

CreaCycle GmbH, Grevenbroich und  
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

# **Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung durch Recycling von Schleifkorn und Polyamid aus Abfällen der Schleif filamentproduktion mit dem CreaSolv<sup>®</sup>-Verfahren**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 26794-21/0 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Mrozyk, Dr. Martin Schlummer, Dr. Andreas Mäurer

Juni 2011

Dieser Bericht ist auf Anfrage erhältlich bei:

CreaCycle GmbH  
Orkener Str. 33  
41515 Grevenbroich

Tel: 02181-239221

Fax: 02181-239233

Email: [Michael.Mrozyk@lemro.de](mailto:Michael.Mrozyk@lemro.de)



**CreaCycle GmbH**  
*Innovative Kunststoff Recycling Technol...*



**Fraunhofer**  
IVV



CreaCycle GmbH, Grevenbroich und  
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

## **Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung durch Recycling von Schleifkorn und Polyamid aus Abfällen der Schleifilamentproduktion mit dem CreaSolv<sup>®</sup>-Verfahren**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 26794-21/0 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Mrozyk, Dr. Martin Schlummer, Dr. Andreas Mäurer

Juni 2011

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>26794-21/0</b>	Referat	Fördersumme	<b>124.923 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung durch Recycling von Schleifkorn und Polyamid aus Abfällen der Schleifilamentproduktion mit dem CreaSolv® Verfahren</b>			
<b>Stichworte</b>	Kunststoffrecycling, Polyamid, Schleifilamente, Ressourceneffizienz, Energieeffizienz			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
<b>21 Monate</b>	<b>01.04.2009</b>	<b>31.12.2010</b>	<b>3</b>	
Zwischenberichte	11/2009	05/2010	09/2010	
<b>Bewilligungsempfänger</b>	CreaCycle GmbH (CC) Orkener Str. 33 41515 Grevenbroich		Tel	02181-239221
			Fax	02181-239233
			Projektleitung Michael Mrozyk (CC)	
			Bearbeiter Martin Schlummer (IVV)	
<b>Kooperationspartner</b>	Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Abt. Kunststoffrecycling, Giggenhauser Str. 35, D-85354 Freising Lenzing AG, vertreten durch 2 Tochterfirmen: Hahl Filaments GmbH, Rottenacker Straße 2-18, 89597 Munderkingen Dolan GmbH, Regensburger Str. 109, 93309 Kelheim			
<b>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens</b>				
<p>Die Firma Hahl Filaments GmbH produziert bis zu 800 Jahrestonnen Schleifilamente aus einem Polyamid-Trägermaterial und abrasivem Schleifkorn (Diamant, Siliziumkarbid, Keramik). Dabei fallen im Zuge des kundenspezifischen Filamentzuzchnitts bis zu 160 Jahrestonnen Produktionsabfall an, der aufgrund der hohen Abrasivität nicht wieder in der Produktion eingesetzt werden kann. Weitere höhere Abfallmengen entstehen bei den verschiedenen Endkunden, die die Reste der Schleifilamente in der Regel entsorgen. Hochwertige und hochqualitative Werkstoffe geraten so in den Abfall und erhöhen den Ressourcenbedarf und Kapitalbedarf des Unternehmens.</p> <p>Vorrangige Ziele des Projektes sind daher die vollständige werkstoffliche Rückgewinnung der genannten Abfallmengen und der vollwertige Einsatz in der Neu-Filamentproduktion. Gelingt dies, wäre damit eine hohe Ressourcenschonung verbunden, aber auch die Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub> würde signifikant gesenkt.</p>				
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>				
<p>Nach labortechnischen Voruntersuchungen am Fraunhofer IVV ist ein werkstoffliches Recycling durch die spezifische Lösung des Trägermaterials in einem umweltfreundlichen Lösungsmittel und die Trennung des Schleifkorns aus der Polymerlösung möglich. Der Lösungsansatz besteht daher in der Überführung des positiv bewerteten Laborverfahrens in den technischen Maßstab sowie die Vorbereitung des Verfahrens für den Industriellen Maßstab. Für das Verfahren werden voraussichtlich ein Löseaggregat, ein oder mehrere Reinigungsaggregate sowie ein oder mehrere Trocknungsaggregate sowie ein Lösemittelrückgewinnungsmodul benötigt. Dazu wurden zunächst im kleintechnischen Labor mögliche Aggregate entwickelt/evaluiert, die der hohen Abrasivität der Schleifilamente und den Lösungsmittelformulierungen bei Lösetemperatur standhalten. Nach erfolgreicher Auswahl der Aggregate wurde eine Pilotlinie zur Aufbereitung der Schleifilamente aufgebaut und hinsichtlich der ATEX-Sicherheit geprüft und in Betrieb genommen. Im nächsten Schritt erfolgte eine kleintechnische Musterproduktion auf der Pilotlinie. Diese erzeugte ausreichende Mustermengen für eine aussagekräftige Produktcharakterisierung (Gelpermeationschromatographie, DSC, Viskositätsmessungen, Restlösungsmittelgehaltsbestimmungen) sowie für Produkt-Testapplikation in der Schleifborstenproduktion (Musterborstenerstellung, Messung der Biegesteifigkeit und Bewertung der Ausrieselung von Schleifkorn). Im Anschluss erfolgte die technische und ökonomische Verfahrensbewertung und in einer dritten Projektphase eine Verfahrensoptimierung, die in der Erstellung eines Konzepts zur industriellen Umsetzung (technisch und organisatorisch) mündet.</p>				
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>				

## **Ergebnisse und Diskussion**

In Projektphase 1 wurden Lösungsmittelformulierungen und Aggregate für den Recyclingprozesses evaluiert. Für den Löseprozess wurde eine kennzeichnungsfreie zielpolymerspezifische Formulierung mit guten Lösungseigenschaften (Lösezeit, Lösungskapazität, minimale Lösungstemperatur) entwickelt. Als Löseaggregat wurde ein beheizbarer Rührkessel identifiziert. Zur Trennung von Schleifkorn und Polymerlösung wurde sowohl die Sedimentation als auch die Filtration mit einem diskontinuierlichen Kerzenfilter untersucht. Beide Verfahren ergaben gute Reinigungsergebnisse, für sehr feinkörniges Schleifkorn < 50 µm zeigte die Filtration ein besseres Trennverhalten. Aggregatetechnisch lässt sich die Sedimentation in einem beheizbaren Sedimentationsbehälter umsetzen, während die diskontinuierliche Kerzenfiltration zwar im großtechnischen Maßstab möglich ist, beheizbare kleintechnische Aggregate aber nicht verfügbar waren. Weiterhin wurde zur Reinigung der Polymerlösung eine Fällung untersucht, diese aber wieder verworfen, da sie technisch nicht notwendig war und sich auf die Prozessenergie und Prozessstabilität negativ auswirkte.

Nach der Trennung von Schleifkorn und Polyamidmatrix wurde im Folgenden die Trocknung untersucht und optimiert. Ergebnis war ein dreistufiges Konzept: Zunächst wurde die Wärmeenergie der Polyamidlösung genutzt und ein Teil des Lösungsmittel per Flashverdampfung abgetrennt, im zweiten Schritt folgte eine Vakuumpulvertrocknung, bevor die letzten 1-5% Lösungsmittel per Vakuumextrusion zurück gewonnen wurden. Vorteil dieses Verfahrenskonzepts war, dass das getrocknete Produkt als Granulat anfällt und in dieser Form bei Hahl zur Produktion neuer Schleiffilamente eingesetzt werden kann.

In Projektphase 2 wurde eine kleintechnische Linie zur Aufbereitung der Schleifborstenabfälle aufgebaut und ein Explosionsschutzdokument angelegt. Die kleintechnische Linie umfasste zu Beginn ein Filteraggregat, dass aber nach wenigen Versuchen mit häufigen Leitungsblockagen durch ein Sedimentationsaggregat ersetzt wurde. In dieser Konfiguration konnten Schleifborstenabfälle mit mittleren Korndurchmessern von 45-350 µm verarbeitet werden und auch post-consumer Abfälle, die die Fa. Hahl von Kunden akquirieren konnte, wurden problemlos verarbeitet. Die kleintechnische Linie am Fraunhofer IVV endete mit der ersten Trocknungsstufe, die weitere Vakuumpulvertrocknung erfolgte extern, ebenso wie die nachfolgende Granulierung.

Die Ausprüfung des Polyamidrecyclats mittels GPC und Viskositätsmessungen ergab sehr gute Qualitäten, allerdings war bei der externen Granulierung ein Qualitätsverlust zu verzeichnen, so dass die aus 100% Recyclat erstellten Schleifborsten ein zu geringe Biegesteifigkeit aufwiesen. Auch das Schleifkorn wurde im Labor positiv bewertet. Die Dosierung in der Produktionslinie der Fa. Hahl scheiterte allerdings noch an einem zu hohen Polyamidrestgehalt. Trotzdem wurden die Projektergebnisse der Phase 2 sehr positiv bewertet, zumal die Wirtschaftlichkeitsrechnung im Vergleich zu den Rohstoffneupreisen geringe Konversionskosten ergab.

In Projektphase 3 wurden Optimierungsarbeiten auf verschiedenen Ebenen durchgeführt. Bei der Nachproduktion auf der kleintechnischen Linie wurden materialschonendere Parameter gewählt, die Vakuumpulvertrocknung wurde in einem Taumeltrockner durchgeführt und die Granulierung wurde nach intensiven Laboruntersuchungen auf einem Mini-Vakuumextruder auf einer externen technischen Vakuumgranulationsstrecke durchgeführt. Während die Produkte des Miniextruders sehr geringe Restlösungsmittelmengen und einen Molekülmassenaufbau aufwiesen, waren für die Produkte der technischen Vakuumgranulation deutlich höhere Restlösungsmittelmengen (Faktor 5-20) und in der Folge im Schleiffilament auf Recyclingpolyamidbasis eine geringe Biegesteifigkeit zu verzeichnen. Auch die Qualität des Schleifkorns wurde durch leichte Justierung des Prozesses soweit optimiert, dass es auf der Produktionslinie der Fa. Hahl wie Schleifkornneuware eingesetzt werden konnte.

Im Zuge der Umsetzungsplanung wurde der Hahl-Produktionsstandort Munderkingen als plausibelster Standort für das neue Verfahren eruiert. Dort sind sowohl für das Polyamidzwischenprodukt als auch für das Schleifkorn Trocknungskapazitäten vorhanden, so dass sich die in Phase 2 veranschlagten Investitionskosten für den Projektpartner reduzieren würden und so noch wirtschaftlichere Konversionskosten für den Recyclingprozess zu erwarten sind.

Die Bewertung der im Projekt erzielten Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung fiel sehr positiv aus. Im Vergleich zum Ist-Zustand (kein Recycling, Einsatz von PA 6.12 und SiC Neuware) ergibt sich durch den Recyclingprozess eine Energieeffizienzsteigerung um den Faktor 20. Weiterhin wurde das CO<sub>2</sub>-Einsparpotenzial kalkuliert. Für das Recycling der Abfallmengen des Standorts Munderkingen errechnen sich 891 t CO<sub>2</sub>, bei der zusätzlichen Verwertung von post-consumer Abfällen bis zu 3564 to CO<sub>2</sub>.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Öffentlichkeitsarbeit zum Projekt wurde zunächst mit geringem Aufwand betrieben, da die Projektpartner erst mit ausreichenden und guten Daten um hochqualitative Recyclate an die Öffentlichkeit treten wollten. So wurde das Projekt zunächst auf der Homepage des Fraunhofer IVV und im IVV-Jahresbericht vorgestellt. Diese Maßnahmen führten bereits zu mehreren Anfragen anderer Industriepartner zum Recycling von Polyamid.

Für den Herbst 2010 wurde ein Vortrag auf dem Kongress – Zukunft der Kunststoffverwertung 2010 in Krefeld angemeldet. Der Vortrag wurde vom Veranstalter aufgrund einer geringen möglichen Zahl an Rednern abgelehnt.

Ob aufgrund der aktuellen positiven Datenlage und der Planung einer industriellen Anlage künftig die Öffentlichkeitsarbeit verstärkt werden soll, wird derzeit unter den Partnern abgestimmt. Ebenso wird abgeklärt, ob diese Aktivitäten durch eine Publikation der Ergebnisse in einer Fachzeitschrift oder in einem populärwissenschaftlichen Journal ergänzt werden sollen.

### **Fazit**

Zusammenfassend wird festgestellt, dass im Projekt eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung für Produktionsabfälle von Schleiffilamenten durchgeführt wurde. Das Verfahren erzeugt hochwertige Schleifkornrecyclate und hochwertiges Polyamid 6.12 Recyclat. Es entstehen keine nennenswerten Nebenprodukte. Neben guten technischen Daten für die Recyclate konnten für den entwickelten Prozess sowohl eine gute Wirtschaftlichkeit als auch eine immense Umweltentlastung berechnet werden.

Hinsichtlich der abschließenden Polymertrocknung durch Vakuumentgasungsextrusion besteht noch ein Optimierungspotenzial, da im technischen Versuch noch nicht die sehr guten Laborergebnisse reproduziert werden konnten. Die Produktoptimierung könnte aus heutiger Sicht aber durch eine längere Trocknung, die zu geringerer Restfeuchte und zu einem Molekülmassenaufbau führt, eine Abmischung mit Neuware und/oder durch die Dosierung von Pulverpresslingen in die Hahl-Produktionslinie zur Vermeidung einer zweiten thermischen Belastung bewerkstelligt werden.

Nach dem Verkauf der Fa. Hahl aus der Lenzing AG an eine österreichische Investorengruppe Anfang 2011 plant nun Hahl die eigenständige Umsetzung in 2012. Bis Ende 2011 soll das Prozesskonzept mit einem noch nicht benannten Anlagenbauer abgestimmt und gegebenenfalls optimiert werden, so dass ein Anlagenbau in 2012 anvisiert werden kann. Ein Produktionsstart der Recyclinganlage wäre dann Ende 2012/Anfang 2013 möglich.

