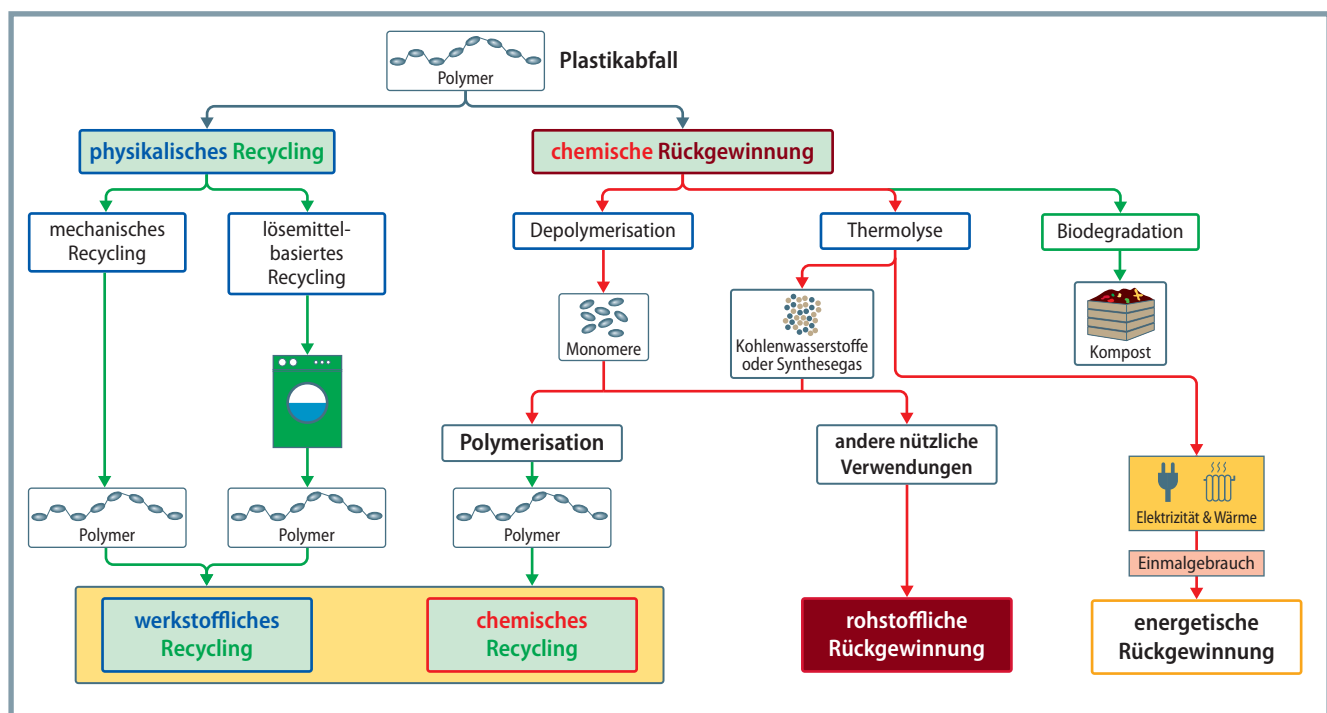


Die Rolle der Chemie beim Recycling

Physikalisches und chemisches Kunststoffrecycling im Vergleich

Beim Recycling von Kunststoffen wird heute in der Regel nur zwischen mechanischem und chemischem Recycling unterschieden. Diese Sichtweise vernachlässigt, dass sich beide Verfahren hauptsächlich darin unterscheiden, ob physikalische oder chemische Reaktionen ablaufen. Eine genaue Differenzierung ist aber sehr wichtig, um einerseits Möglichkeiten sowie Grenzen der Verfahren auszuloten und andererseits zu beurteilen, ob es sich überhaupt um Recycling oder aber um Rückgewinnung von Rohstoffen handelt.



Prozessschritte beim physikalischen und chemischen Recycling: Während physikalisches Recycling den Werkstoff direkt nutzt, ist beim chemischen Recycling nur die Rückgewinnung von Rohstoffen möglich und über einen (energieintensiven) Polymerisationsschritt eine erneute Nutzung in Kunststoffen. Quelle: Creacycle; Grafik: © Hanser

