

# Hochwertige technische Polymercompounds aus E/E-Altgeräten

## Abschlußbericht

Berichtszeitraum: Februar 2007 bis April 2009

Forschungskonsortium:

Electrocycling GmbH

Wietek Holding GmbH

Polymercompound GmbH

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)



Az. 24670

Pfinztal, 2. Februar 2010

## **Autoren**

Dr. Leonie Barner

Richard Dräger

Gabriela Gromer

Thomas Henze

Sonja Lauinger

Joachim Schemel

Andreas Stolzenberg

Dr. Jörg Woidasky

## **Kurzfassung**

Ziel des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorhabens war die Rückgewinnung technischer Kunststoffe aus Elektro-Altgeräten und die Herstellung eines hochwertigen, marktgängigen Kunststoffcompounds.

Ausgehend vom Produktbeispiel Telefonendgerät mit ABS-Gehäuse entwickelten die Projektpartner Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Electroycling GmbH, Wietek Holding GmbH und Polymercompound GmbH im Zeitraum Februar 2007 bis April 2009 ein Verfahrenskonzept basierend auf bewährten Anlagenkomponenten, das in der Lage ist, durch eine Kombination von mechanischer Aufbereitung und Löseverfahren sowie Compoundierung ein marktfähiges Produkt zu erzeugen, so dass Stoffströme in Deutschland mit hoher Wertschöpfung genutzt werden können. Dabei lagen die Entwicklungsschwerpunkte zum einen in der Sicherstellung einer ausreichenden Polymerreinheit, um anwendungsgerechte mechanische Werkstoffkennwerte zu erhalten, zum anderen in der Verfahrensentwicklung und -optimierung zur Abreicherung der Flammschutzmittel aus unterschiedlich flammgeschützten Ausgangsmaterialien, die letztlich RoHS-konform hergestellt werden konnten.

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Ziel und Durchführung des Vorhabens</b>                 | <b>2</b>  |
| <b>3</b> | <b>Probenmaterialien</b>                                   | <b>5</b>  |
| 3.1      | Telefonendgeräte   | 8         |
| 3.2      | Andere kunststoffreiche Altgeräte                          | 12        |
| 3.3      | Mahlgüter aus der EAG-Aufbereitung                         | 14        |
| 3.4      | Probenbeschreibung und Probenvorbereitung                  | 16        |
| 3.4.1    | Unbehandelte und behandelte ABS-Fractionen                 | 16        |
| 3.4.2    | ABS-Proben vor und nach dem Löseverfahren                  | 17        |
| <b>4</b> | <b>AP2: Mechanische Aufbereitung von Telefonendgeräten</b> | <b>19</b> |
| <b>5</b> | <b>AP1: Methoden zur Charakterisierung</b>                 | <b>24</b> |
| 5.1      | Methodenbeschreibung der RoHS-Analytik                     | 24        |
| 5.2      | Eingesetzte Analysengeräte                                 | 25        |
| 5.2.1    | Röntgenfluoreszenz-Handgerät                               | 26        |
| 5.2.2    | Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR)-Spektrometer        | 27        |
| 5.2.3    | Chrom(VI)- Schnelltest                                     | 30        |
| 5.2.4    | ICP-OES  | 30        |
| 5.2.4.1  | Grundprinzip ICP-OES                                       | 31        |
| 5.2.5    | XRD-Diffraktometer   | 32        |
| 5.2.6    | Rasterelektronenmikroskopie (SEM)                          | 34        |
| 5.2.7    | Melt Flow Index / Melt Flow Rate (DIN ISO 1133)            | 34        |
| 5.2.8    | Elastizitätsmodul aus dem Zugversuch                       | 36        |
| 5.2.9    | Schlagzähigkeitsprüfung                                    | 37        |
| <b>6</b> | <b>AP3: ABS-Rückgewinnung im Löseverfahren</b>             | <b>38</b> |
| 6.1      | Inputmaterial und Prozessablauf                            | 38        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 6.1.1    | Feinfilter   | 40        |
| 6.1.2    | Reststofftrockner  | 40        |
| 6.1.3    | Wärmetauscher  | 41        |
| 6.2      | Verfahrensentwicklung und –optimierung zur Abreicherung der FSM          | 42        |
| 6.2.1    | Entwicklungsschritte für das Membranverfahren                            | 42        |
| 6.2.2    | Membranen  | 45        |
| <b>7</b> | <b>AP4: Compoundentwicklung</b>  | <b>46</b> |
| 7.1      | Regranulate vor Compoundierung   | 46        |
| 7.2      | Vorgehensweise und Rezeptur der Compoundierung                           | 49        |
| 7.3      | Compounds  | 51        |
| <b>8</b> | <b>AP1: Ergebnisse der Charakterisierung und chemischen Aufbereitung</b> | <b>55</b> |
| 8.1      | RoHS-Konformität von EAG   | 55        |
| 8.2      | ABS-Kunststoffproben   | 57        |
| 8.2.1    | RoHS-Konformität der Ausgangsmahlgüter                                   | 57        |
| 8.2.2    | RoHS-Konformität der Proben aus dem Löseverfahren                        | 60        |
| 8.2.3    | RoHS-Konformität der Regranulate   | 61        |
| 8.2.4    | Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse                                    | 62        |
| 8.2.5    | Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie                               | 63        |
| 8.2.6    | Zwischenfazit zur RoHS-Konformität der ABS-Kunststoffproben              | 63        |
| 8.2.7    | Lösemittelversuche   | 65        |
| 8.2.7.1  | Lösemittelversuche mit Aceton  | 65        |
| 8.2.7.2  | Lösemittelversuche mit Aceton und Aktivkohle                             | 66        |
| 8.2.7.3  | Zentrifugationsversuche  | 67        |
| 8.2.8    | Fällungsreaktionen   | 68        |
| 8.2.9    | Soxhlet-Extraktion   | 72        |
| 8.2.10   | CO <sub>2</sub> -Extraktion  | 73        |
| 8.2.11   | Membranverfahren   | 75        |
| <b>9</b> | <b>Patentrecherche</b>   | <b>78</b> |
| 9.1      | Fällungsmittel für ABS-haltige Lösungen                                  | 78        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 9.2       | Fällungsmittel des CreaSolv-Verfahrens | 81        |
| <b>10</b> | <b>Zusammenfassung</b>                 | <b>83</b> |
| <b>11</b> | <b>Literatur</b>                       | <b>86</b> |
| <b>12</b> | <b>Anhang: XRD - Spektren</b>          | <b>88</b> |
| <b>13</b> | <b>Anhang: SEM - Messprotokolle</b>    | <b>91</b> |
| <b>14</b> | <b>Anhang: IR - Spektren</b>           | <b>97</b> |

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1: Übersicht über EAG-Anfall nach Kategorien [Consultic 2004].....                         | 1  |
| Tabelle 2: Aufteilung der Arbeitspakete.....   | 4  |
| Tabelle 3: Zeit- und Meilensteinplanung .....  | 4  |
| Tabelle 4: Telefonendgeräte neuerer Generation .....   | 9  |
| Tabelle 5: Dichtentrennfractionen aus mechanischer Aufbereitung .....                              | 15 |
| Tabelle 6: Probenkennzeichnung aus dem Löseverfahren.....  | 17 |
| Tabelle 7: Massenbilanz der Verarbeitung in der 2-stufigen Zerkleinerung .....                     | 21 |
| Tabelle 8: Massenbilanz der Verarbeitung in der Grobzerkleinerung .....                            | 23 |
| Tabelle 9: Massenbilanz der nachgeschalteten Verarbeitung in der 2-stufigen<br>Zerkleinerung ..... | 24 |
| Tabelle 10: Berechnung der Korrekturfaktoren Br-Messung [1] .....                                  | 28 |
| Tabelle 11: Störstellen der Prozess-Schritte .....   | 40 |
| Tabelle 12: Zug-E-Modul der Granulatproben.....  | 47 |
| Tabelle 13: Rezeptur für die ABS-Proben .....  | 50 |
| Tabelle 14: RoHS-Konformität anderer EAG von ECG .....   | 55 |
| Tabelle 15: RoHS Screening der Fraktion mit 60 - 70 % ABS.....                                     | 57 |
| Tabelle 16: RoHS Screening der Fraktion mit 80 % ABS.....  | 58 |
| Tabelle 17: RoHS Screening der Fraktion mit >90 % ABS.....   | 59 |
| Tabelle 18: RoHS-Konformität der Regranulatproben von Wietek .....                                 | 60 |
| Tabelle 19: Bromkonzentration der ABS-Polymere (Lösemitteltrockenrückstände).....                  | 61 |
| Tabelle 20: RoHS Screening der 3 Fraktionen nach dem Wietek-Verfahren.....                         | 62 |
| Tabelle 21: Ergebnistabelle der unbehandelten und behandelten ABS Fraktion .....                   | 62 |
| Tabelle 22: Proben für die XRD-Analyse.....  | 63 |
| Tabelle 23: Proben für die SEM-Analyse .....   | 63 |
| Tabelle 24: Ergebnisse der Lösemittelversuche mit den Regranulatproben .....                       | 66 |
| Tabelle 25: Ergebnisse der Lösemittelversuche mit Aceton und Aktivkohle .....                      | 67 |
| Tabelle 26: Ergebnisse der einstufigen Fällungsreaktionen .....                                    | 69 |
| Tabelle 27: Ergebnisse der zweistufigen Fällungsreaktionen.....                                    | 71 |
| Tabelle 28: RoHS-Konformität der Monitorrückwände.....   | 72 |
| Tabelle 29: Löseeigenschaften von Toluol [g/100g bei 20°C] [8].....                                | 73 |
| Tabelle 30: Versuchsparameter der CO <sub>2</sub> -Extraktion .....                                | 74 |

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 31: Ergebnisse der Extraktion mit CO <sub>2</sub> .....              | 75 |
| Tabelle 32: RoHS-Konformität der Membranfiltration .....                     | 76 |
| Tabelle 33: RoHS-Konformität der Regranulate nach dem Membranverfahren ..... | 77 |
| Tabelle 34: RoHS-Konformität der Zugstäbe nach dem Membranverfahren.....     | 77 |

## Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Ergebnis der Muster-Demontage von Telefonendgeräten.....  | 3  |
| Abbildung 2: Arbeitsabläufe der Projektpartner .....   | 5  |
| Abbildung 3: Schema der Probenuntersuchung und -verarbeitung.....  | 6  |
| Abbildung 4: Benennungsvorschlag für Proben .....  | 7  |
| Abbildung 5: Massenbilanz eines alten Telefonendgerätes.....   | 7  |
| Abbildung 6: Massenbilanz eines neuen Telefonendgerätes.....   | 8  |
| Abbildung 7: Telefone verschiedener Generation [1].....  | 11 |
| Abbildung 8: Separierte Kunststoffteile am Beispiel Telefon orange [1] .....                                   | 11 |
| Abbildung 9: Probenvorbereitung für eine homogene Probennahme .....  | 12 |
| Abbildung 10: Massenbilanz eines Staubsaugers .....  | 13 |
| Abbildung 11: Massenbilanz einer einfachen Kaffeemaschine.....   | 13 |
| Abbildung 12: Massenbilanz einer höherwertigen Kaffeemaschine .....  | 14 |
| Abbildung 13: Proben vor dem Löseverfahren (oben) und nach dem Löseverfahren<br>(unten) .....                  | 16 |
| Abbildung 14: Proben aus dem Wietek-Löseverfahren (Ausgangsmaterialien: oben;<br>Filterrückstand: unten) ..... | 18 |
| Abbildung 15: Regranulatproben aus dem Wietek-Löseverfahren .....  | 18 |
| Abbildung 16: Vereinfachtes Grundfließbild der 2-stufigen Zerkleinerung [ECG] .....                            | 20 |
| Abbildung 17: Vereinfachtes Grundfließbild der Vorzerkleinerung .....  | 22 |
| Abbildung 18: NITON XRF Analyzer mit Messkammer.....   | 26 |
| Abbildung 19: Prinzip der Röntgenstrahlung [1] .....   | 27 |
| Abbildung 20: Geräteaufbau MIR-Messung.....  | 28 |
| Abbildung 21: Spektrenvergleich einer Probe mit und ohne Flammschutzmittel .....                               | 29 |
| Abbildung 22: MIR-Messung an größeren Proben mittels ATR [1] .....   | 30 |
| Abbildung 23: Bestimmung von Cr(VI) mittels Diphenylcarbazid .....   | 30 |
| Abbildung 24: Schematischer Aufbau des ICP-OES Gerätes nach S-Prepp [1] .....                                  | 31 |
| Abbildung 25: Bragg's Gleichung [2].....   | 33 |
| Abbildung 26: Kennzeichnung TEZ 90E .....  | 38 |
| Abbildung 27: Kennzeichnung TEZ 60-70E.....  | 38 |
| Abbildung 28: Kennzeichnung TEZ 90E nachzerkleinert.....   | 38 |
| Abbildung 29: Kennzeichnung TEZN 80E .....   | 39 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 30: Schema des Prozessablaufs für das Lösemittelverfahren .....                                      | 39 |
| Abbildung 31: Feinfilter .....   | 40 |
| Abbildung 32: Rührwerkzeug und Rührwerkzeug nach Einsatz (rechts).....   | 41 |
| Abbildung 33: Wärmetauscher.....   | 41 |
| Abbildung 34: Selektive Auftrennung eines Kunststofflösung .....   | 43 |
| Abbildung 35: Schematische Darstellung des Membranverfahrens.....  | 44 |
| Abbildung 36: Konzentrationsverlauf PBDE .....   | 45 |
| Abbildung 37: Molekulargewichtsverteilung von Kunststoffen.....  | 45 |
| Abbildung 38: MFR-Ergebnisse der Granulatproben .....  | 46 |
| Abbildung 39: Zug-E-Modul der Granulatproben.....  | 48 |
| Abbildung 40: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Granulatproben.....   | 48 |
| Abbildung 41: Rezeptur mit BLENDX B 333 (links und rechts) und ohne BLENDX<br>(Mitte).....                     | 49 |
| Abbildung 42: MFR-Ergebnisse der Compoundproben .....  | 51 |
| Abbildung 43: MVR-Ergebnisse der Granulatproben mit und ohne BLENDX B 333 ....                                 | 52 |
| Abbildung 44: E-Modul der Compoundproben.....  | 52 |
| Abbildung 45: Zug-E-Modul der Granulatproben mit und ohne BLENDX B 333 .....                                   | 53 |
| Abbildung 46: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Compoundproben.....   | 53 |
| Abbildung 47: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Granulatproben mit und ohne<br>BLENDX B 333 .....             | 54 |
| Abbildung 48: Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfung mit und ohne BLENDX B 333                                 | 54 |
| Abbildung 49: Proben Drucker 9 (links) und Drucker 10 (rechts) .....   | 55 |
| Abbildung 50: IR-Spektrum der Probe Drucker-9 .....  | 56 |
| Abbildung 51: IR-Spektrum der Probe Drucker-10 .....   | 56 |
| Abbildung 52 : Pass - Fail-Vergleich der unbehandelten Fraktionen.....   | 59 |
| Abbildung 53: RoHS-Konformität des Eingangsmaterials von ECG an Wietek.....                                    | 60 |
| Abbildung 54: RoHS-Parameter vor und nach dem Wietek-Löseverfahren.....  | 64 |
| Abbildung 55: Zerkleinerte Fernsehrückwände .....  | 72 |
| Abbildung 56: Ergebnisse der Soxhlet Extraktion .....  | 73 |
| Abbildung 57: Aufgequollenes ABS-Granulat und gesprengte Sinterplatte.....                                     | 74 |
| Abbildung 58: Granulat nach der CO <sub>2</sub> -Extraktion .....  | 75 |
| Abbildung 59: Auf Serienwerkzeugen hergestellte ABS-Teile aus 100% RoHS-<br>konformem ABS-Rezyklat Typ IQ..... | 84 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 60: Versuche zur Reduzierung des Bromgehaltes .....                                | 85  |
| Abbildung 61: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe schwarz .....     | 88  |
| Abbildung 62: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe grün .            | 88  |
| Abbildung 63: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe weiß .            | 89  |
| Abbildung 64: XRD-Spektrum der Probe 27022007N80EL25052007 .....                             | 89  |
| Abbildung 65: XRD-Spektrum der Probe 27022007M70EL25052007 .....                             | 90  |
| Abbildung 66: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe schwarz..... | 91  |
| Abbildung 67: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe grün .....   | 92  |
| Abbildung 68: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe weiß.....    | 93  |
| Abbildung 69: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007M70EL25052007 .....                        | 94  |
| Abbildung 70: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007N80EL25052007 .....                        | 95  |
| Abbildung 71: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007Z90EL25052007.....                         | 96  |
| Abbildung 72: IR-Spektren für Kategorie Drucker .....  | 97  |
| Abbildung 73: IR-Spektrum der Kategorie HP Deskjet .....                                     | 107 |
| Abbildung 74: IR-Spektren der Kategorie Kaffemaschine .....                                  | 108 |
| Abbildung 75: IR-Spektren der Kategorie LAN-Gerät .....                                      | 111 |
| Abbildung 76: IR-Spektren der Kategorie Staubsauger.....                                     | 114 |
| Abbildung 77: IR-Spektren der Kategorie Faxgerät.....  | 116 |
| Abbildung 78: IR-Spektrum der Kategorie Wasserkocher .....                                   | 121 |

## Abkürzungsverzeichnis

|           |   |
|-----------|---|
| ABS       | Acrylnitril-Butadien-Styrol   |
| ATR-FTIR  | Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared                  |
| CCD Chip  | Charge Coupled Device   |
| EAG       | Elektro-Altgeräte   |
| ECG       | Electrocyling GmbH  |
| E-Modul   | Elastizitätsmodul   |
| HIPS      | High Impact Polystyrene   |
| ICP-OES   | Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry               |
| MFR / MVR | Melt Flow rate / Melt Volume Rate                                       |
| MIBK      | Methylisobutylketon   |
| PBB       | Polybromierte Biphenyle   |
| PBDE      | Polybromierte Diphenylether   |
| PC        | Polycarbonat  |
| ppb       | parts per billion   |
| ppm       | parts per million   |
| REM       | Rasterelektronenmikroskop   |
| RoHS      | Restriction of the use of certain hazardous substances                  |
| REACH     | Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of<br>CHemicals |
| SEM       | Scanning Electrone Microscope   |
| XRD       | X-Ray Diffraction   |
| XRF       | X-Ray Fluorescence  |

# 1 Einleitung

Durch die veränderten rechtlichen Rahmenbedingungen durch das ElektroG und die AblageungsV verändern sich die Mengenströme aus Elektro-Altgeräten (EAG) in Menge und Qualität. Durch die Herstellerverantwortung bei der Verwertung der Produkte entstehen neue Märkte, die wettbewerbsfähige Verfahren für die Einhaltung der Verwertungsvorgaben verlangen. Gleichzeitig erfahren die Märkte für Primärrohstoffe international eine bisher nicht gekannte Preisentwicklung.

**Tabelle 1: Übersicht über EAG-Anfall nach Kategorien [Consultic 2004]**

**C.5 Gesamtübersicht nach E+E Kategorien (1/2)**  
**a) nach Privat + Gewerbe**  
**b) Total + bereits getrennt erfasst**

| E+E-Geräte-Kategorien:     | Gesamt t/a       | %            | Davon aus Privathaushalten t/a | %            | Davon aus gewerbl. Bereich t/a |
|----------------------------|------------------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Haushalts-Großgeräte       | 255.600 t        | 26 %         | 223.500 t                      | 35 %         | 32.100 t                       |
| Kühlgeräte                 | 202.900 t        | 21 %         | 159.400 t                      | 25 %         | 43.500 t                       |
| <b>Σ Weiße Ware</b>        | <b>458.500 t</b> | <b>47 %</b>  | <b>382.900 t</b>               | <b>60 %</b>  | <b>75.600 t</b>                |
| Haushalts-Kleingeräte      | 67.900 t         | 7 %          | 60.900 t                       | 9 %          | 7.000 t                        |
| <b>Σ Haushaltsgeräte</b>   | <b>526.400 t</b> | <b>54 %</b>  | <b>443.800 t</b>               | <b>69 %</b>  | <b>82.600 t</b>                |
| IT/TK-Geräte               | 174.700 t        | 18 %         | 58.700 t                       | 9 %          | 116.000 t                      |
| TV                         | 133.800 t        | 14 %         | 105.300 t                      | 16 %         | 28.500 t                       |
| Unterhaltungs-Elektronik   | 45.400 t         | 5 %          | 30.400 t                       | 5 %          | 15.000 t                       |
| Sonstige Geräte-Kategorien | 99.200 t         | 10 %         | 5.100 t                        | 1 %          | 94.100 t                       |
| <b>Σ Sonstige Geräte</b>   | <b>453.100 t</b> | <b>46 %</b>  | <b>199.500 t</b>               | <b>31 %</b>  | <b>253.600 t</b>               |
| <b>Gesamt</b>              | <b>979.500 t</b> | <b>100 %</b> | <b>643.300 t</b>               | <b>100 %</b> | <b>336.200 t</b>               |

**C.5 Gesamtübersicht nach E+E Kategorien (2/2)**  
**a) nach Privat + Gewerbe**  
**b) Total + bereits getrennt erfasst**

| E+E-Geräte-Kategorien:     | Gesamt t/a       | Davon aus getrennter Erfassung t/a (o. Schrottsammlung) | Erfassungsquote % (o. Schrottsammlung) |
|----------------------------|------------------|---|--|
| Haushalts-Großgeräte       | 255.600 t        | 92.800 t  | 36 %                                   |
| Kühlgeräte                 | 202.900 t        | 149.800 t   | 74 %                                   |
| <b>Σ Weiße Ware</b>        | <b>458.500 t</b> | <b>242.600 t</b>  | <b>53 %</b>                            |
| Haushalts-Kleingeräte      | 67.900 t         | 19.900 t  | 29 %                                   |
| <b>Σ Haushaltsgeräte</b>   | <b>526.400 t</b> | <b>262.500 t</b>  | <b>50 %</b>                            |
| IT/TK-Geräte               | 174.700 t        | 113.100 t   | 65 %                                   |
| TV                         | 133.800 t        | 97.900 t  | 73 %                                   |
| Unterhaltungs-Elektronik   | 45.400 t         | 29.600 t  | 65 %                                   |
| Sonstige Geräte-Kategorien | 99.200 t         | 62.000 t  | 62 %                                   |
| <b>Σ Sonstige Geräte</b>   | <b>453.100 t</b> | <b>302.600 t</b>  | <b>67 %</b>                            |
| <b>Gesamt</b>              | <b>979.500 t</b> | <b>565.100 t</b>  | <b>58 %</b>                            |

Die in Deutschland derzeit anfallende Menge an Elektro-Altgeräten ist nicht vollständig bekannt. Angaben des Umweltbundesamtes bezifferten das Aufkommen von EAG 1998 mit ca. 1,8 Mio. Tonnen mit einer Zuwachsrate von 3 % jährlich lag [10]. 2003 gab der Zentralverband Elektrotechnik- und Elektroindustrie (ZVEI) das Aufkommen an Geräten aus Privathaushalten für 2005 mit 1,1 Mio. Tonnen an. [11] Eine Studie der Technischen Universitäten Berlin und Dresden nennt eine Zahl von ca. 1,4 Mio Tonnen Altgeräten der Kategorien 1 – 4 für das Jahr 2008. Das IFEU-Institut [12] nimmt für 2003 eine Gesamtmenge von 1.330.957 t an, wohingegen Consultic [13] mit einer Gesamtmasse von 979.500 t rechnet. Akteure im Bereich der EAG-Verwertung bestätigen die Größenordnung von etwa 1 Mio. Mg Aufkommen von Elektro- und Elektronikgeräten in Deutschland. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über den EAG-Anfall in Deutschland sowie dessen Aufteilung auf Gerätekategorien und -herkunft. Derzeit existiert in Deutschland kein großtechnisch verfügbares Verfahren zur werkstofflichen Verwertung von Kunststoffen aus Elektro-Altgeräten, im europäischen Ausland existieren diese nur in Österreich und Belgien.

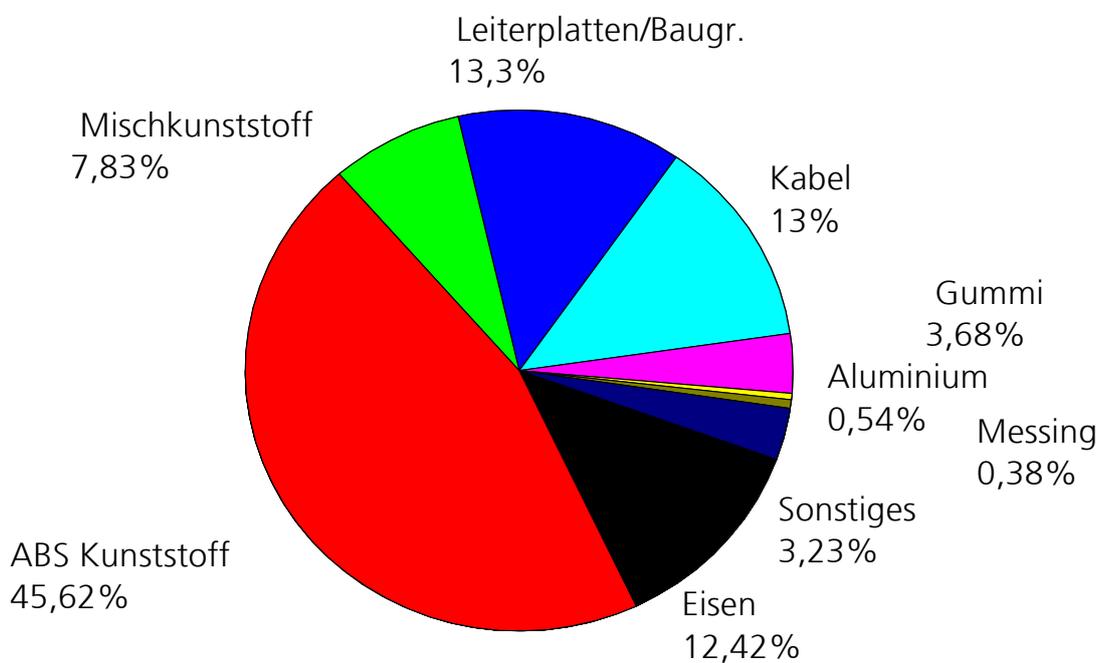
Bereits bekannte stoffliche Alternativ-Verwertungsverfahren für Kunststoffe (Hydrierung, Vergasung) sind nicht mehr verfügbar oder aber in wirtschaftlich schwieriger Lage. Die werkstoffliche Aufbereitung und Verwertung weist gegenüber diesen Verfahren den Vorteil auf, dass sie mit vergleichsweise geringen Investitionen auch mit kleineren Stoffströmen hochwertige Kreisläufe marktnah schließen kann, wenn es gelingt, die entsprechenden Partnerunternehmen zusammenzubringen und im Unternehmensverbund eine (aus technischer und wirtschaftlicher Sicht) marktgängige Produktqualität herzustellen. Dabei sind aufgrund der Strukturen in Deutschland vor allem KMU bevorzugte Partner dieser Entwicklung.

## **2 Ziel und Durchführung des Vorhabens**

Ziel des Vorhabens ist die Rückgewinnung technischer Kunststoffe aus EAG und die Herstellung eines hochwertigen, marktgängigen Kunststoffcompounds. Ausgehend vom Produktbeispiel Telefonendgerät mit ABS-Gehäuse (Abbildung 1) wird ein modellhaftes Verfahrenskonzept basierend auf den heute bereits betriebenen Anlagen entwickelt, das in der Lage ist, durch eine Kombination von mechanischer Aufbereitung und Löseverfahren sowie Compoundierung ein marktfähiges Produkt zu erzeugen, so dass Stoffströme in Deutschland intelligent und mit hoher Wertschöpfung genutzt werden können. Dieses branchenübergreifende Konzept wird pilothaft bis zur Herstellung von Muster-Produkten umgesetzt und so fortentwickelt, dass die anforderungskonforme Verwertung anderer Ausgangsstoffströme aus dem EAG-Bereich möglich wird.

Dabei sollen auch die Anforderungen der RoHS und REACH-Regelungen bei den Untersuchungen mit berücksichtigt werden. Das Verfahren soll als Muster für weitere branchenübergreifende Kooperationsbeziehungen gestaltet werden.

Die Aufteilung der Arbeitspakete ist in Tabelle 2 und in Abbildung 2 zusammengefasst, die Zeit- und Meilensteinplanung in Tabelle 3.



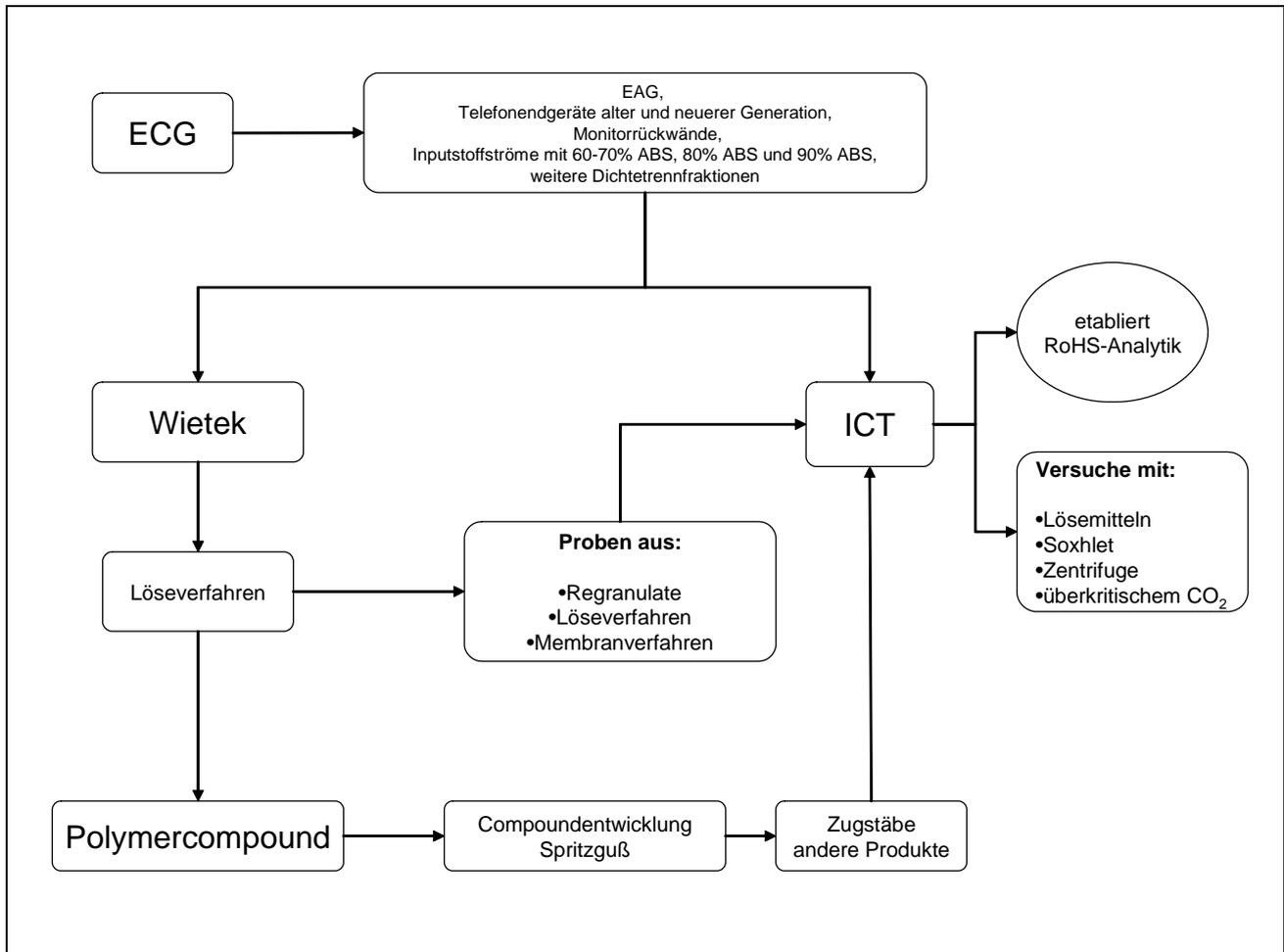
**Abbildung 1: Ergebnis der Muster-Demontage von Telefonendgeräten (Mittelwert aus der Demontage 10 verschiedener Telefonendgeräte-Typen)**

**Tabelle 2: Aufteilung der Arbeitspakete**

| Arbeitspunkt  | Verantwortlich  | Zuarbeit               |
|---|-----------------|------------------------|
| 1. Charakterisierung: Charakterisierung der Telefonendgeräte und weiterer Ausgangs- und Zwischenprodukte (ABS-Anteil, Flammschutzmittel-Typ und -menge, RoHS Konformität)   | ICT             | Electrocycling, Wietek |
| 2. Mechanische Aufbereitung: Aufbereitung verschiedener Chargen nach dem Stand der Technik (Referenz-Charge) sowie Entwicklung und Erprobung weitergehender Nassaufbereitung zur Generierung von Probenchargen mit unterschiedlichen ABS-Gehalten | Electrocycling  |                        |
| 3. Löseverfahren: ABS-Rückgewinnung im Löseverfahren einschließlich Regranulierung mit den Chargen aus 2  | Wietek          |                        |
| 4. Compoundentwicklung, Material- und Anwendungsprüfungen: Compoundentwicklung auf Basis des ABS-Regranulats für Spritzguss-Industriequalitäten, Material- und Anwendungsprüfungen in Musterbauteilen   | Polymercompound | ICT                    |
| 5. Projektmanagement und -dokumentation   | ICT             | alle                   |

**Tabelle 3: Zeit- und Meilensteinplanung**

| AP | Quartale   | 1  | 2 | 3 | 4  | 5 | 6 | 7 | 8  | Verantwortlich  | Zuarbeit |
|----|--|----|---|---|----|---|---|---|----|-----------------|----------|
| 1  | Charakterisierung                                    |    |   |   |    |   |   |   |    | ICT             | ECG      |
| 2  | Aufbereitung   |    |   |   |    |   |   |   |    | ECG             |          |
| 3  | Löseverfahren  |    |   |   |    |   |   |   |    | Wietek          |          |
| 4  | Compoundentwicklung, Material- und Anwendungsprüfung |    |   |   |    |   |   |   |    | Polymercompound | ICT      |
| 5  | Projektmanagement und -dokumentation                 | M1 |   |   | M2 |   |   |   | M3 | ICT             | alle     |

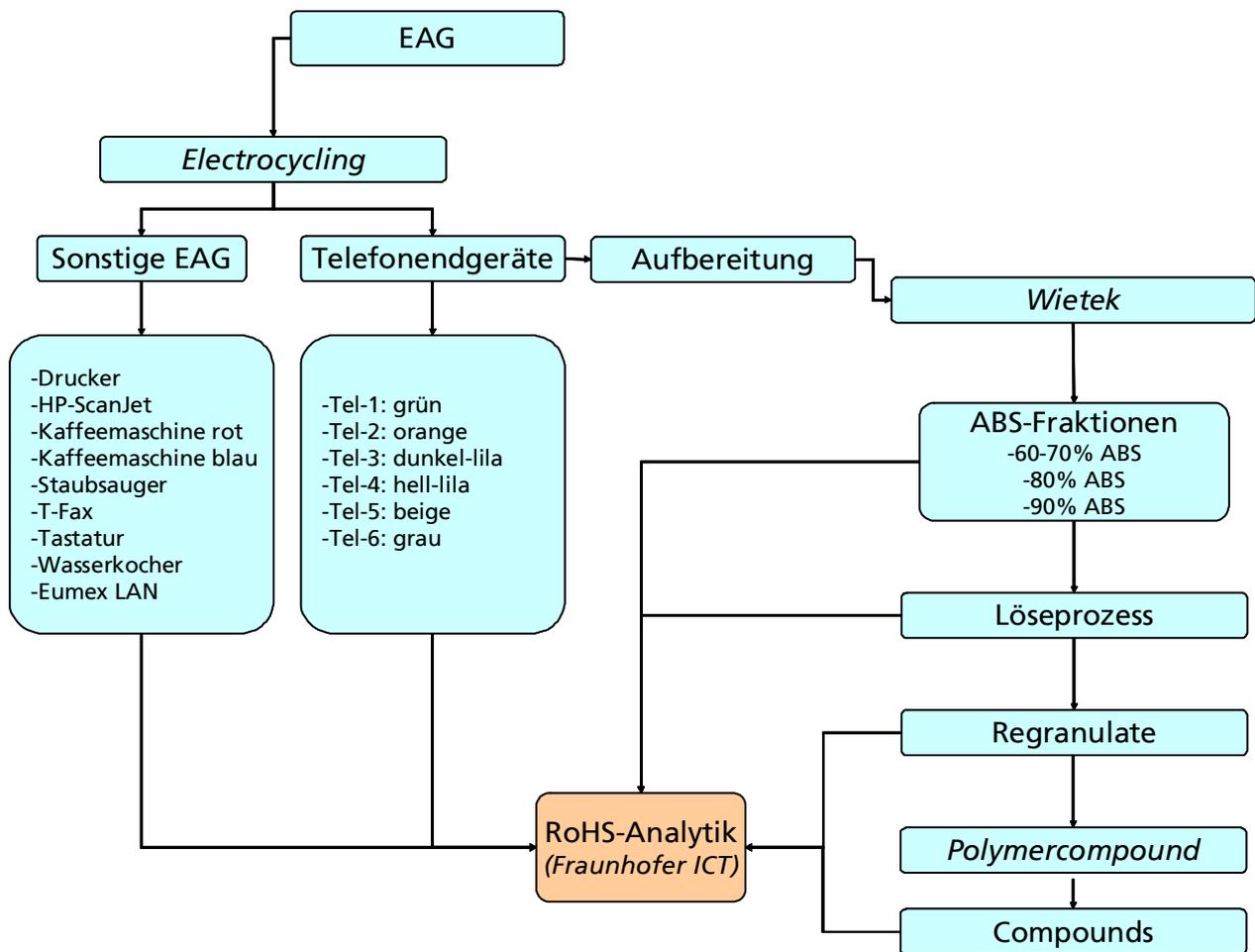


**Abbildung 2: Arbeitsabläufe der Projektpartner**

### 3 Probenmaterialien

Es wurde vereinbart, dass Wietek stets für die Charakterisierung der Proben sowohl eine Eingangsprobe (Mahlgut) aus dem von ECG gelieferten Materials als auch des entsprechenden Löseverfahren-Produkts an das Fraunhofer ICT versendet.

