort wurde für TV-Gehäuse eine Dominanz des HIPS und für Monitor-Gehäuse eine ABS-Dominanz ermittelt.

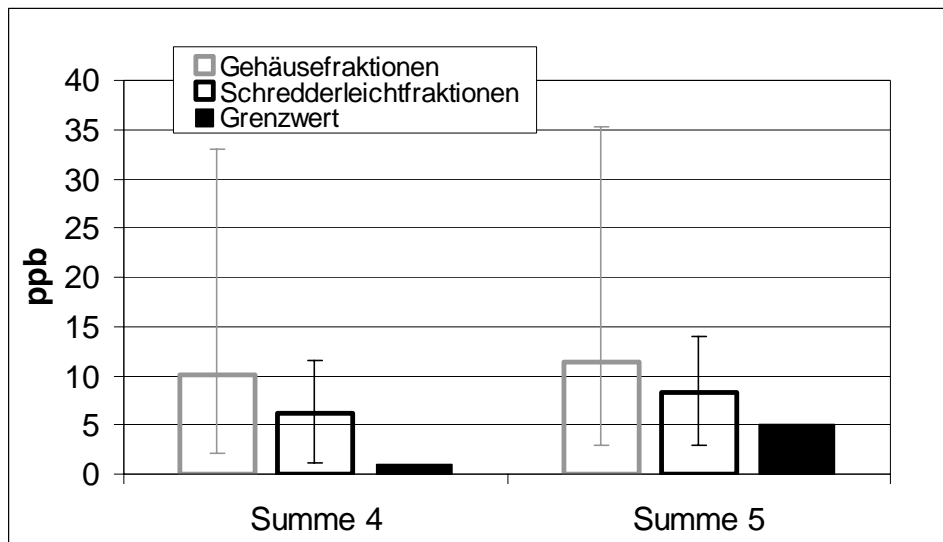
Störstoffstatus

Bromierte Flammschutzmittel sind in den verschiedenen Mischfraktionen nur im Promille- bis Prozentbereich enthalten. In den Gehäuse-Kunststoffen wurden höhere Flammschutzmittelgehalte gefunden als in den untersuchten Mischfraktionen. In der Regel liegen hier Flammschutzmittel vor (OctaBDE, TBPE), für die sicher belegt ist, dass sie bereits bei Extrusionstemperaturen zu sehr toxischem PBDD/F umgesetzt werden [vii].



Mittel-, Minimal- und Maximalwerte der Flammschutzmittelgehalte verschiedener Kunststoffabfallmischungen aus der Elektronikschrottverwertung

Ebenso kritisch sind die Analysenergebnisse der gleichen Proben auf PBDD/F zu bewerten. In allen gemessenen Proben sind die Grenzwerte der ChemVV [ix] deutlich überschritten.



Mittel-, Minimal- und Maximalwerte der PBDD/F-Gehalte verschiedener Kunststoffabfallmischungen aus der Elektronikschrottverwertung

Fazit

Anhand dieser Werte erscheint die Verkehrsfähigkeit der untersuchten Kunststoffmischfraktionen nach geltendem Recht in Deutschland ohne eine Gefahrstoff-Eliminierung und Reduzierung unter die vorgeschriebenen Grenzwerte nicht gegeben.

Optimierung der Gefahrstoff-Eliminierung

Durch Variationen in der Wahl der Lösungs-, Reinigungs- und Fällverfahren wurde die Eliminierung von Flammschutzmitteln und PBDD/F optimiert.

Zur Lösung und Fällung wurden organische Lösungsmittel mit niedriger Gefährdungsklasse und Wasser eingesetzt; die Reinigung erfolgte durch separate Verfahrensschritte.

Mit den entwickelten Verfahrensvarianten wurden Produktmuster erstellt und diese granuliert, um die Materialkennwerte sowie die mögliche PBDD/F-Neubildung im Zuge der Regranulierung zu prüfen.

Die Inputfraktionen, Zwischenprodukte und Endprodukte der verschiedenen Varianten wurden auf Brom, Flammschutzmittel und PBDD/F analysiert und so der Verbleib der Störstoffe im Prozess verfolgt. Dies ermöglichte Material- und Störstoffbilanzen sowie die Berechnung von Gefahrstoffeliminierungsraten. Diese wurden vor dem Hintergrund der im Arbeitspaket 1 ermittelten Störstoffgehalte bewertet.