Das Kunststoffrecycling erlebt seit 2016 einen erheblichen Schub. Einerseits wurde es angetrieben durch Akteure wie die Ellen MacArthur Foundation, die auf dem Weltwirtschaftsforum 2016 in Davos auf die unzureichende Erfassung und Verwertung von Kunststoffabfällen hinwies und die Vision einer Kreislaufwirtschaft für Polymere formulierte, andererseits durch viele alarmierende Bilder von Kunststoffabfällen in Fließgewässern, den Ozeanen und an einstmals idyllischen Stränden. Die Aktualität des Themas verschärft die seit Jahrzehnten bestehenden Herausforderungen der Recyclingbranche, wie die Vollständigkeit der Erfassung, die

problemorientierte Sortierung und eine Bereitstellung großer Mengen konstant hochwertiger Kunststoffzyklate bei hohem Kostendruck. Sie führt aber auch zu einer Veränderung der Marktlage. Recycler erkennen die Notwendigkeit hochwertigen Recyclings, Hersteller die Chancen dieser Sekundärrohstoffe und die Notwendigkeit von Kreislaufwirtschaftssystemen, und der Verbraucher verlangt zunehmend nachhaltige Produkte. Es ist nur noch nicht geklärt, wer die Kosten trägt.

Kunststoffrecycling dient vorrangig dem Werterhalt polymerer Materialien in der Wertschöpfungskette. Dadurch wird die aufwendige Aufbereitung von Rohöl

zu Basischemikalien und neuen Polymeren reduziert und im Falle werkstofflicher Verfahrenen sogar der energieintensive Polymerisationsprozess verhindert, sodass sich erhebliche Mengen an CO₂-Äquivalenten einsparen lassen. Dies spiegelt sich auch in der Hierarchie der Abfallverwertungsprozesse wider, die werkstoffliches Recycling vor das chemische Recycling setzt, gleich nach der direkten Wiederverwendung von Abfällen (Bild 1).

Physikalische und chemische Prozesse

Allen Kunststoffrecyclingverfahren geht eine mehr oder weniger aufwendig »

gestaltete Abfallvorbehandlung voraus, auch wenn diese Verfahren oft nur dem mechanischen Recycling zugeschrieben werden. Die Vorbehandlung beruht in erster Linie auf einer Kaskade physikalischer Prozesse wie Zerkleinerung und Sortierung auf Basis von Sieben, Magneten, Wirbelstromaggregaten, Trenntischen oder mithilfe optischer Sensoren [1, 2].

Neben diesen trockenmechanischen Verfahren sind aber auch nassmechanische Wasch- und Trennverfahren üblich. Sie verwenden chemische Zusätze wie Salze (Dichtentrennung), Tenside oder Laugen. Diese Flüssigkeiten initiieren oberflächliche Wechselwirkungen und lösen anhaftende Verschmutzungen oder Beschichtungen, Etiketten sowie Klebstoffe ab. Sie wirken aber nicht chemisch auf das Matrixpolymer und belassen die polymere Struktur intakt.

Werkstoffliche Verfahren, wie mechanisches und lösemittelbasiertes Recycling, beruhen auf physikalischen Prozessen. Dabei ändert sich nur der Aggregatzustand (fest, flüssig), aber die Polymerzusammensetzung bleibt unverändert. Mechanisches Recycling im engeren Sinne ist ein thermischer Umschmelzprozess. Dabei wird ein gut vorgereinigter Kunststoffinput in einem Extruder aufgeschmolzen; die Schmelze wird gegebenenfalls re-additiviert, filtriert und anschließend granuliert.

Auch lösungsmittelbasierte Verfahren wirken nur physikalisch. Aufgrund ihrer Polarität wechselwirken Lösungsmittelmoleküle mit den polymeren Makromolekülen und bilden eine Polymerlösung. Nach intensiver Reinigung dieser Lösung auf molekularer Ebene wird das Polymer ausgefällt und das Lösungsmittel schließlich wieder abgetrennt und vollständig im Kreis geführt. Das Rezyklat ist ein gereinigtes Polymer, das im Prozess keine chemische Veränderung erfahren hat [3].

Im Gegensatz dazu ändern chemische Recyclingverfahren immer das polymere Grundgerüst des Kunststoffs und produzieren Rohstoffe, aus denen im Zuge weiterer chemischer Prozesse wieder Kunststoffe herstellbar sind (**Titelbild**). Depolymerisationsverfahren zerlegen Polymere in ihre Monomere, die dann nach Reinigung wieder in den Polymerisationsprozess zurückgeführt werden können. Thermolytische Verfahren hingegen erzeugen Öle und Gase, aus denen wich-



Bild 1. Modifizierte 8-stufige Abfallhierarchie nach DEFRA 2011 [13] Quelle: Fraunhofer IWV, Grafik: © Hanser

tige Rohstoff-Chemikalien für die Polymerherstellung oder aber für die Energieversorgung produziert werden können. Sogar der Bioabbau von Polymeren (Kompostierung) beruht auf einer Abfolge (bio-)chemischer Prozesse, auch wenn hier kein neues polymeres Rezyklat entsteht.