Abbildung 3 gibt eine Übersicht über die im Rahmen des Vorhabens untersuchten Stoffströme.



**Abbildung 3: Schema der Probenuntersuchung und -verarbeitung**

Es wurde eine Probenbezeichnungssystematik wie in Abbildung 4 vereinbart.

Durch die Artenvielfalt und einen doch erheblichen Anteil an nicht gekennzeichneten Kunststoffen ist eine wirtschaftliche Kunststoffverwertung aus EAG häufig nicht umsetzbar. Teilerfolge hinsichtlich werkstofflicher Verwertung erzielte man ausschließlich mit Monoprodukten eines bestimmten Herstellers oder mit sortenreinen Produktionsrückständen, die man wieder in den Stoffkreislauf rückführen konnte.

Auf Grund der Artenvielfalt an Kunststoffen musste ein Produkt gefunden werden, welches zum einen in ausreichender Menge (Konsumgut) und zum anderen aus möglichst wenig verschiedenen Kunststoffarten besteht. Letztendlich entschied man sich zwecks Durchführung der weiteren Untersuchung für das Konsumgut „Telefonendgerät“. Das Telefonendgerät besteht seit langer Zeit vorwiegend aus ABS-Kunststoff und enthält unter anderem möglicherweise schwermetallhaltige Pigmente.

## Probenbezeichnung – Vorschlag (modifiziert, Stand 12.07.07)

■ Bezeichnung enthält:

- Datum (TagMonatJahr)
- Ausgangsstoff (Groß- und Kleinbuchstabe)
- Aktuelles Verfahren (nur Großbuchstabe), bei ECG Betriebskürzel (E=ECG)
- ABS – Konzentration nach dem entsprechenden Verfahren
- weitere Schritte als Buchstaben (s.u.) jeweils angehängt

■ Ausgangsstoff und Verfahren anhand von Tabellen und Kürzeln festlegen:

- |      |   |    |                |
|------|---|----|----------------|
| - Te | Telefonendgeräte                                      | Fx | Fax            |
| - Ta | Tastatur  | Wk | Wasserkocher   |
| - Nb | NTBA  | Km | Kaffeemaschine |
| - Dr | Drucker   | Ss | Staubsauger    |
|      |   |    |                |
| - D  | Demontage   |    |                |
| - Z  | Zerkleinerung   |    |                |
| - N  | Nassherd  |    |                |
| - E  | Electrocyling (bei anderem Aufbereiter Kürzel ändern) |    |                |
| - L  | Löseverfahren (Wietek)                                |    |                |
| - C  | Compoundierung (Polymercompound)                      |    |                |

■ Beispiel: **050207TeN70EL** = am 5.2.07 mit Nassherd zu 70% ABS-Gehalt bei ECG (=E) aufbereitete Telefone, bei Wietek verarbeitet.

|        |                  |           |                     |                        |         |
|--------|------------------|-----------|---------------------|------------------------|---------|
| Datum  | Ausgangsmaterial | Verfahren | ABS – Konzentration | Hergestellt bei Wietek | Verarb. |
| 020507 | Te               | N         | 70                  | E                      | L       |

Archivierungsgangplan

Seite 3

### Abbildung 4: Benennungsvorschlag für Proben



**Abbildung 5: Massenbilanz eines alten Telefonendgerätes**

|                  |       |   |        |
|------------------|-------|---|--------|
| Gesamtgewicht:   | 1056  | g | 100%   |
| Eisen:           | 271   | g | 25,66% |
| ABS Kunststoff:  | 359   | g | 34,00% |
| Mischkunststoff: | 92    | g | 8,71%  |
| Zink:            | 107,5 | g | 10,18% |
| LP Baugr.:       | 88,5  | g | 8,38%  |
| Kabel:           | 59    | g | 5,59%  |
| Gummi:           | 26    | g | 2,46%  |
| Cu.:             | 26,5  | g | 2,51%  |
| Messing:         | 13    | g | 1,23%  |
| Alu:             | 9,5   | g | 0,90%  |
| VA:              | 4     | g | 0,38%  |



**Abbildung 6: Massenbilanz eines neuen Telefonendgerätes**

|                  |       |   |        |
|------------------|-------|---|--------|
| Gesamtgewicht.:  | 1056  | g | 100%   |
| Eisen:           | 72,5  | g | 6,52%  |
| ABS Kunststoff:  | 570,5 | g | 51,30% |
| Mischkunststoff: | 70,5  | g | 6,34%  |
| LP mittel:       | 176,5 | g | 15,87% |
| Kabel:           | 199   | g | 17,90% |
| Messing:         | 1     | g | 0,09%  |
| Cu:              | 1,5   | g | 0,13%  |
| Alu:             | 0,5   | g | 0,04%  |
| Gummi + Rest:    | 20    | g | 1,80%  |
| VA:              | 4     | g | 0,38%  |

### 3.1 Telefonendgeräte

Um einen Überblick über die ABS-Anteile in den Telefonendgeräten zu erhalten, wurden 10 unterschiedliche Telefonendgeräte aus verschiedenen Generationen einer Musterdemontage unterzogen. Die daraus gewonnenen Massenbilanzen, wie sie exemplarisch in Abbildung 5 und Abbildung 6 wiedergegeben sind, sollen einen Anhaltspunkt für die Menge an theoretisch zu gewinnendem ABS-Kunststoff liefern.

Die Auswertung aller Massenbilanzen ergab einen durchschnittlichen ABS-Anteil von 45,62 %. Tendenziell ließ sich erkennen, dass der ABS-Anteil bei Telefonendgeräten neuerer Generation höher ist als bei alten Telefonendgeräten. Da die am Altgerät befindlichen Kabel ein direkt zu vermarktendes Produkt darstellen, sie schnell zu entfernen sind und des Weiteren in der anschließenden mechanischen Verarbeitung der Telefonendgeräte dafür verantwortlich sind, dass sich die Geräte zu einem Knäuel zusammenwickeln, ist es sinnvoll, die Kabel vor der weiteren Verarbeitung zu entfernen.

ECG hat im Laufe des Vorhabens darüber hinaus 14 System- und Schnurlostelefone neuerer Generation für die Überprüfung auf RoHS-Konformität (Tabelle 4)) sowie Ausgangsmaterialien vor der mechanischen Aufbereitung zur Zerkleinerung und RoHS-Analytik am ICT zur Verfügung gestellt.

Darüber hinaus wurden sechs farblich unterschiedlichen Telefone (Abbildung 7) parallel untersucht, um die Relevanz der Polymerfärbung für die RoHS-Konformität abschätzen zu können. Daher wurden diese Telefonendgeräte sowohl mit XRF als auch für eine quantitative Bestimmung zusätzlich mittels ICP-OES untersucht. Für eine homogene Probenahme wurden die Telefone in ihre einzelnen Kunststoffsegmente separiert (Abbildung 8) und mittels Schneid-

mühle unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Siebeinsätze zerkleinert. Anschließend wurde das Mahlgut mittels einer Ultrazentrifugalmühle homogenisiert (Abbildung 9). So konnte eine summarische Aussage über den gesamten Kunststoffanteil erhalten werden.

**Tabelle 4: Telefonendgeräte neuerer Generation**

| Probenbezeichnung / Name             | Photo   | Baujahr   |
|--------------------------------------|---|---|
| TEN 001 / T Concept P 510            |    | 1998<br>   |
| TEN 002 / T-Easy P 520               |    | 1999<br>   |
| TEN 003 / Siemens optiset E standard |  | 2000<br> |
| TEN 004 / T Octophon F 20            |  | 2004<br> |
| TEN 005 / Siemens euroset 2015       |  |          |
| TEN 006 / T-Concept P 411            |  | 2004<br> |
| TEN 007 / T Sinus 200                |  |          |

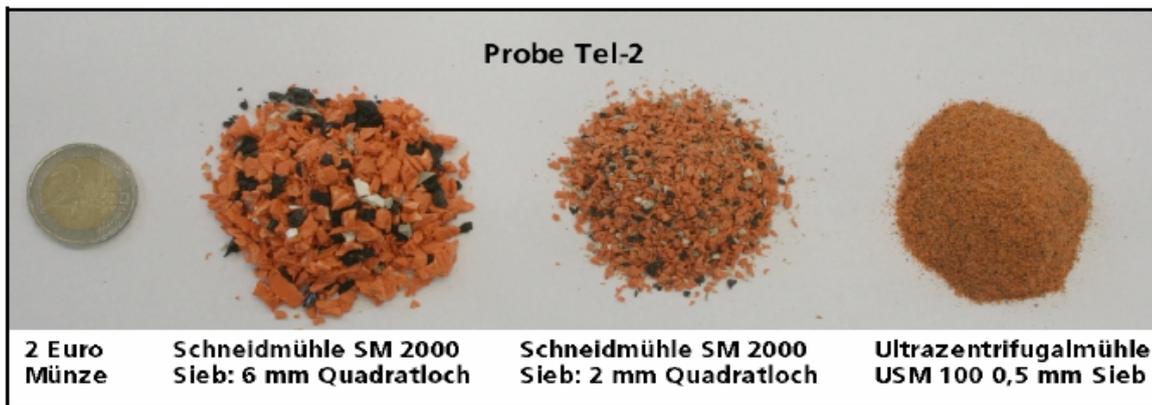
| Probenbezeichnung / Name | Photo   | Baujahr   |
|--------------------------|---|---|
| TEN 008 / T Sinus A 100  |    |    |
| TEN 009 / T Sinus 600    |    |    |
| TEN 010 / T Sinus 810    |   | <p data-bbox="1077 808 1150 842">2004</p>      |
| TEN 011 / T Sinus A 500  |  | <p data-bbox="1077 1088 1150 1122">2005</p>  |
| TEN 012 / T Easy C 310   |  | <p data-bbox="1077 1323 1150 1357">2005</p>  |



Abbildung 7: Telefone verschiedener Generation [1]



Abbildung 8: Separierte Kunststoffteile am Beispiel Telefon orange [1]



**Abbildung 9: Probenvorbereitung für eine homogene Probennahme  
am Beispiel Telefon orange [1]**

### 3.2 Andere kunststoffreiche Altgeräte

Bei den Demontageuntersuchungen anderer kunststoffreicher Altgeräte sind Altgeräte für die Betrachtung herangezogen worden, die wie die Telefonendgeräte auch ein Konsumgut darstellen und in ausreichender Menge in die Verwertung rückgeführt werden. Nach eingehender Betrachtung der bei Electrocyling eingehenden Massenströme wurden Telefonanlagen, Drucker, Faxgeräte, PC-Tastaturen, Scanner, Staubsauger, Wasserkocher, Kaffeemaschinen einer Zerlegung zur Ermittlung der Massenbilanz unterzogen. Exemplarisch sind die Ergebnisse für einen Staubsauger und eine Kaffeemaschine in Abbildung 10 und Abbildung 11 mit der dazugehörigen Massenbilanz wiedergegeben. Die Mischkunststoffangabe bezieht sich hierbei entweder auf nicht gekennzeichnete Kunststoffteile oder jeweils auf einen Verbund aus mehreren Kunststoffen. Während der Staubsauger hauptsächlich ABS-Kunststoff beinhaltet, hat die Kaffeemaschine einen erheblichen Anteil an PP-Kunststoff. Wie stark jedoch die Zusammensetzung bei einer Geräteart schwanken kann, zeigt der Vergleich zwischen der Kaffeemaschine einfacherer Qualität (Abbildung 11) und der qualitativ hochwertigen Kaffeemaschine (Abbildung 12).

Es hat sich gezeigt, dass fast alle Arten von Kunststoffen in den Geräten vertreten sind. Hinzu kommt, dass zahlreiche der untersuchten Geräte Kunststoffe mit flammhemmenden Additiven enthalten.

Hier ist im Vorfeld genau festzulegen, welche Gerätearten zusammen verwertet werden können, damit keine Vermischungseffekte auftreten. Ein weiterer ausschlaggebender Punkt ist der Mengenanfall pro Jahr jeder Geräteart.

Zur Gewinnung hochwertiger, RoHS-konformer Rezyklate ist entweder eine Vorauswahl der Geräte oder eine Qualitätssicherung erforderlich.



|                  |        |   |        |
|------------------|--------|---|--------|
| Gesamtgewicht:   | 6850   | g | 100%   |
| Eisen:           | 607    | g | 8,86%  |
| Kabel:           | 359,5  | g | 5,25%  |
| Messing:         | 3      | g | 0,04%  |
| Alu-Guss:        | 1,5    | g | 0,02%  |
| Lp. Baugruppen:  | 17     | g | 0,25%  |
| Gummi:           | 54     | g | 0,79%  |
| EK (Schalter):   | 4      | g | 0,06%  |
| Hausmüll:        | 32,5   | g | 0,47%  |
| Fe-Motore:       | 1943,5 | g | 28,37% |
| PA6-GF30         |        |   | 0,20%  |
| Kunststoff:      | 13,5   | g |        |
| PP Kunststoff:   | 433,5  | g | 6,33%  |
| POM Kunststoff:  | 39,5   | g | 0,58%  |
| ABS:             | 2514   | g | 36,70% |
| Mischkunststoff: | 827,5  | g | 12,08% |

**Abbildung 10: Massenbilanz eines Staubsaugers**



|                   |       |   |        |
|-------------------|-------|---|--------|
| Gesamtgewicht:    | 1550  | g | 100%   |
| Eisen:            | 108   | g | 6,97%  |
| Kabel:            | 115   | g | 7,42%  |
| Cu:               | 3     | g | 0,19%  |
| Alu m. Anhaftung: | 93    | g | 6,00%  |
| Glas :            | 262,5 | g | 16,94% |
| Gummi:            | 30    | g | 1,94%  |
| LED:              | 0,5   | g | 0,03%  |
| PP Kunststoff:    | 913   | g | 58,90% |
| Mischkunststoff:  | 25    | g | 1,61%  |

**Abbildung 11: Massenbilanz einer einfachen Kaffeemaschine**



|                        |       |   |        |
|------------------------|-------|---|--------|
| Gesamtgewicht:         | 2162  | g | 100%   |
| Eisen:                 | 175   | g | 8,09%  |
| Kabel:                 | 138   | g | 6,38%  |
| Messing:               | 1,5   | g | 0,07%  |
| Alu m. Anhaf-<br>tung: | 665,5 | g | 30,78% |
| VA :                   | 4     | g | 0,19%  |
| Gummi:                 | 45,5  | g | 2,10%  |
| LED:                   | 0,5   | g | 0,02%  |
| PBT Kunststoff:        | 59    | g | 2,73%  |
| PP Kunststoff:         | 838,5 | g | 38,78% |
| Mischkunststoff:       | 234,5 | g | 10,85% |

**Abbildung 12: Massenbilanz einer höherwertigen Kaffeemaschine**

### 3.3 Mahlgüter aus der EAG-Aufbereitung

Es wurde vereinbart, dass die Ausgangsmaterialien aus der mechanischen Aufbereitung (MA) von ECG wie Reststoff I unbehandelt (RI, 10-12 mm Korngröße), Reststoff IV unbehandelt (RIV, 4-6 mm Korngröße), RI behandelt  $\rho > 1,1$  kg/L, RI behandelt  $\rho < 1,1$  kg/L, Reststoff IV (RIV) behandelt  $\rho > 1,1$  kg/L; RIV behandelt  $\rho < 1,1$  kg/L untersucht werden (Tabelle 5). Ziel ist eine genaue Identifikation der Polymer-Inhaltsstoffe aus den Fraktionen der mechanischen Aufbereitung (Tabelle 5). Es sollte insbesondere die Frage geklärt werden, ob RI und RIV (Grob-/Feinfraktion) identisch zusammengesetzt sind.

**Tabelle 5: Dichttrennfractionen aus mechanischer Aufbereitung**

| Dichttrennfraction aus<br>Mechanischer Aufbereitung | Probe   | Zerkleinerte Probe  |
|---|---|---|
| Reststoff I unbehandelt,<br>10-12 mm Korngröße      |    |    |
| Reststoff IV unbehandelt,<br>4-6 mm Korngröße       |    |    |
| Reststoff I behandelt,<br>Dichte >1,1 kg/L          |    |    |
| Reststoff I behandelt,<br>Dichte <1,1 kg/L          |   |   |
| Reststoff IV behandelt,<br>Dichte >1,1 kg/L         |  |  |
| Reststoff IV behandelt,<br>Dichte <1,1 kg/L         |  |  |

### 3.4 Probenbeschreibung und Probenvorbereitung

#### 3.4.1 Unbehandelte und behandelte ABS-Fractionen

Die Proben in Abbildung 13 stammen aus der Aufbereitung von ECG und umfassen eine Fraktion mit einem ABS-Anteil von 60-70 % ABS (Probe 2), eine Fraktion mit 80 % ABS (Probe 3) und eine Fraktion > 90 % ABS (Probe 1). Der Probeneingang am ICT erfolgte am 16. Juli 2007. Wietek behandelte die Fraktionen in einem Löseverfahren. Die Proben nach dem Löseverfahren sind in Abbildung 13 dargestellt. Die Löseverfahrensprodukte trafen am 24. Mai 2007 im ICT ein. Daraus ergeben sich folgende Probenbezeichnungen

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| Probe 1 | 27022007Z90EL25052007 |
| Probe 2 | 27022007M70EL25052007 |
| Probe 3 | 27022007N80EL25052007 |



**Abbildung 13: Proben vor dem Löseverfahren (oben) und nach dem Löseverfahren (unten)**

### 3.4.2 ABS-Proben vor und nach dem Löseverfahren

In Abbildung 14 sind das Eingangsmaterial sowie der Filtrerrückstand des Eingangsmaterials aus dem Löseverfahren dargestellt und in Abbildung 15 das daraus hergestellte Kunststoffgranulat. Die Proben trafen am 17. Dezember 2007 am ICT ein. Die Proben wurden aus den aufbereiteten Chargen von Electrocyling mit unterschiedlichem ABS-Anteil entnommen und bei verschiedenen Bedingungen bezüglich ABS-Konzentrationen, Verweilzeit im Lösemittel und Entnahmesektor der Probe weiter verarbeitet. Die Probenkennzeichnung und ihre Bedeutung sind in Tabelle 6 aufgelistet.

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| Datum der Lieferung          | 31.08.2007 |
| Telefonendgerät, zerkleinert | TEZ        |
| ABS-Anteil                   | 90         |
| Electrocyling                | E          |
| Lösemittelverfahren          | L          |
| Verarbeitungsstatus          | P 3        |
| ABS-Anteil Input             | 1          |
| Konzentration                | 1          |
| Entnahmesektor               | m          |
| Verweilzeit                  | 3          |

|   |
|---|
| 1 = Mahlgut, 2 = Lösemittelbehälter, 3 = Sediment.-behälter, 4 = Granulat |
| 1 = 90%, 2 = 80%, 3 = 60-70%  |
| 1 = niedrig, 2 = mittel, 3 = hoch   |
| u = unten, m = mittel, o = oben   |
| n = niedrig, m = mittel, h = hoch   |

**Tabelle 6: Probenkennzeichnung aus dem Löseverfahren**

Aus den Chargen I: TEZ 90 E  
 II: TEZ 60-70E  
 III: TEZN 80E

wurden 5 %ige, 10 %ige und 20 %ige Mischungen (Prozentangabe entspricht dem Polymergehalt im Lösemittel) hergestellt. Die flüssige Phase der Kunststofflösung wurde über Filter gereinigt. Nicht lösliche Anteile wurden dem Trockner zugeführt, getrocknet und dem Prozess entnommen. Die gefilterte Kunststofflösung wurde mit unterschiedlichen Verweilzeiten gelagert, um mögliche Sedimentationseffekte identifizieren zu können:

- niedrige Verweilzeit = 2 h
- mittlere Verweilzeit = 12 h
- hohe Verweilzeit = 48 h

Aus jedem Mischungsansatz und aus den Sektionen 1 - 3 wurden Proben der Kunststofflösung entnommen und dem ICT zur Prüfung zur Verfügung gestellt. Aus der Charge I, TEZ 90E wurden drei Granulatproben hergestellt. Je eine aus den Konzentrationsstufen niedrig = 5 %ige Lösung, mittel = 10 %ige Lösung und hoch = 20 %ige Lösung. Aus der Charge II, TEZ 60-70E und Charge III, TEZN 80E wurden jeweils aus der mittleren Konzentration = 10 %igen Lösung Granulatproben hergestellt. Je fünf verschiedene Granulatproben, 3 x aus Charge I, je 1 x aus Charge II und Charge III wurden der Compoundierung zur Verfügung gestellt. Auf weitere Granulatproben aus Charge II und Charge III musste verzichtet werden, da trotz Op-

timierung der Rührwerkzeuge des Trockners die Reststoffmasse zu Störungen führte. Kontinuierlich lassen sich die Materialmischungen, Produkte aus Charge II und Charge III, nur verarbeiten, wenn es prozentual dem „Wietek-spezifischen Input“ beigemischt wird.



Abbildung 14: Proben aus dem Wietek-Löseverfahren  
(Ausgangsmaterialien: oben; Filterrückstand: unten)

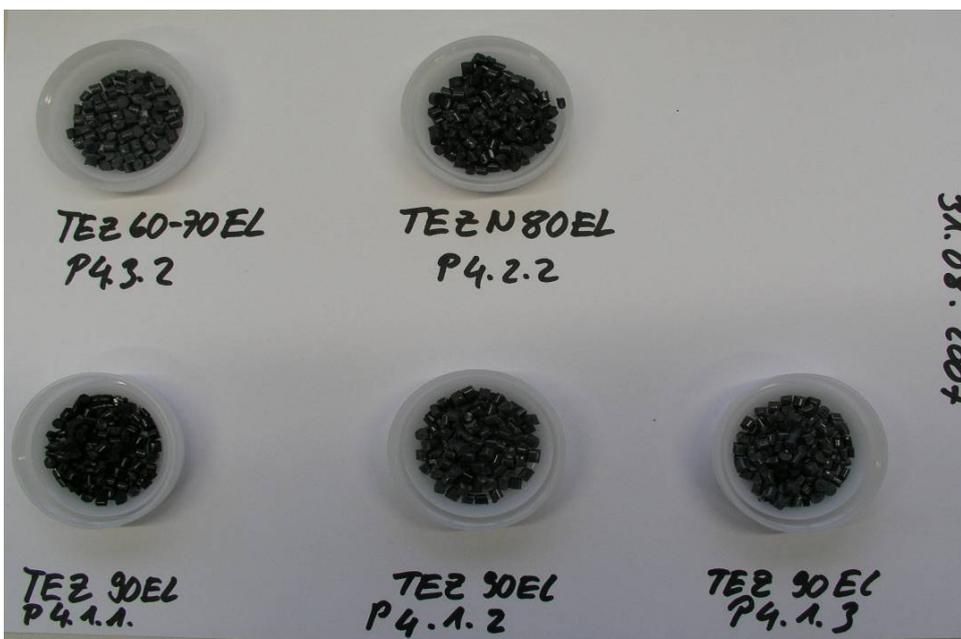


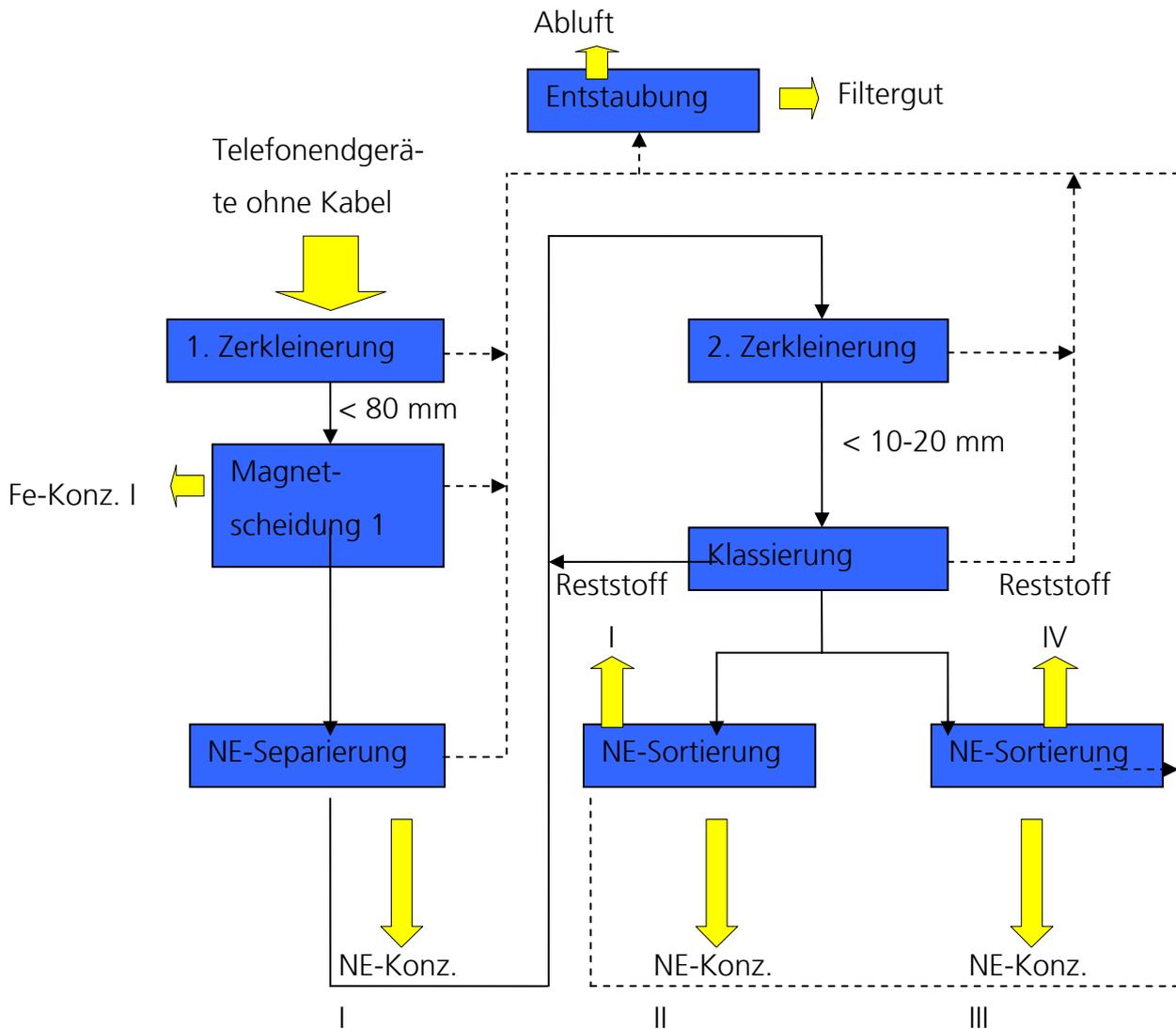
Abbildung 15: Regranulatproben aus dem Wietek-Löseverfahren

## 4 AP2: Mechanische Aufbereitung von Telefonendgeräten

Basierend auf den Demontageuntersuchungen und der Charakterisierung der ausgewählten Gerätearten hinsichtlich der theoretischen Menge an zurück zu gewinnenden hochwertigen Kunststoffen ist der nächste Schritt die Festlegung der geeigneten mechanischen Aufbereitungsverfahren. Die in Betracht kommenden Verfahren müssen zum einen zwecks Wirtschaftlichkeit einen möglichst hohen Durchsatz erzielen, zum anderen eine möglichst hohe Anreicherung der Kunststofffraktion für die weitergehenden Rückgewinnungsverfahren ermöglichen. Die Aufbereitungsversuche wurden modellhaft mit Telefonendgeräten durchgeführt. Auf der Grundlage eines möglichst hohen Durchsatzes an Telefonendgeräten wurden die ersten Versuche bei Electrocyling mit einer zweistufigen Zerkleinerung durchgeführt. Nachdem die Kabel von den Telefonendgeräten mittels Druckluftschere abgeschnitten wurden, wird das Material der mechanischen Aufbereitung zugeführt. In einem schnell laufenden Schredder erfolgt die Zerkleinerung auf eine Partikelgröße  $< 80$  mm. Danach wird das Material einer Eisenabtrennung und einer Abtrennung grober Nichteisenmetallanteile (NE-Metalle) mittels Wirbelstromscheider unterzogen. Der restliche Anteil gelangt in die zweite Zerkleinerung, in der das Material auf eine Partikelgröße  $< 10-20$  mm zerkleinert wird. Durch eine Siebung wird das nun fast vollständig aufgeschlossene Material in verschiedene Partikelgrößenklassen aufgeteilt und mittels Dichtentrennung auf Lufttrennherden der Kunststoff von den Metallen getrennt. Aus Arbeitssicherheitsaspekten unterliegt der gesamte Prozess einer Staubabsaugung, welcher in der Entstaubungsanlage als Filtergut anfällt. Einen Überblick über das beschriebene Verfahren gibt Abbildung 16.

Die Massenbilanz dieses Verfahrens zeigt Tabelle 7. Der im Prozess ausgetragene Kunststoff teilt sich in die Fraktionen Reststoff I und Reststoff IV auf. Während der Reststoff IV für eine weitere Kunststoffverwertung auf Grund der Partikelgröße  $< 4$  mm zu fein ist, stellt der Reststoff I die Zielfraktion für die weitere Verwertung dar. Die Partikelgröße beim Reststoff I liegt ca. bei 10-12 mm und soll bei der Fa. Wietek weiter aufbereitet werden. Die aus dieser Fraktion entnommene Probe ergab einen ABS-Gehalt, der zwischen 60 und 70 % lag.

Erste Voruntersuchungen bei der Fa. Wietek zeigten, dass dieser abgetrennte Kunststoff durchaus für die weitere Verarbeitung geeignet ist. Der noch sehr hohe nicht ABS-Anteil von 30 - 40 % ist für den Wietek-Prozess jedoch eher störend. Zudem ist bei den vorliegenden ABS-Gehalten im Reststoff I lediglich ein ABS-Anteil von 27,5 % - 32 % zurück gewonnen worden. Mit den theoretisch berechneten ABS-Gehalten in den Telefonendgeräten ergibt sich damit ein Ausbringen an ABS von 60 - 71 %.



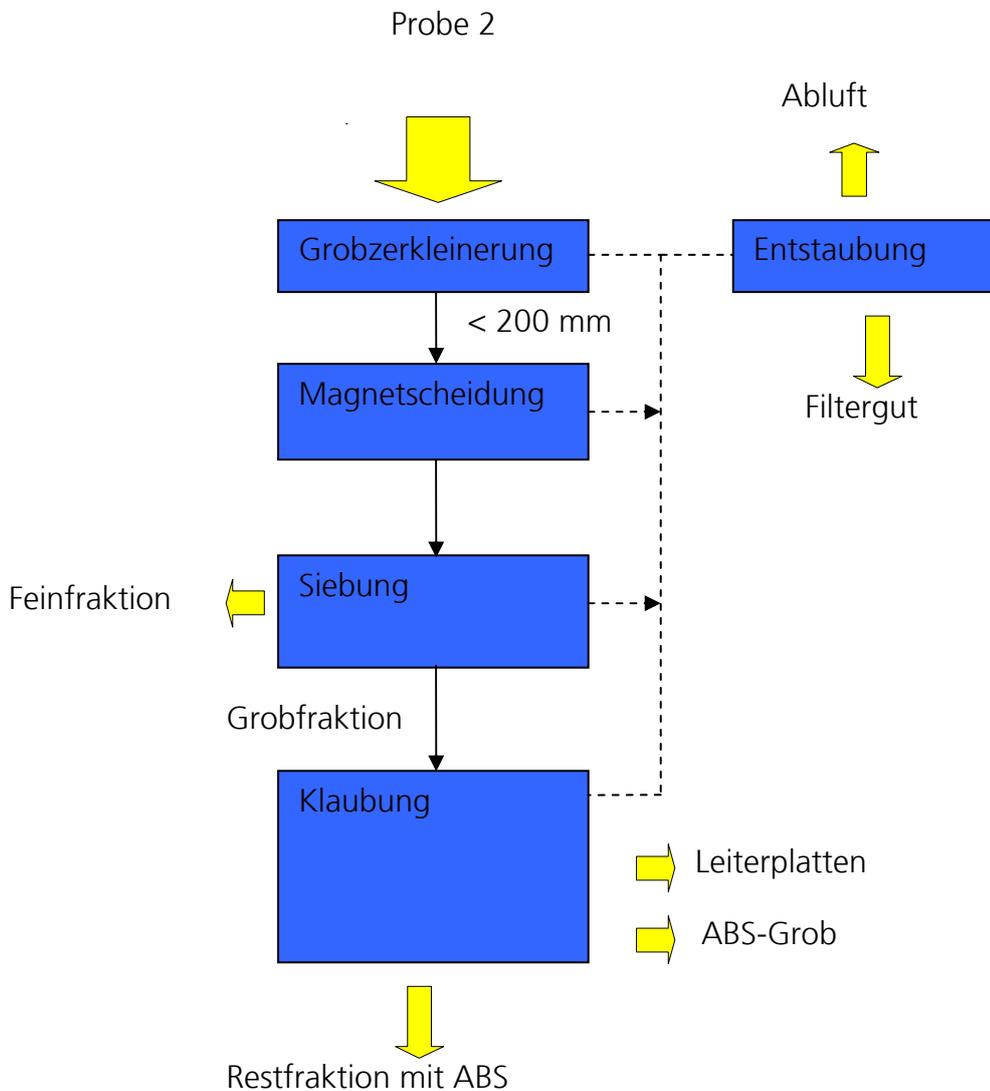
**Abbildung 16: Vereinfachtes Grundfließbild der 2-stufigen Zerkleinerung [ECG]**

Um das Ausbringen und die Aufkonzentrierung an ABS zu erhöhen, wurde entschieden, die Telefonendgeräte einer erst kürzlich bei Electroycling installierten Vorzerkleinerung zuzuführen. Die Vorzerkleinerung soll hierbei die Telefonendgeräte nur grob zerschlagen, so dass die frei vorliegenden Kunststoffanteile nach einer Magnetscheidung und einer Absiebung der Feinfraktion händisch herausgeklaut werden können. Für die Klaubung wurden 3 Mitarbeiter eingesetzt. Einen Überblick über das Verfahren gibt Abbildung 17. Die Massenbilanz aus diesem Versuch ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Mit der Vorzerkleinerung konnten rund 35 % der Fraktion „ABS mit Anhaftungen“ gewonnen werden. Diese Fraktion beinhaltet hauptsächlich komplette Telefonober- und unterschalen. Diese sind noch mit Anhaftungen wie GummifüÙe oder Gehäuseschrauben behaftet. Untersuchungen hinsichtlich des ABS-Gehaltes ergaben jedoch durchweg Werte, die über 90 % lagen. Voruntersuchungen bei der Fa. Wietek ergaben, dass diese Fraktion sehr gut für eine Weiterverarbeitung geeignet ist.