Damit würde eine erste Referenzanlage des CreaSolv® Prozesses umgesetzt. Bei Erfolg der technischen Umsetzung rechnen die Autoren mit einem Auftrieb für die CreaSolv® Technologie insgesamt, da sich das Erstanlagenrisiko verringert. Somit ist zu hoffen, dass dadurch auch Investoren für andere bislang nur im kleintechnischen Maßstab erfolgreich umgesetzte Anwendungen des CreaSolv® Prozesses gefunden werden können.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	7
Abkürzungsverzeichnis.....	7
1. Einleitung.....	8
1.1 Projektziele.....	10
1.2 Lösungsansatz.....	10
2. Hauptteil.....	12
2.1 Projektphase 1.....	12
2.1.1 Patent- und Aggregatrecherche (AP 1).....	12
2.1.2 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Lösen (AP 2).....	13
2.1.3 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Reinigen (AP 3).....	14
2.1.4 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Produkttrocknung (AP 4 und 5).....	20
2.1.5 Fazit Phase 1 / Meilenstein 1.....	24
2.2 Projektphase 2.....	25
2.2.1 Aufbau der kleintechnischen Produktionslinie (AP 6 und 7).....	25
2.2.2 Kleintechnische Musterproduktion (AP 8).....	26
2.2.3 Technische Polymer- und Schleifkorntrocknung sowie Lösungsmittelrückgewinnung (AP 9).....	27
2.2.4 Produktcharakterisierung (AP 10).....	28
2.2.5 Produktevaluation im technischen Produkt (AP 11).....	30
2.2.6 Abschätzung industrieller Produktionskosten (AP 12).....	31
2.2.7 Fazit Phase 2 / Meilenstein 2.....	32
2.3 Projektphase 3.....	33
2.3.1 Optimierungsarbeiten (AP 13).....	33
2.3.2 Planung der industriellen Umsetzung (AP 14).....	36
2.4 Bewertung der im Projekt erzielten Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung.....	37
2.5 Öffentlichkeitsarbeit (AP 15).....	39
3. Fazit und Ausblick.....	40
4. Literaturverzeichnis.....	41

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Technische Bürste	8
Abbildung 2:	Zusammenstellung der Schleifmittel-Korngrößen in Hahl-Filamenten. Jeder Balken repräsentiert ein typisches Produkt aus dem Sortiment.	9
Abbildung 3:	Zeit- und Ressourcenplan der Arbeitspakete	12
Abbildung 4:	Vergleich von Lösungsmittelalternativen hinsichtlich der Lösezeiten zur Erstellung einer 20-%igen PA-6.12-Lösung und der minimalen Lösungstemperatur	14
Abbildung 5:	Mittlerer Durchmesser bzw. Durchmesserspannweite der Schleifkörner	15
Abbildung 6:	Verkaufsanteile der verschiedenen Schleifborstenqualitäten in 2009	15
Abbildung 7:	Vergleich der Viskositäten von Zucker- und PA-6.12-Lösungen verschiedener Konzentrationen	17
Abbildung 8:	Verfahrensbild und Prinzipskizze der Kerzenfilterversuche mit Fotos der Versuche	18
Abbildung 9:	Energiebedarfsrechnung für die Verfahrensvarianten zur Produktvortrocknung.	20
Abbildung 10:	Ergebnisse der Molekülmassenbestimmung in PA 6.12 Neuware und zwei Trocknungsprodukten	21
Abbildung 11:	Flashverdampfungsaggregate der kleintechnische Linie am Fraunhofer IVV und Materialkennwerte der Recyclate	22
Abbildung 12:	Ohl Taumeltrockner	22
Abbildung 13:	Prinzipskizze des Vakuum-Mischer/Trockner-Aggregats der Fa. AVA	23
Abbildung 14:	Anlagenkonzept nach Phase 1	24
Abbildung 15:	Fließbild des im Zuge der kleintechnischen Umsetzung geänderten Verfahrenskonzepts	25
Abbildung 16:	Getrocknetes PA 6.12 Recyclatpulver und daraus erstelltes Regranulat	27
Abbildung 17:	Typische Trocknungskurve eines Polyamid 6.12 Zwischenproduktes	28
Abbildung 18:	Molekülmassen und Polydispersitäten von getrockneten Polyamid 6.12 Pulvern in Abhängigkeit von Trocknungsbatch und Trocknungszeit	29
Abbildung 19:	REM-Aufnahme eines Schleifkorn-Recyclats	29
Abbildung 20:	Schleifborsten aus Recycling PA-6.12 im Vergleich zum Referenzprodukt	30
Abbildung 21:	GPC-Analytik der PA 6.12 Recyclate	30
Abbildung 22:	Restlösungsmittelgehalte von Laborvakuumextrusionsmustern mit unterschiedlichem Neuwaregehalt.	34

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Umsatz der deutschen Bürstenindustrie	8
Tabelle 2:	Wertverlust durch Abfallstrom am Standort Munderkingen (160 JaTo Filamente)	9
Tabelle 3:	Liste der zur Musterproduktion eingesetzten Schleifbürstenabfälle	27
Tabelle 4:	Produkt-Kennzahlen der Schleifborsten aus Recycling PA 6.12 im Vergleich zur Neuware-Referenz	31
Tabelle 5:	Kostenschätzung des Recyclingverfahrens für eine 170 JaTo-Anlage (oben) und eine 340 JaTo-Anlage (unten)	32
Tabelle 6:	Viskositätszahlen [ml/g] (nach DIN EN ISO 307, m-Kresol 0,5%)	34
Tabelle 7:	Mittlere Molekülmasse und Polydispersität der getrockneten PA-6.12 Recyclate aus Phase 3	35
Tabelle 8:	Materialkennwerte der Schleifborsten mit Recycling- und Standard-Schleifkorn	36
Tabelle 9:	Materialkennwerte der Schleifborsten mit Recycling- und Standard-Polyamid 6.12	36
Tabelle 10:	Vergleich des Primärenergiebedarfs (in MJ, inkl. Heizwert) zur Produktion von 1 kg des angegebenen Polymers	37
Tabelle 11:	CO <sub>2</sub> -Einsparpotenziale durch Substitution mit Recyclaten	38

## Abkürzungsverzeichnis

ATEX:	ATEX ist ein weit verbreitetes Synonym für die ATEX-Leitlinien der Europäischen Union. Die Bezeichnung ATEX leitet sich aus der französischen Abkürzung für ATmosphäre Explosive ab.
DSC:	Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Messung von abgegebener/aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise, Aufheizung oder Abkühlung.
GPC:	Bei der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) handelt es sich um eine Art der Flüssigchromatographie, bei der die Trennung der Komponenten rein aufgrund der Größe (genauer: dem hydrodynamischen Volumen) der Moleküle erfolgt.
PA 6.12:	Poly-(hexamethyldodecandiamid): Polyamide (Kurzzeichen PA) sind Polymere, deren Wiederholungseinheiten als charakteristisches Merkmal die Amidgruppe besitzen.
PD:	Polydispersität, Kennzahl der Molekülmassenverteilung
Mw:	Gewichtsmittel der Molekülmassenverteilung
SiC:	Siliziumkarbid

# 1. Einleitung

Das verarbeitende Gewerbe setzt in vielfältigsten Varianten technische Bürsten ein. Die Bürsten bestehen dabei u.a. aus Naturfasern, synthetischen Fasern und mit Schleifmitteln oder Metalldrähten besetzten synthetischen Fasern.

Wichtige industrielle Anwendungsgebiete sind:

- Entgraten von Werkstücken aus Kunststoff, Holz oder Metall
- Oberflächenbehandlung (Entrosten, Entlacken, Polieren, Veränderung der Oberflächenstruktur)
- Reinigung



**Abbildung 1: Technische Bürste**

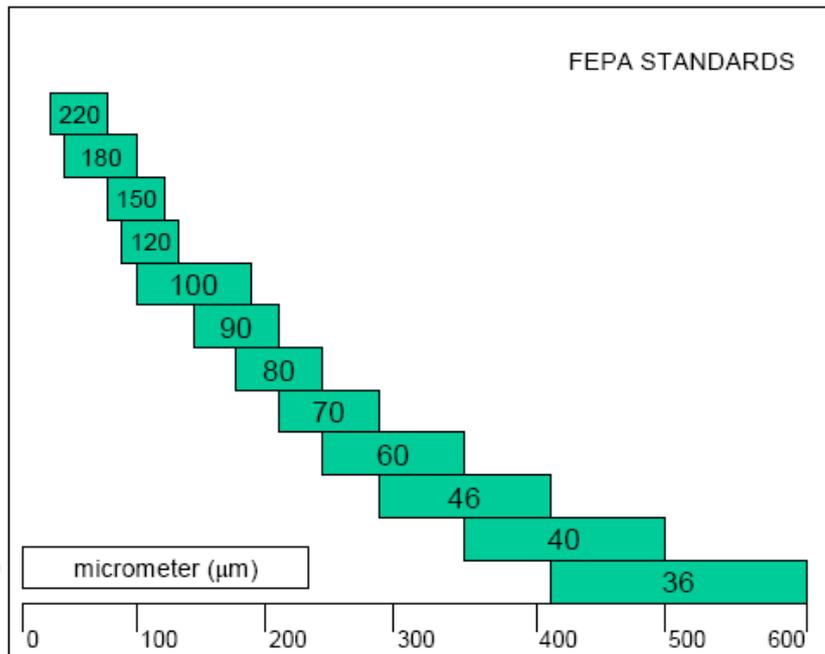
Die deutsche Bürstenindustrie wies in 2007 bei einer Exportquote von 44% einen Umsatz von über 616 Millionen Euro auf. Der Zuwachs im Inland betrug 12,5%, der Auslandsumsatz war leicht rückläufig (s. Tabelle 1). Aufgrund der Bedeutung technischer Bürsten für wichtige Industriesektoren (z.B. Automobilindustrie) und dem technischen und wirtschaftlichen Erfolg der Hahl-Filamente ist langfristig eine hohe Produktionsleistung und Abfallgeneration zu erwarten.

**Tabelle 1: Umsatz der deutschen Bürstenindustrie**

<b>Umsatz (TEUR)</b>	<b>2007</b>	<b>Zuwachs* 2007-2008</b>
- Inland	345.633	12,5%
- Ausland	270.804	-5,5%
Umsatz insgesamt	616.437	4,4%
Exportquote	44%	

\*Zuwachs berechnet auf Basis der jeweiligen Umsätze von Januar bis Juli.

Als Hersteller synthetischer Fasern mit Schleifmittelbeladung ist die Firma Hahl Filaments GmbH, Munderkingen, ein wichtiger Lieferant der Bürstenindustrie. Die produzierten Schleifilamente bestehen vorwiegend aus Polyamid (PA), das Schleifkorn aus Siliciumkarbid, Diamant oder Keramik. Die Korngröße des Schleifkorns variiert zwischen 1 und 600 µm (s. **Abbildung 2**).



**Abbildung 2: Zusammenstellung der Schleifmittel-Korngrößen in Hahl-Filamenten. Jeder Balken repräsentiert ein typisches Produkt aus dem Sortiment.**

Die Jahresproduktion der Hahl Filaments GmbH liegt bei 750-800 Tonnen mit hohem, jährlich zweistelligem Wachstum und entspricht etwa 40% der weltweiten Produktion (ca. 2000 Tonnen). Bei der Herstellung fallen derzeit durch kundenspezifischen Filamentzuschnitt ca. 15-20 % (bis zu 160 Jahrestonnen) Produktionsabfälle an, die wegen der hohen Abrasivität des Materials nicht wieder im Prozess eingesetzt werden können. Hochwertige und hochqualitative Werkstoffe geraten so in den Abfall und erhöhen den Ressourcenbedarf und Kapitalbedarf des Unternehmens.

Schleifilamente sind nach dem Stand der Technik klassische industrielle Einwegprodukte. Mangels Recyclingmöglichkeit erfolgt keine Rücknahme der gebrauchten Schleifilamente. Eine praktisch umsetzbare Recycling-Option würde die zur Diskussion stehende Abfallmenge noch einmal um den Faktor 2 bis 4 erhöhen.

Polyamid 6.12 unterscheidet sich nicht nur durch seine besseren physikalischen Eigenschaften sondern auch preislich vom Standard Polyamid 6. Einschließlich der Schleifmittel entsprechen die allein am Standort Munderkingen anfallenden Produktionsabfälle einem Rohstoffwertverlust von nahezu 1 Mio. € pro Jahr. Denn sogar auf Basis konservativer Materialpreise (aktuell liegen sie deutlich über den tabellierten Werten) lässt sich für die oben genannten 160 Jahrestonnen Produktionsabfälle der Hahl Filaments GmbH ein jährlicher Rohstoff-Wertverlust von 880.560 € kalkulieren (s. **Tabelle 2**).

**Tabelle 2: Wertverlust durch den Abfallstrom am Standort Munderkingen (160 JaTo Filamente)**

Wertstoff	Wert [€/t]	Anteil im Abfall	Wertverlust [€]
Polyamid	6.500	70 %	728.000
SiC	2.000	29,3 %	93.760
Diamant	150.000	0,2 %	48.000
Keramik	13.500	0,5 %	10.800
			<b>880.560</b>

Nach dem Stand der Technik werden Filamentrandstücke als Abfälle zur Beseitigung behandelt und in der Regel verbrannt. Technisch bestünde bislang die einzige zumindest theoretische Verwertungsoption in einer Veraschung des Abfalls, um das Schleifkorn zurückzugewinnen. Das hochpreisige PA 6.12 wird dabei allerdings zerstört und die Trennung des Schleifkorns aus der Asche ist technisch ein noch nicht gelöstes und komplexes Problem. Eine Trennung des Schleifkorns aus der Polyamidmatrix mit anderen mechanischen Verfahren scheiterte bislang an der hohen Abrasivität des Materials.

## **1.1 Projektziele**

Übergeordnete Projektziele waren die Verhinderung des massiven Wertstoffverlustes sowie die Lösung des Abfallproblems des Schleiffilamentproduzenten Hahl Filaments durch die Weiterentwicklung eines lösungsmittelbasierten Recyclingverfahrens (CreaSolv®-Prozess [1]) sowie die Konzeption eines geschlossenen Wertstoffkreislaufs durch Aufbau einer Rücknahmelogistik für Produktionsabfälle und gebrauchte Produkte.

Als Qualitätsziele für die Produkte gelten die Spezifikationen des Schleiffilamentproduzenten Hahl Filaments, der aufbereitete Polymere und Schleifkorn ohne Qualitätseinbußen und möglichst auch ohne Veränderung der Maschinenparameter in der Produktion wieder einsetzen möchte. Erreicht das entwickelte Verfahren diese Spezifikationen, ist die zeitnahe industrielle Umsetzung des CreaSolv® Prozesses das primäre Ziel.

## **1.2 Lösungsansatz**

Der Lösungsansatz bestand in der Überführung des positiv bewerteten Laborverfahrens in den technischen Maßstab sowie die Vorbereitung des Verfahrens für den Industriellen Maßstab.

Daraus leitete sich der detaillierte Arbeitsplan (Arbeitspakete siehe folgende Seite) ab. Zusammengefasst erschien es bei Vorhabensstart wahrscheinlich, dass für das Verfahren voraussichtlich ein Löseaggregat, ein oder mehrere Reinigungsaggregate sowie ein oder mehrere Trocknungsaggregate sowie ein Lösemittelrückgewinnungsmodul benötigt würde. Dazu sollten zunächst im kleintechnischen Labor Aggregate entwickelt/evaluiert werden, die der hohen Abrasivität der Schleiffilamente und den Lösungsmittelformulierungen bei Lösetemperatur standhalten. Zur Aggregatevaluation sollten verschiedenste Produktions- und post-consumer-Abfälle der Filamente eingesetzt werden. (Phase 1)

Nach erfolgreicher Auswahl der Aggregate sollte eine Pilotlinie zur Aufbereitung der Schleiffilamente aufgebaut und hinsichtlich der ATEX-Sicherheit geprüft und in Betrieb genommen werden. Im nächsten Schritt war eine kleintechnische Musterproduktion auf der Pilotlinie geplant. Diese sollte ausreichende Mustermengen für eine aussagekräftige Produktcharakterisierung sowie für Produkt-Testapplikation in der Schleiffilamentproduktion erzeugen. (Phase 2) Denn erst der Einsatz der rezyklierten Filamente und Polymere in der Schleiffilamentproduktion und ein

---

<sup>i</sup> CreaSolv® ist eine eingetragene Marke der CreaCycle GmbH.