Mechanisches Recycling

Die Qualität mechanischer Rezyklate hängt stark von der Sortier- und Trenntechnik der vorgeschalteten Aufbereitungsverfahren ab. Je inhomogener der Abfallstrom, desto schlechter die Qualität. Auch vorgeschaltete Reinigungstechnologien unter Einsatz von Chemikalien sind essenziell für gut sortierte und homogene Abfallströme.

So verwendet die saperatec GmbH, Bielefeld, zur Trennung flächiger Kunststoffkomposite (Getränkekartons, Aluminium-Kunststoffverbunde, PV-Module usw.) eine spezielle Trennflüssigkeit auf Basis von Chemikalienmischungen [4]. Beim anschließenden Waschprozess werden die Restanhaftungen an den getrennten Materialien ebenfalls durch Chemikalieneinsatz gereinigt. Voraussetzung für den Erfolg der Prozesstechnik ist die Bereitstellung eines gut vorsortierten Abfallinputs.

Bei der Entfernung von Druckfarben werden ebenfalls chemische Mittel eingesetzt. So beseitigt der Prozess von Cadell Deinking, einem spanischen Startup aus San Vicent del Raspeig (Alican-

te) Druck-Innenschichten; anschließend werden die verschiedenen Kunststoffe getrennt. Dieses Verfahren wird auch zur Entfernung oder Aufbereitung von Etiketten verwendet [1]. Bei den produzierten Rohrezyklaten wirken sich eine Einfärbung und Re-Stabilisierung qualitätssteigernd aus. Um homogene Kunststoffmischungen zu erzeugen, kommen auch Kompatibilisatoren zum Einsatz [2]. Im Gegensatz dazu lässt sich ohne ausreichenden Chemikalieneinsatz aus Verbundmaterialien oder kontaminierten Abfällen oft nur minderwertiges Rezyklat erzeugen. Beispiele dafür sind z.B. Rezyklate der Misch-Polyolefine aus Post-Consumer-Verpackungsabfällen oder Polystyrol-Rezyklate aus geruchsintensiven Fischboxen [2].

In der Praxis werden hochwertige Rezyklate vor allem aus dem Bottle-to-Bottle-Recycling generiert. Dabei handelt es sich um eine gut sortierbare und sehr gut sortierte Abfallfraktion. Dieser Input durchläuft einen mehrstufigen hocheffektiven Waschprozess, der auf dem Einsatz von Chemikalien wie Natriumhydroxid (NaOH) und Tensiden beruht. Somit wird eine sehr gute Reinigungsleistung erreicht und es lassen sich aus PET-Getränkeflaschen (Polyethylenterephthalat) oder Milch- und Saffflaschen aus PE-HD (Polyethylen High Density) sehr gute Rezyklatqualitäten herstellen [5]. Die PET-Rezyklate können sogar wieder im direkten Lebensmittelkontakt verwendet werden und ermöglichen einen geschlossenen Kreislauf [6].

Lösungsmittelbasiertes Recycling

Das lösungsmittelbasierte Kunststoffrecycling beruht auf Patenten aus den 1990er-Jahren und ist bislang noch wenig im Markt vertreten. Dies wurde bisher einerseits mit den im Vergleich zum mechanischen Recycling höheren Investitions- und Prozesskosten erklärt, andererseits standen mit dem Verbrennen oder dem Export von Kunststoffabfällen kostengünstigere Alternativen zur Verfügung. Die aktuelle Entwicklung, vor allem aber die Nachfrage nach Recyclingtechnologien für komplexe Abfälle sowie nach hochwertigen Rezyklaten, deuten auf einen Durchbruch dieser vielversprechenden Technologie hin. Von 2002 bis 2018 wurden in der mit rund 10000 t/a Kapazität größten Anlage dieser Technologie in Ferrara/Italien mit dem Vinyloop-Prozess der Solvay S.A., Brüssel/Belgien, Verbunde aus Polyvinylchlorid (PVC) und Weich-PVC vornehmlich aus dem Bausektor recycelt.

Die APK AG, Merseburg, betreibt einen lösungsmittelbasierten Recyclingprozess für Polyethylen (PE) und Polyamid (PA) aus Verbunden im Verpackungsabfall

und ermöglicht die Aufbereitung komplexer Verbundstrukturen wie Multilayerfolien oder Getränkekartons, inzwischen mit einer vergleichbaren Kapazität von 10000 t/a.