**Tabelle 7: Massenbilanz der Verarbeitung in der 2-stufigen Zerkleinerung**

|  |                                       |                                   |
|--|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Material:                                | Telefone aus der Zerlegung ohne Kabel |                                   |
| Masse Eingang MA in kg:                  | 57403                                 |                                   |
|  | Verarbeitung MA                       |                                   |
| Fraktion                                 | Masse in kg                           | prozentualer Anteil auf Output MA |
| FE 1                                     | 7765                                  | 13,53                             |
| NE 1                                     | 547                                   | 0,95                              |
| NE 2                                     | 1135                                  | 1,98                              |
| NE 3                                     | 1614                                  | 2,81                              |
| Rst 1 (Reststoff I)                      | 26392                                 | 45,98                             |
| Rst 4 (Reststoff IV)                     | 15473                                 | 26,96                             |
| FG (Filtergut)                           | 4477                                  | 7,80                              |
| Produkt aus MA<br>(mechan. Aufbereitung) |                                       | 0,00                              |
| Output gesamt                            | 57403                                 | 100,00                            |
| Masse Einwaage in kg:                    | 57403                                 |                                   |
| Masse Auswaage in kg:                    | 57403                                 | Laufzeit MA: 20:30 h              |
| Differenz in kg:                         | 0                                     | Durchsatz MA: 2,8 t/h             |

Nachteilig wirkt sich jedoch der geringe Durchsatz der Anlage aus. Die Verarbeitungskosten pro Tonne betragen hierbei jedoch nur ein Drittel der Kosten der 2-stufigen Zerkleinerung. Neben dem abgetrennten ABS konnte eine zusätzliche Fraktion mit hohem Leiterplattenanteil gewonnen werden, welche sortenrein weiterverarbeitet werden kann. Der restliche Anteil, bestehend aus abgesiebter Feinfraktion und Restfraktion mit einem Massenanteil von 49,52 %, wurde wiederum der 2-stufigen Zerkleinerung zugeführt. Ziel dieser Aufbereitung war, die restlichen ABS-Anteile zurückzugewinnen.



**Abbildung 17: Vereinfachtes Grundfließbild der Vorzerkleinerung**

Tabelle 9 zeigt die Massenbilanz hierzu. Neben dem natürlich aus der Anreicherung resultierenden höheren Metallanteil in dieser Fraktion konnte mit der Reststoff I-Fraktion noch 40,64 % einer ABS-haltigen Fraktion abgetrennt werden. Überraschenderweise hat diese Fraktion ebenso wie bei der ersten Verarbeitung in der 2-stufigen Zerkleinerung einen ABS-Gehalt von 60 - 70 %. Rechnet man entsprechend diese Massenbilanzen um und bezieht die prozentualen Anteile auf die beim ersten Versuch durchgesetzte Masse von 57403 kg (Tabelle 7), so erhält man bei den ermittelten ABS-Gehalten einen reinen ABS-Anteil von 25585 kg. Dies entspricht einem ABS-Anteil von 44,57 %. Der theoretisch berechnete ABS-Anteil aus den Probezerlegungen lag mit 45,62 % nur unwesentlich höher, so dass durch die vorangestellte Vorzerkleinerung der Telefonendgeräte ein Ausbringen an ABS von 97 % erreicht werden konnte. Sonst konnte mit dieser Versuchsreihe bereits das optimale Ausbringen erreicht werden.

**Tabelle 8: Massenbilanz der Verarbeitung in der Grobzerkleinerung**

|                         |                                       |                                   |
|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Material:               | Telefone aus der Zerlegung ohne Kabel |                                   |
| Masse Eingang MA in kg: | 55806                                 |                                   |
|                         | Verarbeitung Grobzerkleinerung        |                                   |
| Fraktion                | Masse in kg                           | Prozentualer Anteil auf Output MA |
| ABS mit Anhaftungen     | 19527                                 | 34,99                             |
| Leiterplatten           | 8644                                  | 15,49                             |
| Rest + Feinfraktion     | 27635                                 | 49,52                             |
| Output gesamt           | 55806                                 | 100,00                            |
| Masse Einwaage in kg:   | 55806                                 |                                   |
| Masse Auswaage in kg:   | 55806                                 | Laufzeit MA: 102,00 h             |
|                         |                                       | Durchsatz MA: 547                 |
| Differenz in kg:        | 0                                     | kg/h                              |

Die Voruntersuchungen hinsichtlich der Fraktion „ABS mit Anhaftungen“ waren ebenso viel versprechend im Hinblick auf die weitere Verarbeitung, so dass auch hier keine weiteren Aufkonzentrierungen ohne erheblichen Mehraufwand sinnvoll erschienen.

Im weiteren sollte jedoch die Fraktion „Reststoff I“ aus der mechanischen Aufbereitung mit einem durchschnittlich ermittelten ABS-Gehalt von 60-70 % für die weitere Verarbeitung bei der Fa. Wietek aufkonzentriert werden, damit der Rückgewinnungsprozess störungsfrei garantiert werden kann.

Für die Trennung der ABS-Kunststoffe von den anderen in der Fraktion enthaltenen Kunststoffen wurde als physikalische Eigenschaft zur Trennung die Dichte festgelegt. Da die Dichten der Kunststoffe aber im Gegensatz zu den Metallen sehr viel enger zusammen liegen und sie durch unterschiedliche Füllstoffe etc. einer Veränderung unterliegen, ist eine sortenreine Abtrennung nahezu unmöglich. Da bei Electrocyling aufgrund einer erforderlichen Nachreinigung der in der mechanischen Aufbereitung anfallenden Mischkunststofffraktionen eine Dichtentrennung mittels Nassherd installiert ist, wurde die ABS-reiche Reststoff I-Fraktion aus der 2-stufigen Zerkleinerung auf die Nassherde aufgegeben.

Nach der Trennung erhielt man eine leichte Fraktion, deren Dichte  $< 1$  betrug, eine Mittelfraktion mit einer Dichte zwischen 1,0 und 1,15 und einer Schwerfraktion mit einer Dichte  $> 1,15$ . Da ABS ohne Zusatz von Füllstoffen eine Dichte von 1,09 hat, wurde das ABS in der Mittelfraktion ausgetragen. Eine erste Voruntersuchung der Mittelfraktion vom Nassherd ergab einen ABS-Gehalt von ca. 75 - 80 %.

**Tabelle 9: Massenbilanz der nachgeschalteten Verarbeitung in der 2-stufigen Zerkleinerung**

|                         |   |                                   |
|-------------------------|---|-----------------------------------|
| Material:               | Telefone aus der Vorzerkleinerung, ABS vorgeklaut |                                   |
| Masse Eingang MA in kg: | 27635   |                                   |
|                         | Verarbeitung MA                                   |                                   |
| Fraktion                | Masse in kg                                       | prozentualer Anteil auf Output MA |
| FE 1                    | 3946  | 14,28                             |
| NE 1                    | 202   | 0,73                              |
| NE 2                    | 467   | 1,69                              |
| NE 3                    | 1418  | 5,13                              |
| Rst 1                   | 11231   | 40,64                             |
| Rst 4                   | 7669  | 27,75                             |
| FG                      | 2703  | 9,78                              |
| Output gesamt           | 27635   | 100,00                            |
| Masse Einwaage in kg:   | 27635   |                                   |
| Masse Auswaage in kg:   | 27635   |                                   |
| Differenz in kg:        | 0   |                                   |

## 5 AP1: Methoden zur Charakterisierung

### 5.1 Methodenbeschreibung der RoHS-Analytik

Die Grundlage der RoHS-Analytik bildet die IEC 62321. Die IEC 62321 beschreibt die Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether), die in Produkten der Elektrotechnik einer Beschränkung unterworfen sind. Die Grenzwerte für Blei, Queck-

silber, sechswertiges Chrom, polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether liegen bei 1000 ppm und für Cadmium bei 100 ppm.

Für die RoHS-Screeningmethode kam das Röntgenfluoreszenzhandgerät Niton-XRF-Analyzer zum Einsatz. Zeigt das Gerät "fail" bei einer Probenmessung an, ist die Probe nicht RoHS-konform gemäß IEC 62321, zeigt das Gerät "pass" an, ist die Probe RoHS-konform. Zeigt das Gerät jedoch "inconclusive" an, ist eine Folgeanalytik entweder auf eine Flammschutzmittelprüfung notwendig, falls der Grenzwert für Brom überschritten ist, oder eine Folgeanalytik auf Chrom(VI), falls der Grenzwert für Chrom überschritten ist. Ist beides nicht der Fall und das Gerät zeigt dennoch "inconclusive" an, sind die Werte für Cadmium, Blei oder Quecksilber nahe dem vorgegebenen Grenzwert, so dass keine sichere Aussage zur Einhaltung der Grenzwerte möglich ist (Analysekennzeichnung "grenzwertig").

## 5.2 Eingesetzte Analysengeräte

Folgende Analysengeräte kamen zum Einsatz:

- Röntgenfluoreszenzmeßgerät XRF-Analyzer der Fa. NITON
- Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer, Nicolet Magna- IR-750
- Microquant® 1.14756.0001 der Fa. Merck
- ICP-OES radiales Spektrometer iCAP 6300 der Fa. Thermo
- Röntgendiffraktometer D8 Bruker AXS
- Rasterelektronenmikroskop Zeiss/LEO Supra 55 VP
- CEAST Melt Flow Junior
- ZWICK-Universalprüfmaschine
- CAEST RESIL Impactor

## 5.2.1 Röntgenfluoreszenz-Handgerät



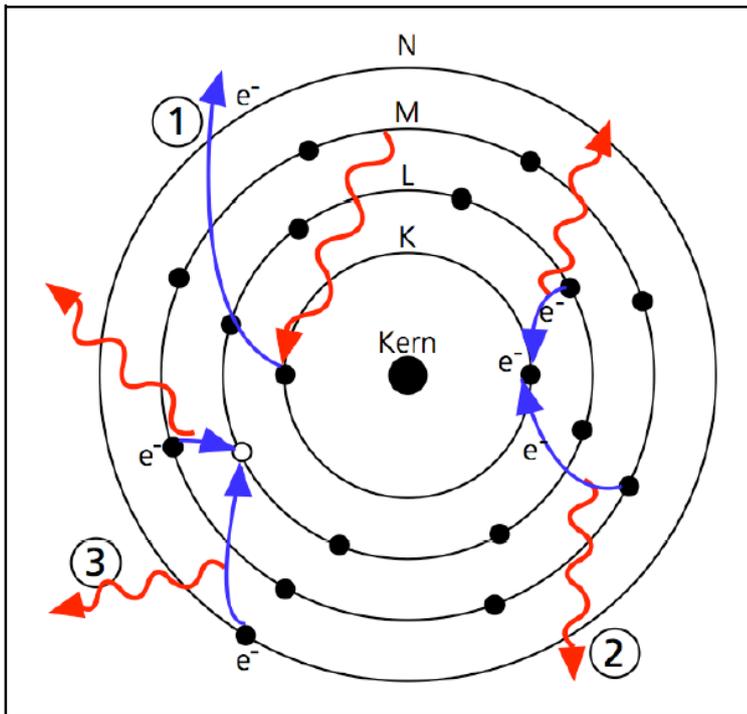
**Abbildung 18: NITON XRF Analyzer mit Messkammer**

Eine Möglichkeit der Elementanalyse bietet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, im Englischen XRF), die seit wenigen Jahren als Handgerät angeboten wird (Abbildung 18). Mit dem XRF Analysator können Feststoffe, pulverisiertes Material sowie Flüssigkeiten gemessen werden. Zur Probenvorbereitung eignen sich Kunststoffküvetten, die mit Mylarfolie versehen sind. Ein XRF Analyzer ist vorwiegend zur qualitativen Elementbestimmung einer Probe geeignet. Der XRF Analyzer bestimmt Elemente, aber nicht deren Wertigkeit und chemischen Verbindungen. Je nach Software kann der XRF-Analyzer für spezielle Anwendungen schon ab Werk kalibriert werden. Der Analysator, der für die Untersuchungen der Electrocyling- und Wietek-Proben eingesetzt wurde, ist auf die Grenzwerte gemäß IEC 62321 kalibriert und so für ein RoHS-Screening sehr gut geeignet.

Eine Röntgenröhre (hier: Goldröhre) erzeugt im XRF-Handgerät durch elektrische Energie Röntgenstrahlung. Trifft diese Strahlung auf ein Atom, löst sich ein Elektron aus der inneren Schale heraus (Abbildung 19). Die äußeren Elektronen auf der Hülle haben das Bestreben, diesen freien Platz einzunehmen. Ein Elektron aus einer höheren Schale "springt" auf diesen unbesetzten Platz (2). Auch das durch diese Verschiebung entstandene "Loch" wird wieder von einem Elektron einer äußeren Schale besetzt (3). Die Differenz der Energieniveaus der

Schalen wird in Form von Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Diese Strahlung ist charakteristisch und kann somit den entsprechenden Elementen zugeordnet werden.

Durch die detektierte Intensität der emittierten Strahlung kann eine Aussage über die Stoffmenge abgeleitet werden. In der Praxis bewährte sich eine Messdauer von 120 Sekunden, da sich in diesem Zeitraum die Ergebnisse der Testmessungen bereits stabilisiert hatten [1].



**Abbildung 19: Prinzip der Röntgenstrahlung [1]**

### 5.2.2 Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR)-Spektrometer

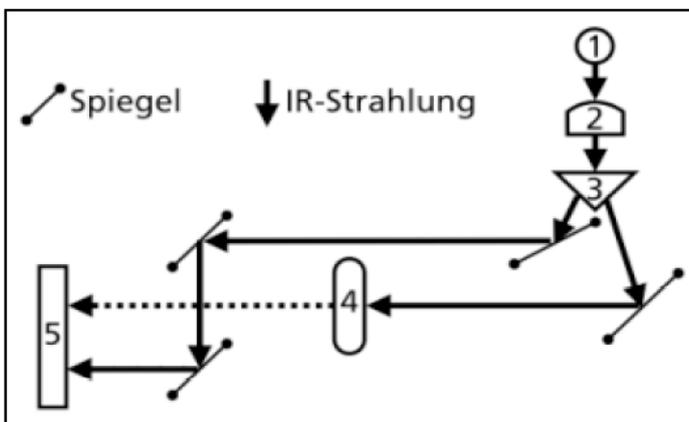
Die Mittelinfrarotmessung (MIR) ist eine qualitative Messmethode, welche bei der Identifikation von Kunststoffen und bei der Detektion von Flammenschutzmitteln wie polybromierte Diphenylether und polybromierte Biphenyle zum Einsatz kommt. Die Eindringtiefe der Strahlung in das Material beträgt etwa 1 - 3  $\mu\text{m}$ . An dieser Stelle gilt es zwischen dem nach ElektroG vorgeschriebenen Grenzwert von 1000 ppm für PBB oder PBDE und der Brommessung zu unterscheiden. Da das RFA-Handgerät eine elementspezifische Messmethode darstellt, ist es nicht direkt möglich, PBB oder PBDE zu messen. Das darin enthaltene Brom kann jedoch gemessen werden. In Tabelle 10 sind die Massenverhältnisse von Hexabrombiphenyl ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6$ ) und Pentabromdiphenylether ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$ ) zu dem darin enthaltenen Brom dargestellt.

Wird bei der RFA-Messung Brom in einer Konzentration über 700 ppm gefunden, muss durch weitere Analysenverfahren überprüft werden, ob es sich um das verbotene PBDE oder PBB handelt [1].

**Tabelle 10: Berechnung der Korrekturfaktoren Br-Messung [1]**

| Element                    | Masse [g/mol] | Zusammensetzung  |        |                 |        |
|----------------------------|---------------|------------------|--------|-----------------|--------|
|                            |               | $C_{12}H_5Br_5O$ |        | $C_{12}H_4Br_6$ |        |
| Br                         | 79,90         | 5                | 399,52 | 6               | 479,42 |
| C                          | 12,01         | 12               | 144,13 | 12              | 144,13 |
| O                          | 16,00         | 1                | 16,00  | 0               | 0      |
| H                          | 1,01          | 5                | 5,04   | 4               | 4,03   |
| Gesamte Stoffmasse [g/mol] |               |                  | 564,69 |                 | 627,59 |
| Masse Brom [g/mol]         |               |                  | 399,52 |                 | 479,42 |
| Umrechnungsfaktor          |               |                  | 0,71   |                 | 0,76   |
| Grenzwert Brom RFA-Messung |               |                  | 707    |                 | 764    |

Abbildung 20 zeigt den Geräteaufbau bei der Mittelinfrarot-Messung (MIR). Ein bei 1700° C glühender Keramikstab (1) sendet Infrarotstrahlung (IR) im Wellenlängenbereich von 2 - 16 µm aus. Die Strahlung wird in einem konkaven Spiegel (2) gebündelt und über einen Strahlenteiler (3) in zwei Strahlenbündel aufgeteilt. Ein Strahlengang verläuft durch mehrere Spiegel abgelenkt an der Probe (4) vorbei und gelangt direkt in den Detektor (5). Das andere Strahlenbündel wird durch die Probe geleitet, regt die Dipole der IR-aktiven Banden zum Schwingen an und trifft nach dem Verlassen der Probe auf den Detektor.

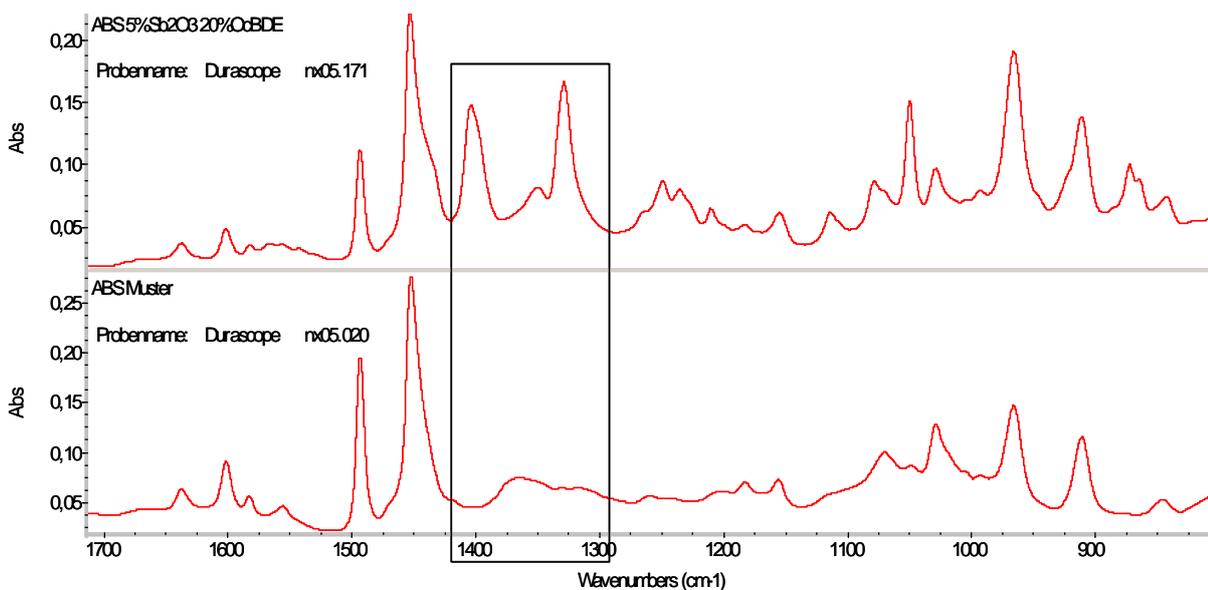


**Abbildung 20: Geräteaufbau MIR-Messung**

Jede funktionelle Gruppe in der Probe schwingt mit einer charakteristischen Frequenz, welche im Spektrum als abgeschwächter Wellenlängenbereich gemessen wird. Nach Abzug der Blindwerte der vorhergegangenen Nullmessung bildet sich eine Differenz der beiden Strahlenbündel, welche als Absorption aufgezeichnet wird. Um ein Material zu identifizieren, werden die Banden mit Referenzmessungen verglichen.

Die Nullmessung detektiert die Wechselwirkung der IR-Strahlung mit denen im Messraum befindlichen Stoffen, wie z. B. Luftfeuchtigkeit, CO<sub>2</sub> oder die Absorption der Optik. Dieses überlagerte Grundrauschen wird von der Software abgezogen, damit die Peaks der einzelnen Banden zu erkennen sind.

Abbildung 21 zeigt einen Spektrenvergleich einer Probe mit und ohne Octabromdiphenylether und die dafür charakteristische Bande für das Flammschutzmittel zwischen 1400 und 1300 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 21: Spektrenvergleich einer Probe mit und ohne Flammschutzmittel**

Um eine repräsentative Messung durchzuführen, muss entweder ein homogenes Material oder eine sehr dünne Probe vorliegen. Da dies in vielen Fällen nicht möglich ist, wird ein spezieller Aufsatz genutzt, um große Proben in der äußeren Schicht am Rand zu messen. Dieses Verfahren trägt die Bezeichnung „abgeschwächte Totalreflexion“ (ATR). Hierzu wird eine Vorrichtung in den Strahlengang eingespannt. Die IR-Strahlen (1) werden durch einen Spiegel abgelenkt und durch einen Diamanten (3) auf die Probe (4) gerichtet (Abbildung 22). Die eingespannte Probe reflektiert die IR-Strahlen zurück auf den Kristall. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrfach, die Häufigkeit hängt mit der Kristalllänge zusammen [1].

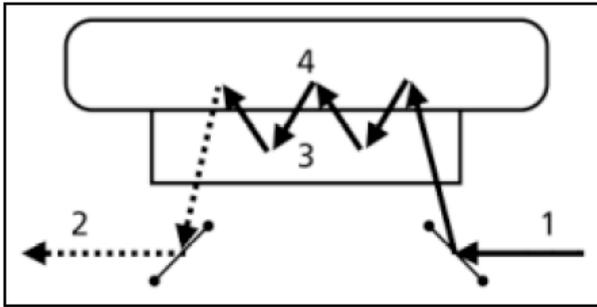
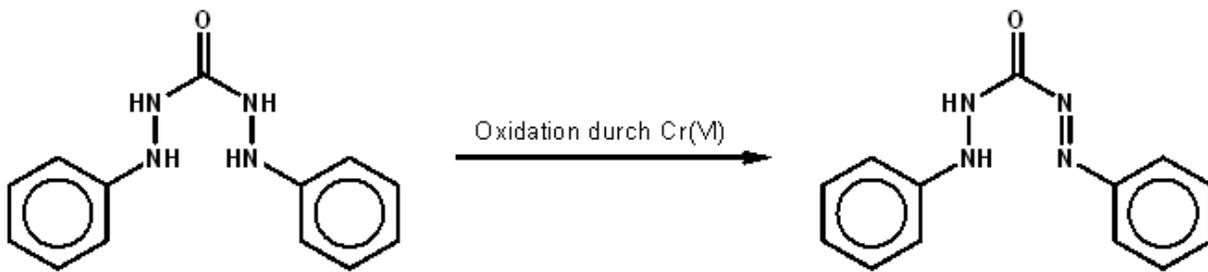


Abbildung 22: MIR-Messung an größeren Proben mittels ATR [1]

### 5.2.3 Chrom(VI)- Schnelltest

Das Test-Kit Microquant® 1.14756.0001 der Fa. Merck dient dem Chrom (VI)-Nachweis durch Farbumschlag. Zwei Reagenzien, die im Test-Kit enthalten sind, werden unter Zugabe von Wasser miteinander gemischt und gelöst. Kleine Probenteile können direkt in das Reagenzglas gegeben werden, ansonsten werden einige Tropfen von der Reagenzlösung entnommen und auf die Proben direkt gegeben. Nach 5 Minuten geschieht die Auswertung. Gibt es eine violette Färbung (Abbildung 23), ist Chrom (VI) nachgewiesen.



1,5-Diphenylcarbazon

1,5-Diphenylcarbazid

bildet violetten Komplex mit Chrom (III)

Abbildung 23: Bestimmung von Cr(VI) mittels Diphenylcarbazon

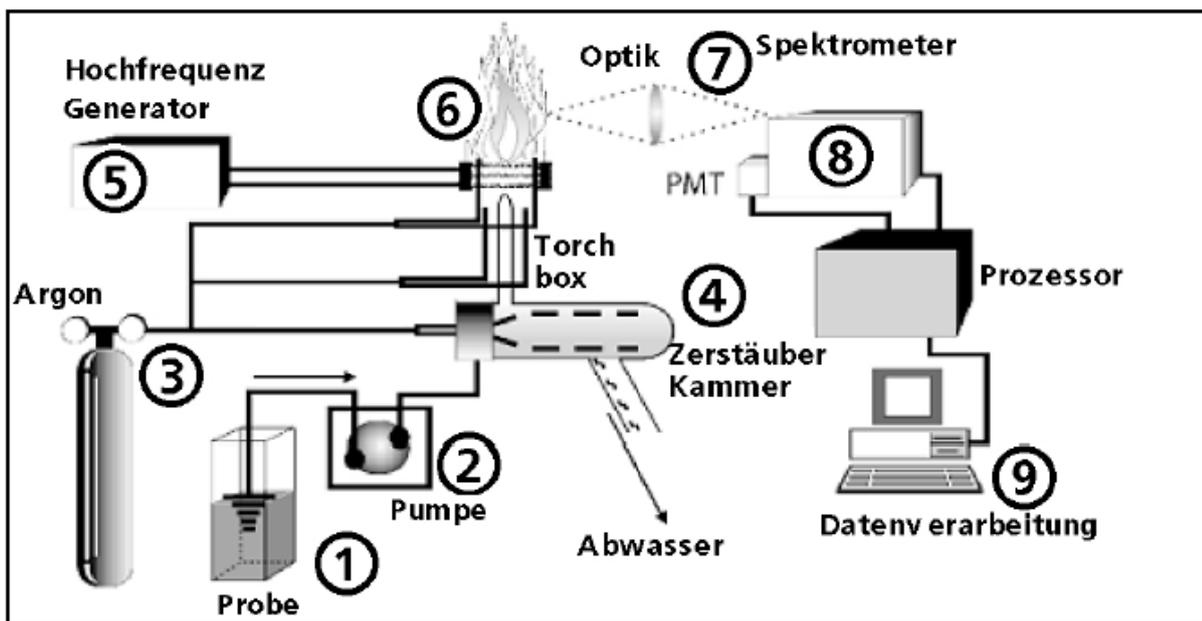
### 5.2.4 ICP-OES

Das induktiv gekoppelte Plasma mit optischer Emissions-Spektroskopie (ICP-OES) ist eine quantitative Multielement-Bestimmungsmethode. Durch Ionisation von Schwermetallen bzw. Salzen in einem Plasma werden elementspezifische Emissionen ausgesendet, die durch den CCD-Chip erfasst und in einer Rechneinheit ausgewertet werden. Dabei ist das ICP als Probenkonditionierung und das OES als Bestimmungsmethode zu verstehen.

Diese Messmethode liefert qualitativ und quantitativ sehr gute Ergebnisse. Die Nachweisgrenzen der gemessenen Elemente liegen zwischen 0,07 und 0,12 ppb. Die Ergebnisse sind reproduzierbar, und durch dreifache Messungen werden nichtmethodische Messfehler schnell erkannt.

### 5.2.4.1 Grundprinzip ICP-OES

Abbildung 24 zeigt den prinzipiellen Aufbau des ICP-Gerätes. Die Probe (1) wird durch eine peristaltische Pumpe (2) angezogen und durch ein inertes Trägergas (3) Argon in der Kammer (4) zerstäubt. Ein Hochfrequenzgenerator (5) zündet das durch die Torchbox (6) durchlaufende Argongemisch. In dieses Plasma wird die Probe eingedüst und durch die Energie der Argonflamme ionisiert. Die spezifischen Strahlungsemissionen der ionisierten Teilchen werden durch eine Optik (7) aufbreitet und vom Spektrometer (8) detektiert. Es folgt die datentechnische Aufbereitung (9) und Ausgabe an den Operator.



**Abbildung 24: Schematischer Aufbau des ICP-OES Gerätes nach S-Prepp [1]**

Durch das Plasma werden die freien Atome in der Probe angeregt, fallen aber nach etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-7}$  Sekunden wieder zurück in den Grundzustand. Bei der Anregung nehmen die Atome spezifische Energiebeträge auf, welche durch Aussendung von Strahlung wieder abgegeben wird. Dabei wird der emittierte Energiebetrag jedes angeregten Atoms einer diskreten Linie eines Elementes zugeordnet. Da die Anregungszustände je nach Energieniveau der Elektronen unterschiedlich sind, können einem jedem Element verschiedene Linien zugeordnet werden. Die emittierte Strahlung wird im Strahlengang gebündelt und durch Spiegel auf einen CCD-Chip geleitet. Dieser erkennt neben der Intensität der Strahlung auch die Wellenlänge. Das Programm kann mit diesen Informationen ein Element und eine Konzentration zuordnen. Werden mehrere Elemente untersucht, muss zuvor überprüft werden, ob sich Spektren mit ähnlichen Wellenlängen überlagern. Dies würde die Messergebnisse verfälschen, da eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich ist [1].

## 5.2.5 XRD-Diffraktometer

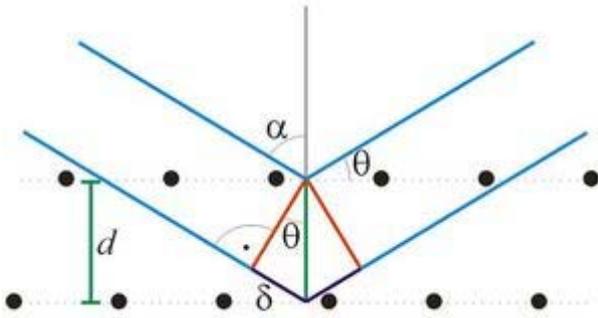
Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ermöglicht eine genaue Bestimmung der molekularen Bindungsform von kristallinen Substanzen. Mit ihr lassen sich die in der Probe enthaltenen Feststoffe eindeutig identifizieren. Die Messergebnisse werden mit einer internationalen Datenbank korreliert, die mehrere tausend Substanzen umfasst [2].

Röntgenbeugung ist eine der Standardmethoden zur Strukturaufklärung kondensierter Materie, insbesondere von Kristallen. Röntgenbeugung wird in der Materialphysik, der Kristallographie, der Chemie und der Biochemie eingesetzt. Grundsätzlich zeigt Röntgenstrahlung die gleichen Beugungserscheinungen wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen[2].

Beugung tritt auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt in der Größenordnung von 100 pm, was auch dem Abstand der Atome in Kristallen entspricht. Daher wirken diese auf Röntgenlicht wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Im elektromagnetischen Feld der einfallenden Röntgenstrahlung werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und strahlen nun selbst Röntgenstrahlen gleicher Frequenz in Form kugelförmiger Wellen, so genannten Sekundärwellen, ab. Jedes Atom im Kristall emittiert also Röntgenstrahlung. Die so von den einzelnen Atomen ausgehenden Kugelwellen interferieren miteinander. Je nach Abstand der Atome untereinander ergeben sich für die neu entstehenden Wellen unterschiedliche Gangunterschiede. Ob es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt, hängt daher vom Abstand der Atome untereinander ab. Da Kristalle aus dreidimensionalen und periodisch angeordneten Struktureinheiten bestehen, sind die Gangunterschiede der von einzelnen Atomarten ausgehenden Wellen, z.B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  im Kochsalz, über den gesamten Kristall identisch. Einzelne Schichten von identischen Atomen innerhalb eines Kristalls fasst man mathematisch zu so genannten Netzebenen zusammen. Der Abstand  $d$  dieser Ebenen ist dann bestimmend für den Gangunterschied der entstehenden interferierenden Röntgenstrahlung [2].

Die Bragg-Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild in Gleichung (1):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$



**Abbildung 25: Bragg's Gleichung [2]**

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls mit dem man die Probe bestrahlt ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,154051 \text{ \AA}$ ),  $d$  der Abstand der Netzebenen,  $\Theta$  der Winkel unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft und  $n$  eine ganze Zahl.

Der Winkel  $\Theta$  und der Abstand  $d$  stehen in Wechselwirkung miteinander. Hat eine Probe einen zu geringen kristallinen Anteil und überwiegt der amorphe Anteil wie z. B. Kunststoffe, kann der Winkel  $\Theta$  und so auch der Abstand  $d$  nicht ermittelt werden, der aus dem Diffraktogramm berechnet wird.

Die Gleichung beschreibt die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz. Die rechte Seite der Bragg-Gleichung beschreibt den Gangunterschied zweier an zwei Netzebenen mit dem Abstand  $d$  gebeugten Röntgenstrahlen. Beträgt dieser ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz. William Henry Bragg und William Lawrence Bragg beschrieben diese Gleichung als „Reflexionsbedingung“, da makroskopisch der Eindruck entsteht, dass die Röntgenstrahlung vom Kristall unter dem Winkel  $2\Theta$  reflektiert wird. Wenn für eine Schar paralleler Netzebenen die Bragg-Gleichung erfüllt ist, überlagern sich die von den Einzelebenen „reflektieren“ Wellen also so, dass konstruktive Interferenz entsteht. Es gibt also für jede Netzebenenschar nur bestimmte Winkel, unter denen Reflexion stattfindet. Diese Winkel heißen Glanzwinkel oder Bragg-Winkel.

Die durch konstruktive Interferenz entstandene Strahlung kann von einem Detektor oder einem Fotofilm registriert werden. Der Ablenkungswinkel der aus konstruktiver Interferenz entstehenden Wellen vom einfallenden Strahl beträgt  $2\Theta$ . Da die Wellenlänge  $\lambda$  der eingesetzten Röntgenstrahlung bekannt ist, lässt sich so der Abstand  $d$  bzw. der Netzebenen berechnen, wobei  $(hkl)$  die Millerschen Indizes sind, die die Lage einer Schar paralleler Netzebenen im reziproken Gitter angeben.

Ist das Kristallsystem bekannt, kann man aus  $d_{hkl}$  die Gitterkonstanten der kristallografischen Elementarzelle ableiten [2].

## 5.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Ein Raster-Elektronen Mikroskop (REM oder englisch SEM, Scanning Electron Microscope) erzeugt Oberflächenabbildungen. Durch einen Elektronenstrahl, der Punkt für Punkt und Zeile für Zeile über eine Oberfläche einer Probe geführt wird, entsteht ein Bild. Eine große Bedeutung kommt dabei der im Vergleich zur Lichtoptik bedeutend besseren Schärfentiefe zu. Theoretisch sind mit einem REM bis über 500000-fache Vergrößerungen möglich. Beim Lichtmikroskop ist durch physikalische Gegebenheiten die Vergrößerung auf knapp 2000 begrenzt [3]. Die wichtigsten im REM zur Abbildung der Objektoberfläche genutzten Signale sind Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (BE oder BSE vom englischen Back Scattered Electrons) [3].

Bei den SE handelt es sich um niederenergetische Elektronen, welche durch den Primärelektronenbeschuss freigesetzt werden. Damit ist eine sehr hohe Auflösung möglich. Sie werden durch eine Saugspannung in Richtung des Detektors beschleunigt und erzeugen dort eine ihrer Menge entsprechende Anzahl von Impulsen. Je nach Positionierung des Detektors in der Objektkammer wird ein unterschiedliches Bild erzeugt. Der Standard SE-Detektor ist seitlich über dem Objekt angebracht und liefert ein sehr natürliches, räumlich wirkendes Bild.

Die BE oder BSE sind Elektronen aus dem Primärstrahl, die an den getroffenen Atomkernen der Objektoberfläche elastisch reflektiert werden. Die Energie der Elektronen liegt dabei im Bereich der eingestrahlten Primärelektronen, die Bildauflösung liegt je nach Primärenergie im Mikrometerbereich. Der BSE-Detektor ist in der Regel als 4-Quadranten-Halbleiter-Detektor direkt oberhalb des Objekts platziert. Abhängig von der Beschaltung der Halbleiterkristalle erhält man unterschiedliche Topographiekontraste, wobei tiefliegende Bereiche des Objekts dunkel erscheinen [3]. Für chemische Analysen an Oberflächen im  $\mu\text{m}$ -Bereich ist das wellenlängendispersive (WDX) und das energiedispersive (EDX) Röntgenanalysenverfahren bestimmt.