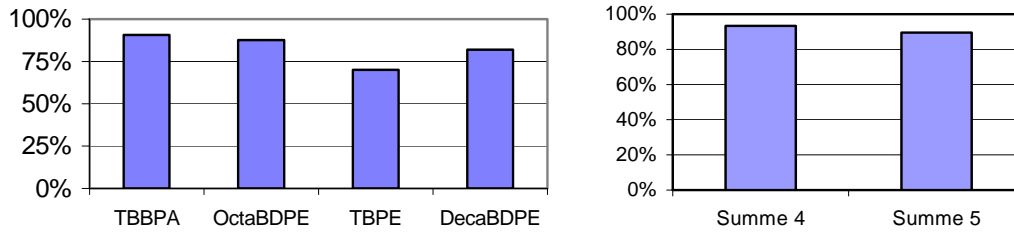
Verfahrensoptimierung

Verschiedene Eliminierungs-Strategien wurden verfolgt. Zunächst wurde versucht, eine effektive Reduktion der Flammschutzmittel und PBDD/F aus Kunststofflösungen durch selektive Fällung zu erreichen. Hier konnten die Gehalte an TBBP A (Tetrabrombisphenol A), OctaBDE und auch PBDD/F auf 10-40% Restgehalt reduziert werden, die Gehalte an DecaBDE und TBPE wurden dagegen nur geringfügig gesenkt.

In weiteren Versuchsreihen wurden deshalb andere Verfahren untersucht. Bei dem optimierten Prozess wurden mehrere Abreicherungs-schritte kombiniert und günstig verschaltet.

Nachfolgend sind die erreichten Eliminierungs-raten für bromierte Flammschutzmittel und PBDD/F von 70-93% dargestellt. Die Grenzwerte der ChemVV werden dabei eingehalten, die Recyclate sind verkehrsfähig und die Werkstoff-Kennwerte liegen im Neuwere-Bereich.

The CreaSolv® Process – PlasTicker 22.4.2004



Sehr gute Reinigungsleistung: Verkehrsfähige Recyclate durch hohe Eliminierungsraten

Gefahrstoffabbau

Bei der Gefahrstoff-Eliminierung mit dem CreaSolv®-Prozess werden Lösungen mit hohen Gehalten an toxischen PBDD/F (bis ppm-Bereich) und Brom (%-Bereich) effektiv abgetrennt. Die Gefahrstoff-Abtrennung allein stellt noch kein vollständiges Konzept zum Recycling flammgeschützter und PBDD/F-haltiger Gehäusekunststoffe dar, denn die Entsorgungskosten der abgetrennten Gefahrstofffraktion würden die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage stellen. Daher wurde eine Detoxifizierung oder Dehalogenierung der Gefahrstoffe geprüft.

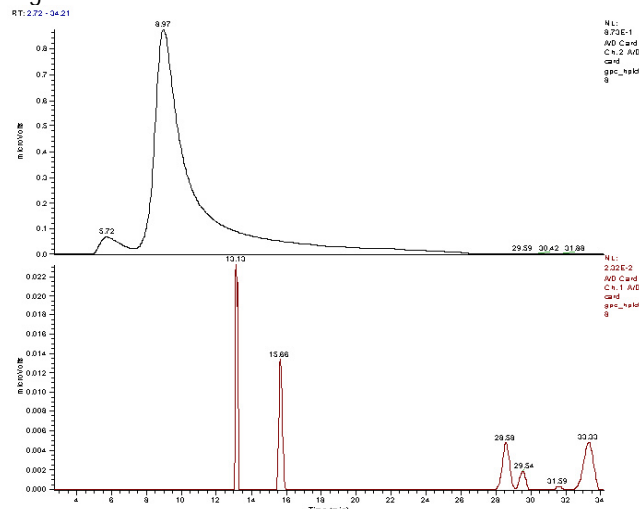
Die Versuche zur chemischen Dekontamination dieser Lösungen und Bromrückgewinnung waren erfolgreich, aber nicht wirtschaftlich. Daher wurde eine Kooperation zur direkten Einspeisung bromhaltiger Kunststofffraktionen in pyrolytische Prozesse mit anschließender Rauchgaswäsche zur Bromrückgewinnung begonnen [xii].

QS-Konzept

Da eine ungenügende Gefahrstoffabtrennung beim Recycling PBDD/F-haltiger Abfälle die Verkehrsfähigkeit der Produkte in Frage stellt, wurde parallel zur Verfahrensentwicklung ein analytisches Qualitätssicherungskonzept erarbeitet. Dabei sollte die nötige Anzahl hochpreisiger PBDD/F-Analysen möglichst reduziert werden und die Eliminierungsraten anhand anderer, einfacher zu ermittelnder analytischer Parameter verfolgt werden.