Ein breiteres Anwendungs- und Polymerspektrum adressiert der CreaSolv-Prozess des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising. Mithilfe selektiver Lösungsmittelformulierungen der Creacycle GmbH, Grevenbroich, werden hochwertige Polymere aus Abfallgemischen und Verbunden verschiedener Anwendungen gelöst, wie z.B. Polyolefine, Polystyrol (PS) und PET aus Altverpackungen, Styrol-Copolymere aus Elektroaltgeräten, expandiertes Polystyrol (EPS) aus Dämmstoffen [7] oder Engineering-Polymere wie Polyamide und Polybutylenterephthalat (PBT) aus post-industriellen Verbundabfällen [8].

Ende 2019 hat Unilever Indonesien eine CreaSolv-Pilotanlage (1000 t/a) für das Polyolefinrecycling von deponierten Post-Consumer-Multilayer-Folienverpackungen in Betrieb genommen [9]. Eine kleinere Pilotanlage entsteht derzeit in Neunburg vorm Wald in Nordostbayern.

Die europäische Kooperative PolystyreneLoop errichtet gerade eine Demonstrationsanlage mit 3300 t/a Kapazität für das Recycling von EPS-Dämmstoffen, bei der das heute als persistenter organischer Schadstoff (Persistent Organic Pollutant, POP) eingestufte Flammschutzadditiv Hexabromcyclododecan (HBCD) abgetrennt wird, um das Polystyrol physikalisch zu recyceln. Aus dem abgetrennten HBCD wird das Brom chemisch zurückzugewonnen [7]. Diese Technologie gilt gemäß Annex IV A der Basel-Konvention als D9-Verfahren (Physiko-chemische Behandlung) und erlaubt die anschließende Herstellung POP-freier EPS-Rezyklate. Im Vergleich zum Referenzszenario einer thermischen Nutzung weist das CreaSolv-Verfahren nach einer Analyse des TÜV Rheinland eine bessere Ökobilanz auf, mit einer um 47% geringeren Treibhausgasemission und einem um 51% geringeren Verbrauch fossiler Rohstoffe [10].

Auf das Recycling von Polypropylen (PP) fokussiert der von Procter&Gamble entwickelte proprietäre PureCycle-Prozess, der PP aus Verbundabfällen wie Altteppichen, aber auch aus Verpa- »

ckungsabfällen löst und farb- und geruchslose Produktqualitäten proklamiert. Auf Basis ihrer positiven Erfahrungen im Pilotmaßstab ist aktuell eine Anlagenkapazität von imposanten rund 50 000 t/a in Ohio geplant.

Chemisches Recycling

Die erste Gruppe chemischer Recyclingverfahren bilden Solvolyse-Prozesse. Sie kehren die Kondensationsreaktion von Polymeren wie PET, PA, Polycarbonat (PC) und Polyurethan (PUR) unter der Einwirkung von Alkoholen, Laugen, Säuren oder Aminen um und erzeugen Monomere [11]. Diese können bei geeigneter Prozessführung in hochreiner Qualität erzeugt werden und in die Polykondensation der Neuproduktion einfließen. Die Umkehrreaktionen stellen allerdings hohe Anforderungen an die Reinheit der zu verarbeitenden Plastikabfälle, denn Nebenreaktionen mit Fremd-Polykondensaten würden die Reinheit der erzeugten Monomere gefährden.

Diese Verfahren sind lange bekannt und werden aktuell angesichts der Nachfrage nach hochwertigen Kunststoffrezy-

klaten vor allem für gut sortierte PET- oder PA-Abfälle diskutiert [2,11]. So nahm die Aquafil S.p.A., Arco/Italien, 2019 in Phoenix/Arizona/USA eine Recyclinganlage für PA6 aus Altteppichen in Betrieb. Exemplarisch für viele Aktivitäten zum chemischen Recycling sei das Konsortium Demeto genannt, das auf Basis einer mikrowellenunterstützten Hydrolyse eine skalierbare Produktion von Ethylenglykol und Terephthalat entwickelt. Anlagentechnik und Dienstleistungen zum chemischen Recycling von PUR bietet z.B. die Rampf Eco Solutions GmbH & Co. KG an [12].