## 5.2.7 Melt Flow Index / Melt Flow Rate (DIN ISO 1133)

Die Schmelzindexprüfung ist eine genormte Prüfmethode zur schnellen quantitative Bestimmung der Fließeigenschaften thermoplastischer Formmassen. In der internationalen Norm ISO 1133 wird der Schmelzindex als melt flow rate (MFR) bezeichnet [4].

Der Schmelzindex gibt diejenige Masse einer Thermoplastschmelze in Gramm an, die innerhalb von 10 Minuten bei festgelegter Kolbenkraft und Massentemperatur durch eine genormte Düse gedrückt wird [4].

Das Prüfgerät besteht aus einem senkrecht stehenden Zylinder, der auf konstante Temperatur beheizt wird und im unteren Ende von der Düse abgeschlossen wird. Die zu prüfende Masse

(etwa 6 g) wird in den Zylinder gegeben. Ein Kolben mit aufgesetztem Gewicht drückt die Masse durch die Düse.

Das erste austretende Strangstück wird verworfen. Ist die Schmelze blasenfrei, werden Abschnitte in konstanten Zeitabständen mit dem Spatel (Messer) abgetrennt und gewogen. Diese Prüfung ist besonders geeignet für die Polyolefine, kann aber auch bei solchen Thermoplasten angewandt werden, die eine relativ hohe Schmelzviskosität besitzen und in der Schmelze hinreichend thermostabil sind.

Die Messergebnisse bei gleichen Materialreihen lassen Rückschlüsse auf das mittlere Molekulargewicht zu. Ein hoher Schmelzindex bedeutet leichte Fließfähigkeit und niedrigen Polymerisationsgrad [5].

Der MFR nach ISO 1133 wird mittels eines Kapillarrheometers ermittelt. Ermittelt wird die austretende Masse der Polymerschmelze als Funktion der Zeit.

$$MFR = \frac{Masse}{10 \text{ min}} \quad (2)$$

Die Einheit für den MFR ist g/10min.

Der MFR kann nur bedingt als Maß für die Fließeigenschaft von Kunststoffen herangezogen werden. Er findet viel mehr Anwendung in der Qualitätssicherung.

Der MFR wurde gemäß der Prüfmethode DIN 53735 bei 220° C und 10 kg Gewichtslast bestimmt. Der MFR - Wert von ABS-Typen mit erhöhter Wärmestandfähigkeit liegt zwischen 12 g/10min und 15 g/10min.

Zusätzlich wurden Vergleichsanalysen bei 200 °C und 5 kg Gewichtslast gefahren.

Einstellungen:

$T_{MFR} = 220^{\circ}\text{C}$

Gewicht = 10 kg

Einwaage = 5 g

Preheating Time (Vorheizzeit) = 180 s

Cut Time = 15 s

Kapillardurchmesser: 1,18 mm

Kapillarlänge: 8 mm

## 5.2.8 Elastizitätsmodul aus dem Zugversuch

Der Zugversuch DIN EN ISO 527 dient dazu, das Zugverformungsverhalten von Probekörpern zu untersuchen. Die Probekörper werden entweder durch Urformverfahren, z. B. Spritzgießen herausgearbeitet. In einer Zugprüfmaschine erfolgt der Versuch bei konstanter Geschwindigkeit bis zum Bruch oder bis die Spannung (Kraft) oder Dehnung (Längenänderung) einen vorgegebenen Wert erreicht [6].

Der Probekörper wird entlang seiner größten Hauptachse bei konstanter Geschwindigkeit gedehnt, bis dieser bricht oder bis die Spannung oder Dehnung einen vorgegebenen Wert erreicht. Während dieses Vorgangs werden die vom Probekörper getragene Belastung und die Längenänderung gemessen [6].

Der Quotient aus dem Spannungsunterschied und dem entsprechenden Dehnungsunterschied wird als Elastizitätsmodul bezeichnet.

Die Bestimmung des E-Moduls ist aus dem Zug-, Biege- oder Druckversuch möglich. Dabei ist darauf zu achten, dass nur sehr kleine Dehnungen bzw. Stauchungen oder Durchbiegungen aufgebracht werden, weil sonst der quasielastische Bereich mit seinen linearen Beziehungen verlassen wird und die Messwerte nicht aussagekräftig sind. Mit besonders weichen Werkstoffen ist die traditionelle Bestimmung des E-Moduls nicht mehr durchführbar, weil diese zu stark kriechen. In diesem Falle müsste eine andere Norm herangezogen werden.

Der E-Modul von Kunststoffen ist im Vergleich zu dem von Metallen relativ niedrig, kann jedoch durch Verstärkungsstoffe (z. B. Glasfasern) erheblich gesteigert werden [5].

Bestimmt wurden in diesem Projekt die Bruchspannung und die Zugfestigkeit. Bruchspannung ist die Spannung, bei der der Bruch des Probekörpers erfolgt [5].

Zugfestigkeit ist die Maximalspannung, die der Probekörper während eines Zugversuches trägt [5].

Die Prüfungen für die Bestimmung des E-Moduls wurden mittels Zugversuch nach DIN ISO 527 mit einer Kraftmessdose von 10 kN durchgeführt.

Einstellungen:

Probenhalter = 8301/10 kN

Messlänge = 50,0 mm

Wegaufnehmer = Multisens

Kraftaufnehmer = Fmax 10 kN

Für E-Modul aus dem Zugversuch Prüfgeschwindigkeit = 1 mm/min

## 5.2.9 Schlagzähigkeitsprüfung

Der Kerbschlagbiegeversuch ist ein Verfahren der mechanischen Werkstoffprüfung. Es wird die Zähigkeit einer Materialprobe ermittelt. Der längliche Quader aus dem zu untersuchenden Material ist einseitig gekerbt und wird im temperierten Zustand (gekühlt oder erwärmt) getestet. Der Versuch besteht darin, dass ein Pendelhammer mit einer bestimmten kinetischen Energie auf die ungekerbte Rückseite der Probe trifft und sie dabei zerschlägt. Dabei wird die Materialprobe stark plastisch verformt und/oder teilweise oder ganz gebrochen, wobei sie einen Teil der kinetischen Energie des Pendelhammers verbraucht. Der Betrag ist je nach Material sowie Temperatur unterschiedlich. Entsprechend der Energie, die das Zerschlagen der Probe verbraucht (wie zäh sie ist), schwingt der Pendelhammer auf der anderen Seite weniger hoch. Würde er widerstandsfrei durchschwingen, würde er dieselbe Höhe wie am Anfang erreichen.

Ermittelt wird somit die Kerbschlagarbeit  $W$  in Joule, für einen bestimmten Werkstoff bei einer bestimmten Temperatur [7].

$$W = m \cdot g \cdot (h_0 - h_1) \quad (3)$$

$W$ : Kerbschlagarbeit in J

$m$ : Masse des Pendelhammers in kg

$g$ : Fallbeschleunigung in  $\text{m/s}^2$

$h_0 - h_1$ : Fallhöhe - Steighöhe des Pendelhammers

Das Verformungsvermögen eines Werkstoffes kann unter unterschiedlichen Beanspruchungsbedingungen verschieden sein. Deshalb ist die Kenntnis über das Verformungsverhalten des Werkstoffes ein wichtiges Kriterium für die Werkstoffbeurteilung bzw. Werkstoffauswahl.

Zähigkeit und Sprödigkeit sind Eigenschaften, die nicht allein vom Werkstoff abhängen, sondern auch von den Beanspruchungsbedingungen wie Spannungszustand, Beanspruchungsgeschwindigkeit und Temperatur [5].

Geprüft wurde nach Charpy ISO 179-1/1eA bei einer Prüftemperatur von 23 °C und Kerbtyp A. Die Auftreffgeschwindigkeit des Pendels betrug jeweils 2,90 m/s.

## 6 AP3: ABS-Rückgewinnung im Löseverfahren

Ziel der Versuche ist es, marktgängige technische Polymer-Compounds aus E/E Altgeräten zu erzeugen. Abbildung 30 zeigt das Prinzipschema der Wietek-Löseanlage.

### 6.1 Inputmaterial und Prozessablauf

Beim für den Löseprozess bereitgestellten Material handelt sich um mechanisch aufbereitete Fraktionen, die vom Projektpartner Electrocyling hergestellt wurden.

I. ABS mit Anhaftungen, ABS-Anteil > 90 %,  
Kennzeichnung TEZ 90E



**Abbildung 26: Kennzeichnung TEZ 90E**

II. ABS aus MA (mechanischer Aufbereitung), ABS-Anteil 60 %-70 %  
Kennzeichnung TEZ 60-70E



**Abbildung 27: Kennzeichnung TEZ 60-70E**

I.I. ABS mit Anhaftungen, ABS-Anteil > 90 %  
Kennzeichnung TEZ 90E nachzerkleinert



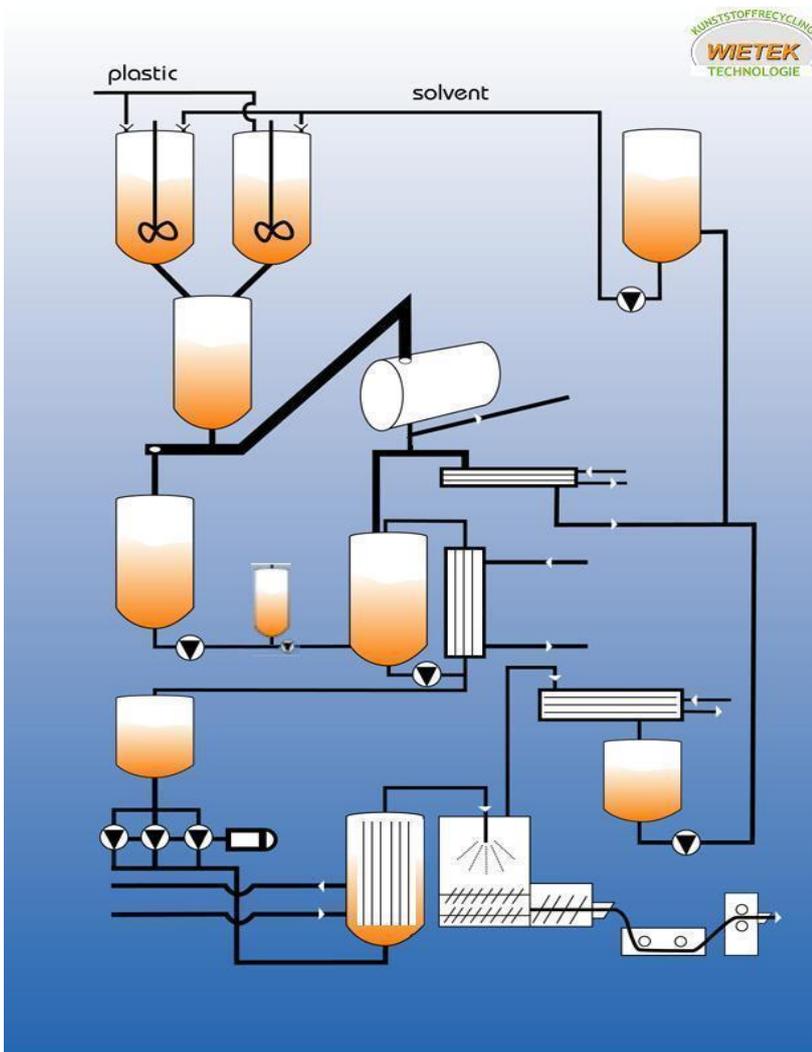
**Abbildung 28: Kennzeichnung TEZ 90E nachzerkleinert**

III. ABS aus MA gewaschen, ABS-Anteil ~ 80 %,  
Kennzeichnung. TEZN 80E



**Abbildung 29: Kennzeichnung TEZN 80E**

Im Vergleich zu dem „Wietek üblichen Input Stoffstrom“, z. B. Teile aus der Demontage, Kühlergrill, Rückleuchten, Konsolen, etc. enthält das Versuchsmaterial Störstoffe wie Litzen, Leitungen, in der Gruppe II ABS aus MA 60 % - 70 % einen erhöhten Anteil PS, Kabel Alu-bänder von Abschirmungen und in der Gruppe III zusätzlich ~ 5 % Wasser (tropfnass).



**Abbildung 30: Schema des Prozessablaufs für das Lösemittelverfahren**

In Bezug auf dieses Projekt haben sich im Prozessablauf Störstellen bei Vorversuchen herausgebildet, die in Tabelle 11 zusammengefasst sind.

**Tabelle 11: Störstellen der Prozess-Schritte**

| Prozess-Schritte       | Probleme                          |
|------------------------|-----------------------------------|
| Feinfiltration         | Standzeit der Filterpatrone       |
| Reststofftrocknung     | Abhaftungen an den Rührwerkzeugen |
| Sedimentationsbehälter | -                                 |
| Wärmetauscher          | Ablagerungen im Tauscher          |

### 6.1.1 Feinfilter

Störung: Faser, Teile von Litzen und Bändern setzen sich im Filterspalt fest und verringern somit die Filterfläche.



**Abbildung 31: Feinfilter**

Maßnahme: Neue Filtereinheit mit geänderter Anströmung der Filterpatrone und verändertem Filterelement.

### 6.1.2 Reststofftrockner

Störung: Litzen, Leitungen und Bänder umwickeln die Rührwerkzeuge, durch Temperatur und Lösemittelkontakt weich gewordenes PS klebt an den Umwicklungen und bildet nach und nach Brücken zwischen den Röhrelementen, praktisch wächst das Rührwerkzeug von innen nach außen zu (Abbildung 32).



**Abbildung 32: Rührwerkzeug und Rührwerkzeug nach Einsatz (rechts)**

Maßnahme:

Ein konstruktiv verändertes Rührelement erzeugt stärkere Turbulenzen, die zum Kleben neigenden Partikel werden zerschlagen und getrocknet. Die Anordnung der einzelnen Elemente des Rührwerkzeuges verhindert eine Brückenbildung.

Leistungsaufnahme und Drehzahlcharakteristik des neuen Werkzeuges erfordern ein leistungsstärkeres, drehzahlreguliertes Antriebsaggregat.

Sedimentation:

Der Vorratsbehälter für die Konditionierungseinheiten wurde als Sedimentationsbehälter umgebaut und in 4 Sektionen eingeteilt.

0 = Sedimentabzug, 1 = unten, 2 = Mitte, 3 = oben

### 6.1.3 Wärmetauscher



**Abbildung 33: Wärmetauscher**

**Störung:**

Aus Vorversuchen mit Inputmaterial vergleichbar mit II ABS-Anteil 60 - 70 % wurde erkannt, dass der im Prozess installierte Röhrenwärmetauscher auf dieses Produkt in der Art reagiert, dass sich Ablagerungen bilden. Diese Ablagerungen haben starken Einfluss auf das Temperaturprofil und die stabile Prozessführung. Eine Reinigung des Röhrenwärmetauschers ist nur bedingt und mit hohem Aufwand möglich.

**Maßnahme:**

Das neue Wärmetauschersystem ist demontierbar und sehr einfach mechanisch zu reinigen. Bei den Aggregaten, Filtereinheit und Wärmetauscher musste, gemeinsam mit den Lieferanten, Entwicklungsarbeit geleistet werden. Dies führte zu zeitlichen Verschiebungen. Auch mussten die Aggregate nach der Inbetriebnahme/Testphase für diverse Überarbeitungen an die Lieferanten zurückgegeben werden. Der Wärmetauscher entspricht momentan noch nicht den spezifizierten Leistungsdaten. Die Änderungsarbeiten, die derzeit durchgeführt werden, sollten in Kürze erfolgreich abgeschlossen sein.

## **6.2 Verfahrensentwicklung und –optimierung zur Abreicherung der FSM**

### **6.2.1 Entwicklungsschritte für das Membranverfahren**

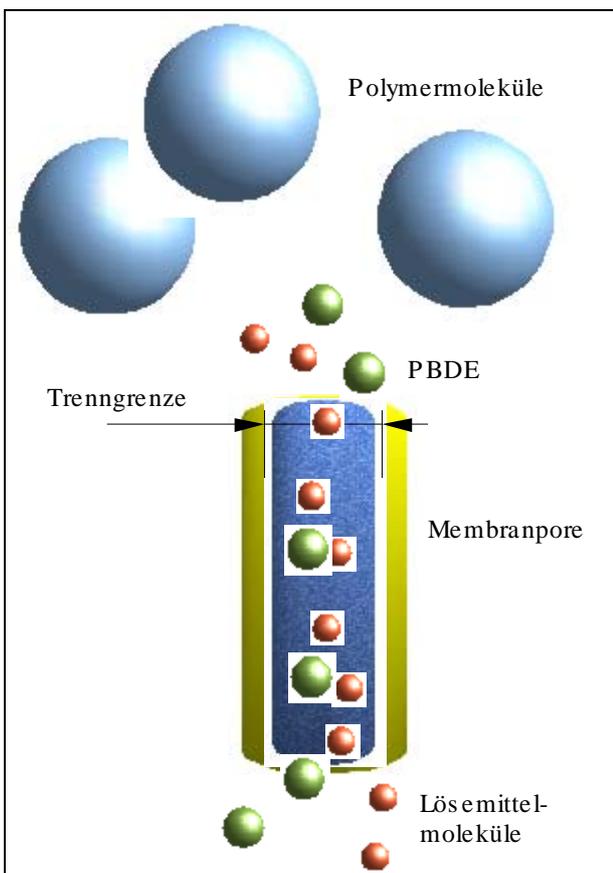
Nach den apparativen Optimierungen im Anlagenbereich konnten die von Electrocyling zur Verfügung gestellten Inputstoffströme TEZ 90 E, TEZN 80 E und TEZ 60-70 E so aufbereitet werden, dass mit dem Prozess Regranulate hergestellt wurden, deren mechanische Eigenschaftswerte den von Standard-ABS Typen entsprechen. Die Regranulate wurden zur Compoundierung und zum Spritzgießen der Fa. Polymercompound zur Verfügung gestellt.

Der Schwerpunkt der Arbeiten bis zum Projektende lag in der Verfahrensentwicklung und -optimierung zur Abreicherung der Flammschutzmittel.

Bei dem von Fa. Wietek betriebenen Recyclingverfahren werden die Kunststoffe in Lösemitteln aufgelöst und anschließend mittels einer Flashverdampfung wieder aus diesen Lösungen freigesetzt. Hierbei werden aber auch die schwerflüchtigen polybromierten Biphenylether aus der Kunststoffmatrix herausgelöst und bei der Flashverdampfung wieder in die Kunststoffmatrix integriert. Es bestand daher die Aufgabe Verfahrenswege aufzuzeigen, die es ermöglichen diese polybromierten Flammschutzmittel aus einer Kunststofflösung zu entfernen. Eine Feststoffextraktion vor dem Lösemittelprozeß erfordert eine teure Feinmahlung und es resultiert ein nur schwierig zu trocknender, jedoch von PBB/PBDE befreiter Kunststoff.

Die Ausfällung des ABS mit Heptan ist ein prinzipiell möglicher Weg, allerdings verfahrenstechnisch schwierig umzusetzen. Bei der Fällung fallen einerseits sehr klebrige Kunststoffprä-

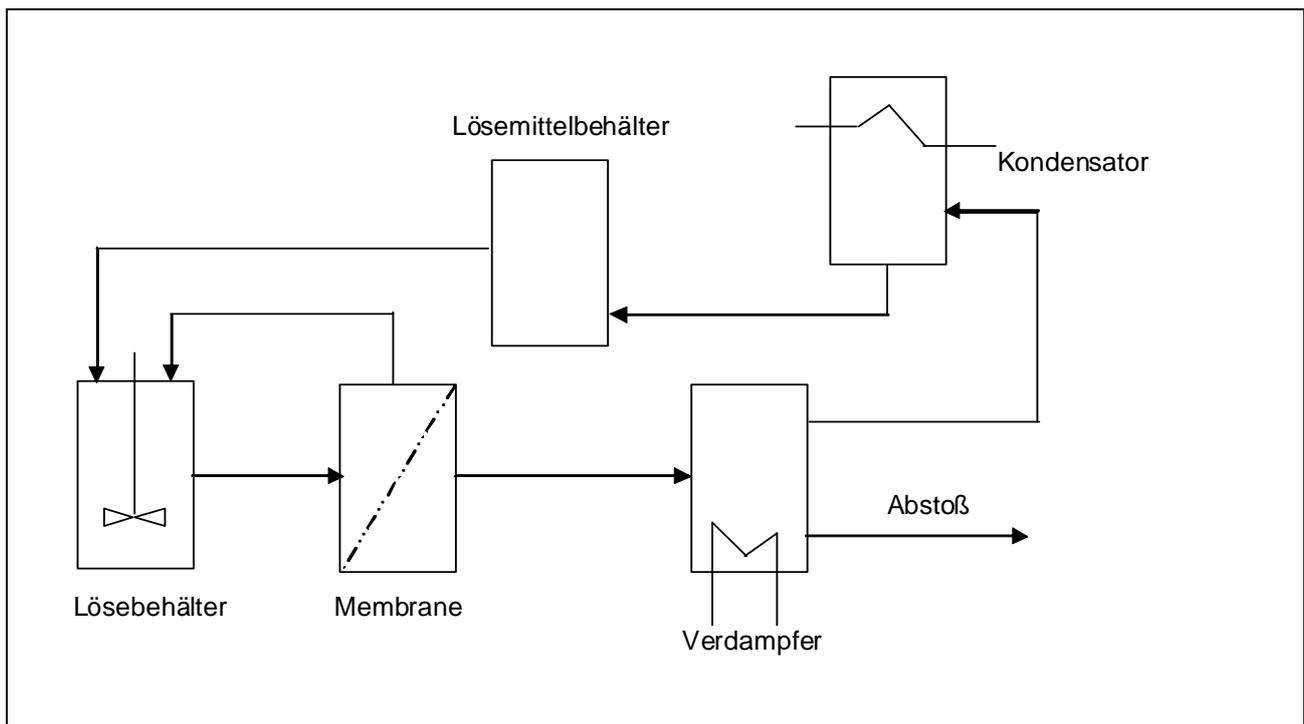
zipitate an und andererseits resultiert ein Lösemittelgemisch, welches aufwendig rektifiziert werden muss, um es wieder in seine Bestandteile zu zerlegen. Alternativ wurde die Möglichkeit der Abtrennung der Flammschutzmittel mit Membranverfahren untersucht. Prinzipiell werden bei Membranverfahren Stoffgemische dadurch getrennt, dass aufgrund einer unterschiedlichen Durchlässigkeit ein Stoff die Membran passieren kann, ein anderer nicht. Hierbei spielt die molekulare Größe eines Stoffes eine erhebliche Rolle. Man kann davon ausgehen, dass bei sehr großen Unterschieden im Molekulargewicht eine selektive Auftrennung eines Gemisches erfolgt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 34 wiedergegeben.



**Abbildung 34: Selektive Auftrennung einer Kunststofflösung**

Die Molekulargewichte der verbotenen PBDE (tetrabromiert bis oktabromiert) liegen zwischen 486 und 801 Dalton, wohingegen die Molekulargewichte der thermoplastischen Kunststoffe, die bei Elektrogeräten eingesetzt werden, zwischen 70.000 und 300.000 Dalton liegen. Aufgrund des sehr hohen Unterschiedes der Molekulargewichte der PBDEs und der eingesetzten Polymeren, bietet sich ein Membranverfahren zur Abtrennung der PBDEs an. Sieht man bei diesen Verhältnissen einen Verfahrensschritt vor, der in dieser Abbildung ständig frisches Lösemittel von oben aufbringt, so ist einleuchtend, dass dann mit der Zeit die polybromierten Diphenylether mit dem Lösemittel ausgeschleust werden.

Verfahrenstechnisch kann eine solche Apparatur wie in Abbildung 35 gezeigt, aussehen.



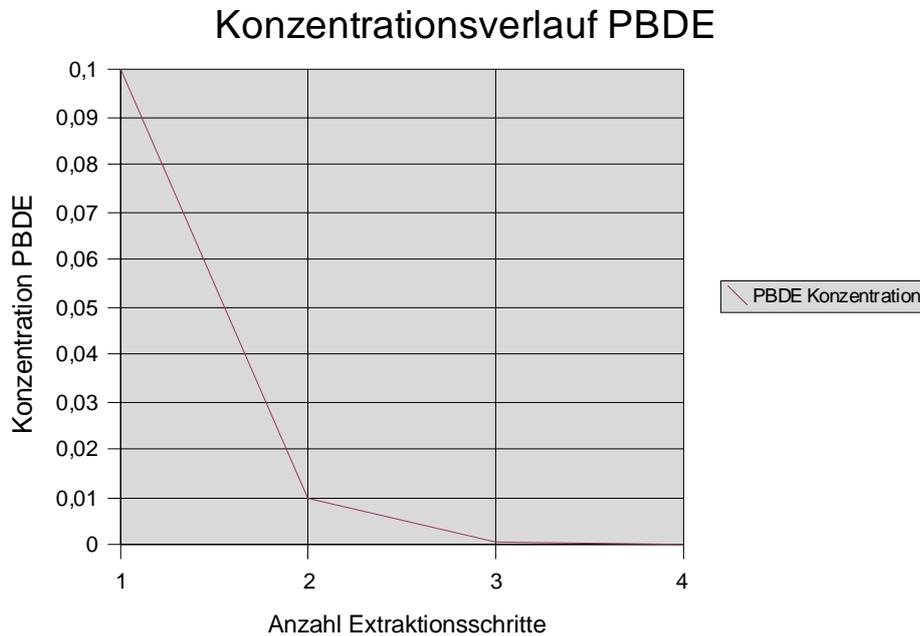
**Abbildung 35: Schematische Darstellung des Membranverfahrens**

In einem Lösebehälter wird der mit PBDE beladene Kunststoff aufgelöst. Die so erhaltene Kunststofflösung wird über eine Membran geführt, wo die Polymeren zurückgehalten werden und das Lösemittel sowie die PBDEs die Membran passieren können.

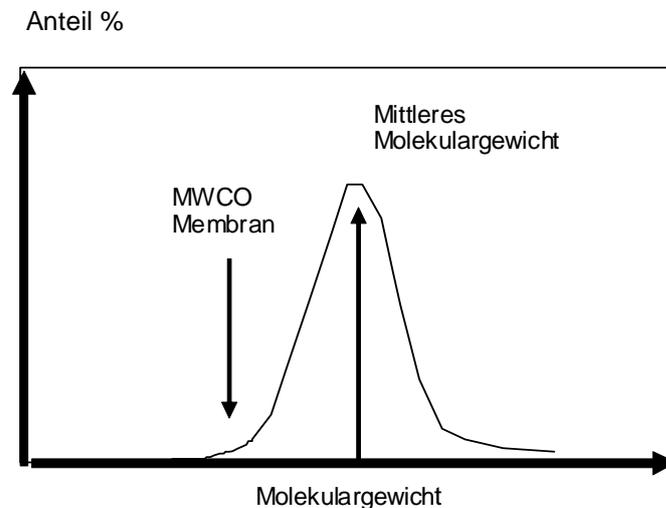
Die Permeate gelangen dann in einen Verdampfer, wo das Lösemittel verdunstet und die PBDE aufgrund ihres sehr hohen Siedepunktes zurückbleiben. Die Lösemitteldämpfe werden in einem Kondensator wieder verflüssigt, in einen Lösemittelbehälter geführt und dem Lösebehälter und somit dem Extraktionskreislauf wieder zugeführt. Dieser Ausschleusevorgang ist umso effizienter, je höher die Aufkonzentration der im Lösebehälter hergestellten Polymerlösungen ist.

Legt man beispielsweise eine etwa 1%ige Kunststofflösung vor und kann diese ohne Viskositätsprobleme auf etwa 10 % aufkonzentrieren, so wird das Volumen um den Faktor 10 reduziert und entsprechend auch das abzuführenden PBDE wird reduziert. Wird danach die Lösung wieder mit frischem Lösemittel auf die ursprüngliche Konzentration (1 %) verdünnt und der gesamte Vorgang wiederholt, so erhält man wieder eine Volumenreduktion um den Faktor 10, diesmal aber mit einer bereits um den Faktor 10 reduzierten Konzentration des PBDEs (Abbildung 36). Es resultiert also eine hyperbelförmige Abnahme der Konzentration an PBDE. Nachteilig bei dem so geführten Prozess ist, dass für jeden Extraktionsschritt eine vollständige Verdampfung des Lösemittels erforderlich wird. Dies ist aus energetischen Gesichtspunkten unbefriedigend. Das Verfahren musste aus diesem Grunde optimiert werden. Die Prozessop-

timierung resultierte in einem Gegenstromverfahren, diese ist Gegenstand einer Patentanmeldung durch Wietek Holding GmbH.



**Abbildung 36: Konzentrationsverlauf PBDE**



**Abbildung 37: Molekulargewichtsverteilung von Kunststoffen**

## 6.2.2 Membranen

Wie eingangs beschrieben finden sich sehr große Unterschiede in den Molekulargewichten. Die PBDE erreichen ca. 800 Dalton, die wiederzugewinnenden Kunststoffe liegen bei mindestens 70.000 Dalton. Wenn man berücksichtigt, dass Kunststoffe kein exaktes Molekulargewicht haben, sondern eine sogenannte Molekulargewichtsverteilung mit einem ausgeprägten Peak bei dem mittleren Molekulargewicht (Abbildung 37), so erscheint es sinnvoll, keine

Membran zu verwenden, deren Molecular Weight Cut Off (MWCO) bei 70.000 Dalton beginnt. Hier ist es sinnvoller einen MWCO zu wählen, welcher bereits am unteren Bereich der Molekular-gewichtsverteilung einsetzt, im betrachteten Fall wären dies etwa 30.000 – 40.000 Dalton.

Dies entspricht einer Porenweite von etwa 0,01 Micron und fällt somit in den Bereich der Ultrafiltrationsmembranen, die sowohl als keramische Membran als auch als Polymermembran lösemittelfest verfügbar sind.

## 7 AP4: Compoundentwicklung

### 7.1 Regranulate vor Compoundierung

Das Produkt des Löseverfahrens der Fa. Wietek ist ein Regranulat, das als Basis für die Compoundiersuche verwendet wird. Es wurden daher nicht compoundierte Regranulatproben geprüft, um das Ausgangsniveau der Werkstoffkennwerte nach dem Löseverfahren, aber vor der Compoundierung, d. h. der kunststofftechnischen Aufbereitung, zu bestimmen. Dazu wurden der MFR, der E-Modul und die Schlagzähigkeit der Regranulatproben TEZ 60-70 EL P.4.3.2, TEZ N80 EL P.4.2.2, TEZ 90 EL P.4.1.1, TEZ 90 EL P.4.1.2 und TEZ 90 EL P.4.1.3 bestimmt.

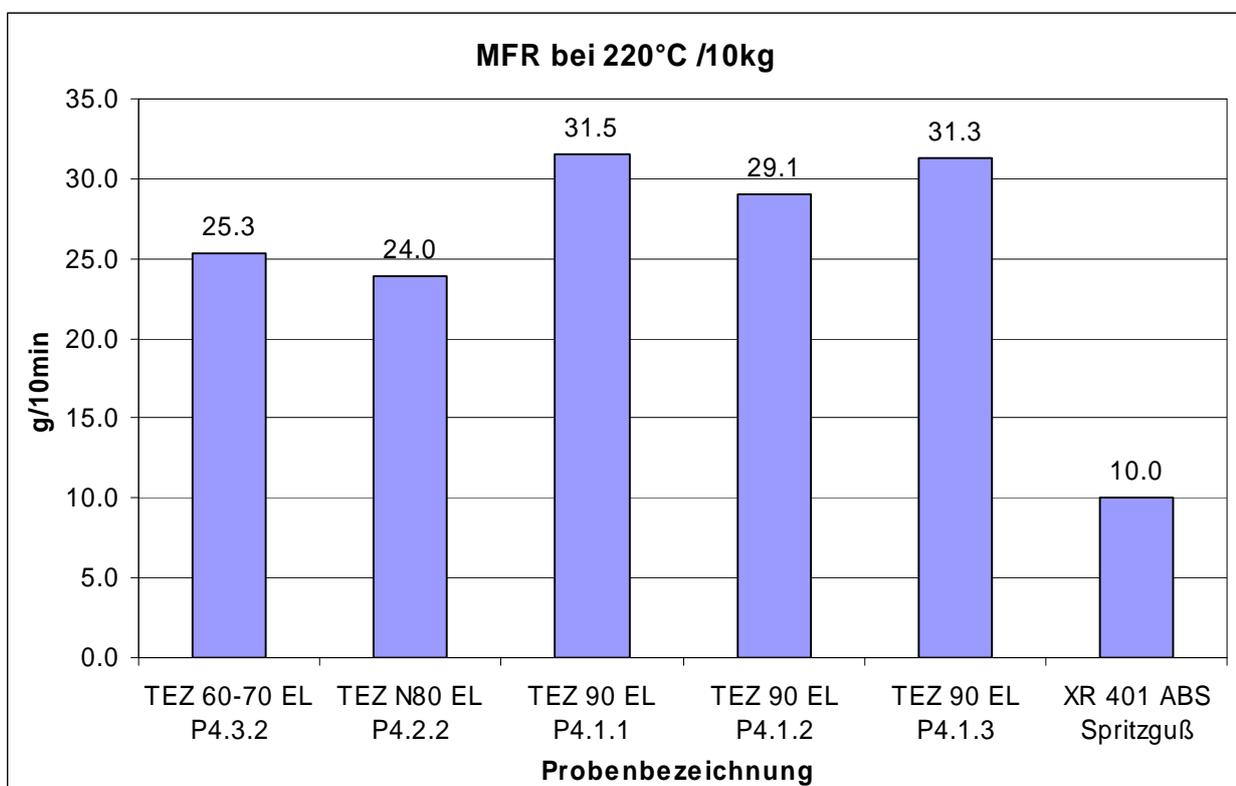


Abbildung 38: MFR-Ergebnisse der Granulatproben

Die MFR-Ergebnisse sind in Abbildung 38 zusammengefasst. Als Vergleichsmessungen wurden die Chargen TEZ 90 EL P4.1.2 und TEZ 90 EL P4.1.3 bei 200 °C und mit einer Gewichtslast von 5 kg gemessen. Im Datenblatt von LG Chem findet man beispielsweise für schlagzähes ABS XR 401 mit verbesserter Wärmestandsfähigkeit einen MFR-Wert von 10 g/10min. Der MFR-Wert aus den drei TEZ 90-Chargen ist annähernd gleich, der kleinste MFR-Wert hat die Charge TEZ N80 EL P 4.2.2 mit 24 g/10min, gefolgt von der Charge TEZ 60-70 EL P4.3.2 mit 25,3 g/10min.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Bestimmung des E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Bruchspannung aus dem Zugversuch mit Vergleichswerten aus den Datenblättern für ABS der Firma LG Chem und der Firma Kern zusammengefasst.

Die Werte für die Zugfestigkeit sind bei allen fünf Granulatproben ähnlich (Abbildung 39). Die Werte für den E-Modul aus den drei TEZ 90-Chargen sind bei 2600 N/mm<sup>2</sup> annähernd gleich. Die Werte aus den Chargen TEZ 60-70 EL P4.3.2 und TEZ N80 EL P4.2.2 liegen bei circa 2500 N/mm<sup>2</sup> und sind damit geringer.

Die Werte für die Bruchspannung sind wiederum untereinander sehr ähnlich bis auf die Probe TEZ 90 EL P4.1.1 mit einem Maximum bei 41 N/mm<sup>2</sup>.

Die Kerbschlagzähigkeitsergebnisse sind in Abbildung 40 als Balkendiagramm dargestellt. Eine hohe Kerbschlagzähigkeit besitzt die Probe TEZ 60-70 EL P4.3.2, die geringste Kerbschlagzähigkeit die Probe TEZ 90 EL P4.1.1. Höhere Werte findet man beispielsweise aus dem Datenblatt von Kern mit 22 kJ/m<sup>2</sup>.