Leistungscheck dieser Filamente in einer praktischen Bürstenapplikation gewährleisten den Absatz der Produkte des zu entwickelnden Verfahrens.

Im Anschluss sollte als Meilenstein 2 die technische und ökonomische Verfahrensbewertung erfolgen und bei positiver Bewertung eine dritte Projektphase zur Verfahrensoptimierung, die in der Erstellung eines Konzepts zur industriellen Umsetzung (technisch und organisatorisch) münden sollte.

Um auf Basis der Projektergebnisse nachfolgend eine schnelle industrielle Umsetzung zu gewährleisten, sollte projektbegleitend die enge Kooperation mit den voraussichtlich an der späteren Umsetzung beteiligten Unternehmen gesucht werden.

## 2. Hauptteil

Die nachfolgende Abbildung zeigt den geplanten zeitlichen Ablauf der Arbeitspakete im Projekt und die Zuordnung der Arbeitspakete zu den drei Projektphasen. Im Folgenden werden die Arbeitsinhalte und Ergebnisse der Arbeitspakete getrennt nach Projektphasen einzeln beschrieben und diskutiert.

Arbeitspaket				Monat																		
Arbeitspaket	Partner	MM		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
AP 1	Patent- Aggregatrecherche	IW	0.4																			
AP 2	Kleintechnische Aggregate Evaluation: Lösen	IW	1.0																			
	Lösemittelvaluierung	CC	0.5																			
AP 3	Kleintechnische Aggregate Evaluation: Reinigen	IW	0.9																			
AP 4	Kleintechnische Aggregate Evaluation: Trocknen Polymer	IW	1.5																			
AP 5	Kleintechnische Aggregate Evaluation: Trocknen Schleifkorn	IW	0.2																			
AP 6	Aufbau kleintechnischer Linie	IW	3.0																			
AP 7	Aufbau kleintechnischer Linie: ATEX	IW	1.0																			
AP 8	Musterproduktion am IVV	IW	3.0																			
AP 9	Trocknung/Lösemittelrückgewinnung	IW	1.0																			
	Lösemittelvaluierung	CC	0.5																			
AP 10	Produktcharakterisierung	IW	1.0																			
AP 11	Produktvaluierung	Hahl	0.5																			
AP 12	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	IW	0.2																			
	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	Hahl	0.2																			
AP 13	Optimierung	IW	1.0																			
AP 14	Umsetzungsplanung	Dolan	1.5																			
	Umsetzungsplanung	Hahl	0.3																			
	Umsetzungsplanung	IW	0.8																			
AP 15	Dokumentation und Koordination	IW	1.0																			

Abbildung 3: Zeit- und Ressourcenplan der Arbeitspakete

### 2.1 Projektphase 1

#### 2.1.1 Patent- und Aggregatrecherche (AP 1)

Eine Patentrecherche mit den Suchbegriffen „Polyamide“, „Recycling“ und „solvent“ ergab knapp 60 Patentschriften, von denen 6 eine Relevanz für das lösungsmittelbasierte Recycling von PA 6 oder PA 6.6 hatten. Auf das Recycling von PA 6.12 oder Polyamid-Verbunden mit abrasivem Material bezog sich keine der Patentschriften. Zwei der Patentschriften zum Recycling von Teppichen aus PA 6 oder PA 6.6 enthielten Lösungsmittel, die als mögliche Komponenten für Lösungsmittelformulierungen ins Auge gefasst wurden.

Wegen der deutlichen Abgrenzungsmöglichkeiten des hier anvisierten Verfahrens zur Aufbereitung eines Verbundes mit abrasivem Material in Relation zu den bestehenden Patentschriften oder Anmeldungen, standen dem Vorhaben aus Sicht der Projektbearbeiter keine patentrechtlichen Vorbehalte entgegen. Ob im Nachgang zum Projekt eine eigene Patentanmeldung vorgenommen wird, wird derzeit noch unter den Projektpartnern diskutiert. Pro eigene Anmeldung spricht, dass damit ausgeschlossen werden kann, dass Wettbewerber in Zukunft Patente anmelden könnten, die einem industriellen Betrieb bei Hahl entgegenstehen. Mit einer eigenen Anmeldung könnte also die Handlungsfreiheit und Sicherheit für Hahl erhöht werden. Andererseits spricht aber gegen eine eigene Anmeldung, dass dadurch zuviel vertrauliche Betriebsdaten und Know-How offengelegt werden könnte, was auf jeden Fall zu vermeiden ist.

Parallel zu o.g. Pro- und Contra-Diskussion wurde vorbereitend ein erster Entwurf einer Beschreibung und eines Anspruchsatzes mit der Patentstelle der Fraunhofer-Gesellschaft diskutiert. Ergebnis dieser Diskussion war, dass die Aussichten auf positive Patentprüfung und Erteilung als nicht sehr hoch eingeschätzt werden, denn es werden Schwächen bzgl. Erfindungshöhe und Neuheit (nur über spezifische Anwendung definierbar) gesehen.

Die einvernehmliche Entscheidung soll auf Basis der o.g. Informationen in den kommenden Wochen zwischen den Projektpartnern getroffen werden.

## 2.1.2 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Lösen (AP 2)

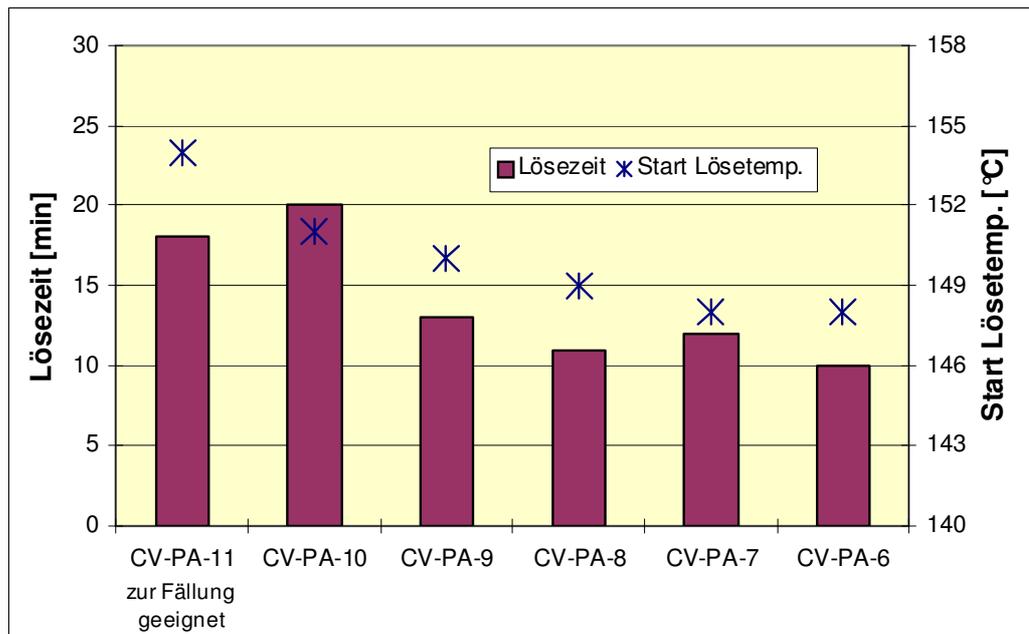
Das in den Vorversuchen zum Projekt verwendete Lösungsmittelgemisch enthält einen Bestandteil, dessen Kennzeichnung Ende 2010 verschärft wurde. Formulierungen mit mehr als 5% dieser Substanz werden nun als toxisch (T) eingestuft, die Substanz sollte daher nicht weiterhin Bestandteil einer CreaSolv®-Formulierung sein. Daher wurden in diesem Arbeitspaket schwerpunktmäßig neue Lösungsmittel und -Gemische evaluiert. Hier ergaben eine Reihe von Formulierungen gute Ergebnisse hinsichtlich Lösezeit und Lösekapazität.

10 alternative Formulierungen wurden im Folgenden in Kooperation von Fraunhofer IVV und CreaCycle GmbH erstellt und hinsichtlich Lösungstemperatur, Lösezeit und Kreislauffähigkeit getestet. Dazu wurden im Labormaßstab PA-6.12-Lösungen in verschiedenen Konzentrationen angesetzt und das Lösungsverhalten und die Lösezeit für verschiedene Lösetemperaturen und Lösungsmittelalternativen beobachtet.

Zunächst wurden Lösungsmittelformulierungen geprüft, die bereits bei unter 160°C imstande sind PA 6.12 zu lösen. Hier schnitt die Formulierung CreaSolv®-PA3 am besten ab. Die hierzu verwendeten neuen Komponenten sind kennzeichnungsfrei, wiesen aber den Nachteil auf, dass störende Gerüche auftraten, die auf ein Abbauprodukt einer Komponente zurückgeführt werden konnten. Da hier demnach die Langzeitstabilität der Lösungsmittelformulierung fraglich war, wurde die entsprechende Komponente durch eine andere kennzeichnungsfreie Komponente ersetzt.

Die Lösungskapazitäten dieser weiteren Formulierungen (CreaSolv®-PA 6 bis CreaSolv®-PA11) blieben dabei gleich, allerdings unterschieden sich die Formulierungen hinsichtlich der Lösezeiten zur Erstellung einer 20-%igen PA-6.12-Lösung sowie der minimalen Lösungstemperatur (s. Abbildung 4). CreaSolv®-PA6 erwies sich schließlich als beste Lösungsmittel-Alternative. CreaSolv®-PA11 wäre eine Alternative, die sich zur Fällung eignen würde (vgl. Kap. 2.1.3). Im Vergleich zur Formulierung aus den Vorversuchen sind leichte Abstriche in Kauf zu nehmen, die um 10 Kelvin höhere Lösungstemperatur sowie eine um 20% längere Lösezeit sind aber angesichts des Gesamtverfahrenskonzeptes gut tragbar.

Aggregatetechnisch wurde ein möglichst einfaches und preiswertes Aggregat anvisiert. Daher wurde ein einfacher Rührbehälter favorisiert. Aufwändige Technologien wie der erst kürzlich zum Patent angemeldete „Melt-Dissolver“ [2] erschienen als unnötig und würden den Investitionsbedarf für eine Anlage nur unnötig in die Höhe treiben.



**Abbildung 4: Vergleich von Lösungsmittelalternativen hinsichtlich der Löszeiten zur Erstellung einer 20-%igen PA-6.12-Lösung und der minimalen Lösungstemperatur**

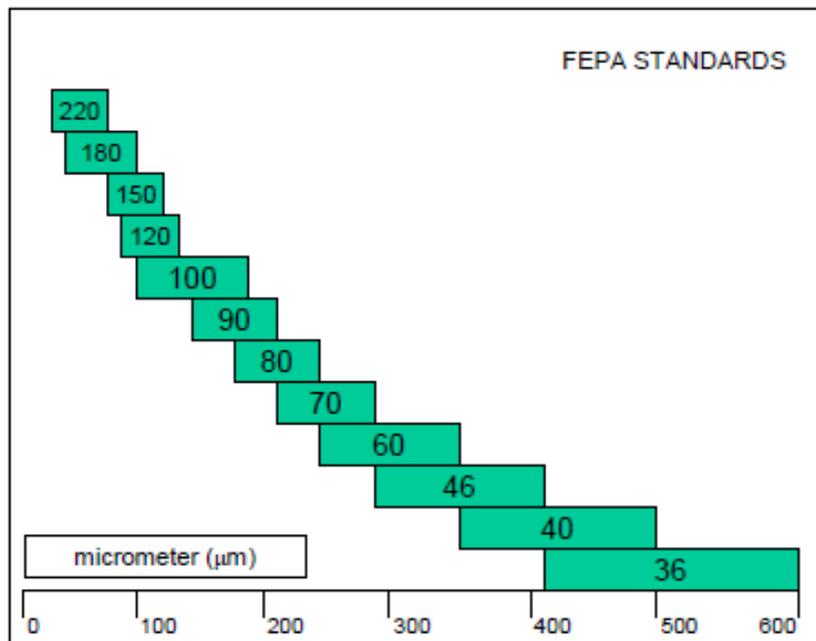
### 2.1.3 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Reinigen (AP 3)

Nach Auflösung des PA 6.12-Anteils des Verbundes entsteht eine Schleifkorn-Suspension in einer viskosen Polymerlösung. Primäres Ziel des Reinigungsschrittes war nun die Abtrennung des Schleifkornanteils.

Die in der Lenzing-Gruppe vertriebenen Schleifborstenqualitäten weisen ein sehr unterschiedliches Körnungsspektrum auf (s. Abbildung 5). Neben grobkörnigem Schleifkorn (z.B. K46) finden sehr feine Körnungen (z.B. K240, vgl. F240 in Abbildung 5) Verwendung. Die Aufgabenstellung variiert daher mit dem Inputmaterial. Ziel war daher die Entwicklung eines für die Körnung flexiblen Trennverfahrens.

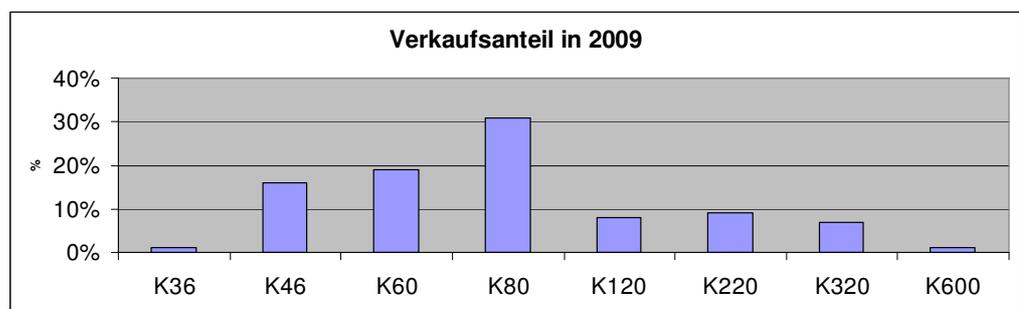
Als Reinigungsprinzipien wurden die Filtration und die Sedimentation untersucht. Für beide Prinzipien gilt, dass die Abtrennung sehr feinkörniger Körner deutlich schwieriger ist. Anhand der Verkaufsmengen der verschiedenen Schleifborstenqualitäten wurde allerdings eruiert, dass über 90% der verkauften Schleifborsten eine mittlere Körnung von über 50µm und über 98% eine mittlere Körnung über 10µm aufweist (s. Abbildung 6). Das minimale Trennziel wurde daher auf 10µm festgelegt.