Zusätzlich wurde die apparative Umsetzung der entwickelten Analysenkonzepte als online-fähige Qualitätssicherung angestrebt und erarbeitet.

Zu diesem Zweck wurde eine Leitsubstanz validiert, die mit einfachen analytischen Methoden kontrolliert werden kann. Für die Routinekontrolle von Input-Strömen und gereinigten Recyclaten wurde eine preiswerte online-Kopplung entwickelt und damit die QS-Kosten deutlich gesenkt. PBDD/F-Analysen können nun mit einer viel geringeren Kontrolldichte (z.B. 1 Analyse pro 50 Tonnen) die PBDD/F-Eliminierung validieren.



Chromatogramme der Online-Kopplung:
oben Polymerpeak, unten typisches Flammschutzmittel-Muster

Ausblick

Aufgrund der positiven vorliegenden Ergebnisse zur Gefahrstoffelimination wird die rasche industrielle Umsetzung des Verfahrens bis zur großtechnischen Produktionsanlage in Kooperation mit Industriepartnern angestrebt.

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV

Giggenhauser Str. 35

85354 Freising

Kontakt:

Dr. Andreas Mäurer, am@ivv.fhg.de

Tel. +49 (0) 8161 / 491-700

Fax +49 (0) 8161 / 491-777

-
- i Europäischer Wirtschaftsdienst (2002): Recycling und Entsorgung. Ausg. v. 15.10.2002, S. 11f.
 - ii Meyer, H., Neupert, M., Pump, W., Willenbeg, B. (1993): Flammenschutzmittel entscheiden über Wiederverwertbarkeit. Kunststoffe 83, 253-257.
 - iii Hutzinger, O. (1990): Untersuchung der möglichen Freisetzung von bromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen beim Brand flammgeschützter Kunststoffe. Forschungsbericht 10403362, Universität Bayreuth. Im Auftrag des Bundesumweltministeriums
 - iv Brenner, K.S.; Knies, H. (1990): Formation of PBDF and PBDD during Extrusion Production. Organohalogen Compounds 2.
 - v Hamm S.; Theisen J. (1991): Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien, UBA Forschungsbericht 12/91.
 - vi Luijk, R.; Govers, H.A.J.; Nellssen, L. (1992): Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high impact polystyrene/ decabromodiphenyl ether/ antimony(III) oxide. Environ. Sci. Technol. 26, 2191-2198.
 - vii Riess, M., Ernst, T., Popp, R., Müller, B., Thoma, H., Vierle, O., Wolf, M., van Eldik, R. (2000): Analysis of flame retarded polymers and recycling materials. Chemosphere 40, 937-941.
 - viii Weber, L.W.; Greim, H. (1997): The toxicity of brominated and mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview. Journal of Toxicology and Environmental Health, 50, p 195-215.
 - ix Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalienverbotsverordnung ChemVerbotsV) vom 14. Oktober 1993 (BGBl. I S. 1720), zuletzt geändert durch Artikel 3 des Zweiten Gesetzes zur Änderung des Chemikaliengesetzes vom 25. Juli 1994 (BGBl. I S. 1681).
 - x Böcker, R.; Kraus, V.; Schwind, B.; Pullen, S.; Tiegs, G.: Minimierung von Schadstoffen bei der Entsorgung von Verwertung von Werkstoffen der Elektronik- Toxikologische Bewertung von Flammenschutzmitteln. Berichte des Bayerischen Forschungsverbundes für Abfallforschung und Reststoffverwertung. Berichtsheft 9 zum 6. Statusseminar 28. Oktober 1998
 - xi Mäurer, A.; Schlummer, M.: Sicheres Recycling von Styrolcopolymeren aus Elektronikschrott durch Gefahrstoffelimination. In: Handbuch Umweltwissenschaften. Abfall, Entsorgung, Recycling, Umwelttechnik. Innovative Forschungen, Produkte, Verfahren und Dienstleistungen für Betriebe und Behörden, Hrsg. ALPHA Informations-GmbH, 2003.
 - xii Europäischer Wirtschaftsdienst (2002): Recycling und Entsorgung. Ausg. v. 08.10.2002, S. 24.

CreaSolv® ist eingetragenes Warenzeichen der CreaCycle GmbH