**Tabelle 12: Zug-E-Modul der Granulatproben**

| Probenbezeichnung<br>31082007       | E-modul<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | σ-max (Zugfestigkeit)<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | σ-Bruch (Bruchspannung)<br>[N/mm <sup>2</sup> ] |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|---|
| TEZ 60-70 EL P4.3.2                 | 2487.93 ± 225.52                | 43.57 ± 0.12                                  | 35.82 ± 0.39                                    |
| TEZ N80 EL P4.2.2                   | 2479.88 ± 278.36                | 42.30 ± 0.07                                  | 35.32 ± 0.20                                    |
| TEZ 90 EL P4.1.1                    | 2651.26 ± 190.61                | 41.03 ± 2.51                                  | 41.03 ± 2.51                                    |
| TEZ 90 EL P4.1.2                    | 2614.97 ± 233.77                | 45.83 ± 0.24                                  | 38.42 ± 1.45                                    |
| TEZ 90 EL P4.1.3                    | 2575.46 ± 188.16                | 43.03 ± 0.12                                  | 36.17 ± 0.75                                    |
| <b>XR 401 ABS Spritzguß LG Chem</b> | <b>2600</b>                     | <b>48</b>                                     | -   |
| <b>ABS Datenblatt Kern</b>          | <b>2400</b>                     | <b>37</b>                                     | -   |

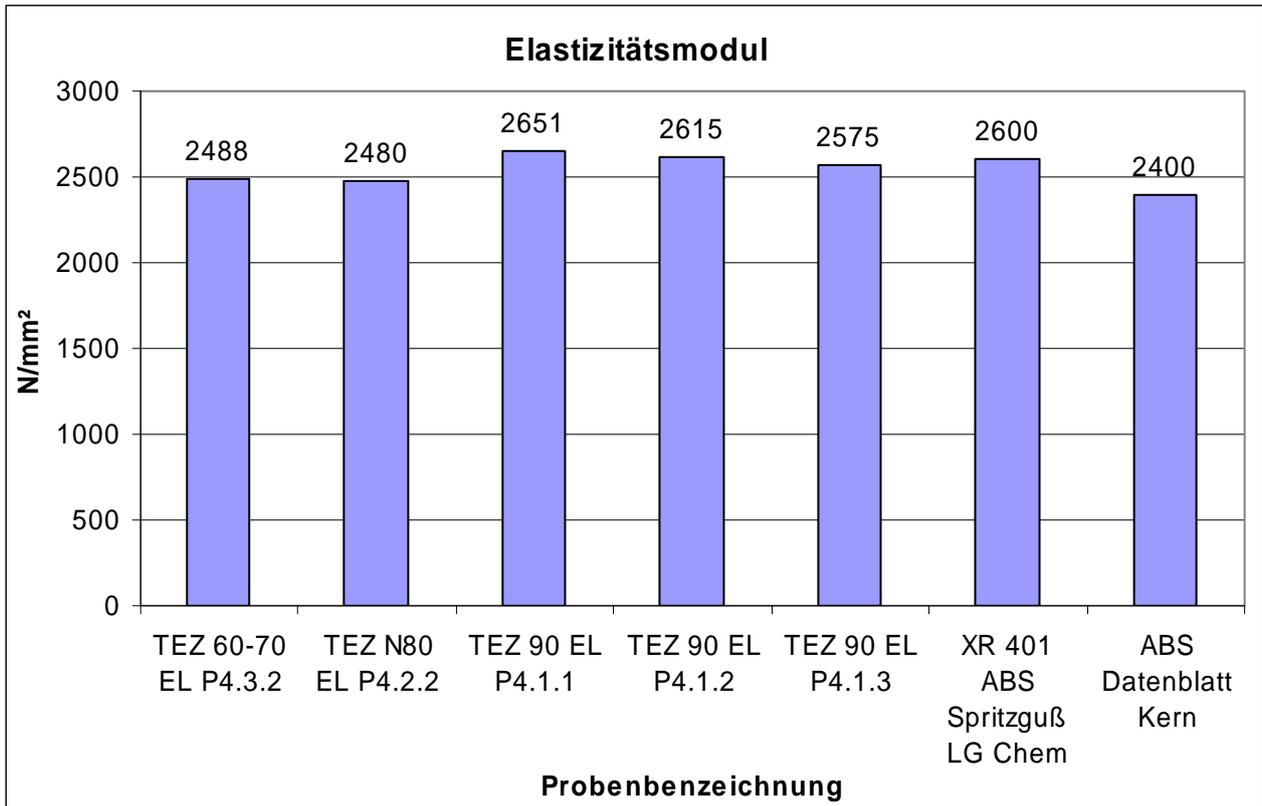


Abbildung 39: Zug-E-Modul der Granulatproben

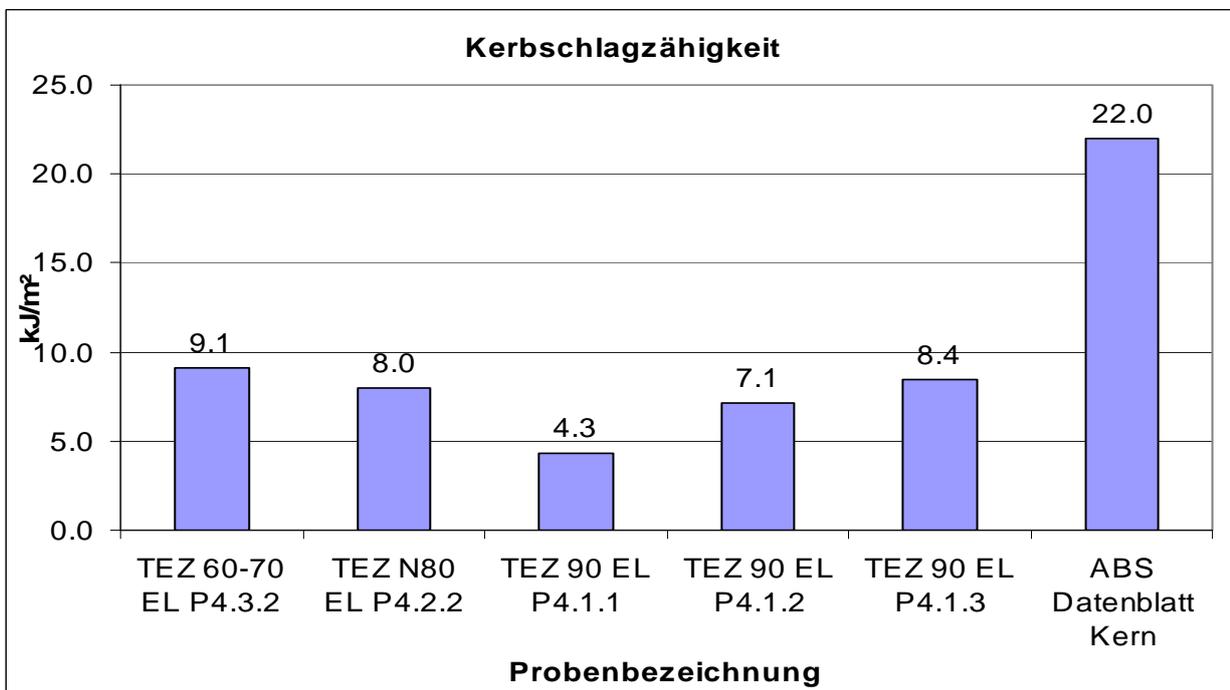


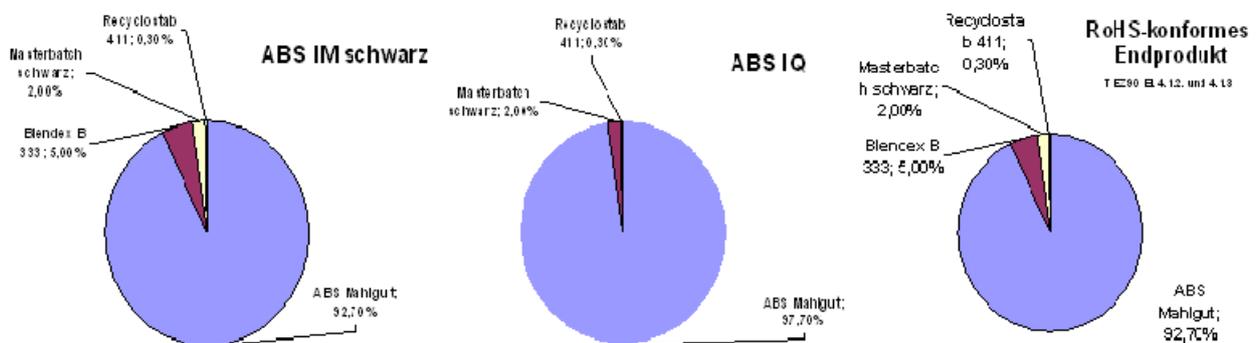
Abbildung 40: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Granulatproben

## 7.2 Vorgehensweise und Rezeptur der Compoundierung

Für die Compoundentwicklung der Granulatproben wurden unterschiedliche Materialprüfungen vorgenommen, um die Eigenschaften der Kunststoffe zu charakterisieren. Es wurden im Vorfeld der Melt Flow Index bzw. die Melt Flow Rate, die Kerbschlagzähigkeit und der Elastizitätsmodul bestimmt.

Die Bezeichnung "ABS-Mischprobe" besteht aus einem Gemisch von ABS aus unterschiedlichen ABS-Fractionen, die zusammengebracht wurden und so eine Identifikation bzw. Rezepturangabe nicht mehr möglich ist. Die wurde dennoch ausgeprüft, da das Prüfergebnis als mittlerer, realitätsnaher Kennwertbereich angesprochen werden kann. Die Bezeichnungen dafür lauten „ABS-Mischprobe“ für das nicht genau definierte ABS-Gemisch, „ABS 10-01“ für die compoundingierten ABS-Mischprobe mit Stabilisator Recyclostab und „ABS 10-02“ für die compoundingierten ABS-Mischprobe mit Blendex.

Die Proben TEZ 60-70 EL P4.3.3 und TEZ 60-70 EL P4.3.2, TEZ N80 EL P4.2.2 und TEZ 90 EL P4.1.3 und TEZ 90 EL P4.1.1 wurden einmal mit BLENDX B 333 und einmal ohne BLENDX B 333 compoundingiert. Die Proben 21.08.2009TEZ EL P4.1.2 und P4.1.3 wurden nur mit BLENDX B 333 compoundingiert. Diese Proben stammen aus dem Membranverfahren und sind RoHS-konform. Die Rezepturen sind in Abbildung 41 und in Tabelle 13 dargestellt. Danach fanden erneut mechanische Prüfungen statt, wie die Bestimmung der Melt Volume Rate (MVR), der E-Modul, der Kerbschlagzähigkeit und der Schlagzähigkeit ungekerbt.



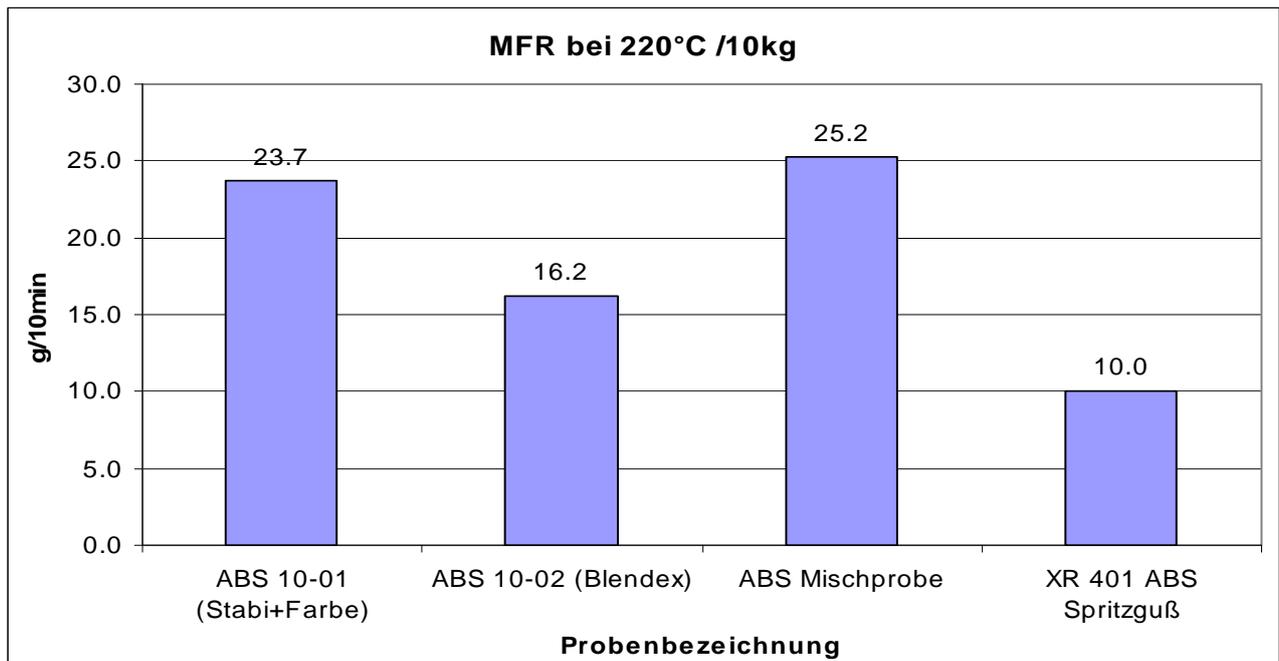
**Abbildung 41: Rezeptur mit BLENDX B 333 (links und rechts) und ohne BLENDX (Mitte)**

**Tabelle 13: Rezeptur für die ABS-Proben**

|                        | ABS IM schwarz<br>TEZ 60-70 EL            | ABS IM schwarz<br>TEZ N80EL   | ABS IM schwarz TEZ 90<br>EL            | Einheit |
|------------------------|---|-------------------------------|--|---------|
| Bezeichnung<br>Mahlgut | 31.08.07 TEZ 60-70<br>EL P4.3.3 u. P4.3.2 | 31.08.07 TEZ N80<br>EL P4.2.2 | 31.08.07 TEZ 90 EL<br>P4.1.3 u. P4.1.1 |         |
| ABS Mahlgut            | 92.70                                     | 92.70                         | 92.70                                  | [%]     |
| Blendex B 333          | 5.00                                      | 5.00                          | 5.00                                   | [%]     |
| Masterbatch<br>schwarz | 2.00                                      | 2.00                          | 2.00                                   | [%]     |
| Recyclostab 411        | 0.30                                      | 0.30                          | 0.30                                   | [%]     |
|                        | ABS IQ TEZ 60-70 EL                       | ABS IQ TEZ N80EL              | ABS IQ TEZ 90 EL                       | Einheit |
| Bezeichnung<br>Mahlgut | 31.08.07 TEZ 60-70<br>EL P4.3.3 u. P4.3.2 | 31.08.07 TEZ N80<br>EL P4.2.2 | 31.08.07 TEZ 90 EL<br>P4.1.3 u. P4.1.1 |         |
| ABS Mahlgut            | 0.98                                      | 0.98                          | 0.98                                   | [%]     |
| Masterbatch<br>schwarz | 0.02                                      | 0.02                          | 0.02                                   | [%]     |
| Recyclostab 411        | 0.00                                      | 0.00                          | 0.00                                   | [%]     |
|                        | RoHS-konformes<br>Endprodukt [%]          | k. A.                         | k.A.                                   | k.A.    |
| Bezeichnung<br>Mahlgut | 21.08.09 TEZ 90 EL<br>P4.1.2.u. P4.1.3    | k.A.                          | k.A.                                   | k.A.    |
| ABS Mahlgut            | 92.70                                     | k.A.                          | k.A.                                   | k.A.    |
| Blendex B 333          | 5.00                                      | k.A.                          | k.A.                                   | k.A.    |
| Masterbatch<br>schwarz | 2.00                                      | k.A.                          | k.A.                                   | k.A.    |
| Recyclostab 411        | 0.30                                      | k.A.                          | k.A.                                   | k.A.    |

### 7.3 Compounds

In Abbildung 42 sind die MFR-Ergebnisse der Compoundproben dargestellt. Die Mischfraktion und die compoundierte Mischfraktion mit Stabilisator weisen ein ähnliches Verhalten bezüglich der MFR auf, während die compoundierte Mischfraktion mit Blendex den geringsten Wert mit 16,2 g/10min aufweist. Eine Neuware-Referenzprobe (XR401 ABS) liegt jedoch deutlich darunter (Abbildung 40).



**Abbildung 42: MFR-Ergebnisse der Compoundproben**

Die MVR-Ergebnisse weiterer Proben sind in Abbildung 43 zusammengefasst. Im Datenblatt von INEOS ABS findet man beispielsweise für Lustran ABS M205FC einen MVR-Wert von 20 cm<sup>3</sup>/10min. Der kleinste MVR-Wert besitzt die Probe TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 mit BLENDEX B 333 mit 9,8 cm<sup>3</sup>/10min, der größte MVR-Wert zeigt die Probe ABS IQ TEZ 90 EL ohne BLENDEX B 333 mit 31,2 cm<sup>3</sup>/10min.

Die Werte für den E-Modul der Mischfraktion und die compoundierte Mischfraktion mit Stabilisator bzw. mit Blendex sind in Abbildung 44 zu sehen. Die Werte der Mischfraktion und der compoundierten Mischfraktion mit Stabilisator sind vergleichbar mit den Werten der Regranulatproben, während die compoundierte Mischfraktion mit Blendex den geringsten Wert mit 2214 N/mm<sup>2</sup> aufweist

Abbildung 45 zeigt weitere Ergebnisse der E-Modulbestimmung. Als Vergleichswerte dient der E-Modul aus den Datenblättern für ABS der Firma LG Chem mit dem Wert 2600 N/mm<sup>2</sup> und der E-Modul der Firma Kern mit dem Wert 2400 N/mm<sup>2</sup> sowie der E-Modul von INEOS Lustran ABS M205FC mit 2550 N/mm<sup>2</sup>.

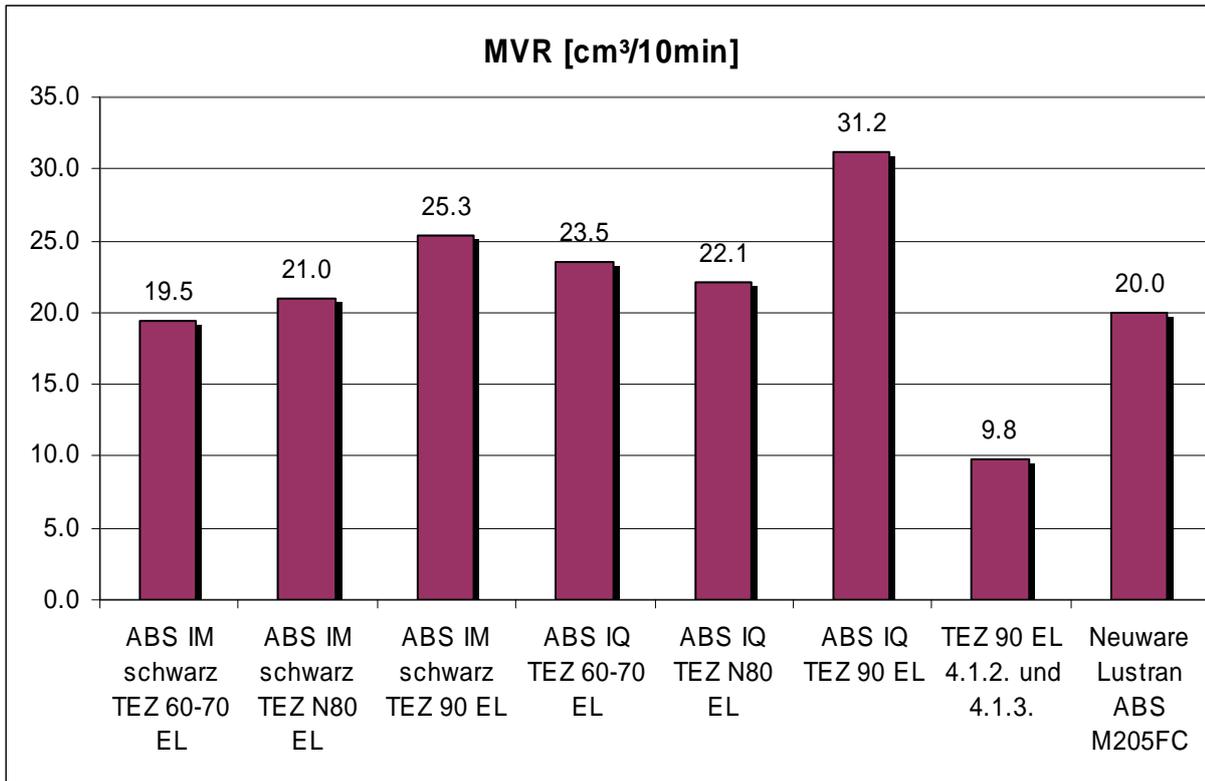


Abbildung 43: MVR-Ergebnisse der Granulatproben mit und ohne BLENDIX B 333

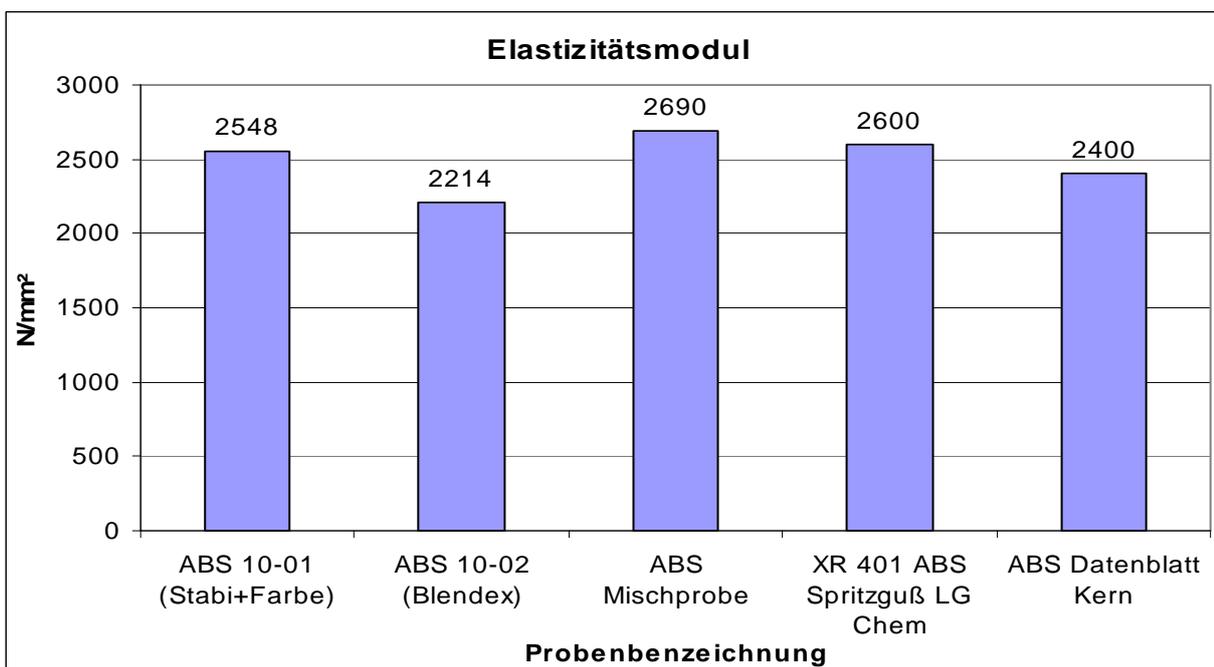
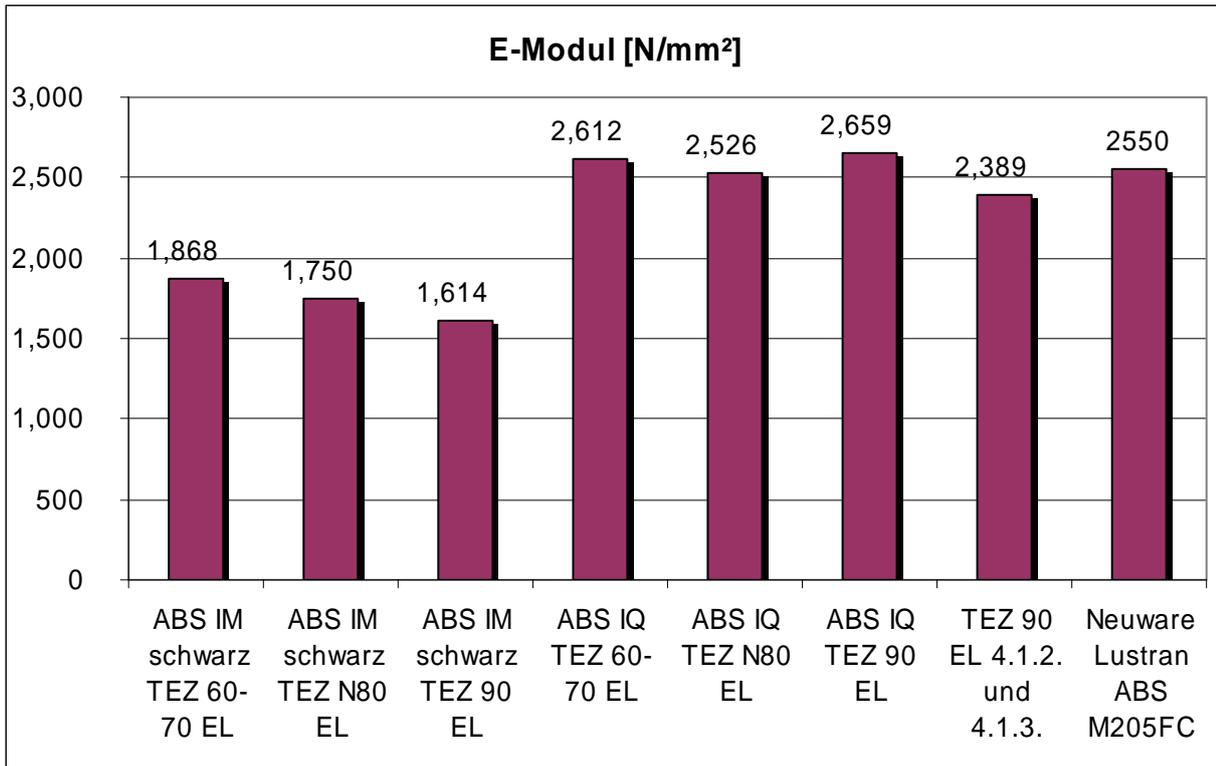


Abbildung 44: E-Modul der Compoundproben

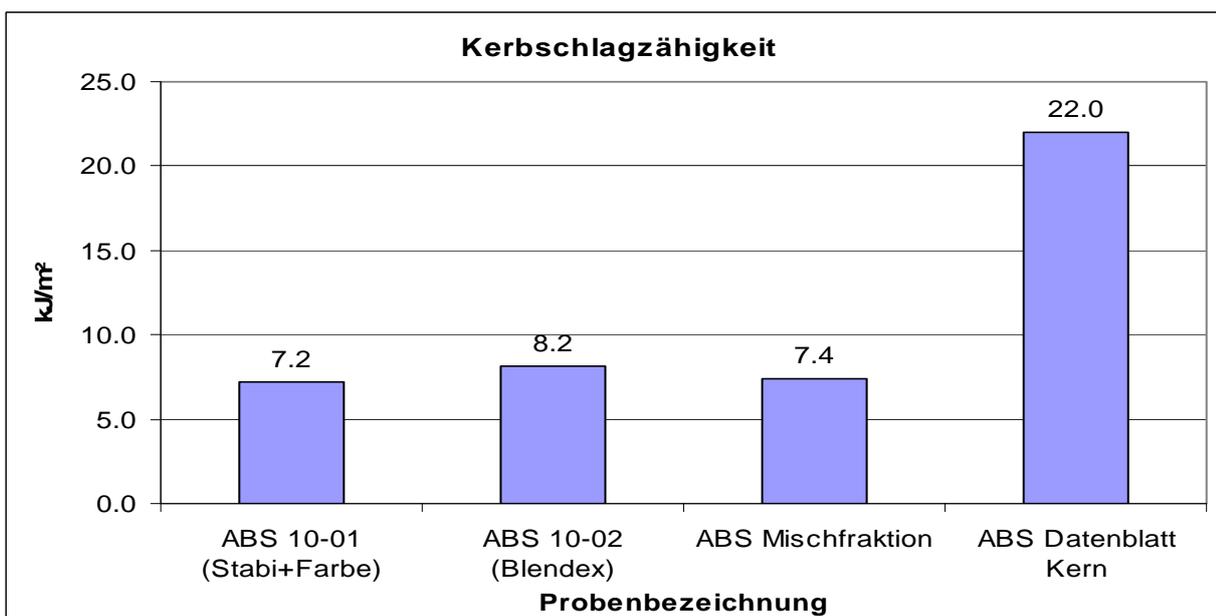


**Abbildung 45: Zug-E-Modul der Granulatproben mit und ohne BLENDX B 333**

Die E-Modulwerte der Proben mit dem Additiv BLENDX B 333 sind untereinander annähernd gleich und weisen kleinere E-Modulwerte auf wie die Proben ohne das Additiv BLENDX B 333. Die Probe ABS IM TEZ 90 EL hat mit 1614 N/mm<sup>2</sup> den kleinsten E-Modulwert.

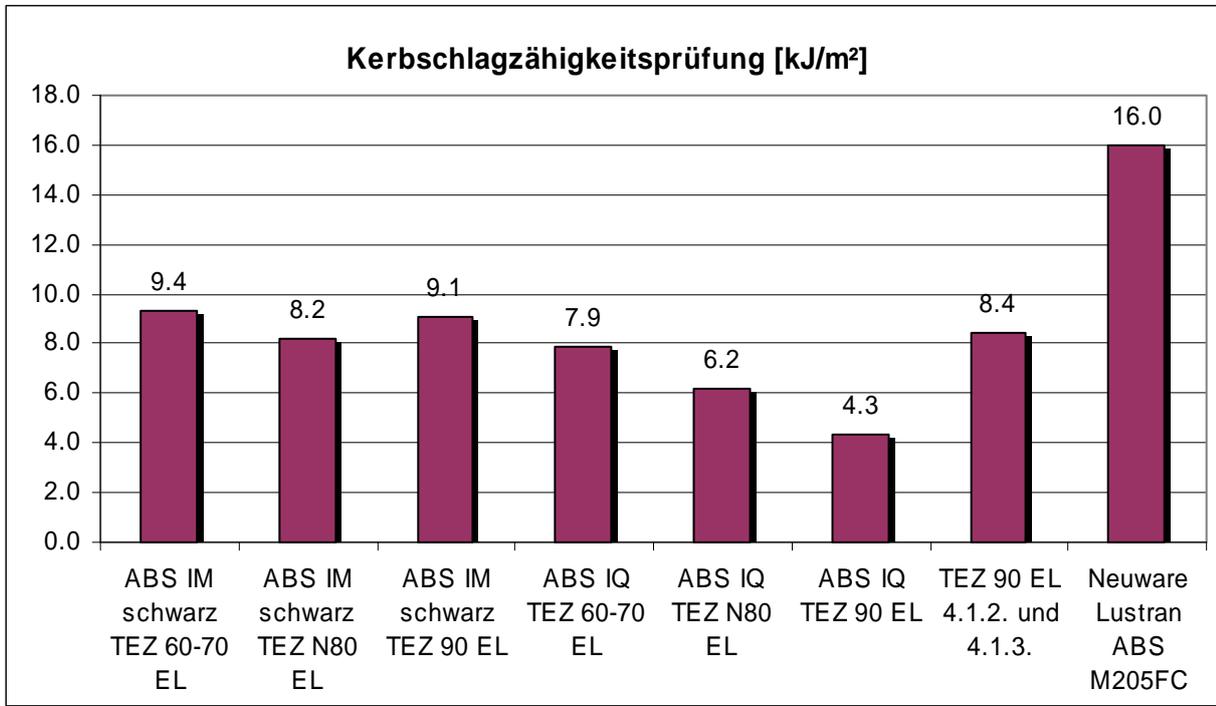
Die Proben ohne das Additiv sind nahezu identisch.

Abbildung 46 fasst die Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Compoundproben zusammen. Die Mischfraktion und die compoundingierten Mischfraktionen sind vergleichbar mit den Werten der Regranulatproben.

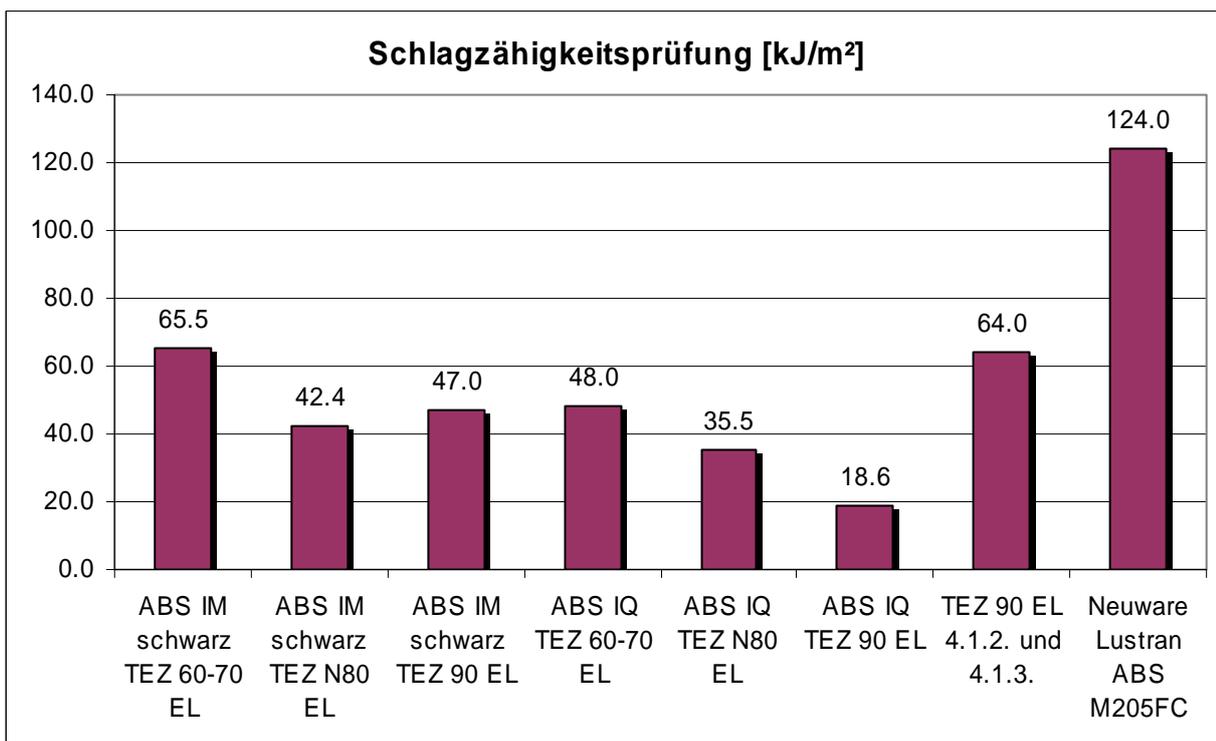


**Abbildung 46: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Compoundproben**

Weitere Kerbschlagzähigkeitsergebnisse sind in Abbildung 47 veranschaulicht. Im Datenblatt von INEOS ABS findet man für Lustran ABS M205FC einen Referenzwert von 16 kJ/m<sup>2</sup>. Die höchste Kerbschlagzähigkeit besitzt die Probe ABS IM TEZ 60-70 EL mit BLENDIX B 333 mit 9,4 kJ/m<sup>2</sup>, die geringste Kerbschlagzähigkeit die Probe ABS IQ TEZ 90 EL ohne das Additiv mit 4,3 kJ/m<sup>2</sup>.



**Abbildung 47: Kerbschlagzähigkeitsergebnisse der Granulatproben mit und ohne BLENDIX B 333**



**Abbildung 48: Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfung mit und ohne BLENDIX B 333**

Die Ergebnisse der ungekerbten Schlagzähigkeit sind in Abbildung 48 dargestellt. Im Datenblatt von INEOS ABS findet man für Lustran ABS M205FC einen Referenzwert von  $16124 \text{ kJ/m}^2$ . Die höchste Schlagzähigkeit besitzt die Probe mit BLENDIX B 333 ABS IM TEZ 60-70 EL mit  $65,5 \text{ kJ/m}^2$ , gefolgt von der Probe TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 mit  $64,0 \text{ kJ/m}^2$ . Die geringste Schlagzähigkeit hat die Probe ABS IQ TEZ 90 EL ohne BLENDIX B 333 mit  $18,6 \text{ kJ/m}^2$ .