Als weitere Reinigungstechnik wurde die Fällung schleifkornfreier Polymerlösungen untersucht. Bei dieser Technik wird der Lösung solange ein Fällmedium zugegeben, bis das Polymer ausfällt. Mitgelöste Störstoffe wie Altadditive und Oligomere (Abbauprodukte) können dabei abgetrennt werden. Ein positiver Nebeneffekt besteht in der Erhöhung der Trockenmasse der Fällprodukte im Vergleich zur Trockenmasse der Polymerlösung und damit in einem geringeren Trocknungsbedarf für das Zwischenprodukt.



Mikrokörnungen	
	ds50 [µm]
F230	53 ± 3
F240	44.5 ± 2
F280	36.5 ± 1.5
F320	29.2 ± 1.5
F360	22.8 ± 1.5
F400	17.3 ± 1
F500	12.8 ± 1
F600	9.3 ± 1
F800	6.5 ± 1
F1000	4.5 ± 0.8

**Abbildung 5: Mittlerer Durchmesser bzw. Durchmesserspannweite der Schleifkörner**



**Abbildung 6: Verkaufsanteile der verschiedenen Schleifborstenqualitäten in 2009**

## Sedimentation:

In den Vorversuchen zum Projekt wurde in bis zu 17-%igen Polymerlösungen eine sehr schnelle Sedimentation von Schleifkorn einer Korngröße von 200 µm (K80) beobachtet. Daher war die Sedimentation das primär untersuchte Trennverfahren.

In Laborversuchen mit beheizten Glasgefäßen wurden 10 bis 20%ige Polymerlösungen mit definierten Schleifkorngrößen erstellt und die Sedimentationszeit nach dem Ende des Lösungsvorgangs beobachtet. Dabei wurden mit abnehmender Korngröße steigende Sedimentationszeiten beobachtet. Für K240 und größere Korngrößen betrug die Sedimentationszeit 1 bis 15 Minuten, was für das Gesamtanlagenkonzept als ausreichend kurz bewertet wurde. Silizium-Restgehaltsbestimmungen in der überstehenden Polymerlösung lagen deutlich unter 1% Si in der Trockenmasse. Kleinere Korngrößen wiesen deutlich längere Sedimentationszeiten auf, so dass aufgrund dieser Ergebnisse K 240 als minimale Korngröße zur Schleifkornabtrennung durch Sedimentation gewertet wird.

Aggregatetechnisch wurden Dekanter, Durchflusssedimentationsbehälter (z.B. Schrägklärer, Fa. Leiblein) oder die Sedimentation im Lösebehälter evaluiert. Da das Beheizen von Dekantern und Durchflusssedimentationsaggregaten zwar technisch möglich wäre, in der Praxis aber nicht nachgefragt wird, wurden keine verfügbaren kleintechnischen Aggregate ermittelt. Da aufgrund des beschränkten Projektbudgets zu Testzwecken kein entsprechendes Aggregat im Prototyp erstellt werden konnte, erschien auch mit Blick auf Projektphase 2 der einfache Ansatz zur Sedimentation im Lösungsbehälter am praktikabelsten. Mit Blick auf eine Industrieanlage ermöglicht dieser Ansatz eine signifikante Investitionskostenersparnis.

## Filtration:

Für die Filtration von Polymerlösungen hat sich in der Vergangenheit die Kantenspaltfiltration bewährt. Für die Trennung von 30-Gew.% eines Materials mit Korngröße 10µm sind allerdings sehr geringviskose Lösungen notwendig.

Die Lenzing Technik GmbH, Filtration and Separation, vertreibt für ähnlich gelagerte Fragestellungen eine Kerzenfilteranlage zur vollautomatischen kuchenbildenden Filtration, das in einem Aggregat die Filtration, die Wäsche des Filterkuchens und dessen Austrag ermöglichen würde. Zudem ist es für hochviskose Lösungen (bis 1000 mPas) einsetzbar. Die Funktionsweise ähnelt sehr dem des ursprünglichen ins Auge gefassten Kerzenfilters der BHS GmbH, Sonthofen.

In diesem Arbeitspaket war zunächst zu klären, ob die einzusetzenden Filter den Lösungsmitteln und Lösungstemperaturen standhalten. Dazu wurden zu Laborfiltrationsversuchen Filtermaterialien von BHS und Lenzing angefordert. Die Filtermedien beider Anbieter wurden getestet: Unabhängig vom Lieferanten erwiesen sich PTFE-Membranen als geeignet, Medien aus PPS waren im Lösemittel PA 3 zwar nicht stabil, allerdings jedoch in der bevorzugten Formulierung PA 6.

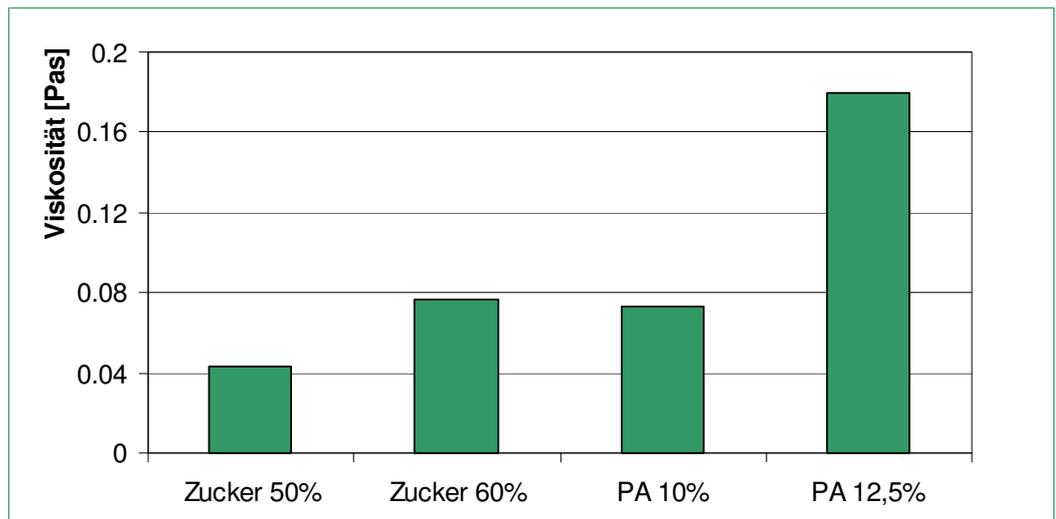
Mittels einer beheizbaren Filternutsche wurden Filtrationsversuche mit den Polymerlösungen durchgeführt. Hier wurden Flüsse von 15 m<sup>3</sup> Polymerlösung pro Quadratmeter Filterfläche und Stunde bzw. 1 t Polymer pro Quadratmeter Filterfläche und Stunde erreicht. Allerdings eignete sich das Aggregat nicht zur

exakten Flussbestimmung, da es immer wieder zum Auskühlen der Lösung und damit zum Verblocken der Filter kam.

Weitere Versuche wurden mit einem Testkerzenfilter der Lenzing Technik GmbH durchgeführt. Dazu wurde im Ex-Schutzlabor des Fraunhofer IVV ein Lösungs- und Filtrationsversuch aufgebaut. Da das Aggregat keine ausreichende Beheizung erlaubt, um den Prozess sicher bei Temperaturen oberhalb von 160° ablaufen zu lassen, wurde eine Modellflüssigkeit eingesetzt, die bei Raumtemperatur eine mit PA 6.12-Polymerlösungen vergleichbare Viskosität eine besitzt (vgl. Abbildung 7). Diese bestand aus einer Zuckerlösung und Original-Schleifkorn (Siliziumkarbid) der Hahl Filaments.

Ergebnis der Versuchsreihe war, dass sogar K1000 Schleifkorn (mittlerer Korndurchmesser von 4,5 µm) aus der Lösung abgetrennt werden konnte. Die Filterleistung wurde durch die Porosität des Vliese und den eingesetzten Vordruck determiniert, die Standzeit durch die Schleifkornbeladung des Inputs. Die beobachtete Flussrate war aber vollkommen ausreichend und für die Musterproduktion kein limitierender Faktor.

Kritisch wurden die Kosten für ein solches Gerät, die Verfügbarkeit eines für Projektphase 2 geeigneten Aggregats (ca.10-20 Liter, vollständig beheizbar) und Standzeit der Kugelhähne bewertet.



**Abbildung 7: Vergleich der Viskositäten von Zucker- und PA-6.12-Lösungen verschiedener Konzentrationen**

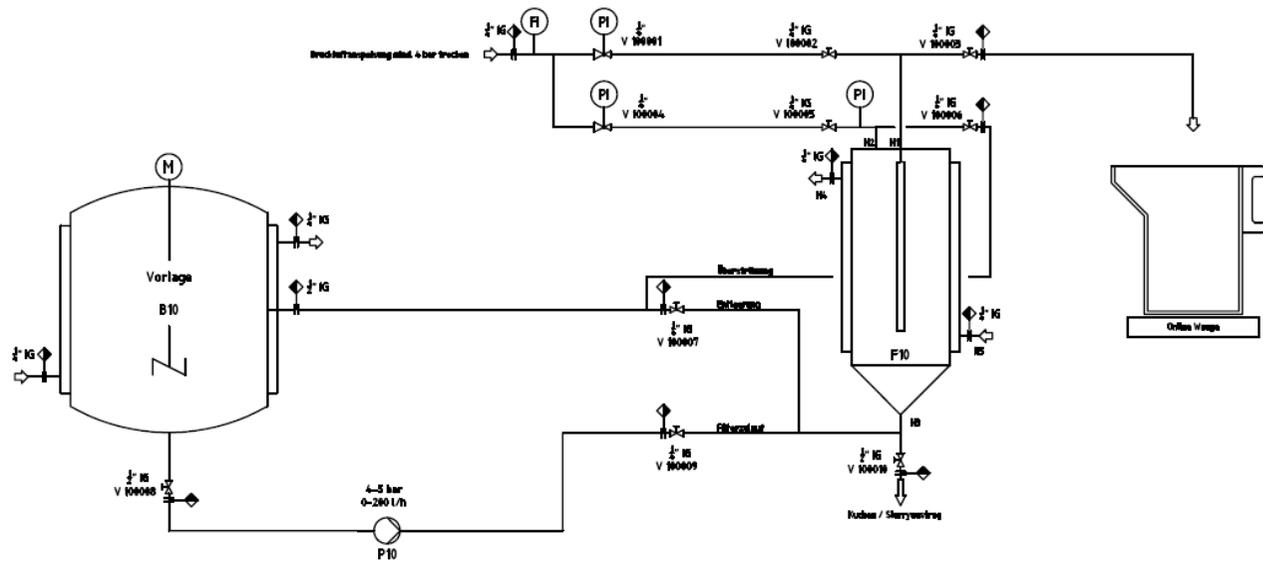


Abbildung 8: Verfahrensbild und Prinzipskizze der Kerzenfilterversuche mit Fotos der Versuche

## Fällung:

Im CreaSolv®-Prozess erfolgt üblicherweise eine Fällung der durch Filtration (und ggf. mittels extraktiven Prozessschritten) gereinigten Polymerlösungen. Dies ist sinnvoll zur

1. Erhöhung der Trockensubstanz vor dem eigentlichen Trocknungsschritt sowie zur
2. weiteren Abreicherung mitgelöster Störstoffe.

Die Frage, ob eine Fällung zur Abreinigung von Polyamid-Additiven notwendig ist, wurde von Seiten der Lenzing AG dahingehend geklärt, dass man auf die Abtrennung verzichten könne, denn nach bisherigen Erkenntnissen seien die Additivsysteme der Produktionsabfälle noch ausreichend intakt, um für den Wiedereinsatz erneut genutzt zu werden.

Daher beschränkte sich der Sinn der Fällung nur noch darauf, die Trocknung des Polyamids aus der gefilterten Polymerlösung zu vereinfachen, bzw. energetisch zu begünstigen. Energetisch günstig ist eine Fällung vor allem dann, wenn Lösungs- und Fällmittel eine temperaturabhängige Mischungslücke bilden, die zur kostengünstigen mechanischen Kreislaufführung der prozessintern verwendeten Lösemittelformulierungen genutzt werden kann. Dies war formulierungstechnisch sehr aufwändig und konnte nur für die Formulierung CreaSolv® PA11 erreicht werden.

Die Fällung einer 10%igen Polymerlösung führte zu Fällprodukten mit einem Trockensubstanzanteil von 30 Gew.-%, die Fällung einer 15%igen Lösung zu einem Fällprodukt mit 38 Gew.% Trockensubstanz. Die notwendige Energie zur Trocknung der Produkte wird dadurch etwa um den Faktor 1.3 reduziert.

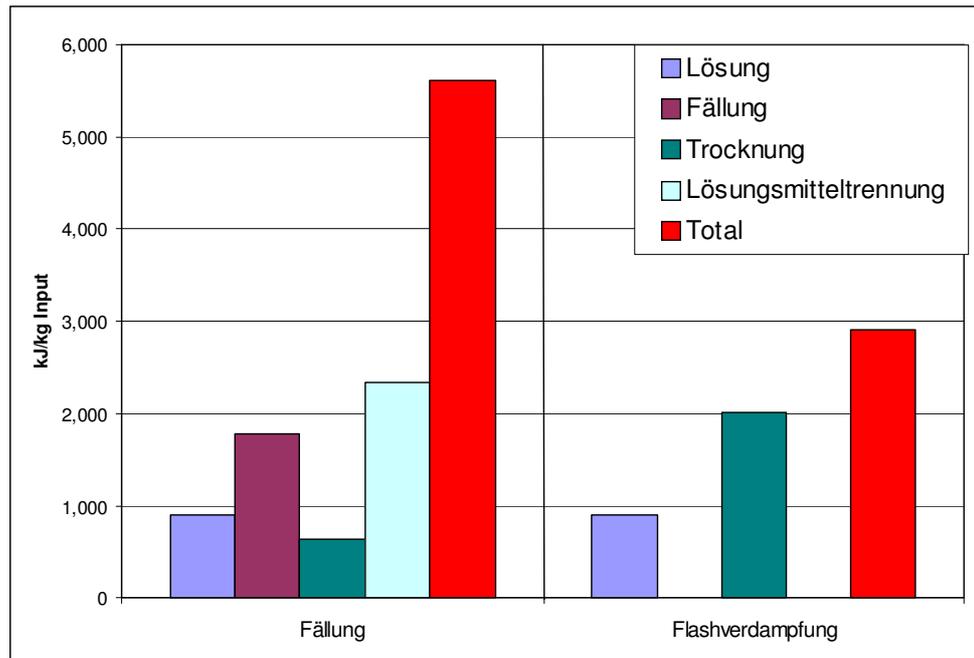
Die Fällprodukte wurden einer Molekülmassenuntersuchung (GPC) unterzogen und konnten einen signifikanten Abbau des Polyamids auszuschließen.

Das eingesetzte Fällmittel war allerdings nicht komplett kennzeichnungsfrei. Daher wurde mit der vergleichenden Berechnung zum Energiebedarf die Sinnhaftigkeit der Fällung im Vergleich zu einer Direktverdampfung des Lösungsmittels evaluiert. Letztere wurde im Modell durch eine Vakuum-Flashverdampfung der noch heißen filtrierten Polymerlösung abgebildet (s. auch Kap. 2.1.4).