Thermolytische Verfahren (Pyrolyse, Thermokatalyse, Hydrokatalyse und Gasifizierung) hingegen laufen bei Temperaturen über 300°C ab und verarbeiten bevorzugt polyolefinreiche Abfälle zu Kohlenwasserstoffgemischen. Pyrolyse und thermokatalytische Verfahren arbeiten im Inertgas, letzteres mit Hilfe von Katalysatoren, die das komplexe Produktspektrum der Pyrolyse stärker einengen. Diesem Prinzip folgt z.B. die durch Skive in Dänemark erstmals umgesetzte Quantafuel-Technologie, die 2020 rund 18 000 t/a Kunststoffabfall verarbeiten soll.

Die Hydrokatalyse setzt zusätzlich Wasserstoffgas ein, um noch gezielter kürzerkettige und gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Die Gasifizierung oxidiert den Kunststoffabfall in Sauerstoff oder Luft bei 10–90 bar und 700–1600°C unter Bildung von Synthesegas (Mischung aus hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenmonoxid). Dieses kann zu Methanol weiterprozessiert werden und in der Folge zu Polyolefinen. Diese Technologie soll allerdings erst für sehr große Kapazitäten über 100 000 t/a wirtschaftlich sein.

Einen Spezialfall stellt die Thermolyse von Polystyrol dar, da hier unter speziellen Bedingungen Styrolmonomere erzeugt werden können. Diesen Ansatz verfolgt die Ineos Styrolution Köln GmbH mit Partnern in dem deutschen Forschungsprojekt Resolve. In den USA (Chicago) planen Ineos Styrolution und Agilyx Anlagenkapazitäten für die Verarbeitung von bis zu 100 t PS-Abfällen pro Tag.

Fazit

Physikalische und chemische Prozessschritte bestimmen das Kunststoffrecycling. Allerdings trifft der Terminus „chemi-

sches Recycling“ sachlich nur auf diejenigen Verfahren zu, die Rohstoffchemikalien oder Monomere erzeugen und diese wieder zu Kunststoffen polymerisieren. Ist das nicht der Fall, handelt es sich um eine rohstoffliche Verwertung. Damit unterscheiden sich diese Verfahren signifikant von mechanischen oder lösungsmittelbasierten Kunststoffrecyclingverfahren, die den Kunststoff in seiner Molekülstruktur nicht verändern und eine unmittelbare Wiederverwendung ermöglichen. Deshalb werden nach aktuellem Stand chemische Recyclingverfahren bei der Berechnung von Recyclingquoten gemäß deutschem Verpackungsgesetz nicht berücksichtigt.

Nichtsdestotrotz entstehen laut einer Conversio-Studie (2018) in Deutschland jährlich ca. 6,2 Mio. t Kunststoffabfälle, aus denen rund 1,8 Mio. t Kunststoffrezyklate produziert werden. Die in diesem Artikel aufgeführten geplanten Kapazitätserweiterungen für Kunststoffrecyclingverfahren liegen weit unter den ungenutzten 4,4 Mio. t, sodass der Betrieb der Anlagen generell nicht durch das Abfallaufkommen limitiert wird. Es ist aber wichtig darauf hinzuweisen, dass in Zukunft insbesondere um polyolefinische Abfallkunststoffe eine Konkurrenzsituation entstehen könnte, da sie sowohl in mechanischen und lösemittelbasierten Recyclingtechnologien (APK, CreaSolv) als auch künftig in chemischen Recyclingverfahren genutzt werden. Weil Anlagen für chemisches Recycling oft für sehr große Kapazitäten konzipiert werden, ist zu erwarten, dass sich diese Technologien innerhalb eines Einzugsgebiets gegenseitig ausschließen. Dies stünde einer Erhöhung der Recyclingquote im Wege.

In Zukunft werden diese Technologien aber nicht nur nebeneinander existieren, auch Kombinationen sind aussichtsreich. Mechanisches Recycling wird auf weniger herausfordernde Abfälle angewendet. Sortierrückstände stehen dann für das lösungsmittelbasierte Recycling und chemische Recyclingverfahren zur Verfügung. Überschussenergie chemischer Recyclingverfahren wie bei der Pyrolyse kann so direkt für die werkstofflichen Verfahren eingesetzt werden. Dies wird derzeit im Exzellenzcluster Circular Plastics Economy (CCPE) der Fraunhofer-Gesellschaft e.V. realisiert. ■

Die Autoren

Dr. Martin Schlummer ist Geschäftsfeldmanager für Recycling und Umwelt im Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising; martin.schlummer@ivv.fraunhofer.de

Tanja Fell, M.Sc., ist wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fraunhofer IVV in Freising.

Dr. Andreas Mäurer ist Leiter der Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling im Fraunhofer IVV in Freising.

Dr. Gerald Altnau ist Geschäftsführer der Creacycle GmbH, Grevenbroich.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-06

English Version

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