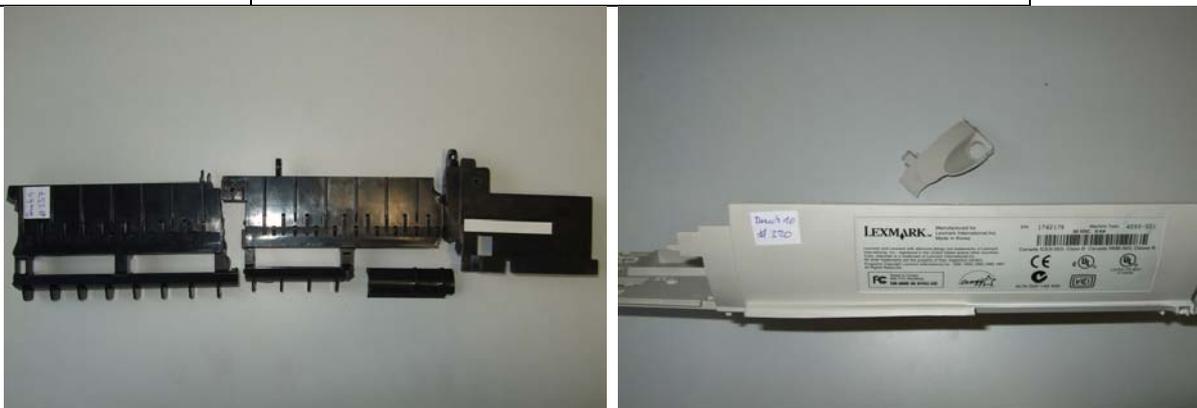
## 8 AP1: Ergebnisse der Charakterisierung und chemischen Aufbereitung

### 8.1 RoHS-Konformität von EAG

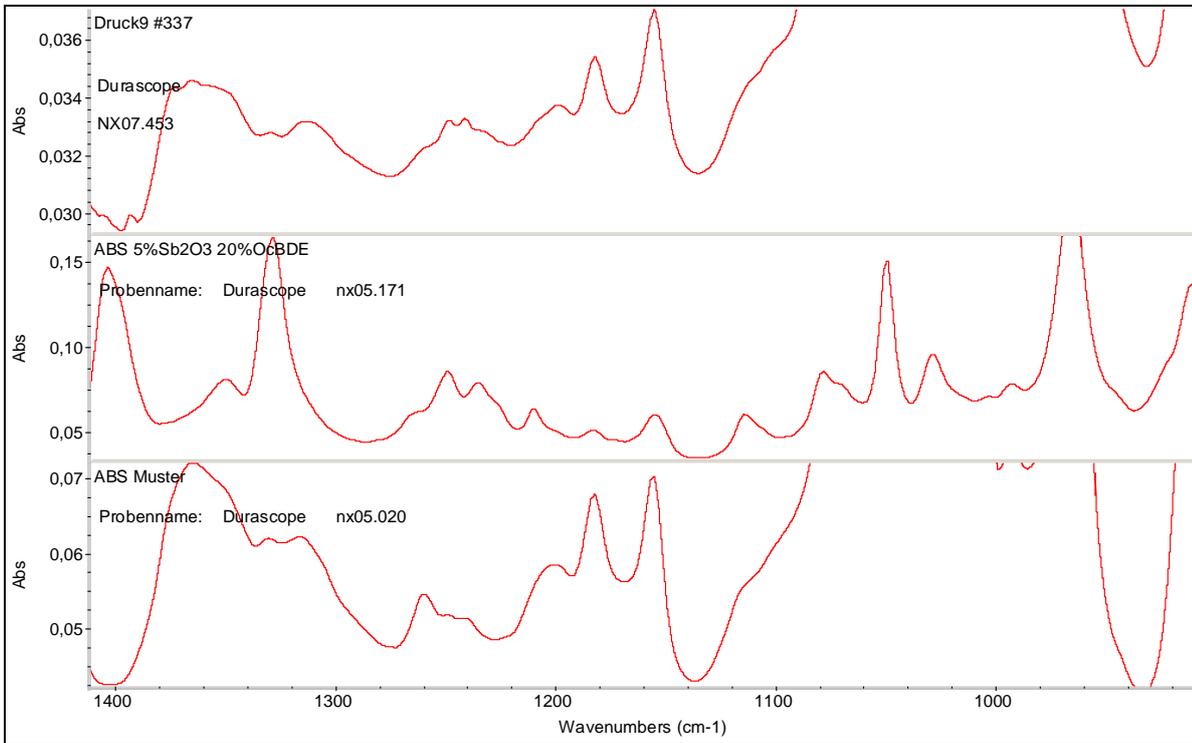
Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse verschiedener EAG von ECG. Die Proben sind im Hinblick auf RoHS unbedenklich. Die Infrarotspektren von zwei Bauteilen aus der Kategorie Drucker 9 und Drucker 10 (Abbildung 49) weisen darauf hin, dass geringe Mengen an Octabromdiphenylether vorhanden sein können (siehe dazu die vergrößerten Auszüge aus dem IR-Spektrum in Abbildung 50 und Abbildung 51). Darüber hinaus zeigt die Tabelle die im IR nachweisbaren, nicht verbotenen anderen Flammschutzmittel.

**Tabelle 14: RoHS-Konformität anderer EAG von ECG**

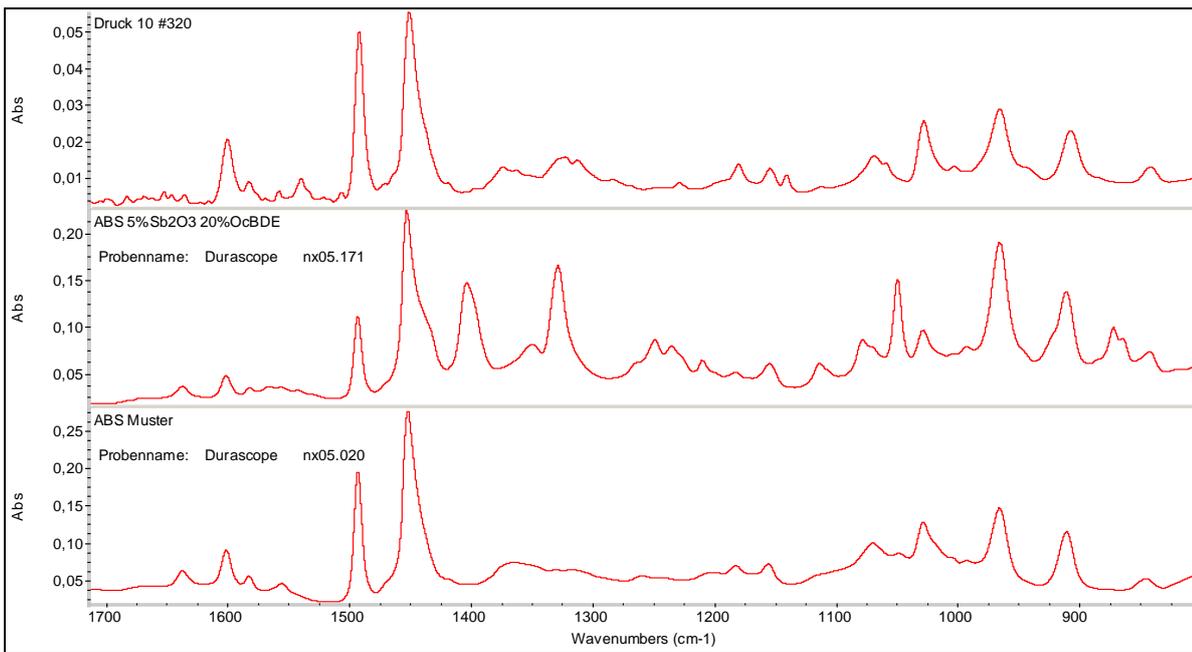
| Name       | IR Analyse auf Octa-PBDE                  |
|------------|---|
| Drucker-09 | nachweisbare Mengen im IR möglich         |
| Drucker-10 | nachweisbare Mengen im IR möglich         |
| Drucker-16 | PBT bromiertes Polystyrol, Antimontrioxid |
| Drucker-17 | PBT bromiertes Polystyrol, Antimontrioxid |
| Drucker-18 | PBT bromiertes Polystyrol, Antimontrioxid |
| LAN-01     | TBBPA Tetrabrombisphenol, Antimontrioxid  |
| LAN-02     | TBBPA Tetrabrombisphenol, Antimontrioxid  |
| T-Fax-02   | DeBDPE                                    |



**Abbildung 49: Proben Drucker 9 (links) und Drucker 10 (rechts)**



**Abbildung 50: IR-Spektrum der Probe Drucker-9**



**Abbildung 51: IR-Spektrum der Probe Drucker-10**

## 8.2 ABS-Kunststoffproben

### 8.2.1 RoHS-Konformität der Ausgangsmahlgüter

Die Tabellen 15 bis Tabelle 17 zeigen die Ergebnisse des RoHS - Screenings nach IEC 62321. Es wurden 14 Einzelmessungen der Fraktionen mit 60 - 70 % ABS, 14 Einzelmessungen mit 80 % ABS und 9 Messungen mit der Probe > 90 % ABS durchgeführt. Für jede Messung wurde neues Probenmaterial verwendet. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der Proben mit einem Anteil von 60-70 % ABS. Sechs von 14 Analysen sind nicht RoHS-konform aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes.

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Proben mit einem Anteil von 80 % ABS zusammengefasst. Elf von 14 Analysen sind nicht RoHS-konform aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes und 3 Analysen sind aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes als "grenzwertig" einzustufen. Bei den ABS >90 % -Proben (Tabelle 17) sind 3 Analysen von 9 nicht RoHS konform aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes.

**Tabelle 15: RoHS Screening der Fraktion mit 60 - 70 % ABS**

| Name               | Units | Cd   | Pb    | Br    | Hg | Cr    | Sb    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|----|-------|-------|
| 27022007M60-70E-1  | ppm   | <100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-2  | ppm   | >100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007M60-70E-3  | ppm   | >100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-4  | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007M60-70E-5  | ppm   | >100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-6  | ppm   | >100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-7  | ppm   | <100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-8  | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007M60-70E-9  | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007M60-70E-10 | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-11 | ppm   | >100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007M60-70E-12 | ppm   | >100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70E-13 | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007M60-70-14  | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | <1000 |

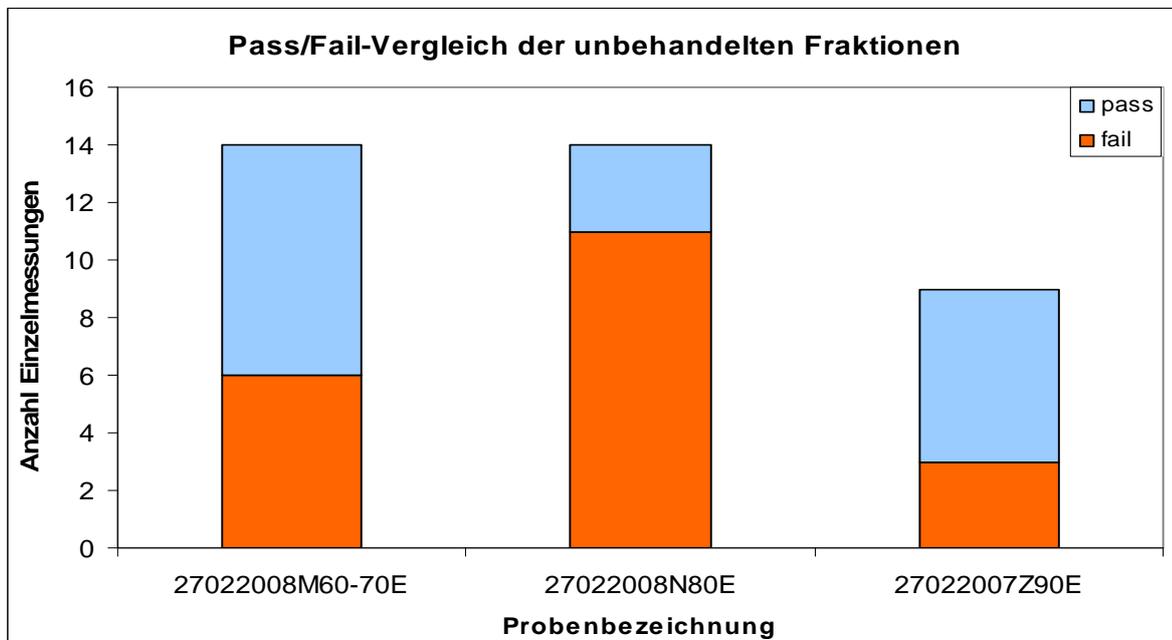
**Tabelle 16: RoHS Screening der Fraktion mit 80 % ABS**

| Name            | Units | Cd          | Pb    | Br    | Hg | Cr        | Sb    |
|-----------------|-------|-------------|-------|-------|----|-----------|-------|
| 27022007N80E-1  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-2  | ppm   | >100        | <1000 | <1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-3  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-4  | ppm   | grenzwertig | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-5  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-6  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-7  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-8  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-9  | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-10 | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-11 | ppm   | grenzwertig | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | <1000 |
| 27022007N80E-12 | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-13 | ppm   | >100        | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | >1000 |
| 27022007N80E-14 | ppm   | grenzwertig | <1000 | >1000 | -  | <100<br>0 | <1000 |

**Tabelle 17: RoHS Screening der Fraktion mit >90 % ABS**

| Name             | Units | Cd   | Pb    | Br    | Hg | Cr    | Sb    |
|------------------|-------|------|-------|-------|----|-------|-------|
| 27022007TEZ90E-1 | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007TEZ90E-2 | ppm   | >100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-3 | ppm   | <100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-4 | ppm   | <100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-5 | ppm   | >100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-6 | ppm   | >100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-7 | ppm   | <100 | <1000 | <1000 | -  | <1000 | <1000 |
| 27022007TEZ90E-8 | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |
| 27022007TEZ90E-9 | ppm   | <100 | <1000 | >1000 | -  | <1000 | >1000 |

Die Abbildung 52 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Form eines Balkendiagramms wieder. Zusammenfassend kann man sagen, dass Cadmium oft, Brom fast immer ein Problem darstellt. Allerdings ist noch nicht nachgewiesen, dass Brom aus den recycelten Stoffen (PBB/PBDE) stammt.

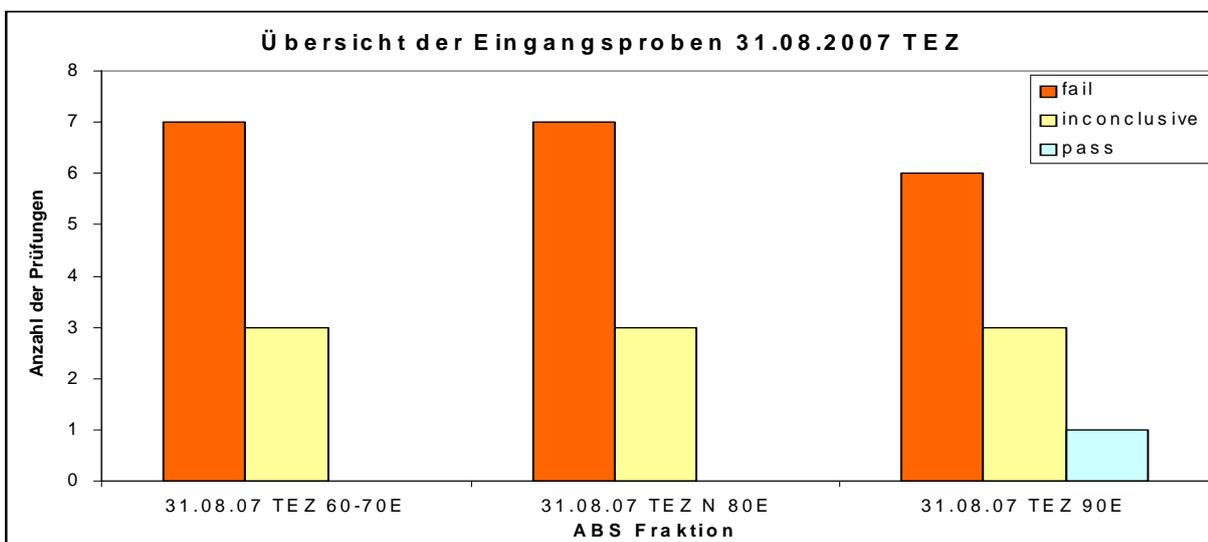


**Abbildung 52 : Pass - Fail-Vergleich der unbehandelten Fraktionen**

## 8.2.2 RoHS-Konformität der Proben aus dem Löseverfahren

Im Balkendiagramm in Abbildung 53 sind die Ergebnisse der RoHS-Analysen des Eingangsmaterials, das von ECG an Wietek zur Weiterverarbeitung geliefert wurde, dargestellt. Von jeder Fraktion wurden jeweils 10 Proben analysiert. Der Arbeitsablauf ist vergleichbar mit den Proben, die am 27.02.2008 im ICT eingetroffen sind (Kapitel 8.1.1). Es wurden flüssige Proben aus dem Prozess entnommen, die vor der Analyse mit einem Blaubandfilter gereinigt wurden. Die Ergebnisse der Bromkonzentrationen der Lösemittel-trockenrückstände (d.h. der Polymere aus dem Löseverfahren von unterschiedlichen ABS Fraktionen) sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 18 zeigt die RoHS-Ergebnisse der daraus hergestellten Regranulate.



**Abbildung 53: RoHS-Konformität des Eingangsmaterials von ECG an Wietek**

**Tabelle 18: RoHS-Konformität der Regranulatproben von Wietek**

| Name                    | Result | Cd [ppm] | Br [ppm] | Sb [ppm] |
|-------------------------|--------|----------|----------|----------|
| 310807TEZ90EL p4.1.2    | fail   | 371,5    | 14946,6  | 6095,1   |
| 310807TEZ60-70EL p4.3.2 | fail   | 459,5    | 13947,7  | 8006,9   |
| 310807TEZ90EL p4.1.3    | fail   | 447,0    | 19513,3  | 10152,1  |
| 310807TEZ90NEL p4.2.2   | fail   | 538,1    | 6580,5   | 4083,1   |
| 310807TEZ90EL p4.1.1    | pass   | 72,9     | 6861,4   | 2148,1   |

**Tabelle 19: Bromkonzentration der ABS-Polymere (Lösemittel-trockenrückstände)**

| ABS Anteil | Elektro-cycling | Lösemittel-verfahren | Verarbeit-ungsstatus | ABS Anteil<br>input | Konzen-tration | Entnahme-sektor | Verweil-zeit | Bromwert<br>[ppm] |
|------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|-----------------|--------------|-------------------|
| 60-70      | E               | L                    | P3                   | 3                   | 2              | m               | 1            | 8860              |
| 60-70      | E               | L                    | P3                   | 3                   | 2              | m               | 3            | 9473              |
| 60-70      | E               | L                    | P3                   | 3                   | 2              | u               | 1            | 7664              |
| 60-70      | E               | L                    | P3                   | 3                   | 2              | u               | 3            | 6634              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | o               | 1            | 7159              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | o               | 3            | 7162              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | m               | 1            | 7697              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | m               | 3            | 5977              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | u               | 1            | 7429              |
| 80         | E               | L                    | P3                   | 2                   | 2              | u               | 3            | 6056              |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 1              | o               | 3            | 10113             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 1              | m               | 3            | 18803             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 1              | u               | 3            | 9799              |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 2              | m               | 1            | 12754             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 2              | m               | 3            | 14259             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 2              | u               | 1            | 11409             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 2              | u               | 3            | 14590             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 3              | o               | 1            | 16326             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 3              | o               | 3            | 19477             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 3              | u               | 1            | 18515             |
| 90         | E               | L                    | P3                   | 1                   | 3              | u               | 3            | 18802             |
| 80         | E               | L                    | P2                   | 2                   | 2              | o               | 0            | 6971              |
| 90         | E               | L                    | P2                   | 1                   | 1              | o               | 0            | 5408              |

### 8.2.3 RoHS-Konformität der Regranulate

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse des RoHS-Screenings der bereits untersuchten Proben dargestellt, und nachdem diese dem Wietek-Verfahren unterworfen wurden. Es wurde die gesamte Probe gemessen, und es wurde jeweils eine Teilprobe davon entnommen. Die Ergebnisse stimmen stets überein.

Die Fraktion 27022007M60-70EL ist aufgrund des Cadmiumgehalts als "grenzwertig" zu betrachten. Der Cadmiumgehalt der Fraktion 27022007N80EL ist vor und nach dem Wietek-Verfahren weit über dem RoHS-Grenzwert von 100 ppm. Als einzige Probe erfüllt die Fraktion 27022007Z90EL die RoHS-Richtlinie. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die RoHS-Richtlinie auf diese Weise nicht eingehalten werden kann.

**Tabelle 20: RoHS Screening der 3 Fraktionen nach dem Wietek-Verfahren**

| Name             | Units | Cd          | Pb    | Br        | Hg | Cr        | Sb        |
|------------------|-------|-------------|-------|-----------|----|-----------|-----------|
| 27022007M60-70EL | ppm   | grenzwertig | <1000 | >100<br>0 | -  | <100<br>0 | >100<br>0 |
| 27022007N80EL    | ppm   | >100        | <1000 | >100<br>0 | -  | <100<br>0 | <100<br>0 |
| 27022007Z90EL    | ppm   | <100        | <1000 | >100<br>0 | -  | <100<br>0 | <100<br>0 |

Die Analysenergebnisse der unbehandelten Proben stimmen mit den Analysenergebnissen der behandelten Proben überein: Die Proben 27022007N80E und 27022007N80EL, das heißt Eingangprobe und dazugehörige behandelte Fraktion aus dem Löseverfahren sind aufgrund des nicht erlaubten Cadmiumgehaltes nicht RoHS-konform. Die Proben 27022007M60-70E und 27022007M60-70EL sind aufgrund des Cadmiumgehaltes als grenzwertig zu betrachten. Die Proben 27022007Z90E und 27022007Z90EL sind RoHS-konform (Tabelle 21).

**Tabelle 21: Ergebnistabelle der unbehandelten und behandelten ABS Fraktion**

| Probenbezeichnung<br><b>vor</b> dem Löseverfahren | RoHS-<br>Ergebnisse | Probenbezeichnung<br><b>nach</b> dem Löseverfahren | Cd mittels XRF<br>Grenzwert 100 ppm<br>Angaben in ppm |
|---|---------------------|--|---|
| 27022007M60-70E                                   | grenzwertig         | 27022007M60-70EL                                   | 115 +/- 18  |
| 27022007N80E                                      | fail                | 27022007N80EL                                      | 290 +/- 22  |
| 27022007Z90E                                      | pass                | 27022007Z90EL                                      | 75 +/- 16   |

### 8.2.4 Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse

Es wurden Regranulatproben analysiert (Tabelle 22). Die Resultate zeigen, dass Analysen mittels Röntgenbeugung für diese Proben nicht geeignet sind (Anhang: Messprotokolle mittels Röntgenbeugungsanalyse). Der Anteil an kristallinen Mengen in den Kunststoffproben ist zu gering, um aussagekräftige Ergebnisse erzielen zu können. Die Anteile der interessanten Elemente wie Blei, Brom, Quecksilber, und Brom Cadmium liegen unter der Bestimmungsgrenze (1 %) der Röntgenbeugungsanalyse.

**Tabelle 22: Proben für die XRD-Analyse**

| Probenbezeichnung     | Ergebnis mittels XRD         |
|-----------------------|------------------------------|
| 27022007Z90EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |
| 27022007M70EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |
| 27022007N80EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |

### 8.2.5 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

Es wurden Regranulatproben untersucht (Tabelle 23). Das energiedispersive Analysenverfahren kam zum Einsatz. Die Resultate zeigen, dass Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie für diese Proben nicht geeignet sind. Der hohe Kunststoffanteil und die Verunreinigungen in den Proben sorgen für Interferenzen im Spektrum (Anhang: Messprotokolle mittels Rasterelektronenmikroskopie). Außerdem liegen die Anteile der interessanten Elemente wie Blei, Brom, Quecksilber, Cadmium und Brom unter der Bestimmungsgrenze der Rasterelektronenmikroskopie. Für aussagekräftige Ergebnisse ist ein Prozentanteil von 2 bis 5 % der zu untersuchenden Menge erforderlich.

**Tabelle 23: Proben für die SEM-Analyse**

| Probenbezeichnung     | Ergebnis mittels SEM         |
|-----------------------|------------------------------|
| 27022007Z90EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |
| 27022007M70EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |
| 27022007N80EL25052007 | keine brauchbaren Ergebnisse |

### 8.2.6 Zwischenfazit zur RoHS-Konformität der ABS-Kunststoffproben

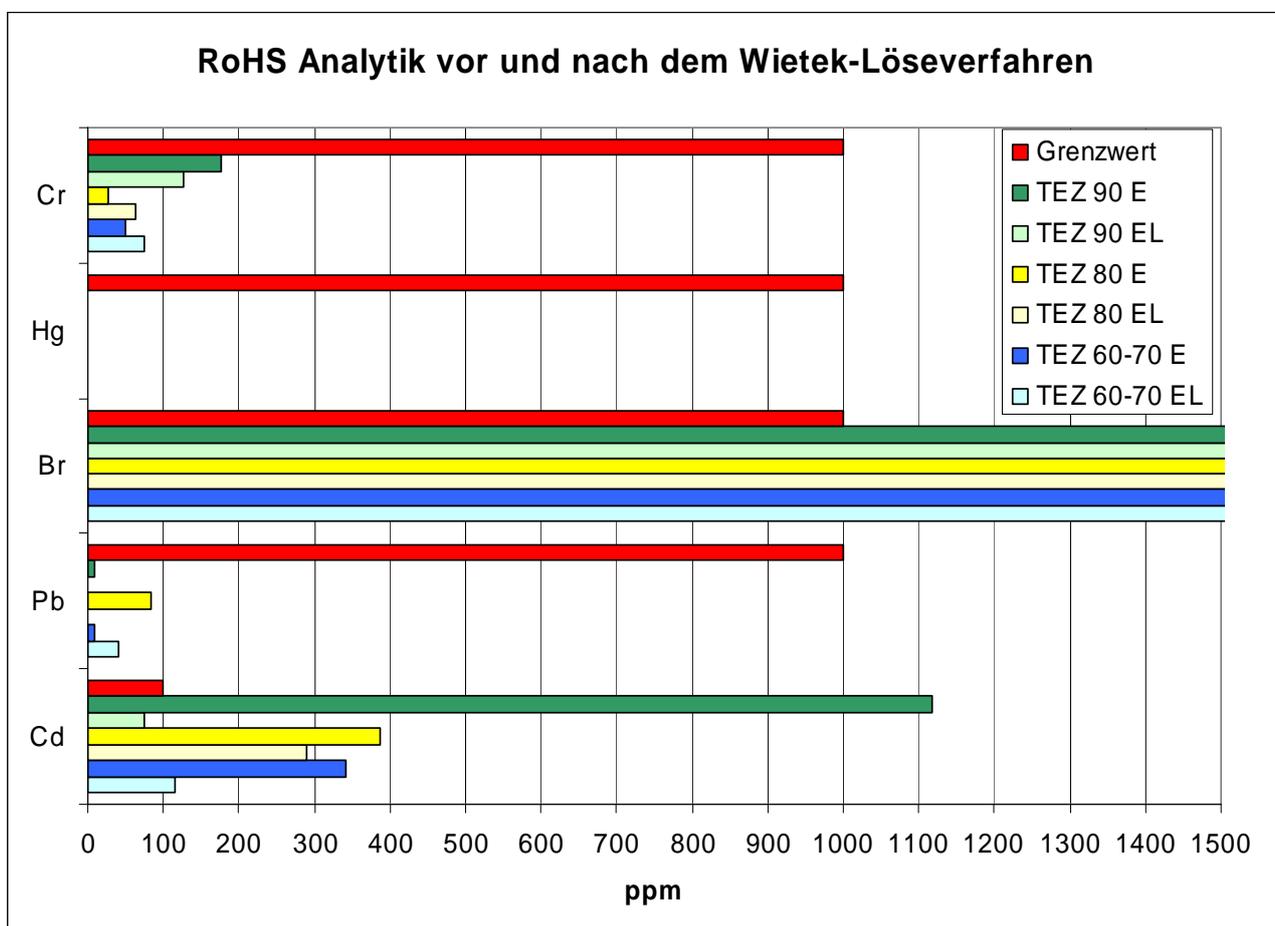
Die unbehandelten Proben von ECG vom 27.02.2007 und die dazugehörigen aufbereiteten Proben von Wietek am 25.05.2007 zeigen nahezu die gleichen Resultate: Die Fraktion mit einem Anteil von 60 - 70 % ABS ist nach dem Löseverfahren wie auch schon die Eingangsprüfung mit einem Anteil von 60 - 70 % ABS aufgrund des Cadmiumgehaltes als "grenzwertig" einzustufen. Die Fraktionen mit einem Anteil von 90 % ABS sind vor und nach dem Löseprozess überwiegend als RoHS-konform einzustufen.

Eine Reduzierung bzw. eine Entfernung von Cadmium wurde durch das Löseverfahren nicht erreicht.

Die Telefonendgeräte, die von ECG zur Verfügung gestellt wurden, sind alle RoHS konform bis auf die Geräte älterer Generation. Die ältesten Geräte (ca. 30 Jahre alt) mit den Farbtönen "orange" und "grün" weisen erhöhte Cadmiumgehalte auf.

Die separierten ABS-Gehäuse anderer EAG-Güter aus den Gruppen Drucker, HP ScanJet, Kaffeemaschine rot, Kaffeemaschine blau, Staubsauger, T-Fax, Tastatur, Wasserkocher und Eumex LAN sind alle RoHS konform bis auf die Proben Drucker-9 und Drucker-10 (Kapitel 5.2.3). Die Infrarotspektren der erwähnten Proben deuten darauf hin, dass Octabromdiphenylether vorhanden sein kann.

Die Eingangsproben von ECG am 31.08.2007 und die daraus hergestellten Regranulate aus dem Löseverfahren von Wietek sind bis auf die Charge 31082007 TEZ 90EL p4.1.1 aufgrund der überhöhten Cadmiumwerte nicht RoHS-konform (Abbildung 54). Die RoHS-konforme Probe hatte einen Inputanteil von 60-70 % ABS. Daraus wurde eine Mischung mit einer Konzentration von 5 % hergestellt. Die Kunststofflösung wurde mit einer Verweilzeit von 48 h absitzen lassen. Die Probe wurde aus dem mittleren Feld der Fraktion entnommen.



**Abbildung 54: RoHS-Parameter vor und nach dem Wietek-Löseverfahren ohne Membranbehandlung**

Die Analysen aus den Lösmittelüberständen der abfiltrierten Proben enthalten kein Cadmium und kein Antimon, lediglich Brom ist vorhanden. In den Granulatproben wurde jedoch Cadmium, Antimon und in größeren Mengen auch Brom nachgewiesen.

Dass in den Granulatproben Cadmium detektiert wurde und in den entsprechenden Lösemittelproben aus dem Wietekverfahren nicht, deutet auf Verschleppungen von Verunreinigungen während des Prozessablaufes hin, d. h. die Feststoffabtrennung ist relevant. Möglicherweise sind Verunreinigungen der Filtersysteme dafür verantwortlich.

Analysen auf RoHS mittels Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie sind in diesem Falle nicht geeignet.

Abbildung 54 zeigt im Überblick die Ergebnisse der RoHS-Konformitätsuntersuchungen der drei ABS-Stoffströme mit verschiedenem ABS-Gehalt vor (Kennzeichnung E) und nach (Kennzeichnung EL) des Löseverfahren. Sie belegt, dass mit den bisher durchgeführten Schritten eine Reduzierung des Bromgehaltes durch das Wietekverfahren nicht erzielt werden konnte. Im Gegensatz dazu werden die Schwermetalle zum Teil deutlich (z. B. bei Cd in dem Produkt TEZ90) reduziert. .Versuche zur FSM-Abreicherung

## **8.2.7 Lösemittelversuche**

Die Regranulatproben (s. Kapitel 3.3.3) der Firma Wietek wurden am 31. August 2007 für Lösemittelversuche dem ICT zur Verfügung gestellt. Als Lösemittel wurde Aceton und Aceton mit Aktivkohle eingesetzt.

### **8.2.7.1 Lösemittelversuche mit Aceton**

Es wurden je 5 g Granulat mit 20 ml Aceton gelöst und geschüttelt. Danach wurden die Proben 72 Stunden ruhen gelassen.

Es zeichnete sich ein klarer rot gefärbter Überstand ab. Dieser Überstand wurde in einen Mylarfolienbecher pipettiert, der für XRF-Messungen eingesetzt wird. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Abzug abgedampft, und der so entstandene ABS-Rückstand wurde mittels XRF auf RoHS-Konformität analysiert.

Untersucht wurden die Proben vom 31.08.2007 TEZ60-70 EL P4.3.2 und 31.08.2007 TEZ90 EL P4.1.3.

Die Ergebnisse der Lösemittelversuche sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Regranulatproben sind nicht RoHS-konform aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes, der gelöste Überstand derselben Proben enthält kein Cadmium, lediglich der Bromwert ist überhöht, wie auch bei den Regranulatproben.

**Tabelle 24: Ergebnisse der Lösemittelversuche mit den Regranulatproben**

| Probenbezeichnung                 | Bemerkung                                    | Result       | Sb    | Cd    | Br    | Units |
|-----------------------------------|--|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 31.08.2007 TEZ 60-70<br>EL P4.3.2 | Regranulat Pel-<br>lets                      | Fail         | 8006  | 459   | 13947 | ppm   |
| 31.08.2007 TEZ 60-70<br>EL P4.3.2 | gelöster Über-<br>stand des Regra-<br>nulats | Inconclusive | < LOD | < LOD | 12467 | ppm   |
| 31.08.2007 TEZ 90<br>EL P4.1.3    | Regranulat Pel-<br>lets                      | Fail         | 10152 | 447   | 19513 | ppm   |
| 31.08.2007 TEZ 90<br>EL P4.1.3    | gelöster Über-<br>stand des Regra-<br>nulats | Inconclusive | < LOD | < LOD | 14615 | ppm   |

LOD: kleiner Erfassungsgrenze

### 8.2.7.2 Lösemittelversuche mit Aceton und Aktivkohle

Es wurden je 5 g Granulat mit 5 g Aktivkohle gemischt und mit 20 ml Aceton versehen. Danach wurden die Proben 24 Stunden gerührt.

Nach 24 h wurden die Proben über Glasfildertiegel mit der Bezeichnung 2D1 Porengröße 90-150 µm abfiltriert und in Mylarfolienbecher überführt. Das Lösungsmittel wurde im Abzug bei Raumtemperatur abgedampft. Aus dem ABS-Rückstand wurden an unterschiedlichen Stellen Proben entnommen und mittels XRF auf RoHS-Konformität analysiert.

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Lösemittelversuche mit Aceton und Aktivkohle dargestellt. Die Ergebnisse der aus den Regranulaten hergestellten Zugstäbe sind am Ende der Tabelle aufgelistet.

Der Rückstand der Proben mit Aktivkohle ist nicht RoHS-konform bzw. aufgrund des überhöhten Cadmiumgehaltes als grenzwertig einzustufen. Die aufbereitete Probe 31.08.2007 TEZ 90 P4.1.1 zeigt erlaubte Cadmiumwerte auf, was jedoch auf das Regranulat zurückzuführen ist, welches bereits schon einen geringeren Gehalt an Cadmium besitzt.

Die Werte von Blei, Quecksilber und Chrom lagen unter der Erfassungsgrenze und werden daher nicht nochmals in der Tabelle aufgeführt.

### 8.2.7.3 Zentrifugationsversuche

Die Proben stammen aus unterschiedlichen Aufbereitungsschritten des Löseverfahrens. Die Proben wurden in einer 1L-Zentrifuge bei 800 u/min 20 min lang behandelt.

Es wurde jeweils die Probe, der klare Überstand der Probe und der Rückstand mittels XRF untersucht. Untersucht wurden die Proben 310807 TEZ 60-70 EL P3.3.2.m.3, 310807 TEZ 90 EL P 3.1.1.m.3 und 310807 TEZ 90 EL P3.1.3.o.1.

Mit der eingesetzten Zentrifuge konnte kaum eine Separation erreicht werden. Die Ergebnisse sind daher unbrauchbar.