Ergebnis der Berechnung war, dass die Verfahrensvariante mit Fällung aufgrund des notwendigen Aufheizens des Fällmittels und der zur Trennung von Lösungs- und Fällmittel erforderlichen Prozessenergie energetisch weniger vorteilhaft ist als die Flash-Verdampfung, obwohl für den separaten Teilschritt Fällung (alleine für sich betrachtet) ein günstigerer Energiebedarf für die Fällung zu Buche schlägt (vgl. Abbildung 9).

Da die Fällung den Lösungsmittelkreislauf zudem verkomplizieren, den notwendigen apparatetechnischen Aufwand erhöhen und die Langzeitstabilität potenziell gefährden würde, wurde beschlossen, den Prozess ohne Fällschritt umzusetzen.

Als Fällaggregate kommen prinzipiell sowohl einfache Rührbehälter als auch kontinuierliche Mischer infrage. Aufgrund der letztendlichen Entscheidung gegen eine Fällung wurde keine weitere Aggregatbewertung mehr vorgenommen.

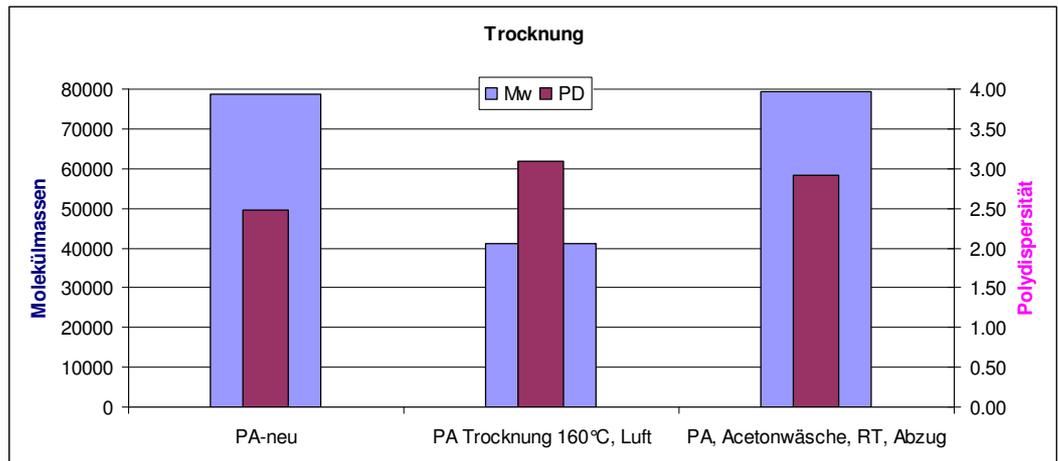


**Abbildung 9: Energiebedarfsrechnung für die Verfahrensvarianten zur Produktvortrocknung.**

## 2.1.4 Evaluation kleintechnischer Aggregate – Produkttrocknung (AP 4 und 5)

### Polymertrocknung

Zur Trocknung wurden zu Beginn Laborversuche durchgeführt. Zunächst wurde ein lösungsmittelfeuchtes Polyamid 6.12-Zwischenprodukt bei 160°C an der Luft getrocknet. Alternativ wurde das Material solange mit Aceton nachgewaschen, bis die CreaSolv® Formulierung komplett extrahiert war und das Aceton gewaschene Produkt wurde im Abzug bei Raumtemperatur getrocknet. Beide Produkte und PA 6.12 Neuwere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Die mittlere Molekülgröße des bei Raumtemperatur getrockneten Polyamids war gegenüber der Molekülmasse der Neuwere minimal erhöht. Die Hochtemperaturtrocknung dagegen führte zu einem massiven Molekülgrößenabbau (s. Abbildung 10). Eine Trocknung über 100°C im Vakuum dagegen ermöglichte den Erhalt der Molekülmasse.



**Abbildung 10: Ergebnisse der Molekülmassenbestimmung in PA 6.12 Neuware und zwei Trocknungsprodukten**

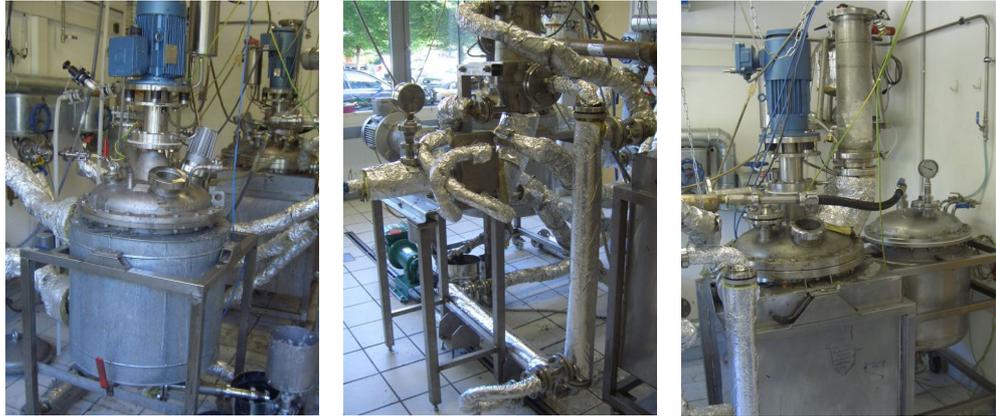
Es wurde daher ein dreistufiges Trocknungskonzept anvisiert:

1. Vortrocknung (TS-Erhöhung auf > 40 Gew.-%)
2. Pulvertrocknung (TS → > 95 Gew.-%)
3. Vakuumgranulation des Polyamidpulvers zu PA-6.12 Regranulat

Zunächst sollte die Temperatur der Polymerlösung genutzt werden, um einen Teil der Lösung über eine Vakuumflashverdampfung vom Polymer zu trennen. Vorversuche auf der kleintechnischen Linie am IVV mit Schleifmittelfreiem PA 6.12 waren sehr erfolgreich (ca. 50% des Lösungsmittels wurden über diesen Weg getrocknet). Für die restlichen Lösungsmittelanteile sind Vakuumpulvertrocknungsaggregate vorgesehen. Die kleintechnische Linie ist in Abbildung 11 abgebildet. Ergebnisse der Molekülmassenbestimmung und DSC-Untersuchung zeigen für die Produkte der Flashverdampfung auf einen nur sehr leichten Polymerkettenabbau.

Im Anschluss an die Vortrocknung wurden im Folgenden zwei Vakuum-Pulvertrocknungsaggregate evaluiert: der Taumeltrockner der Fa. Ohl und der vertikale Vakuummischer der Fa. AVA.

Ein Test mit einem Ohl-Taumeltrockner ergab eine Restfeuchte von 7% nach 3,5 Stunden (s. Abbildung 12).



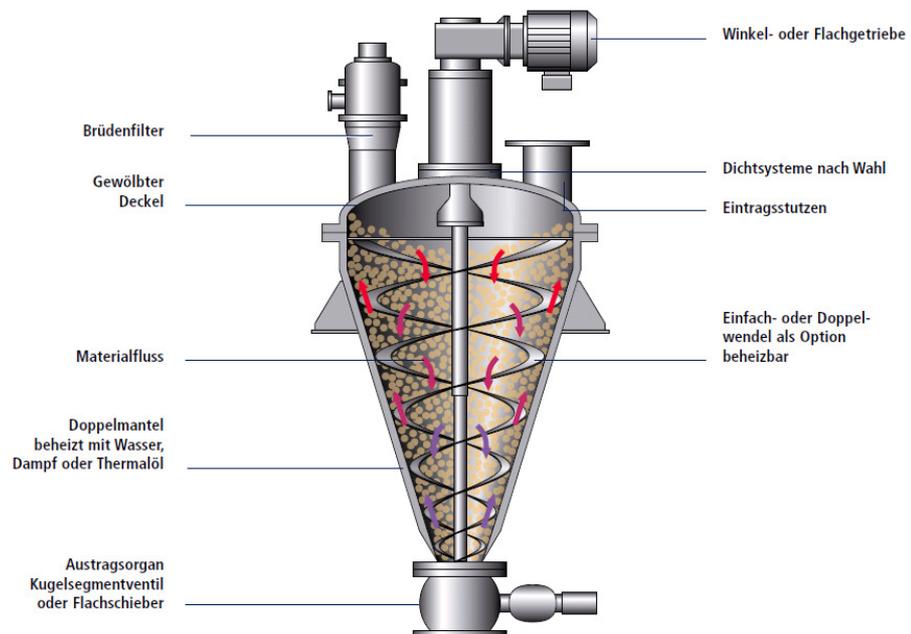
Parameter	Neuware	Recyclat (Neuware, 2h unter N <sub>2</sub> )	Recyclat Flash-Trocknung (worst case)
Molekülmasse (Mw, GPC)	91093	104048	81186
Polydispersität (PD, GPC)	2,49	2,87	2,93
T-Schmelzpunkt (DSC)	215 °C	216 °C	216 °C
T-Rekristallisationspunkt (DSC)	187 °C	185 °C	186 °C

**Abbildung 11: Flashverdampfungsaggregate der kleintechnische Linie am Fraunhofer IVV und Materialkennwerte der Recyclate**



**Abbildung 12: Ohl Taumeltrockner**

Versuche im Technikum der Fa. AVA belegten, dass in Pulvertrocknungsaggregaten Restlösungsmittelmengen von unter 2% erreichbar sind. Diese Restfeuchte kann nach dem Stand der Technik nachfolgend im Zuge einer Vakuumextrusion auf unter 1% reduziert werden.



**Abbildung 13: Prinzipskizze des Vakuum-Mischer/Trockner-Aggregats der Fa. AVA**

### Schleifkorn-trocknung

Die Trocknung des durch Sedimentation oder Filtration aus dem Verbund abgetrennten Schleifkorns wurde im Labormaßstab im Vakuum durchgeführt. Leicht konnte ein Restlösungsmittelgehalt von unter 1% erreicht werden.

Als Technische Aggregate wurden wieder der Ohl-Taumeltrockner oder ein einfacher Heißlufttrockner evaluiert. Für das zweite Aggregat wären dazu eine vorgeschaltete Gegenstromextraktion des Schleifkorns mit Wasser und die anschließende destillative Trennung der Lösemittelformulierung aus dem Waschwasser notwendig.

Die Menge der im Zuge der Evaluation kleintechnischer Aggregate gewonnenen lösungsmittelfeuchten Schleifkornrecyclate war für eine Aggregatevaluation zu gering, so dass diese in Phase 2 verschoben wurde.



## 2.2 Projektphase 2

### 2.2.1 Aufbau der kleintechnischen Produktionslinie (AP 6 und 7)

Im Ex-Schutz-Labor des IVV wurde in der Folge eine kleintechnische Linie erstellt, in der ab Januar 2010 Vorversuche und Produktionsläufe durchgeführt wurden.

Im Zuge dieser Arbeiten stellte sich schnell heraus, dass das in Abbildung 14 dargestellte Verfahrensfliessbild mit den verfügbaren Mitteln nicht umsetzbar war:

In Vorversuchen hatte die schnelle Sedimentation von Grobkorn die Leitungen verstopft und eine effektive Filtration verhindert. Eine Vergrößerung der Leitungsquerschnitte hätte zu einer weiteren Verlangsamung der Produktflüsse und damit zu einer weiteren Sedimentation geführt. Daher wurde das Verfahren so geändert, dass eine Sedimentation im Lösungsreaktor erfolgen und das Sediment dort nach einer 2-3 stufigen Wäsche ausgetragen werden kann.

Eine weitere Änderung bestand im Filteraggregat. Eine kleintechnische Variante eines beheizbaren Lenzing-Kerzenfilters stand nicht in einer geeigneten Größe zur Verfügung. Deshalb wurde der Kantenspaltfilter des IVV so umgebaut, dass er für Grobschleifkorn ( $>100\mu\text{m}$ ) als Kantenspaltfilter, und für feines Schleifkorn ( $<100\mu\text{m}$ ) als Kerzenfilter betrieben werden kann. Die für den Prozess maßgeblichen Spülfunktionen des Lenzing-Aggregates wurden dabei so weit wie vorteilhaft übernommen.

Das geänderte Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 15 dargestellt.

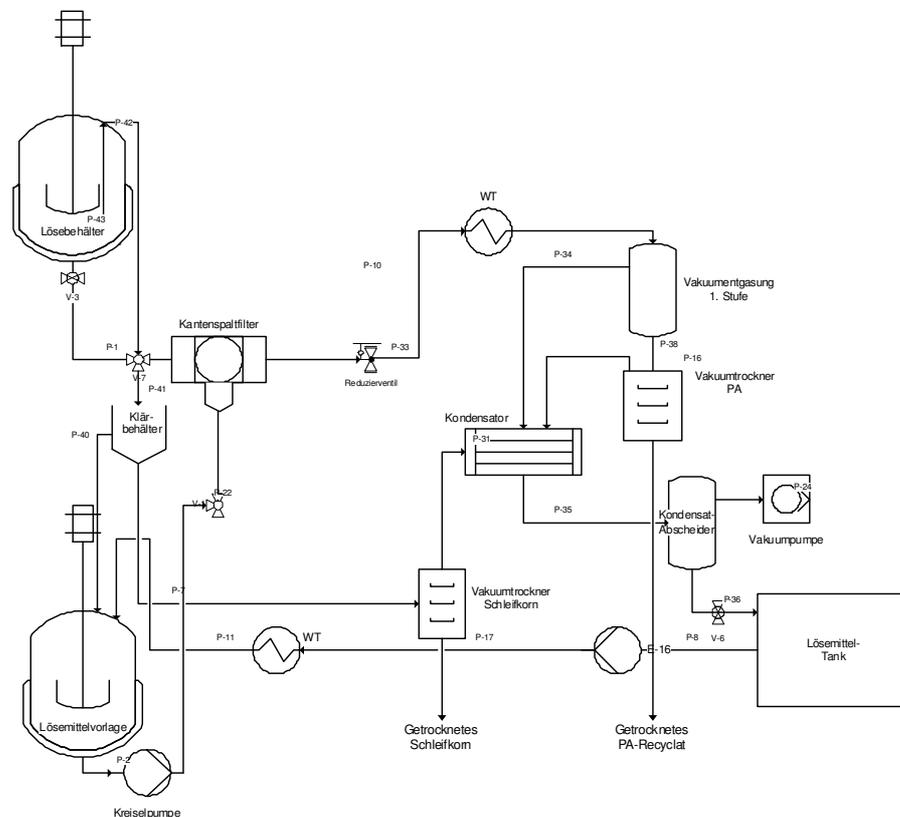


Abbildung 15: Fließbild des im Zuge der kleintechnischen Umsetzung geänderten Verfahrenskonzepts

Die in AP 6 erstellte Produktionslinie wurde begleitend zur durchgehenden Apparateverschaltung nach ATEX-Richtlinien ausgelegt und das umfangreiche IVV-Explosionsschutzdokument für den speziellen Anlagenbetrieb zum Schleifilament-Recycling im kleintechnischen Labor ergänzt, um weiterhin ein ATEX-konformes und damit sicheres Arbeiten zu gewährleisten.