**Tabelle 25: Ergebnisse der Lösemittelversuche mit Aceton und Aktivkohle**

| Probenbezeichnung           | Bemerkung                  | Position | Result       | Sb [ppm] | Cd [ppm] | Br [ppm] |
|-----------------------------|----------------------------|----------|--------------|----------|----------|----------|
| 31.08.2007<br>TEZ 60-70 EL  | Granulat                   |          | Fail         | 8483     | 472      | 15103    |
| 60-70 4.3.2                 | Lösungsmittel<br>Überstand | unten    | Inconclusive | 48       | < LOD    | 5183     |
| 60-70 4.3.2                 | Lösungsmittel<br>Überstand | oben     | Inconclusive | < LOD    | 45       | 2105     |
| 60-70 4.3.2                 | Rückstand mit AK           | unten    | Fail         | 3835     | 222      | 7456     |
| 60-70 4.3.2                 | Rückstand mit AK           | oben     | Fail         | 3092     | 184      | 6175     |
| 31.08.2007<br>TEZ 90 P4.1.1 | Granulat                   |          | Inconclusive | 2197     | 70       | 8024     |
| 90 4.1.1                    | Lösungsmittel<br>Überstand | unten    | Inconclusive | 42       | < LOD    | 3378     |
| 90 4.1.1                    | Lösungsmittel<br>Überstand | oben     | Inconclusive | < LOD    | < LOD    | 1020     |
| 90 4.1.1                    | Rückstand mit AK           | oben     | Inconclusive | 816      | 29       | 2971     |
| 90 4.1.1                    | Rückstand mit AK           | unten    | Inconclusive | 1178     | 46       | 3529     |
| 31.08.2007<br>TEZ 90 P4.1.2 | Granulat                   |          | Fail         | 6455     | 413      | 17496    |
| 90 4.1.2                    | Lösungsmittel<br>Überstand | unten    | Inconclusive | 130      | < LOD    | 6528     |
| 90 4.1.2                    | Lösungsmittel<br>Überstand | oben     | Inconclusive | 91       | < LOD    | 2533     |

| Proben-<br>bezeichnung     | Bemerkung                  | Position | Result       | Sb<br>[ppm] | Cd<br>[ppm] | Br<br>[ppm] |
|----------------------------|----------------------------|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 90 4.1.2                   | Rückstand mit AK           | oben     | Inconclusive | 1415        | 82          | 4176        |
| 90 4.1.2                   | Rückstand mit AK           | unten    | Fail         | 2765        | 158         | 7793        |
| 31.08.2007<br>TEZ 90 4.1.3 | Granulat                   |          | Fail         | 9671        | 443         | 19027       |
| 90 4.1.3                   | Lösungsmittel<br>Überstand | unten    | Inconclusive | 40          | < LOD       | 9497        |
| 90 4.1.3                   | Lösungsmittel<br>Überstand | oben     | Inconclusive | 66          | < LOD       | 4355        |
| 90 4.1.3                   | Rückstand mit AK           | oben     | Inconclusive | 3094        | 110         | 6734        |
| 90 4.1.3                   | Rückstand mit AK           | unten    | Fail         | 3979        | 177         | 8672        |
|                            |                            |          |              |             |             |             |
| 10-03 ABS<br>Mischprobe    | Zugstäbe                   |          | Fail         | 5940        | 342         | 16953       |
| 10-02 Blendex              | Zugstäbe                   |          | Fail         | 3389        | 318         | 8724        |
| 10-01 Stabilisa-<br>tor    | Zugstäbe                   |          | Fail         | 5516        | 302         | 15891       |

## 8.2.8 Fällungsreaktionen

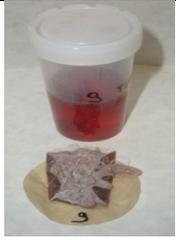
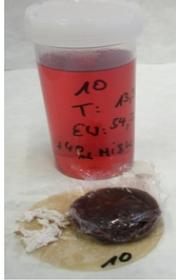
Es kamen zahlreiche Fällungsmittel zum Einsatz, um den in Aceton gelösten Kunststoff auszufällen, und die Schwermetalle bzw. die Flammschutzmittel in Lösung zu halten. Es wurden einstufige und zweistufige Fällungsreaktionen durchgeführt.

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse bzw. die Fällungsprodukte der einstufigen Fällungsreaktion dargestellt.

Alle durchgeführten einstufigen Fällungsreaktionen weisen überhöhte Bromwerte auf.

**Tabelle 26: Ergebnisse der einstufigen Fällungsreaktionen**

| Versuch | Fällungsmittel                        | Brom<br>[ppm] | Abbildung der Fällungsprodukte   |
|---------|---------------------------------------|---------------|--|
| 0       | Referenzwert ABS-haltige Acetonlösung | 22200         |  |
| 1       | n-Heptan                              | 3900          |    |
| 2       | Isopropanol                           | 4900          |    |
| 3       | Methanol                              | 5220          |   |
| 4       | Wasser                                | 15300         |  |
| 5       | 1-Butanol                             | 4400          |  |
| 6       | Ethanol                               | 6500          |  |

| Versuch | Fällungsmittel              | Brom<br>[ppm] | Abbildung der Fällungsprodukte  |
|---------|-----------------------------|---------------|---|
| 7       | Methanol sofort abgeschöpft | 4000          |   |
| 8       | n-Heptan + Methanol         | 4500          |   |
| 9       | Ethylenglykol               | 3900          |   |
| 10      | Methylisobutylketon         | 3600          |  |

Aufgrund der vielversprechend erscheinenden Ergebnisse der einstufigen Fällungsreaktionen wurde mit den Fällungsmitteln n-Heptan, Methanol und Ethylenglykol eine zweistufige Fällung durchgeführt, um den Bromgehalt weiter zu reduzieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Das Fällungsmittel n-Heptan kann den Bromgehalt in einer zweistufigen Fällungsreaktion soweit reduzieren, dass die RoHS-Richtlinien erfüllt werden können.

**Tabelle 27: Ergebnisse der zweistufigen Fällungsreaktionen**

| Versuch | Fällungsmittel  | Brom<br>[ppm] | Abbildung der Fällungsprodukte   |
|---------|---|---------------|--|
| 0       | Referenzwert ABS-haltige Acetonlösung   | 22200         |  |
| 11      | Methanol<br><br>Rückstand aus Versuch 8 (n-Heptan+Methanol) in Aceton gelöst und mit Methanol gefällt     | 1300          |    |
| 12      | n-Heptan<br>Fällung mit 40 ml n-Heptan, in 50 ml Aceton gelöst, Fällung mit 40 ml n-Heptan                | 860           |    |
| 13      | Ethylenglykol<br>Fällung mit 40 ml Ethylenglykol, in 50 ml Aceton gelöst, Fällung mit 40 ml Ethylenglykol | 1500          |  |

Ergänzend zu den ABS-Fractionen wurden Monitorgehäuse (ABS oder ABS/PC) und Fernschrückwände (HIPS oder ABS/PC) untersucht. Diese weisen in der Regel einen hohen Flammschutzmittelgehalt auf. Der PC-Anteil wird durch das Löseverfahren entfernt. Das Fraunhofer ICT zerkleinerte die am 29.01.2009 von ECG zur Verfügung gestellten Fernschrückwände mittels Schneidmühle (Abbildung 55) und führte Analysen auf RoHS durch. 60 g der zerkleinerten Fernschrückwände wurden in 400 ml Aceton gelöst und zweimal mit je 40 ml n-Heptan gefällt. Der Rückstand wurde getrocknet und auf RoHS-Konformität untersucht.



**Abbildung 55: Zerkleinerte Fernsehrückwände**

Die Ergebnisse der Monitorrückwände nach einer zweistufigen Fällung mit n-Heptan sind in Tabelle 28 veranschaulicht. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der Gehalt an Cadmium, Blei, Quecksilber und Chrom lag unter der Bestimmungsgrenze und ist nicht in der Ergebnistabelle aufgeführt. Der Bromgehalt konnte unter den festgelegten Grenzwert von 1000 ppm reduziert werden.

**Tabelle 28: RoHS-Konformität der Monitorrückwände**

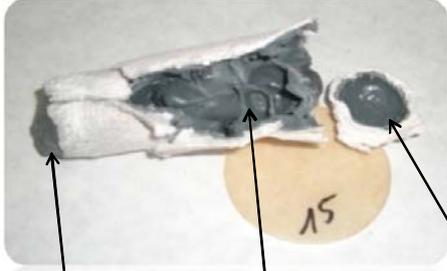
| Monitorrückwand                                 | Br [ppm] |
|---|----------|
| zerkleinertes Ausgangsmaterial                  | 26233    |
| Monitorrückwand nach 2-stufiger Fällung Probe 1 | 250      |
| Monitorrückwand nach 2-stufiger Fällung Probe 2 | 214      |

### 8.2.9 Soxhlet-Extraktion

Aufgrund der guten Löslichkeit von Flammschutzmittel in Toluol und die vollständige Unlöslichkeit von ABS (Tabelle 29) kam eine Soxhlet-Extraktion zum Einsatz.

Die Extraktion wurde mit 30,5 g Granulat der Probe 31.08.2007 TEZ 90 EL und 500 ml Toluol 24 Stunden durchgeführt. Danach wurde der Rückstand 48 Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Abbildung 56 zeigt das Resultat der Granulatproben nach Durchführung einer Soxhlet-Extraktion. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass eine Extraktion mittels Soxhlet für eine Bromreduzierung nicht geeignet ist.

|                             |   |              |              |
|-----------------------------|---|--------------|--------------|
|                             |  |              |              |
| <b>Bromwerte<br/>in ppm</b> | <b>Oben</b>   | <b>Mitte</b> | <b>Unten</b> |
|                             | 2909  | 8054         | 2763         |
|                             |   |              |              |

**Abbildung 56: Ergebnisse der Soxhlet Extraktion**

**Tabelle 29: Löseeigenschaften von Toluol [g/100g bei 20°C] [8]**

| Flammschutzmittel | Penta BDE   | Octa BDE | Deca BDE | TBBB | TBPE | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------------|---|----------|----------|------|------|--------------------------------|
| Lösemittel Toluol | vollständig gelöst  | 7        | 0,2      | 6    | 0,3  | 0,1                            |
| Kunststoff        | ABS   |          |          |      |      |                                |
| Toluol            | vollständig unlöslich, Polymer quillt etwas auf, leichte Farbänderung |          |          |      |      |                                |

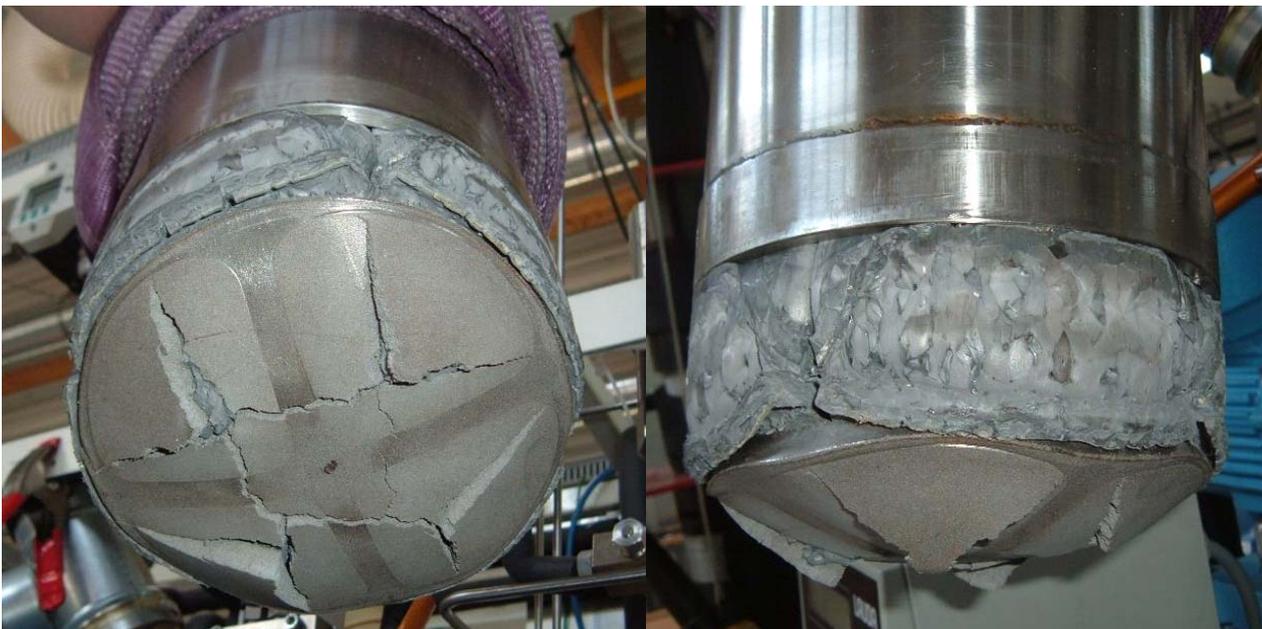
### 8.2.10 CO<sub>2</sub>-Extraktion

Wird CO<sub>2</sub> unter Druck erhitzt, so gerät es oberhalb seiner kritischen Temperatur und seines kritischen Druckes in den überkritischen Zustand. In diesem Zustand zeichnet sich CO<sub>2</sub> gegenüber Flüssigkeiten nicht nur durch seine geringere Dichte, viel niedrigere Viskosität und viel höheren Diffusionskoeffizienten aus, sondern in erster Linie durch seine hervorragende Lösefähigkeit. Diese Eigenschaft soll zur Extraktion von Brom aus den Regranulatproben genutzt werden. Extrahiert wurde die Probe 310807 TEZ 90 EL P.4.1.1.

Tabelle 30 beinhaltet die wichtigsten Parameter für die CO<sub>2</sub>-Extraktion der Regranulatproben. Trotz Berücksichtigung eines Freibordes bei der Extraktorbefüllung wurde aufgrund der starken Volumenzunahme des ABS während des Versuches die Versuchsanlage beschädigt: Während der Druckentlastung nach der Extraktion mit CO<sub>2</sub> ist das ABS-Granulat so stark aufgequollen, dass die Sinterplatte am Autoklavenblock gesprengt wurde (Abbildung 57).

**Tabelle 30: Versuchsparameter der CO<sub>2</sub>-Extraktion**

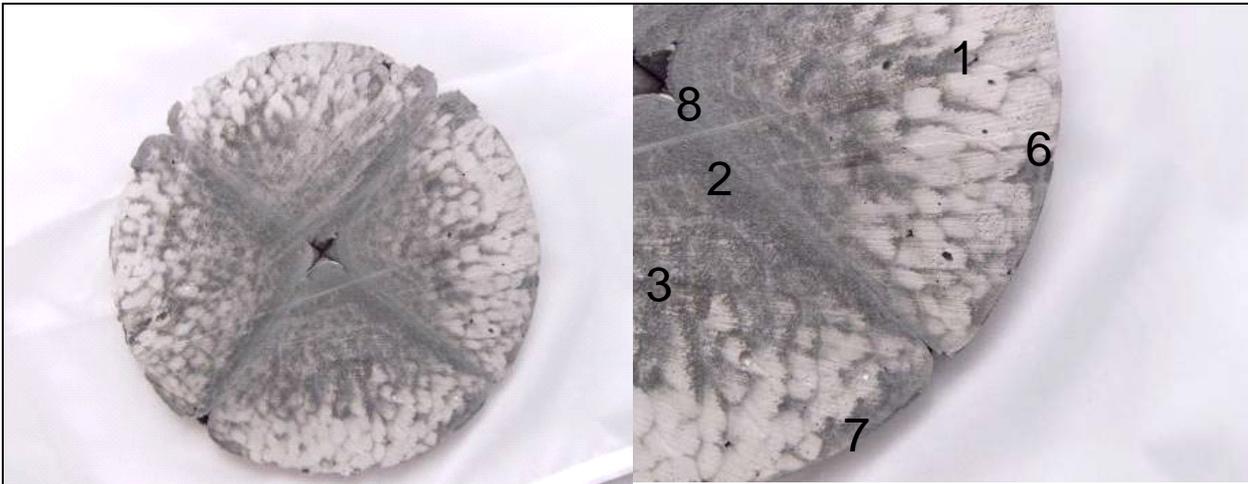
| Versuchsparameter CO <sub>2</sub> -Extraktion |  |              |
|---|--|--------------|
| Druck   | 350 bar                                  |              |
| Temperatur                                    | 90 °C                                    |              |
| Extraktionsdauer                              | 1 h                                      |              |
| CO <sub>2</sub> -Durchfluß                    | 10 kg/h (nach 1 h auf 7,2 kg/h gesunken) |              |
| Druckentspannung                              | von 350 bar auf 140 bar                  | in 5 min.    |
|   | 140 bar                                  | 30 min. lang |
|   | von 140 bar auf 50 bar                   | in 22 min    |
|   | 50 bar                                   | 2 min. lang  |
|   | von 50 bar auf 0 bar                     | in 5 min.    |



**Abbildung 57: Aufgequollenes ABS-Granulat und gesprengte Sinterplatte**

Für die Bromuntersuchung wurde eine Platte aufgequollenes Granulat aus dem Autoklavenblock mit einer Bandsäge herausgeschnitten (Abbildung 58). Der Bromgehalt wurde an verschiedenen Positionen auf der Platte bestimmt (Abbildung 58), und die Ergebnisse sind in Tabelle 31 dargestellt.

Eine Reduzierung des Bromgehaltes mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion konnte mit den eingesetzten Verfahrensparametern nicht erzielt werden.



**Abbildung 58: Granulat nach der CO<sub>2</sub>-Extraktion**

**Tabelle 31: Ergebnisse der Extraktion mit CO<sub>2</sub>**

| 31 08 2007 TEZ 90<br>EL Regranulat 4.1.1 | Sb   | Cd  | Pb    | Br    | Hg    | Cr    | Units |
|--|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ausgangsmaterial                         | 7432 | 426 | < LOD | 16571 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 1                               | 3723 | 229 | < LOD | 15239 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 2                               | 5423 | 320 | < LOD | 15849 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 3                               | 4729 | 234 | < LOD | 16382 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 4                               | 4565 | 232 | < LOD | 15881 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 5                               | 4234 | 229 | < LOD | 15833 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 6                               | 5140 | 274 | < LOD | 15166 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 7                               | 4437 | 239 | < LOD | 15440 | < LOD | < LOD | ppm   |
| Position 8                               | 5386 | 262 | < LOD | 15644 | < LOD | < LOD | ppm   |

LOD = Bestimmungsgrenze

### 8.2.11 Membranverfahren

Das Membranverfahren ist von der Fa. Wietek patentrechtlich geschützt und wird in Kapitel 6.2 detailliert beschrieben. Zusammenfassend kann der Ablauf folgendermaßen beschrieben werden: Der in eine Lösemittel gelöste Kunststoff wird durch eine Membran mit definierter Porengröße filtriert, das Lösemittel wird abgedampft und der Rückstand wird wieder in den Löseprozess integriert. Nach dem Löseverfahren findet abermals eine Membranfiltration

statt. Dieser Prozess wurde mit insgesamt fünf Membranfiltrationen durchgeführt. Nach jeder Filtration wurde der Rückstand auf RoHS-Konformität geprüft.

Die Ergebnisse der Bromreduzierung durch das Membranverfahren sind in Tabelle 32 veranschaulicht. Die Werte für Blei, Quecksilber, Cadmium und Chrom liegen jeweils weit unter dem Grenzwert für RoHS und sind daher nicht in der Tabelle erwähnt. Pro durchgeführte Membranfiltration konnte der Bromgehalt deutlich reduziert werden. Nach fünf Membranfiltrationen ist aus nicht RoHS-konformen Material RoHS-konformes Material entstanden.

**Tabelle 32: RoHS-Konformität der Membranfiltration**

| Probe 31082007 TEZ90 EL 4.1.2 und EL 4.1.3 |            |
|--|------------|
| Anzahl Membranfiltration                   | Brom [ppm] |
| 1  | 4296       |
| 2  | 2260       |
| 3  | 1455       |
| 4  | 1003       |
| 5  | 521        |

Zur Comounding und zur Herstellung von Zugstäben lieferte die Fa. Wietek am 21. August 2009 Regranulate ans Fraunhofer ICT, die durch das Membranverfahren die RoHS-Konformität erreicht hatten. Die Ergebnisse der RoHS-Konformität der Regranulate sind in Tabelle 33 und die Ergebnisse der RoHS-Konformität der Zugstäbe in Tabelle 34 veranschaulicht.

**Tabelle 33: RoHS-Konformität der Regranulate nach dem Membranverfahren**

| LOCATION       | SAMPLE                    | Br  | Sb  | Cd    | Pb    | Hg    | Cr    | Units |
|----------------|---------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Beutel 1 oben  | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 373 | 588 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 1 oben  | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 377 | 566 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 1 unten | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 333 | 539 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 1 unten | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 339 | 544 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 2 oben  | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 380 | 595 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 2 oben  | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 387 | 530 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 2 unten | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 388 | 531 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Beutel 2 unten | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | 359 | 583 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |

**Tabelle 34: RoHS-Konformität der Zugstäbe nach dem Membranverfahren**

| LOCATION      | SAMPLE                    | Result | Br  | Sb  | Cd    | Pb    | Hg    | Cr    | Units |
|---------------|---------------------------|--------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zugstab außen | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 398 | 467 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab mitte | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 417 | 489 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab mitte | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 431 | 543 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab außen | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 410 | 472 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab außen | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 402 | 482 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab mitte | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 423 | 474 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |
| Zugstab außen | TEZ 90 EL 4.1.2 und 4.1.3 | Pass   | 406 | 457 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | ppm   |

## 9 Patentrecherche

### 9.1 Fällungsmittel für ABS-haltige Lösungen

Zuerst wurde versucht, die gängigen, d.h. aus der Literatur bekannten, Fällungsmittel für Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) zu bestimmen. Dazu wurde das „Polymer Handbook“ verwendet [9]. Da für ABS im „Polymer Handbook“ keine Daten vorhanden sind, wurden die Daten der Einzelkomponenten ermittelt:

Fällungsmittel:

**Poly(1,3-butadien):** alcohol, dil. acids, dil. alkalies, hypochlorie solution, lower ketones and esters, nitomethane, propionitrile, water

**Poly(styrene), atactic:** acetic acid, acetone (?), alcohols, diethyl ether, diols, ethylene chlorohydrin, glycol ethers, **saturated hydrocarbons**, isobutyl phthalate, phenol, 1,2,3,4-tetrafluorobenzene, tri(chloroethyl) phosphahate, tricresyl phosphate

**Polyacrylonitrile:** Acetonitrile, acrylonitrile, alcohols, aliphatic nitro compounds, bis(2-hydroxyethyl) sulfoxide, chlorinated hydrocarbons, 3,4-dimethyl sulfolane, diethyl ether, diethyl sulfone, diethyl sulfoxide, diethylformamide, dimethylmalonitrile, dimethyloxamide, 1,1-dimethylsuccinonitrile, ethylene urea, formamide, hexamethylene dithiocyanate, 1,6-hexanediamine, **hydrocarbons**, 1-hydroxypropionitrile, ketones, methanol, methoxyacetamide, methoxyacetonitrile, methyl thiocyanate, 1-nitrophenol, propyl formate

Darüberhinaus wurde eine **Patentrecherche** zur Ermittlung von relevanten Fällungsverfahren zur Gewinnung hochwertiger technischer Polymercompounds aus E/E-Altgeräten durchgeführt. Die Patentrecherche wurde nur innerhalb der internationalen Patentklasse **CO8J 11/08** („Recovery or work-up of waste materials using selective solvents for polymer components“) durchgeführt. Die Patente des CreaSolv-Verfahrens sind ebenfalls in dieser Patentklasse veröffentlicht, werden hier jedoch nicht weiter diskutiert. Die Patentklasse CO8J 11/08 beinhaltet zum Zeitpunkt der Recherche (Januar 2009) 96 Patente, von denen 44 bei einer ersten Durchsicht als potentiell relevant eingestuft wurden. Einige dieser Patente waren nur in Chinesisch, Koreanisch oder Japanisch vorhanden und wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

Es wurden folgende Patente als relevant eingestuft:

WO 03/018679A1, „Verfahren zur Reinigung von Kunststoffen“:

Ein Verfahren zur Reinigung von Kunststoffen, die mindestens ein Polymer und mindestens einen festen, in Polymer unlöslichen Bestandteil in Form von Feinstpartikeln aufweisen, bei dem a) die Kunststoffe in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei einer ersten

Temperatur in eine Lösung mit einer Konzentration an Polymer von 0.1 bis 50 Gew.-% über-

führt werden, ist dadurch gekennzeichnet, dass b) die Lösung auf eine zweite Temperatur abgekühlt wird, bei der eine Teilmenge des oder mindestens eines Polymers oder der Polymere unter Einbindung von Feinstpartikeln ausfällt, c) die die Feinstpartikel enthaltene Teilmenge von der Lösung mit reduziertem Anteil an Feinstpartikeln abgetrennt wird und d) die Restmenge des Polymers oder der Polymere aus der Lösung gewonnen wird.

Als Alternative wird das Ausfällen mit Hilfe eines Fällungsmittels durchgeführt.

**Polymere: PS, PVC, LDPE, HDPE, PP** (Polymere aus dem ‚Grünen Punkt‘ Gemisch)

**Lösungsmittel:** aliphatische, aromatische oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Carboxylsäuren, Amine, Esther, **Ketone**, Aldehyde, Ether, Wasser, Dimethylformaid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidion, N-Methylcaprolactam oder deren Mischungen

**Fällungsmittel:** aliphatische, aromatische oder zyklische, **gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe**, Alkohole, Carboxylsäuren, Amine, Esther, Ketone, Aldehyde, Ether, Wasser, Dimethylformaid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidion, N-Methylcaprolactam oder deren Mischungen

Bei diesem Patent (WO 03/018679A1) sind die Auflistungen der Lösungs- und Fällungsmittel identisch, d.h. es wird nicht näher definiert, welches Lösungs- bzw. Fällungsmittel für welches Polymer eingesetzt wird. Des Weiteren arbeitet das Verfahren bei erhöhten Temperaturen. ABS wird als Polymer nicht erwähnt.

WO 2006/030020 A1:

Process for the **treatment of a mixture of ABS and of PS** according to which the said mixture is brought into contact with a liquid medium comprising water and a water-miscible common solvent in proportions and under pressure and temperature conditions such that the ABS is soluble therein and the PS insoluble.

**Lösungsmittel (für PS):** Water-miscible common solvent: THF (tetrahydrofuran), MIBK (methyl isobutyl ketone), cyclohexanone, MEK (methyl ethyl ketone) (and mixtures of these solvents with water)

Fällungsmittel für High Impact PS (HIPS): water

Bei diesem Patent (WO 2006/030020 A1) wird Aceton nicht als Lösungsmittel erwähnt. PS (und nicht ABS) wird mittels Wasser ausgefällt.

Es gibt noch weitere Patente, die die ‚Reinigung‘ von Polymeren mittels Fällung beschreiben. Dabei handelt es sich aber um andere Polymere und nicht um ABS oder PS.

Des Weiteren gibt es ein Patent (EP1149860B1), das die Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung unter Einsatz von Lösungsmitteln beschreibt.

EP1149860B1: Verfahren zur Behandlung einer flammhemmenden Thermoplastzusammensetzung - Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung, wobei das Verfahren einen Lösungs- oder Dispergierungsschritt (a) umfasst, bei dem die das Flammschutzmittel enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, um mindestens einen Teil des Flammschutzmittels in dem Lösungsmittel aufzulösen oder zu dispergieren, wodurch das Flammschutzmittel von dem thermoplastischen Harzbestandteil getrennt wird, wobei das Lösungsmittel auf einer Temperatur gehalten wird, die nicht geringer ist als die Formbeständigkeitstemperatur der thermoplastischen Harzzusammensetzung, wenn die das Flammschutzmittel enthaltende thermoplastische Harzzusammensetzung in Schritt (a) mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren zur Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, die einen Trennungsschritt (b) umfasst, bei dem nach Schritt (a) eine Lösung oder eine Dispersion von dem Flammschutzmittel getrennt wird.
3. Verfahren zur Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung nach Anspruch 2, die einen Trocknungsschritt (C) umfasst, bei dem nach Schritt (b) die thermoplastische Harzzusammensetzung, von der das Flammschutzmittel getrennt wird, getrocknet wird.
4. Verfahren zur Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Flammschutzmittel ein Flammschutzmittel vom Bromid-Typ ist.
5. Verfahren zur Behandlung einer ein Flammschutzmittel enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Harz ein Styrolharz ist.

## 9.2 Fällungsmittel des CreaSolv-Verfahrens

Das CreaSolv-Verfahren umfasst mehrere Patente, von denen zwei Patente (DE 10039363A1 und DE 102005026451 A1) besondere Relevanz für die Gewinnung hochwertiger technischer Polymercompounds aus E/E-Altgeräten haben.

Offenlegungsschrift DE 10039363A1, „Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von Zielpolymeren und deren Additiven aus einem polymerhaltigen Material“: Zielpolymer sind bromhaltige Kunststoffabfälle (Flammschutzadditive). Das Zielpolymer und seine Additive werden in einem Lösungsmittel I gelöst. Diese Lösung wird mit einem mit dem Lösungsmittel I mischbaren, nicht wässrigen Lösungsmittel II, in dem sich das Zielpolymer nicht löst, eingetragen, wodurch das Zielpolymer ausfällt, während die Additive weiter in gelöster Form verbleiben. Das ausgefällte Zielpolymer wird anschließend ebenso wie die Additive aus der Lösung abgetrennt. Als weitere Variante kann statt eines Lösungsmittels II ein Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel III eingesetzt werden. Hierbei wird dann das Zielpolymer in der Phase ausgefällt, die durch das Lösungsmittel III gebildet wird.

**Zielpolymer:** Polyvinylchloride (PVC), Polycarbonate (PC), Polystyrole und deren Copolymere, z.B. **Polyacrylnitrilbutadienstyrol (ABS)**, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyethyleneterephthalate (PET), Polyvinylbutyrale (PVB).

**Additive:** polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), OBPE, TBPE, des Weiteren Weichmacher.

**Lösungsmittel I:** niedermolekulare Alkohole ( $C_1-C_5$ ), cyclische Ether wie THF, aliphatische Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, cyclische Ketone wie Cyclohexanon und Cyclopentanon sowie basische Estergemische wie DBE oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

Lösungsmittel II (Fällungsmittel für Zielpolymer): niedermolekularer Alkohol ( $C_1-C_5$ ). Lösungsmittel III (Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel III): unpolarer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan oder Toluol.

Offenlegungsschrift DE 102005026451 A1, „Verfahren zum Recycling von Kunststoffen und dessen Verwendung“:

Verfahren zum Recycling von Kunststoffen, die mindestens zwei auf Polystyrol basierende Polymere, Copolymere oder Blends hiervon enthalten.

**Zielpolymere:** Styrol-Butadien (SB), Styrol-Acrylnitrile (SAN), **Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)**, Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA).

**Lösungsmittel:** Ketone, Ether, Cycloalkane, Ester, insbesondere Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dialkylester von Dicarbonsäuren und Fettsäurealkylester.

**Fällmittel:** Wasser, Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und Butanol, oder Gemische hiervon.

Das Patent DE 10207333 A1 ist nicht von Relevanz für die gegebene Fragestellung, da es sich auf expandiertes Polystyrol bezieht.

Offenlegungsschrift DE 10207333 A1, „Recycling von Abfällen expandierter Polymerschäume zu erneut expandierbaren Produkten“:

Auflösen des Kunststoffes, Fällung mit einem geeigneten Fällmittel und ggf. anschließende Teiltrocknung der gefällten Polymerpartikel.

**Zielpolymer:** Expandiertes Polystyrol (EPS)

**Lösungsmittel:** Di-niederalkyleneglycol-di-niederalkyl-ether mit Niederalkyl(en) gleich geradkettiges oder verzweigtes C1-C12-Alkyl(en), Mono- oder Dicarbonsäure-di-niederalkyl-ester mit einer geraden oder verzweigten Carbonsäurekettenlänge von C1 bis C12, THF, Mischungen der vorgenannten Lösemittel und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Rapsölmethylester, z.B. Ethylacetat.

**Fällmittel für Polystyrol** (das gleichzeitig ein Treibmittel für geschäumtes Polystyrol ist): vorzugsweise niedersiedende Alkane, z.B. Pentan.

Das Patent DE 10017707 bezieht sich auf Polyester. Das Ausfällen des Polymers erfolgt über eine Temperaturabsenkung.

Offenlegungsschrift DE 10017707 A1, „Verfahren zur Wiedergewinnung von Polyestern oder Polyestergermischen“:

Polyester und/oder Polyester enthaltende Abfälle werden in einem Dicarbonsäuredialkylesterbad auf Temperaturen oberhalb 150 °C erwärmt, dabei gelöst und mittels einer fest-flüssig Trennung aus der Lösung separiert. In den Gemischen können auch andere Kunststoffe, z.B. Polyolefine, enthalten sein. Das Ausfällen des Polymers wird durch Temperaturabsenkung bewirkt.

## 10 Zusammenfassung

ECG stellte aus dem Ausgangsmaterial Telefonendgerät mit ABS-Gehäuse Inputstoffströme mit einem ABS-Anteil von 60 % - 70 %, 80 % und 90 % (Probenbezeichnung: TEZ 90 E, TEZN 80 E und TEZ 60-70 E) her.

Das Fraunhofer ICT etablierte eine Methode zur Überprüfung der RoHS-Kriterien und untersuchte die Inputstoffströme.

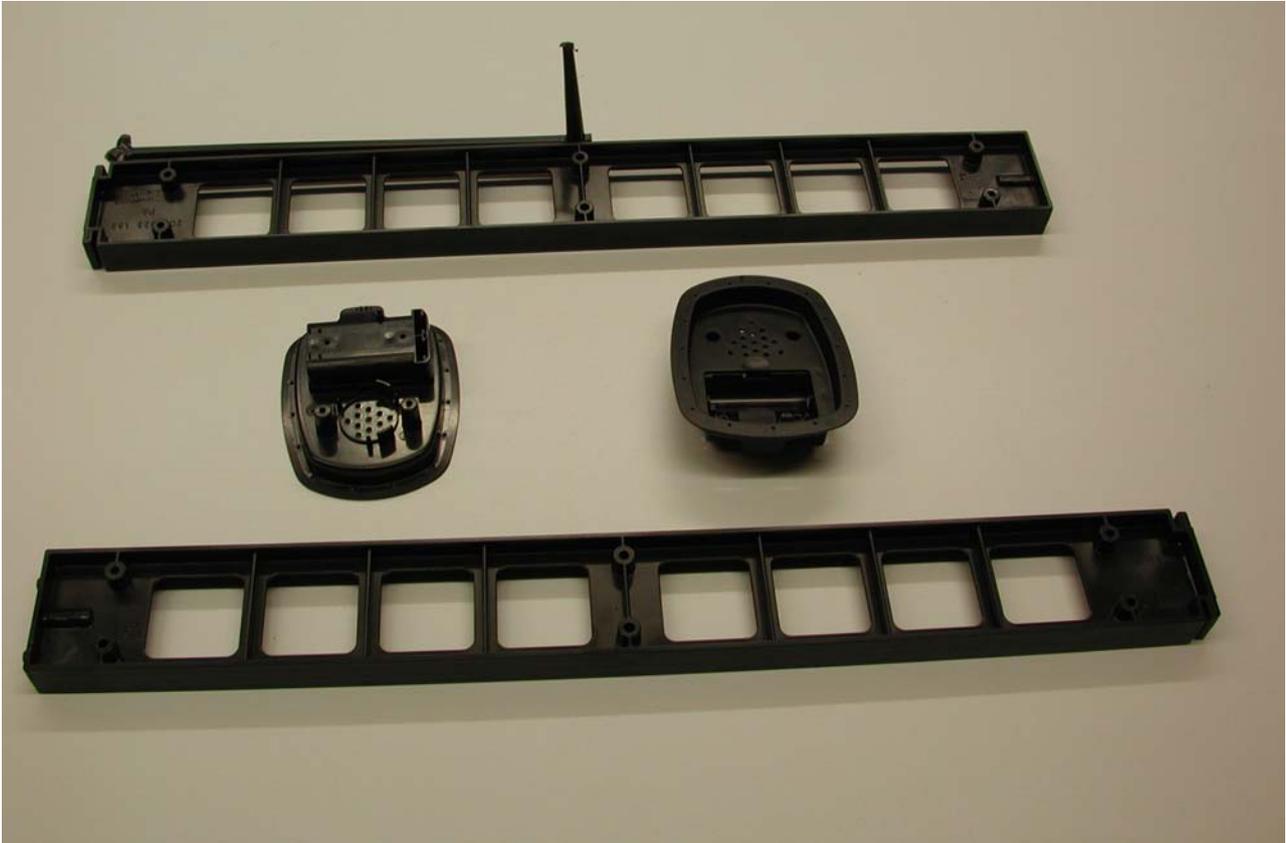
Wietek konnte nach den apparativen Optimierungen im Anlagenbereich die Inputstoffströme so aufbereiten, dass mit dem Prozess Regranulate hergestellt wurden, deren mechanische Eigenschaftswerte denen von Standard-ABS Typen entsprechen. Das Fraunhofer ICT untersuchte die daraus gewonnenen Regranulate. Zwei der Inputstoffströme erfüllten die RoHS-Richtlinien zunächst nicht: die Werte für Cadmium und Brom lagen jeweils in zwei Stoffströmen über den von den RoHS festgelegten Grenzen.