Das IVV Ex-Schutz-Dokument besteht aus folgenden Kapiteln und Abschnitten:

1. Betriebsbereich
2. Verantwortlicher
3. Bauliche und geographische Gegebenheiten
4. Verfahrensbeschreibungen mit Ex-Parametern
5. Stoffdaten
6. Gefährdungsbeurteilung
7. Schutzkonzept
8. Anhänge: Baumusterprüfbescheinigungen, Ordnungsprüfungen, Technische Prüfungen, Belehrungen, Allgemeines und Literatur

Für das Projekt bedeutet dies hauptsächlich die folgenden konkrete Änderungen und Ergänzungen in Kapitel 4-7 des Dokumentes:

Wesentliche apparatetechnische Überlegungen bezogen sich auf die korrekte Definition der erforderlichen Temperaturklassen (meist T3), wogegen das bestehende Zonenkonzept im Labor und den angrenzenden Bereichen aufgrund der bereits routinemäßig betriebenen anderen Recyclingprozesse unverändert gelassen werden konnte (Zone 0 nur im Havariefall).

In wichtiger Bestandteil der im Ex-Schutz-Dokument beinhalteten neuen Verfahrensbeschreibung war die Gefährdungsbeurteilung, um die größtmögliche Sicherheit für Mitarbeiter und Material zu gewährleisten. Und dabei zeigte sich, dass trotz mehrfacher Iterationsrunden bei den Störfall-Betrachtungen, die anfänglich häufig auftretenden Anlagenblockagen (durch Sedimentation des Schleifkorns in den Rohrleitungen und/oder durch Abkühlen und Erstarren des PA-Gels in unbeheizten Bereichen), deren Konsequenzen und v.a. deren rasche sowie sichere Beseitigung (Reaktion auf außerordentliche Vorgänge, Kap. 4) immer noch zu wenig evaluiert wurde. Hierauf muss bei jedem Anlagenumbau, Parameteränderung und Verfahrensvariation besonderes Augenmerk gerichtet werden.

### **2.2.2 Kleintechnische Musterproduktion (AP 8)**

Die Musterproduktion erfolgte auf der kleintechnischen Linie am IVV mit den in Tabelle 3 gelisteten 4 Materialien. Die Abfälle wurden auf Basis der hohen Verkaufsanteile ausgewählt und durch die Fa. Hahl getrennt gesammelt.

Die Musterproduktion erfolgte batchweise mit mindestens 5 Ansätzen pro Material und 6 - 10 kg Schleifborstenabfall pro Ansatz.

**Tabelle 3: Liste der zur Musterproduktion eingesetzten Schleifbürstenabfälle**

Bezeichnung	Korngrößenbereich	Schleifkornmaterial	Abfallart
K46	ca. 300-410 µm	SiC	Produktionsabfall
K80	ca. 180-240 µm	SiC	Produktionsabfall
K240	44+/-2 µm	SiC	Produktionsabfall
pc K80	ca. 180-240 µm	SiC	Post-consumer-Abfall

Das in AP 6 beschriebene Verfahrenskonzept über Sedimentation und Flashverdampfung erwies sich im Dauerbetrieb als robust. Die Trennung von K46 aus der Polymerlösung erfolgt vollständig (kein Silizium im Produkt nachweisbar (<200 ppm). Die inline-Vakuum-Flashverdampfung führt in der Masse zu einem rieselfähigen Produkt, das bis zur externen Trocknung zwischengelagert wurde. Auch die kleineren Schleifkornkörnungen bzw. das post-consumer Material ließen sich sehr gut verarbeiten.

Optimierungspotenzial wurde allerdings bei der Kontrolle des Materialflusses zur Flashverdampfung identifiziert.

### 2.2.3 Technische Polymer- und Schleifkorn-trocknung sowie Lösungsmittelrückgewinnung (AP 9)

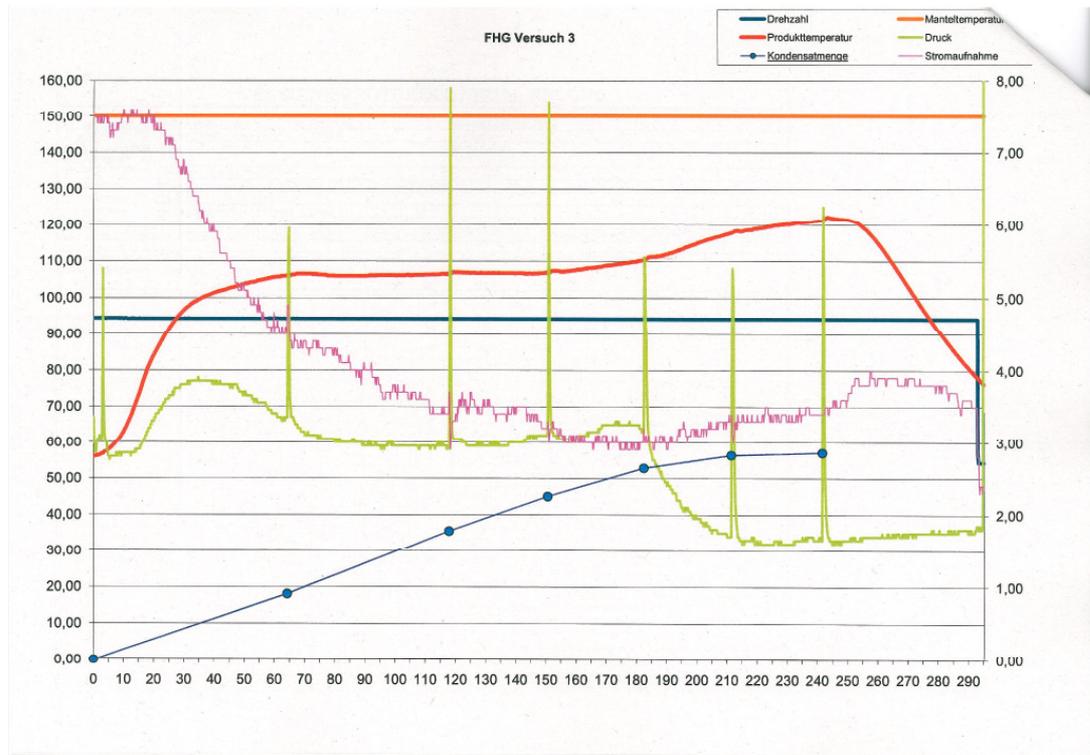
Im Anschluss an die Produktion lösungsmittelfeuchter PA- und Schleifkornzwischenprodukte wurden externe Polymer-Trocknungsversuche bei AVA, Herrsching, durchgeführt. Auch diese erfolgte batchweise in 5 Ansätzen. Dabei wurden die Manteltemperatur, die Produkttemperatur, die Drehzahl, die Stromaufnahme, der Druck und die Kondensatmenge aufgezeichnet.

In allen Fällen wurden Lösungsmittelrestgehalte unter 1 Gew.-% sicher erreicht. Abbildung 17 zeigt eine typische Trocknungskurve. Man beobachtet zunächst eine 30-minütige Aufheizphase, dann eine über 2 Stunden linear steigende Kondensatmenge, wonach sich der Kondensatfluss reduziert und nach eine dritten Stunde gegen Null läuft. Das trockene PA 6.12-Pulver wurde von der Fa. Hahl im Unterauftrag granuliert. Dabei war eine deutliche Verdunklung des Materials zu beobachten (s. Abbildung 16).



**Abbildung 16: Getrocknetes PA 6.12 Recyclatpulver und daraus erstelltes Regranulat**

Die Trocknung der Scheifkornrecyclate im Ohltrockner wurde aufgrund der hohen Abrasivität abgelehnt und stattdessen in einem beheizten Lödgemischer der Fa. Hahl durchgeführt. Dazu wurde das Restlösemittel zweistufig mit Wasser aus dem Schleifkorn gewaschen und über 60-90 Minuten bei über 120°C im Mischer getrocknet. Das trockene Schleifkorn war gut rieselfähig.

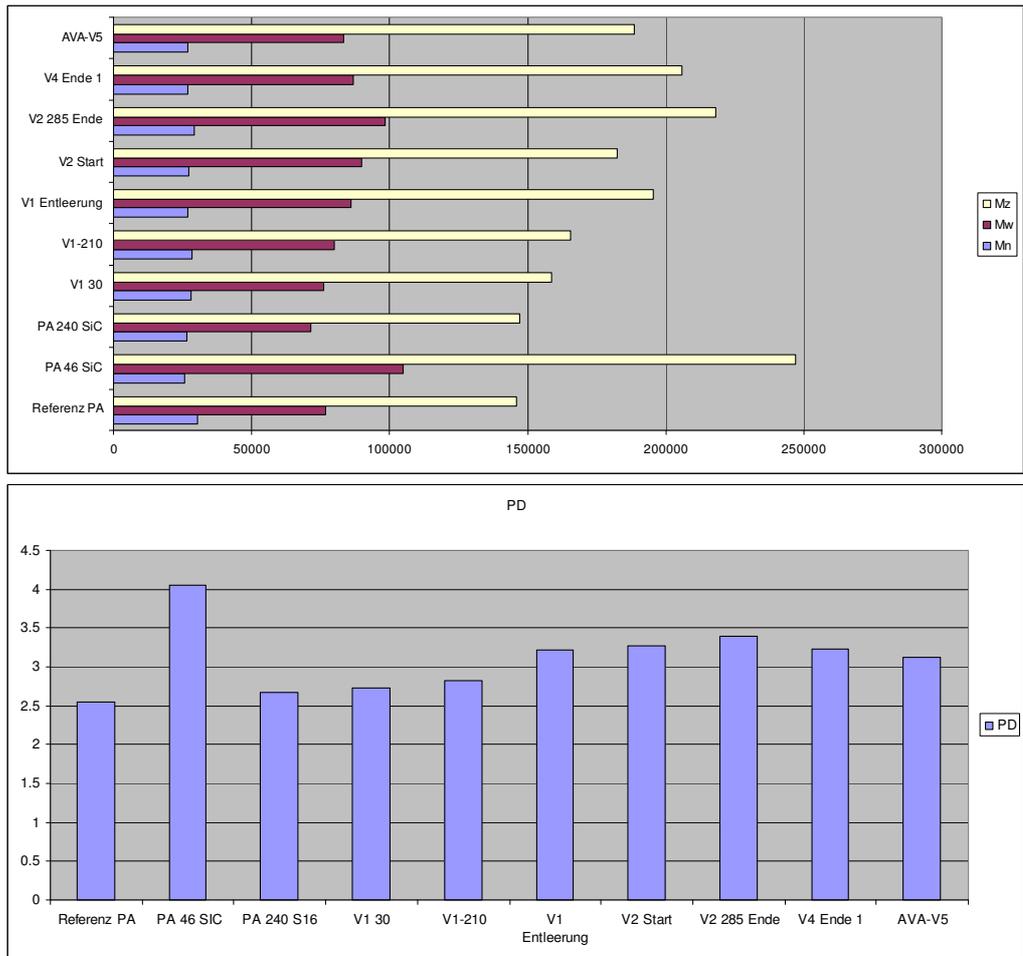


**Abbildung 17: Typische Trocknungskurve eines Polyamid 6.12 Zwischenproduktes**

## 2.2.4 Produktcharakterisierung (AP 10)

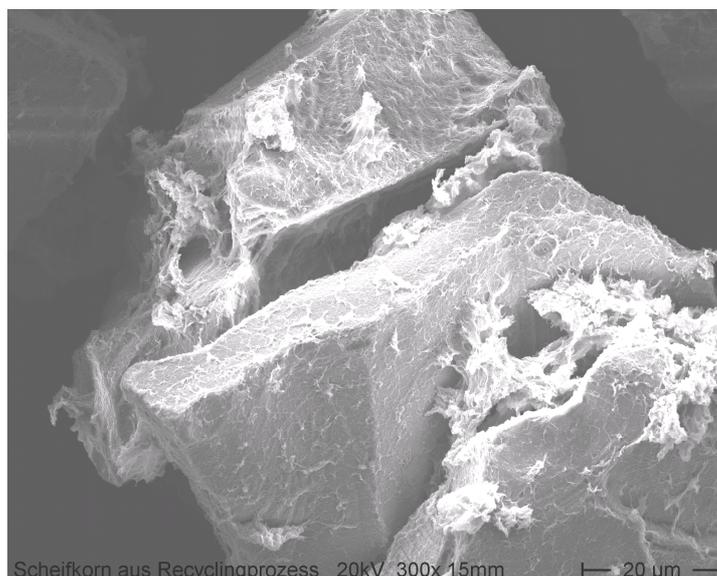
Die Produktcharakterisierung erfolgte über Gelpermeationschromatographie (Bestimmung der Molekülmasse,  $M_w$ , und Polydispersität, PD) und für das Schleifkorn per Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Die GPC wurde mit verschiedenen Produkten aus der Trocknung durchgeführt. Alle Molekülmassen lagen über den Referenzwerten und weisen auf eine Molekülmassenerhöhung im Zuge der Vakuumtrocknung hin. Anhand der Proben V1-30 (Batch 1 nach 30 min) und V1-210 (Batch 1, 210 min) sowie V2 Start und V2 Ende wird ersichtlich dass die Molekülmassenerhöhung mit der Trocknungszeit fortschreitet und die Vakuumtrocknungstechnik anscheinend zum Aufbau von Molekülmassen beiträgt. Die Unterschiede zwischen den Trocknungsbatches beruhen zum einen auf unterschiedlichen Produktionsbatches der kleintechnischen Linie und spiegeln kleine Qualitätsunterschiede der Produktionsbedingungen wieder. Zum anderen deuten sie auf leicht veränderte Trocknungsparameter hin.



**Abbildung 18: Molekulmassen und Polydispersitäten von getrockneten Polyamid 6.12 Pulvern in Abhängigkeit von Trocknungsbatch und Trocknungszeit**

Die in Abbildung 19 abgebildete REM-Aufnahme des Schleikorns zeigt scharfkantiges Schleifkorn, das zum Teil mit einer dünnen Schicht von PA-Resten belegt ist. Diese wird positiv gewertet, da sie die Anbindung des Schleifkorns an die Polyamidmatrix vereinfachen könnte.



**Abbildung 19: REM-Aufnahme eines Schleifkorn-Recyclats**

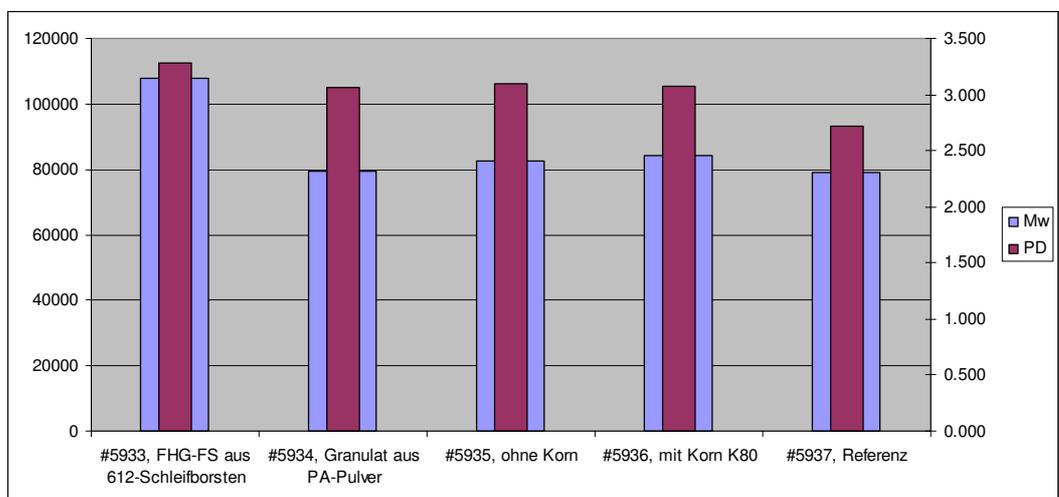
## 2.2.5 Produktevaluation im technischen Produkt (AP 11)

Das PA 6.12 Regranulat wurde auf den Anlagen der Hahl GmbH mit Schleifkornneuware zu Recycling-Schleifborsten verarbeitet (s. Abbildung 20). Die Verarbeitung verlief weitgehend problemlos. Allerdings waren Schleifborstenbündel aus 100% Recyclat weicher als normal. Die gemessene Biegesteifigkeit lag mit 78 Nmm<sup>2</sup> weit unter dem Normwert von 144 Nmm<sup>2</sup> Tabelle 4.



**Abbildung 20: Schleifborsten aus Recycling PA-6.12 im Vergleich zum Referenzprodukt**

Zur Ursachenklärung wurden das getrocknete PA Pulver, das Regranulat sowie die Recycling-Schleifborstenmuster mittels GPC untersucht. Die Ergebnisse in Abbildung 21 zeigen eindeutig, dass der Abbau während der Regranulierung erfolgte und danach kein weiterer Abbau mehr stattfand.



**Abbildung 21: GPC-Analytik der PA 6.12 Recyclate**

**Tabelle 4: Produkt-Kennzahlen der Schleifborsten aus Recycling PA 6.12 im Vergleich zur Neuware-Referenz**

	Ø (mm)	Kornanteil (%)	Biegesteifigkeit (Nmm <sup>2</sup> )	Biegesteifigkeit auf Ø 1,31 (Nmm <sup>2</sup> )
Schleiffilament aus , PA 612 Recyclat mit K80 Schleifkorn	1.26	30	72	78
Standard-Schleiffilament mit K80 Schleifkorn	1.31	29	144	144

Sowohl die geringe Viskositätszahl der aus 100% Recyclat gefertigten Filamente als auch ihre dunkle Farbe wurden als kritisch eingestuft. Als Gründe für die Qualitätsverluste wurden Oxidationen im Recyclingprozess sowie ein thermo-oxidativer Abbau bei der Granulierung des PA-Recyclats identifiziert. Als Optionen zur Produktoptimierung wurde eine N<sub>2</sub>-Beschleierung im Prozess, eine geringere Substitutionsrate (20-50%) oder ein Side-Feeder für Pulver bei der Regranulation diskutiert. Zur Lösung des Farbproblems wurde ein 50%:50% Compound mit schwarzem PA-Recyclat aus anderen PA-Produktionsbereichen der Lenzing AG diskutiert.

Der Einsatz des Schleifkorns auf der Hahl-Anlage scheiterte daran, dass die dünne Rest-PA-Schicht im beheizten Zulauf zum Extruder zu Verklebungen führte. Zur Optimierung in Phase 3 wurden hier eine intensivere Nachextraktion mit Lösungsmitteln (im Gegenstrom) sowie eine mehrstufige Austauschwäsche beschlossen.

## 2.2.6 Abschätzung industrieller Produktionskosten (AP 12)

Auf Grundlage der Massen- und Energiebilanzen aus AP 8 und AP 9 und den experimentell ermittelten Daten zu Verweilzeiten und Durchsätzen wurden die Hauptkomponentenpreise (rund 900 T€) ermittelt, in einer Zuschlagkalkulation zur Gesamtinvestitionssumme addiert (2 Mio. €) und damit die Verarbeitungskosten des Verfahrens im industriellen Maßstab kalkuliert (s. Tabelle 5).

Folgende Rahmenbedingungen sind in diese tabellarischen Kosten eingeflossen:

- Anlagendurchsatz: 100 kg/h
- 1-Schicht oder 2-Schichtbetrieb
- Effektive Jahresstunden: 1700 bzw. 3400 h (Anlagenverfügbarkeit ist bereits berücksichtigt)

Addiert man alle Kosten, die zu den Investitionskosten proportional sind, so ergeben sich beim 1-Schichtmodell über zwei Drittel und selbst beim 2-Schichtmodell noch 56 % linear von der Höhe der Investitionen abhängige Konversionskosten.

In dieser Kalkulation besteht daher einerseits noch ein erhebliches Einsparpotenzial, z.B. aufgrund von konservativen Annahmen bei der Durchsatzkalkulation, Reduktion der Investitionskosten, Fördermöglichkeiten, Einsatz von Gebrauchtmaschinen, aber andererseits sind einige (zumeist geringfügigere) Kostenarten auch noch nicht einberechnet (Marketing, Vertrieb, Lizenzen...).

**Tabelle 5: Kostenschätzung des Recyclingverfahrens für eine 170 JaTo-Anlage (oben) und eine 340 JaTo-Anlage (unten)**

<b>170 t/y</b>	€ pa	€/h	€/t PA-Recyclat	% Anteile
AfA (2,0 mio/10 y)	200,000	117.647059	1,176	47%
Wartung (3%)	60,000	21	353	14%
Versicherung (1,5%)	30,000	10	176	7%
Energie	25,500	13	150	6%
Personal	100,000	33	588	24%
Betriebsmittel	10,000	6	59	2%
<b>Summe</b>	<b>425,500</b>	<b>151</b>	<b>2,503</b>	<b>100%</b>

<b>340 t/y</b>	€ pa	€/h	€/t PA-Recyclat	% Anteile
AfA (2,0 mio/10 y)	200,000	117.647059	588	38%
Wartung (3%)	60,000	21	176	12%
Versicherung (1,5%)	30,000	10	88	6%
Energie	51,000	13	150	10%
Personal	160,000	33	471	31%
Betriebsmittel	20,000	6	59	4%
<b>Summe</b>	<b>521,000</b>	<b>151</b>	<b>1,532</b>	<b>100%</b>

Zusammengefasst liegen die konservativ kalkulierten Verarbeitungskosten je nach Anlagenauslastung zwischen 1500 und 2500 Euro pro Tonne und damit über den vor Projektbeginn veranschlagten Kosten (< 1500 Euro / Tonne). Allerdings erscheint auch bei diesen etwas höheren Kosten ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb möglich, da die tatsächlichen Rohstoffkosten (Vergleichsszenario) noch deutlich höher liegen.

## 2.2.7 Fazit Phase 2 / Meilenstein 2

Die Produktion von Recycling PA 6.12 war weitgehend zufriedenstellend. Trotz der noch nicht vollständig erreichten Spezifikationen in den Produkten aus 100% Recyclat wurde der erzielte Ergebnisstand von den Projektpartnern am 05.08.10 positiv gewertet und das Erreichen des zweiten Meilensteins formal bestätigt.

## 2.3 Projektphase 3

### 2.3.1 Optimierungsarbeiten (AP 13)

Nach intensiver Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse der zweiten Projektphase wurde eine Reihe von Maßnahmen zur Produktverbesserung beschlossen.

Zunächst wurde eine Nachproduktion von ca. 100-200 kg PA 6.12 beschlossen, die ausreichend Material für abschließende Produktbeurteilungen im Polymerrecyclat und im Schleifkornrecyclat liefern sollte. Bei der Nachproduktion wurden folgende Optimierungen vorgenommen.

#### Lösungsprozess

Der Lösungsprozess hat nach den Analyseergebnissen in Phase 2 zu einem leichten Molekülmassenaufbau geführt. Die dafür verantwortliche Temperatur-Zeit-Belastung sowie der Sauerstoffkontakt sollten bei der Nachproduktion durch folgende 3 Maßnahmen reduziert werden.

Durch Beschleierung mit Stickstoff wurde die Atmosphäre im Lösungskessel inertisiert.

Die Lösezeit wurde auf unter 20 Minuten begrenzt.

Das Sicherheitsfilteraggregat wurde ersatzlos gestrichen, da sich die Sedimentation als ausreichende Trenntechnik erwiesen hat. Dadurch verringerte sich die Kontaktzeit des Polymers bei hoher Temperatur.

#### Schleifkornwäsche und -nachbehandlung

Die Anzahl der Lösungsmittelextraktionszyklen für das sedimentierte Schleifkorn wurde verdoppelt. Damit verringerte sich der Anteil oberflächlicher Polyamidablagerungen auf dem Schleifkorn. Anschließend wurde das Schleifkorn bei Raumtemperatur ausgeschwemmt und das Lösungsmittel weitestgehend abfiltriert. In der Folge wurde der Restlösungsmittelgehalt mit Wasser im Gegenstrom herausextrahiert und das wasserfeuchte Produkt auf einem Lödige-Trockner der Fa. Hahl getrocknet. Das Schleifkorn wurde schließlich durch ein 850 µm Sieb gesiebt, um ca. 1 Gew.% an verklebten Partikeln aus der Mischung zu entfernen.

#### Polyamidtrocknung

Die Polyamidtrocknung wurde diesmal im Technikum der Fa. Ohl auf einem Taumeltrockner durchgeführt, da die Fa. Hahl in 2010 für einen anderen Prozess in einen solchen Trockner investiert hat und plant, dieses Aggregat für die industrielle Umsetzung einzusetzen.

Die Trocknung erfolgte in drei Chargen. Während die erste und dritte Charge auf einen Restgehalt von 2% bzw 4% Restlösungsmittel getrocknet werden konnte, wurde die zweite Charge in der Nachtschicht zu früh abgebrochen und erreichte nur 24,5%. Die zweite Charge wurde nun für Vorversuche zur Labor-Vakuumentgasungsextrusion eingesetzt. Die Chargen 1 und 3 wurden für die Vakuumextrusion im technischen Maßstab aufgehoben.

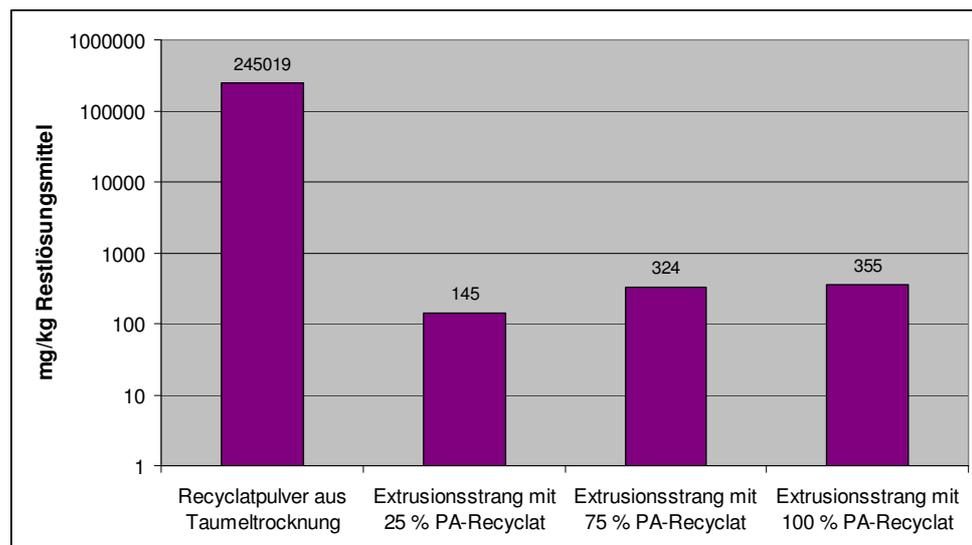
Charge 1 wurde im Vergleich zum Standard PA 6.12 auf die Viskosität geprüft. Die Viskositätszahl des Recyclat übertraf dabei die Spezifikation der Standardneuware.

**Tabelle 6: Viskositätszahlen [ml/g] (nach DIN EN ISO 307, m-Kresol 0,5%)**

PA 6.12 Neuware (Granulat)	241
PA 6.12 Recyclat-Pulver (Charge 1 der Vakuumtaumeltrocknung)	246

### Labor-Vakuumentgasungsextrusion

Die Hilder Business & Technology Services, Lienen, betreibt einen Mini-Extruder mit der Möglichkeit zur Vakuumentgasung und kann mit minimalen Mengen up-scalefähige Laborversuche durchführen. Dort wurden nun Teilproben der feuchten Charge 2 der Taumeltrocknerprodukte in unterschiedlichen Mischungen mit PA 6.12 Neuware vermischt und unter Vakuum extrudiert. Die Produktstränge wurden dann mittels Head-Sapce-GC-FID analytisch auf Restlösungsmittelgehalte untersucht. Wie Abbildung 22 zeigt, nehmen die Restlösungsmittelgehalte mit zunehmendem Recyclatanteil leicht zu, bleiben aber sicher unter 400 mg/kg bzw. 0,04%.



**Abbildung 22: Restlösungsmittelgehalte von Laborvakuumextrusionsmustern mit unterschiedlichem Neuwaregehalt.**

GPC-Analysen der Produkte zeigen eine deutliche Zunahme der Molekülmasse mit steigendem Recyclatanteil (s. Tabelle 7). Das 100%ige Recyclat übertrifft den Wert der Neuware um 35%. Da hohe Molekülmassen die Biegesteifigkeit erhöhen, scheint die Trocknung die Produktqualität signifikant zu erhöhen.

**Tabelle 7: Mittlere Molekülmasse und Polydispersität der getrockneten PA-6.12 Recyclate aus Phase 3**

Material		Mw	PD
PA 6.12 Neuware	Granulat	77447	2,54
Recykliertes PA 6.12	Pulver	103749	3,20
0% rPA	Extrusionsstrang	79979	2,66
25% rPA	Extrusionsstrang	82065	2,74
50% rPA 75% rPA	Extrusionsstrang	86785	2,85
75% rPA 75% rPA	Extrusionsstrang	97322	3,03
100% rPA	Extrusionsstrang	104595	3,34

### Technische Entgasungsextrusion

Die beiden gut vorgetrockneten Chargen aus dem Taumeltrockner wurden bei der Fa. Treffert, Bingen, auf der betriebsinternen Compoundieranlage mit Vakuumentgasung granuliert. Dabei wurde die Standard-Schneckenkonfiguration beibehalten. Da im Versuchsverlauf große Qualitäts- und Verarbeitungsunterschiede je nach eingestellten Temperaturprofilen und Schneckendrehzahlen beobachtet worden sind, wird vermutet, dass bzgl. Schneckenkonfiguration, Lage der Entgasungsöffnungen und Extrusionsparameter ein großes Optimierungspotenzial besteht.

Die Durchsätze lagen bei etwa 22 kg/h, die Anlage lief stabil, die Pulverdosierung war völlig problemlos, lediglich die vollständige Kondensation der abgezogenen Lösemitteldämpfe war aufgrund des improvisierten Kondensators (und Auffangbehälters) noch unbefriedigend.

Die beiden Chargen wurden mit unterschiedlicher Vakuumeinstellung (650 mbar und 100 mbar) und verschiedenen Temperaturprofilen verarbeitet, wobei der zweite Lauf (besseres Vakuum) mit rund 15°C höherer Verarbeitungstemperatur entgast wurde.

Dementsprechend variierten auch die erzielten Restlösemittel-Gehalte: Während die erste Charge von knapp 2% auf 0,9% reduziert wurde, gelang mit der zweiten Charge eine bessere Entgasung von etwa 4% auf 0,2%.

Die Restgehalte wurden technisch ausreichend bewertet, liegen aber um Faktor 5 bzw. 20 über den Werten der Laborversuche. Hier liegt sicherlich noch Optimierungspotenzial.

### Ausprüfung des Recyclingschleifkorns in Schleifborsten

Die eine Hälfte des Recycling-Schleifkorns wurde bei Hahl zur besseren Anbindung ans Polymer standardmäßig silanisiert. Die zweite Hälfte wurde unsilanisiert eingesetzt, um zu prüfen, ob der Rest-PA-Belag auf dem Schleifkorn schon für eine gute Anbindung ausreicht.

Neben der Biegesteifigkeit wurde als Maß für die Anbindung die Ausrieselung aus den Schleifborsten quantifiziert (s. Tabelle 8). Das silanisierte Recyclingkorn hat keinen negativen Einfluss auf die Biegesteifigkeit und erhöht die Ausrieselung im Vergleich zum Standard nur minimal. Die Ausrieselung des nicht silanisierten Korns ist noch im Akzeptanzbereich, wird aber bereits als grenzwertig eingestuft. Eine Silanisierung des Korns wird daher empfohlen.

**Tabelle 8: Materialkennwerte der Schleifborsten mit Recycling- und Standard-Schleifkorn**

Versuch	Ø (mm)	Kornanteil (%)	Biegesteifigkeit (Nmm <sup>2</sup> )	Biegesteifigkeit auf Ø 1,31 (Nmm <sup>2</sup> )	Ausrieselung (%)
Standard	1.31	29	144	144	0.019
silanisiertes FHG-Korn	1.32	29	149.7	147	0.026
unsilanisiertes FHG-Korn	1.325	30	164.8	161	0.085

#### Ausprüfung des Recycling-PA 6.12 in Schleifborsten

Für die Ausprüfung des Recycling-PA 6.12 in Schleifborsten standen zwei Chargen mit jeweils 9000 und 2000 mg/kg Restlösemittel zur Verfügung. Mit beiden konnten Schleiffilamente erstellt werden, allerdings lag die Biegesteifigkeit der Probe mit 9000 mg/kg Restlösemittel weit unter dem Standardwert. Auch bei 2000 mg/kg wurde der Referenzwert noch nicht erreicht.

**Tabelle 9: Materialkennwerte der Schleifborsten mit Recycling- und Standard-Polyamid 6.12**

Produkt	Detail	Ø (mm)	Kornanteil K80 (%)	Biegesteifigkeit (Nmm <sup>2</sup> )	Biegesteifigkeit auf Ø 1,31 (Nmm <sup>2</sup> )
Schleifborste aus 68% Recycling PA6.12	2000 mg/kg Restlösemittel	1.305	32	114.6	115
Schleifborste aus 68% Recycling PA6.12	9000 mg/kg Restlösemittel	1.3	32	84.8	86

Es ist allerdings anzunehmen, dass eine Reduktion des Neuwaresubstitutionsfaktors von 100% auf ca. 50% sowie eine optimierte technische Trocknung die Produktqualitäten noch weiter verbessern würden.

### **2.3.2 Planung der industriellen Umsetzung (AP 14)**

In Projektphase 3 wurde mit der Planung der industriellen Umsetzung begonnen. Um längere Transportstrecken zu vermeiden, wurde Munderkingen als Standort der Wahl identifiziert, denn dort sollen die Recyclate Verwendung finden und dort entsteht der Produktionsabfall.

Deshalb wurde der Standort am 12.10.2010 eingehend von allen Projektpartnern begutachtet. Dabei wurde festgestellt, dass

1. in den Hallen der Fa. Hahl ausreichend Platz für eine Industrieanlage vorhanden ist,

2. ein nicht ATEX geschützter Trockner/Mischer der Fa. Lödige zur Verfügung steht, um wasserfeuchtes Recyclingschleifkorn zu trocknen,
3. von Hahl ein Taumeltrockner in ausreichender Größe bestellt wurde, der für das Verfahren eingesetzt werden kann.

Die Standortsituation wurde daher sehr positiv gewertet und durch das Vorhandensein entsprechender Aggregate ist mit einer geringeren Investitionssumme für die Anlage zu rechnen.

Weiterhin wurde die Inputversorgung für das Verfahren bewertet. Da mit zunehmender Anlagengröße die Zeit zum Erreichen eines „break even“ abnimmt, wurde eruiert, wo über die bei Hahl anfallenden Mengen an Produktionsabfall noch Material akquiriert werden kann, ohne mit Inputminderqualitäten die Recyclateigenschaften zu gefährden. Aufgrund der Überlegungen wurde der folgende 3-Stufenplan entwickelt:

Stufe 1: Anfahren der Anlage mit Hahl-Produktionsabfällen, die sicher nach Schleifkorn sortiert wurden.

Stufe 2: Rücknahme von sortierten Schleifborsten bei den wichtigsten drei deutschen Kunden (Bürstenhersteller). Hier erscheint es möglich, auch Korngrößen sortierte Abfälle zu akquirieren.

Stufe 3: Dieses Rücknahmesystem wird Schritt für Schritt auf weitere Kunden ausgebaut.

Die Qualität der von Kunden zurücklaufenden Materialien wäre dabei eingehend zu prüfen und evtl. über ein qualitätsabhängiges Entgeltsystem zu steuern.

Auf Basis der aussichtsreichen Versuchsergebnisse und der Standortbegebenheiten erwägt Hahl nun eine baldige industrielle Umsetzung.

## 2.4 Bewertung der im Projekt erzielten Energie- und Ressourceneffizienzsteigerung

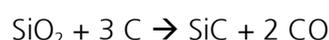
Der Primärenergiebedarf für die Produktion eines Kilogramms Polyamid beträgt 144 MJ (Daten nach Plastics Europe für PA 6.6, da keine Ökobilanz für PA 6.12 vorliegt) und liegt damit signifikant über dem Energiebedarf anderer Standard- und technischer Polymere (s. Tabelle 10).

**Tabelle 10: Vergleich des Primärenergiebedarfs (in MJ, inkl. Heizwert) zur Produktion von 1 kg des angegebenen Polymers**

Standard-Polymere	Energiebedarf	Technische Polymere	Energiebedarf
PET	84	ABS	95
PE	70-85	PC	116
PVC	57-68	PMMA	112
PS	80-90	PA 6.6	144

\* Daten gemäß Plastics Europe

Siliziumkarbid (SiC) wird nach folgender Reaktionsgleichung aus Koks und Quarzsand produziert:



Diese stark endotherme Reaktion kommt erst ab ca. 1700 °C mit einem Energieeinsatz von ca. 18 MJ pro kg Siliziumkarbid in Gang. Die Rückgewinnung von SiC aus 160 Tonnen Produktionsabfall am Standort Munderkingen entspricht damit einem Energieäquivalent von ca. 864 GJ (Giga Joule) oder 240 MWh.

Zusätzlich entspricht die enthaltene PA-Menge einem Energieäquivalent von etwa 12.500 GJ (Giga Joule) oder rund 3.500 MWh.

Die vollständige werkstoffliche Rückgewinnung der genannten Abfallmengen und der vollwertige Einsatz in der Neu-Filamentproduktion waren damit die großen Herausforderungen des Projekts. Da gemäß der experimentell ermittelten kleintechnischen Daten zum Recycling von 1 kg Schleiffilament nur knapp 6 MJ eingesetzt werden müssen (d.h. nur etwa 5% des Energiebedarfs einer Neuware-Produktion), lässt sich eine **Energieeffizienzsteigerung um den Faktor 20** feststellen. Gelingt nun nachfolgend die angestrebte industrielle Umsetzung auf Basis der Vorhabensergebnisse, so ist damit eine immense Ressourcenschonung (analog zum Primärenergiebedarf) verbunden, und auch die Emissionen des Treibhausgases CO<sub>2</sub> werden maßgeblich gesenkt. Tabelle 11 macht dies anhand der eingesparten CO<sub>2</sub>-Emissionen deutlich, die zum Tragen kommen, wenn die genannten Abfallmengen zu 100% als Recyclat in der Neuproduktion eingesetzt werden können.

**Tabelle 11: CO<sub>2</sub>-Einsparpotenziale durch Substitution mit Recyclaten**

Wertstoff	CO <sub>2</sub> -Emission [kg/kg Wertstoff]*	CO <sub>2</sub> - Sparpotenzial am Produktionsort [t]	CO <sub>2</sub> - Sparpotenzial bei Endkunden [t]
Polyamid	6,54	732	2930
SiC	5,41	257	1028
Keramik	0,35	0,3	1,1
abzgl. CO <sub>2</sub> bei Energiebedarf für Recycling	thermisch Gaskessel	-44	-175
	elektrisch	-55	-220
<b>Einsparung</b>		<b>891</b>	<b>3564</b>

\*: Werte aus ProBas-Datenbank des Umweltbundesamtes, Quelle Ökoinstitut, Datenbasis 2010.

Die positive Bewertung des CreaSolv®-Prozesses für Schleifborstenabfälle hinsichtlich Energiebilanz und CO<sub>2</sub>-Einsparpotenzial bestätigt die gute umweltbezogene Bewertung des CreaSolv®-Prozesses für Kunststoffe aus Elektroaltgeräten, die im Rahmen eines Projektes des britischen Waste and Resource Action Programm (WRAP) vorgenommen wurde [3].

## **2.5 Öffentlichkeitsarbeit (AP 15)**

Die Öffentlichkeitsarbeit zum Projekt wurde zunächst mit geringem Aufwand betrieben, da die Projektpartner erst mit ausreichenden und guten Daten um hochqualitative Recyclate an die Öffentlichkeit treten wollten. So wurde das Projekt zunächst auf der Homepage des Fraunhofer IVV und im IVV-Jahresbericht vorgestellt.

Diese Maßnahmen führten zu mehreren Anfragen anderer Industriepartner zum Recycling von Polyamid.

Für den Herbst 2010 wurde ein Vortrag auf dem Kongress – Zukunft der Kunststoffverwertung 2010 in Krefeld angemeldet. Der Vortrag wurde vom Veranstalter aufgrund einer geringen möglichen Zahl an Rednern abgelehnt.

Ob aufgrund der aktuellen positiven Datenlage und der Planung einer industriellen Anlage künftig die Öffentlichkeitsarbeit verstärkt werden soll, wird derzeit unter den Partnern abgestimmt. Ebenso wird abgeklärt, ob diese Aktivitäten durch eine Publikation der Ergebnisse in einer Fachzeitschrift oder in einem populärwissenschaftlichen Journal ergänzt werden sollen.

### 3. Fazit und Ausblick

Zusammenfassend wird festgestellt, dass im Projekt eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung für Produktionsabfälle von Schleiffilamenten durchgeführt wurde. Das Verfahren erzeugt hochwertige Schleifkornrecyclate und hochwertiges Polyamid 6.12 Recyclat. Es entstehen keine nennenswerten Nebenprodukte. Neben guten technischen Daten für die Recyclate konnten für den entwickelten Prozess sowohl eine gute Wirtschaftlichkeit als auch eine immense Umweltentlastung berechnet werden.

Hinsichtlich der abschließenden Polymertrocknung durch Vakuumentgasungsextrusion besteht noch ein Optimierungspotenzial, da im technischen Versuch noch nicht die sehr guten Laborergebnisse reproduziert werden konnten. Die Produktoptimierung könnte aus heutiger Sicht aber durch eine längere Trocknung, die zu geringerer Restfeuchte und zu einem Molekülmassenaufbau führt, eine Abmischung mit Neuware und/oder durch die Dosierung von Pulverpresslingen in die Hahl-Produktionslinie zur Vermeidung einer zweiten thermischen Belastung bewerkstelligt werden.

Nach dem Verkauf der Fa. Hahl aus der Lenzing AG an eine österreichische Investorengruppe Anfang 2011 plant nun Hahl die eigenständige Umsetzung in 2012. Bis Ende 2011 soll das Prozesskonzept mit einem noch nicht benannten Anlagenbauer abgestimmt und gegebenenfalls optimiert werden, so dass ein Anlagenbau in 2012 anvisiert werden kann. Ein Produktionsstart der Recyclinganlage wäre dann Ende 2012/ Anfang 2013 möglich.

Damit würde eine erste Referenzanlage des CreaSolv® Prozesses umgesetzt. Bei Erfolg der technischen Umsetzung rechnen die Autoren mit einem Auftrieb für die CreaSolv® Technologie insgesamt, da sich das Erstanlagenrisiko verringert. Somit ist zu hoffen, dass dadurch auch Investoren für andere bislang nur im kleintechnischen Maßstab erfolgreich umgesetzte Anwendungen des CreaSolv® Prozesses gefunden werden können. Beispiele dafür sind das Recycling von Polystyrolcopolymeren aus Elektroaltgeräten [3,4], das Recycling von expandierfähigem Polystyrol aus Styropor®-Abfällen [5] und das Recycling von Polyolefinen aus Kunststoffen der Shredderleichtfraktion [6].

## 4. Literaturverzeichnis

- [1] Mäurer, A.; Schlummer, M. Good as new. Recycling plastics from WEEE and packaging waste. Waste Management World 2004, May-June, 33-43.
- [2] Yokoyama, Hiroshi; Aminaka, Muneaki: Method of Producing Thermoplastic Polymer Solution. US 2008/0249200 A1
- [3] Freegard, K; Tan, Gayle; Morton, Roger: Final report of WRAP Project PLA-037: Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers. Banbury, 2006. (Online verfügbar, Stand Juni 2011, <http://www.wrap.org.uk/downloads/BrominatedWithAppendices.29705853.8e69c2ef.3712.pdf>)
- [4] Schlummer, M; Mäurer, A.; Leitner, T.; Spruzina, W. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). Waste management & research 24 (2006), S. 573-583.
- [5] Mäurer, A.; Schlummer, M.; Wolz, G. Recycling von Abfällen expandierter Polymerschäume zu erneut expandierbaren Produkten. DE 10207333A1.
- [6] Mäurer, A.; Schlummer, M.: Reine Kunststoffe aus Shredderrückständen. Umwelt Magazin, Januar/Februar 2008, S. 35-36.