Die erhöhten Cadmiumwerte konnten durch Optimierungsarbeiten im Löseverfahren auf RoHS-Konformität reduziert werden, die Bromwerte jedoch nicht.

Durch das Fraunhofer ICT wurden verschiedene Ansätze zur Flammschutzmittel-Abreicherung im Rahmen des Löseverfahrens überprüft (Abbildung 60). Dazu zählten unter anderem Sedimentationsversuche und Solvent-Antisolvent-Kombinationen sowie die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub>. Es wurde ein Ansatz identifiziert, mit dem es gelingt, die RoHS-Konformität des aus dem Wietek-Löseprozess stammenden Rezyklats sicherzustellen. In einer zweistufigen Fällung mit n-Heptan wird nicht RoHS-konformes ABS-Material RoHS-konform. Allerdings ist eine zweistufige Fällung mit n-Heptan im Löseverfahren nicht einfach zu realisieren. Die Verwendung eines zweiten Lösemittels ist derzeit verfahrenstechnisch in der Anlage nicht vorgesehen. Problematisch ist insbesondere die Chemikalienbeständigkeit der eingesetzten Dichtungsmaterialien. Außerdem bildet n-Heptan mit Aceton ein Azeotrop, was im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit ungünstig und demnach nicht rentabel ist.

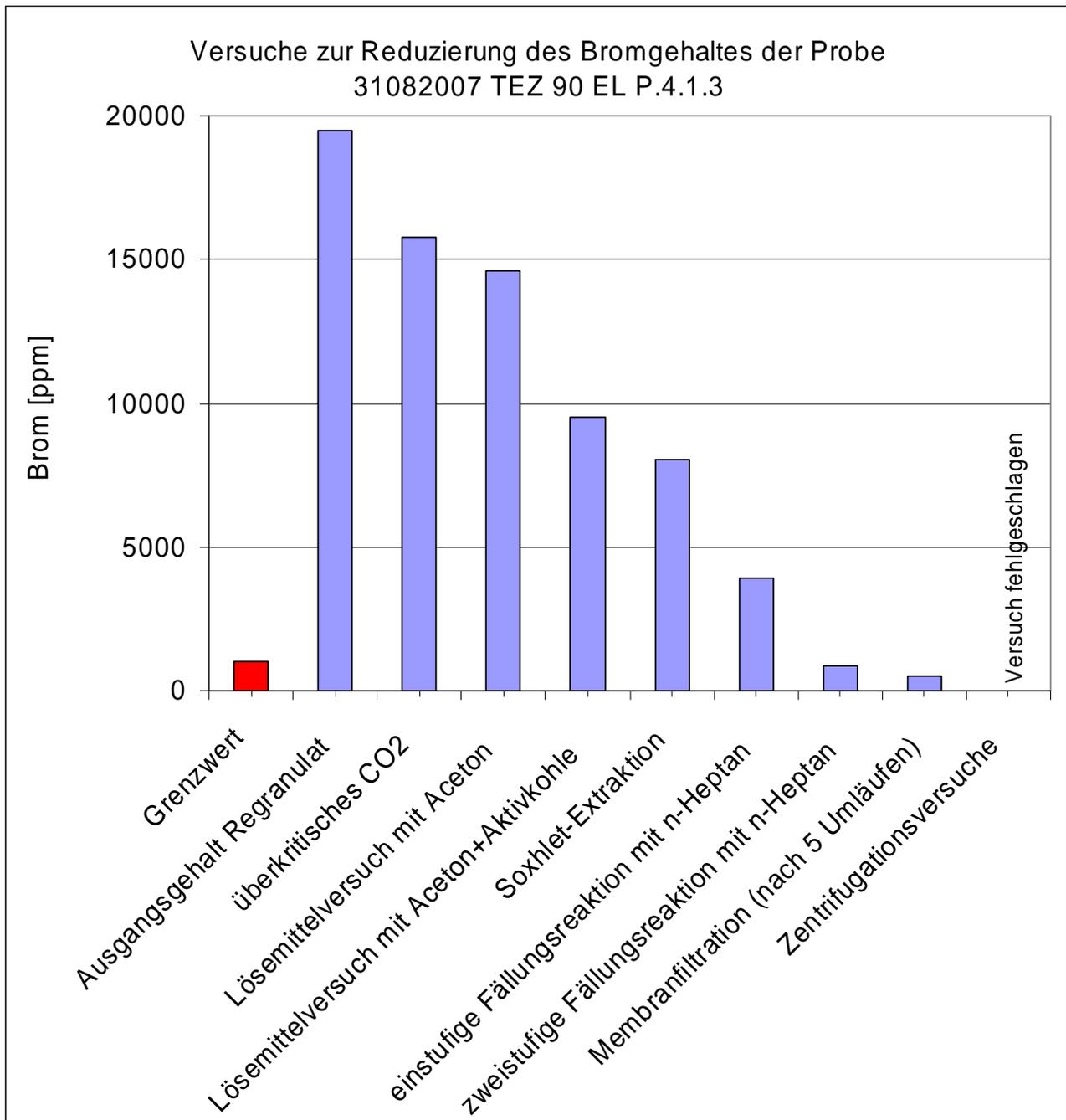
Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung RoHS-konformer Regranulate ist das Membranverfahren, welches auch einfach und kostengünstiger umzusetzen ist. Nach entsprechende Optimierungsarbeiten wurde das Membranverfahren patentrechtlich durch die Fa. Wietek geschützt. Abbildung 60 zeigt am Beispiel einer Probe die Wirksamkeit der verschiedenen untersuchten Ansätze im Überblick. Im Ergebnis wurde das Löseverfahren durch den zusätzlichen Prozess-Schritt „Membranfiltration“ so ertüchtigt, dass aus nicht RoHS-konformen Ausgangsstoffen sicher RoHS-konforme Regranulate hergestellt werden können. Polymercompound stellte aus diesen Rezyklaten Zugstäbe und Musterbauteile her.

Die mechanischen Prüfungen zeigten, dass die Rezyklate denen von Standard-ABS Typen entsprechen. Das schlagzäh modifizierte ABS-Compound war auf Serienwerkzeugen problemlos zu Elektronik-Gehäusebauteilen (Kopfhörer-muscheln) und Trenngittern abmusterbar (Abbildung 59).



**Abbildung 59: Auf Serienwerkzeugen hergestellte ABS-Teile aus 100% RoHS-konformem ABS-Rezyklat Typ IQ**

Des Weiteren hat ECG Telefonendgeräte verschiedener Generationen an das Fraunhofer ICT für Untersuchungen auf RoHS-Konformität geliefert. Telefonendgeräte älterer Generation - insbesondere mit den Farben orange und grün - besitzen erhöhte Cadmiumwerte und erfüllen die RoHS-Kriterien daher nicht, jedoch ist das Löseverfahren bereits ohne Membranverfahren-Ergänzung in der Lage, die Schwermetallgehalte zu minimieren. Telefonendgeräte neuerer Generation sind im Hinblick auf RoHS bereits unbedenklich.



**Abbildung 60: Versuche zur Reduzierung des Bromgehaltes**

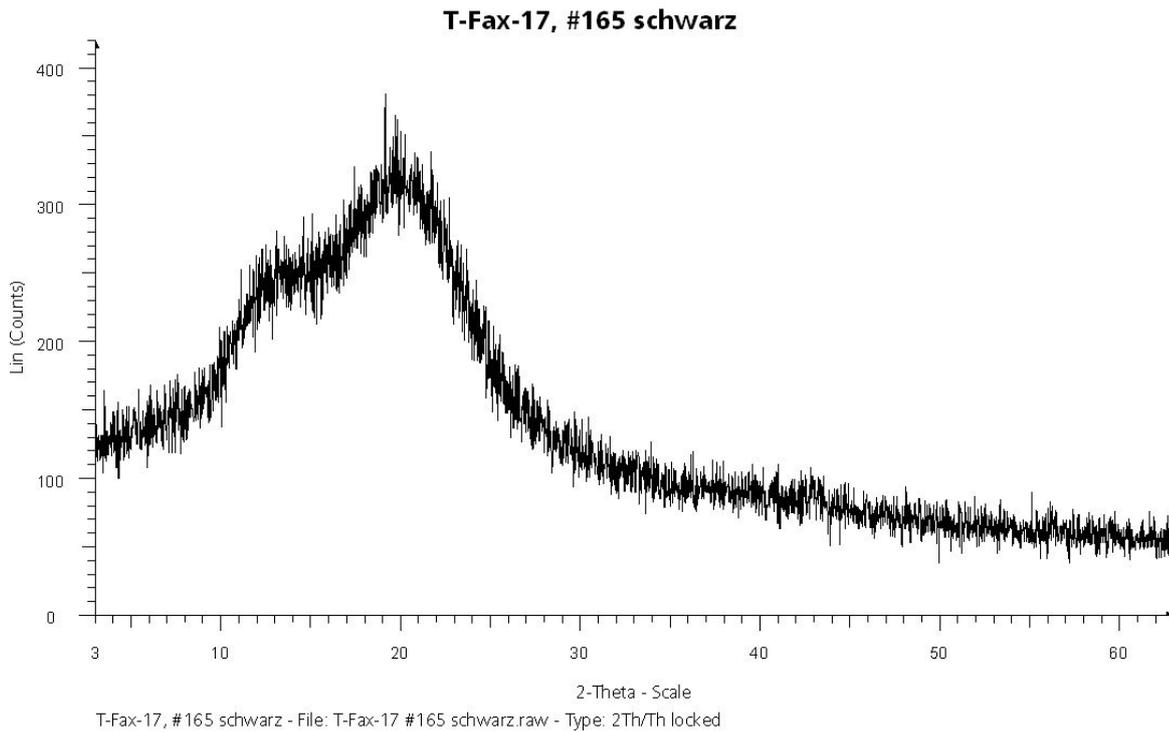
Die Kombination aus mechanischer und chemischer (Löse-)Aufbereitung zeigte, dass erhebliche Verbesserungen hinsichtlich der RoHS-Konformität der Produkte ausschließlich durch Verwendung des Löseverfahrens erreichbar sind. Das Löseverfahren von Wietek wurde im Rahmen des Vorhabens durch Labor- und Pilotversuche soweit optimiert, dass eine Reduzierung von Brom und Cadmium unter die von RoHS festgelegten Grenzwerte erfolgte. Die Partner planen, die Ergebnisse betrieblich durch Scale-up-Versuche so weiterzuentwickeln, dass mittelfristig ein betrieblicher Einsatz in technisch relevantem Maßstab möglich wird.

## 11 Literatur

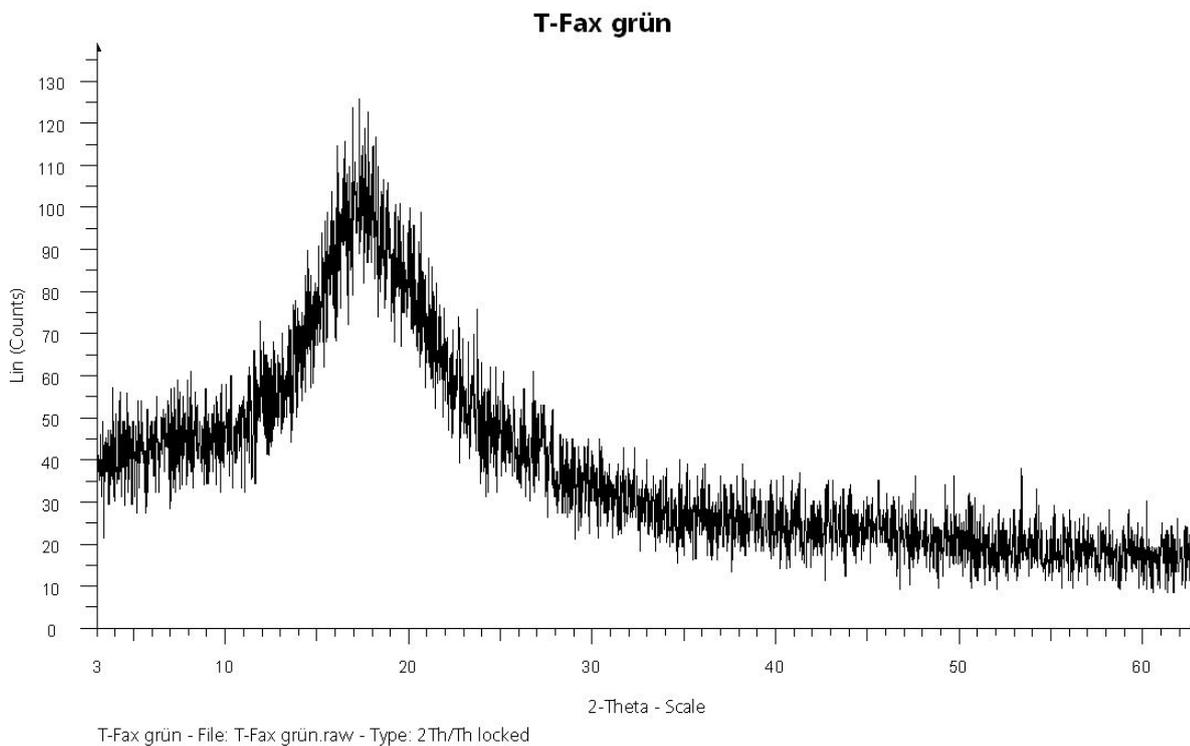
- [1] Schemel, Joachim: Diplomarbeit: Bestimmung von Schwermetallen in Kunststoffen, Methodenentwicklung für ein Screening-Verfahren  
Diplomarbeit. Pfinztal/Karlsruhe, Oktober 2007
- [2] Rudolf Allmann: Röntgenpulverdiffraktometrie, Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
- [3] D. A. Skoog, J. J. Leary: Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996
- [4] DIN EN ISO 3146: Kunststoffe- Bestimmung der Schmelz-Massefließrate (MFR) und der Schmelz-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten (ISO 1133:2005), CEN Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, 2005
- [5] Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere von Otto Schwarz, Friedrich-Wolfhard Ebeling, Vogel-Fachbuch
- [6] Europäische Norm, Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 1: Allgemeine Grundsätze (EN ISO 527-1: 1993 einschließlich Corr 1 : 1994), CEN Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, 1996
- [7] DIN ISO 8256: Bestimmung der Schlagzugzähigkeit (ISO 8256: 1990, einschließlich Technischer Korrektur 1: 1991), CEN Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, 1996
- [8] WRAP: Keith Freegard, Roger Morton, Professor Chris Coggins, Graham Hearn, Dion Froes, Mark Alger: Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers von The Waste & Resources Action Programme, Oxon, 2005
- [9] Polymer Handbook („Polymer Handbook“, 4th Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gulke (Eds.), Wiley-Interscience, 1999)
- [10] NN: Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronik-geräten In: Umwelt 2004, (10): 593 - 595.

- [11] [VKE, 2003] VKE: Kunststoffe in Elektro- und Elektronikgeräten Verband Kunststoff-zeugende Industrie, Frankfurt, 2003
- [12] [Müller, B. and J. Giegrich, 2005] Müller, B. and J. Giegrich: Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland IFEU - Institut für Energie- und Umweltforschung, 2005
- [13] [Consultic 2004] Tecpol (Hrsg.): Consultic GmbH: Analyse und Bewertung der E+E-Abfallströme (Post Consumer), Endbericht. Hannover, 2004

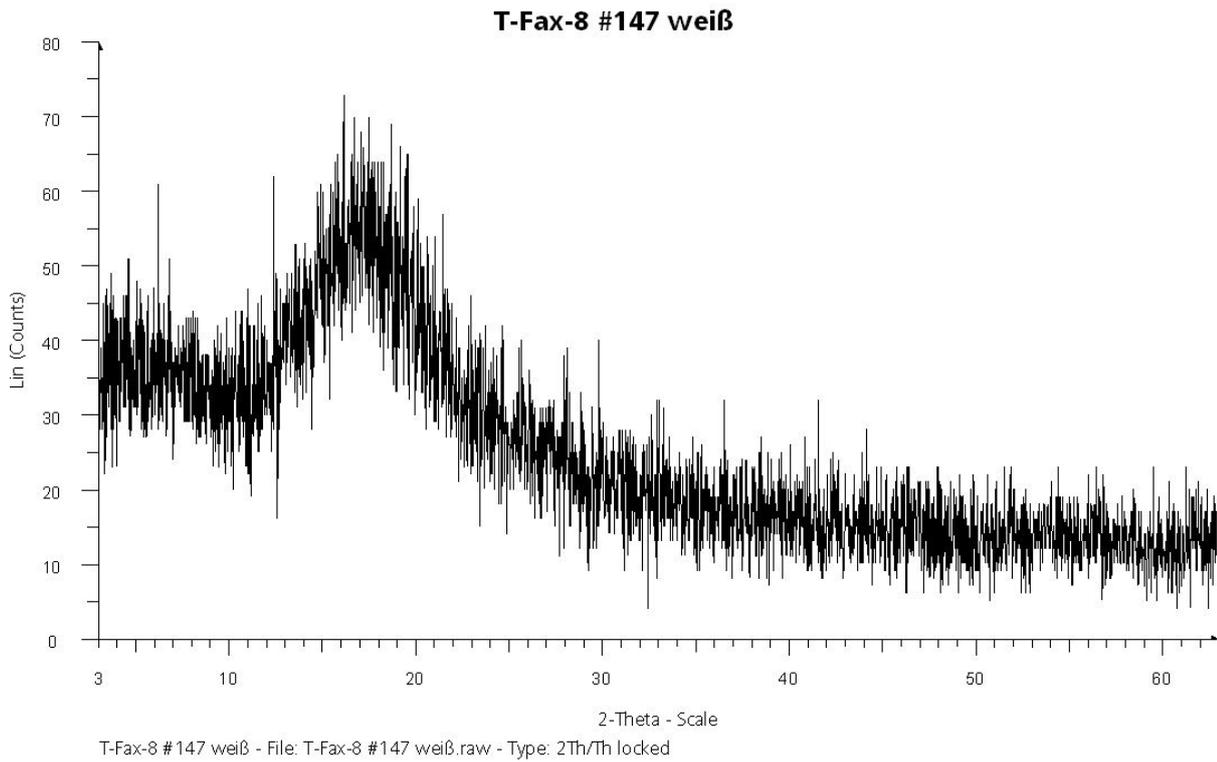
## 12 Anhang: XRD - Spektren



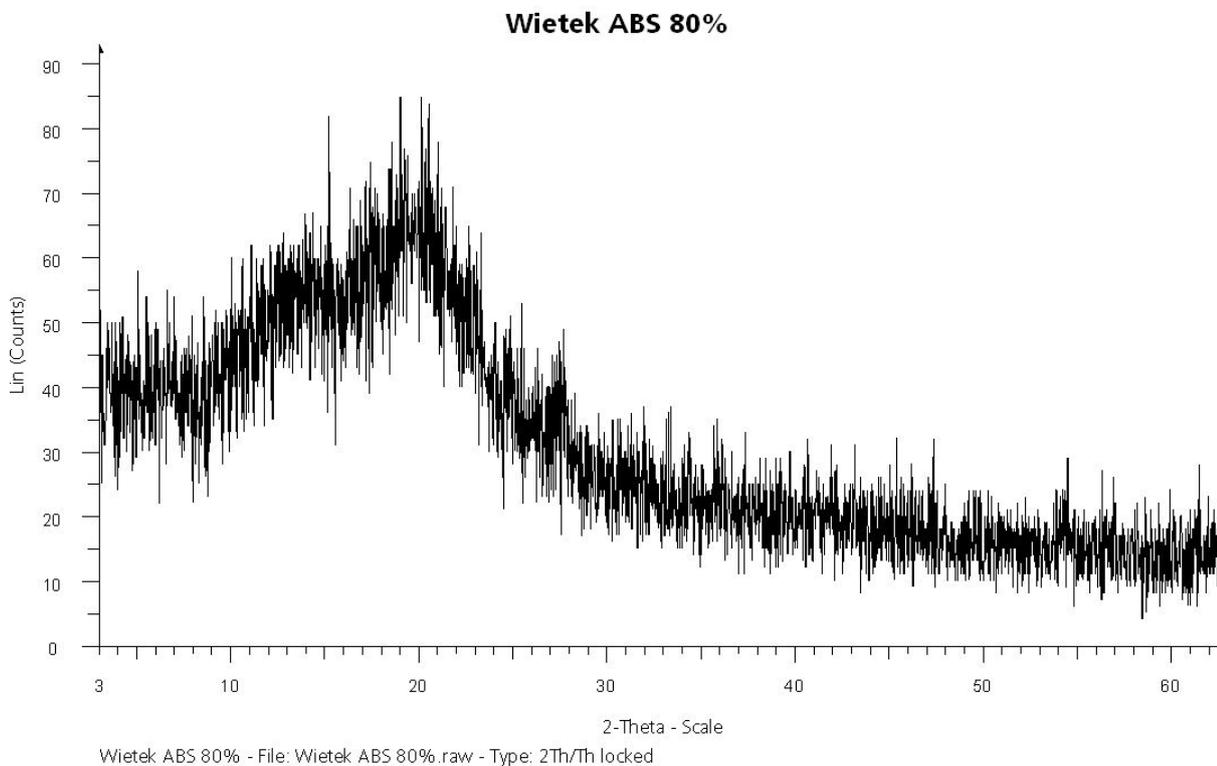
**Abbildung 61: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe schwarz**



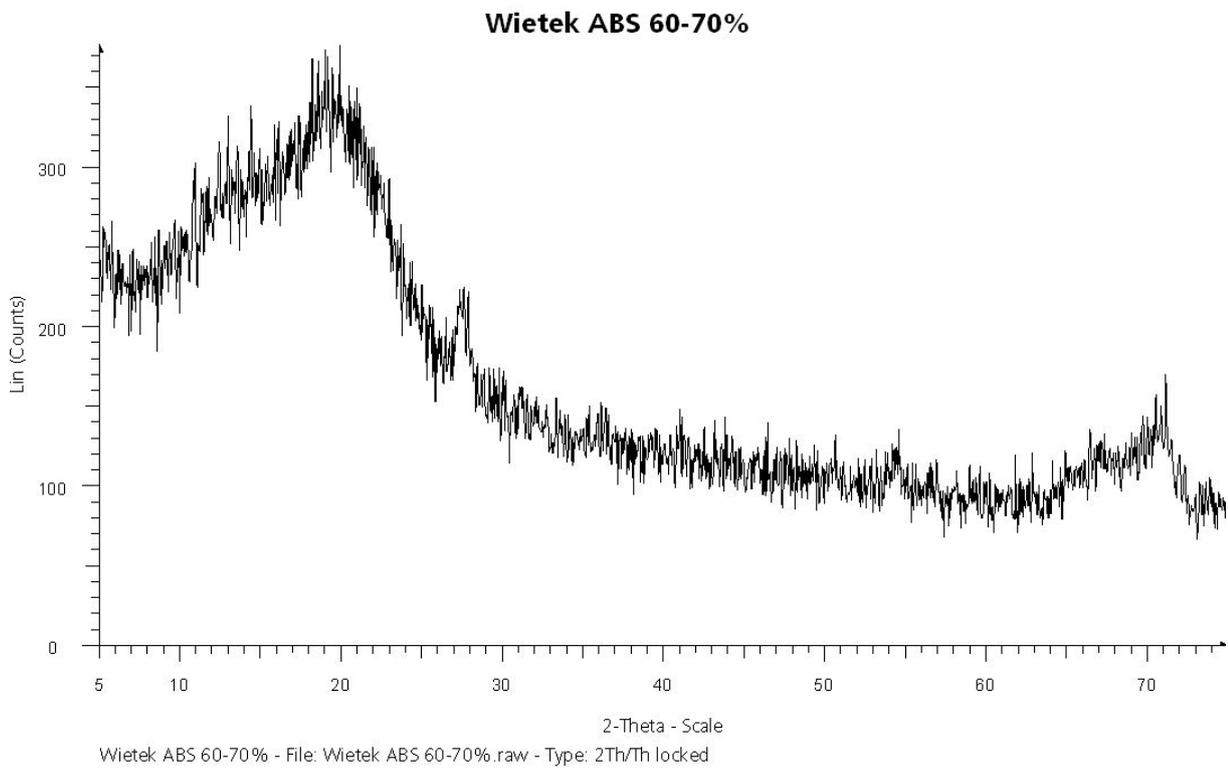
**Abbildung 62: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe grün**



**Abbildung 63: XRD-Spektrum eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe weiß**



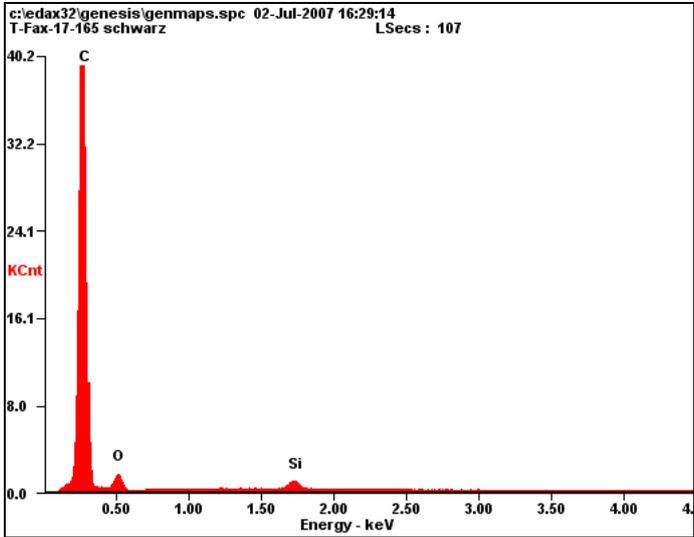
**Abbildung 64: XRD-Spektrum der Probe 27022007N80EL25052007**



**Abbildung 65: XRD-Spektrum der Probe 27022007M70EL25052007**

### 13 Anhang: SEM - Messprotokolle

Kv 20.0 Mag 473 TProbe 3



| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 92.64           | 94.54 |
| OK      | 06.82           | 05.22 |
| SiK     | 00.54           | 00.23 |
| Matrix  | Correc-<br>tion | ZAF   |

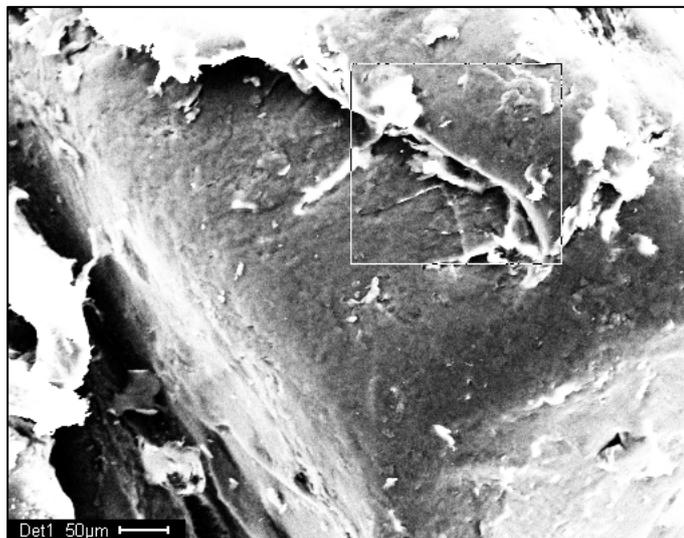
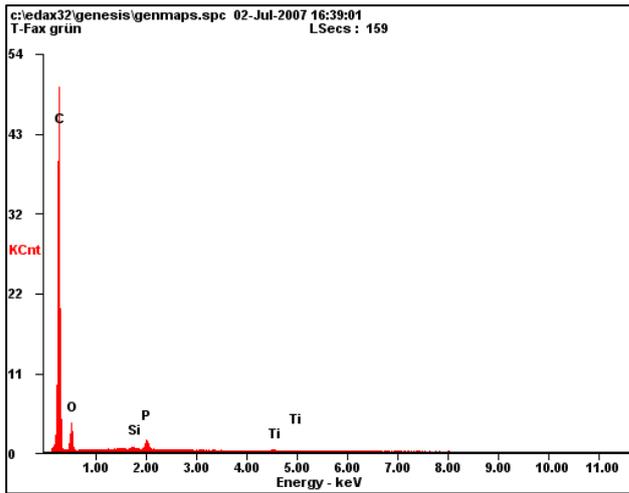
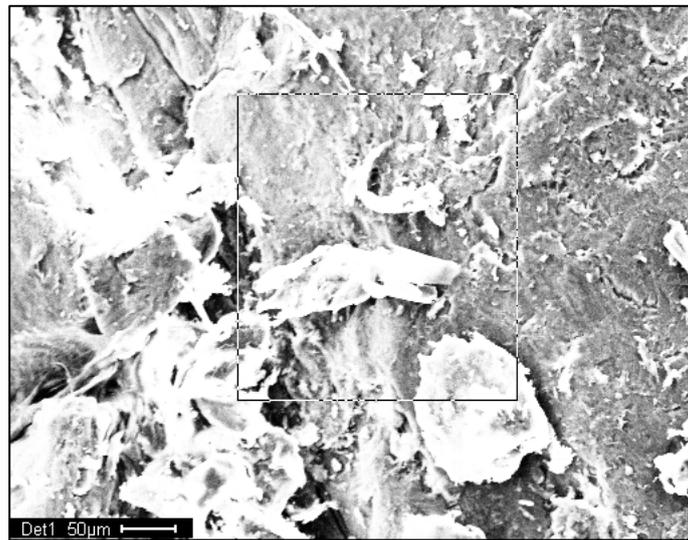


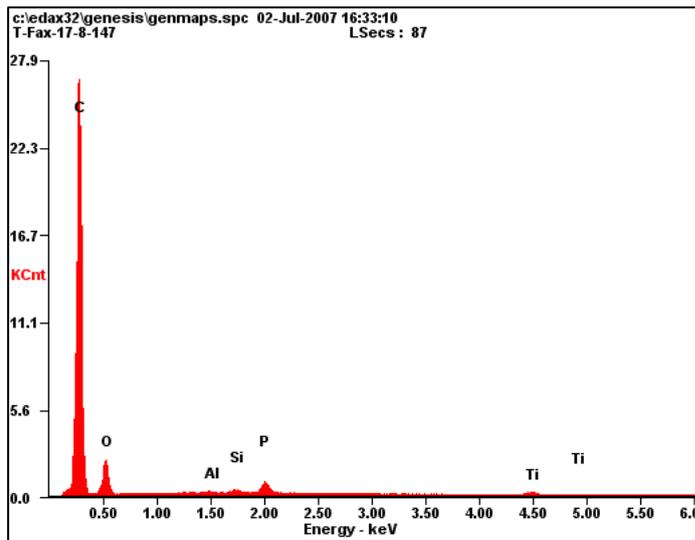
Abbildung 66: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe schwarz



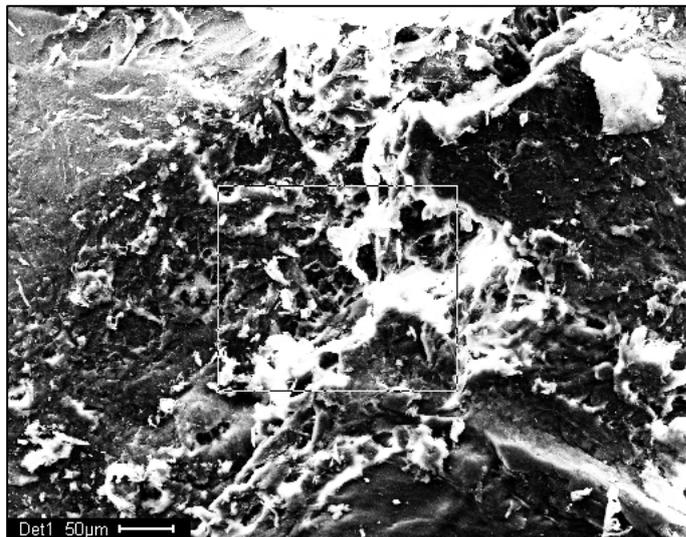
| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 85.96           | 89.55 |
| OK      | 12.72           | 09.95 |
| SiK     | 00.18           | 00.08 |
| PK      | 00.86           | 00.35 |
| TiK     | 00.28           | 00.07 |
| Matrix  | Correc-<br>tion | ZAF   |



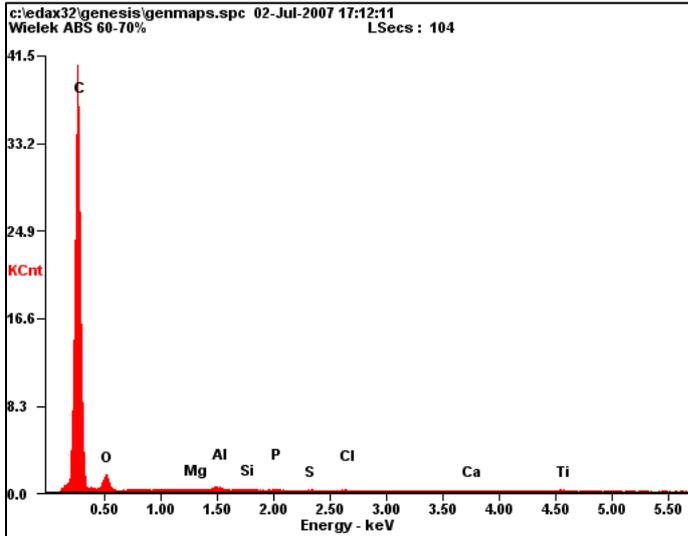
**Abbildung 67: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe grün**



| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 85.14           | 89.03 |
| OK      | 13.19           | 10.36 |
| AlK     | 00.10           | 00.05 |
| SiK     | 00.21           | 00.09 |
| PK      | 00.82           | 00.33 |
| TiK     | 00.55           | 00.14 |
| Matrix  | Correc-<br>tion | ZAF   |



**Abbildung 68: SEM-Messprotokoll eines EAG der Kategorie Faxgeräte mit der Farbe weiß**



| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 91.47           | 93.80 |
| OK      | 07.60           | 05.85 |
| MgK     | 00.07           | 00.04 |
| AlK     | 00.23           | 00.11 |
| SiK     | 00.09           | 00.04 |
| PK      | 00.08           | 00.03 |
| SK      | 00.04           | 00.02 |
| ClK     | 00.06           | 00.02 |
| CaK     | 00.08           | 00.03 |
| TiK     | 00.27           | 00.07 |
| Matrix  | Correc-<br>tion | ZAF   |

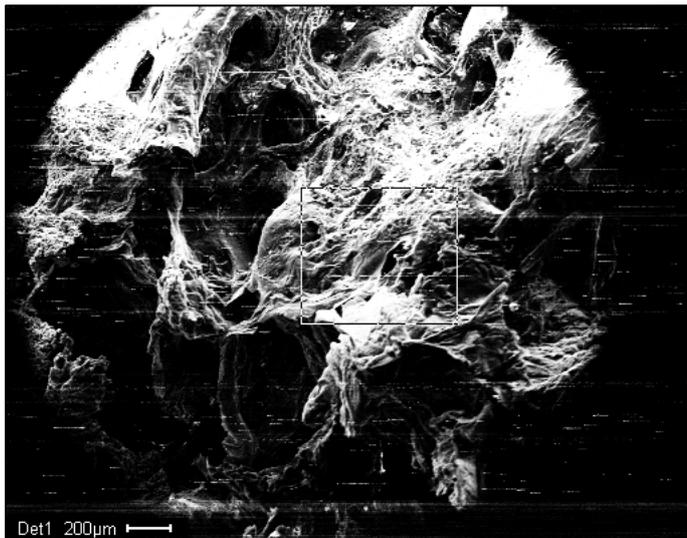
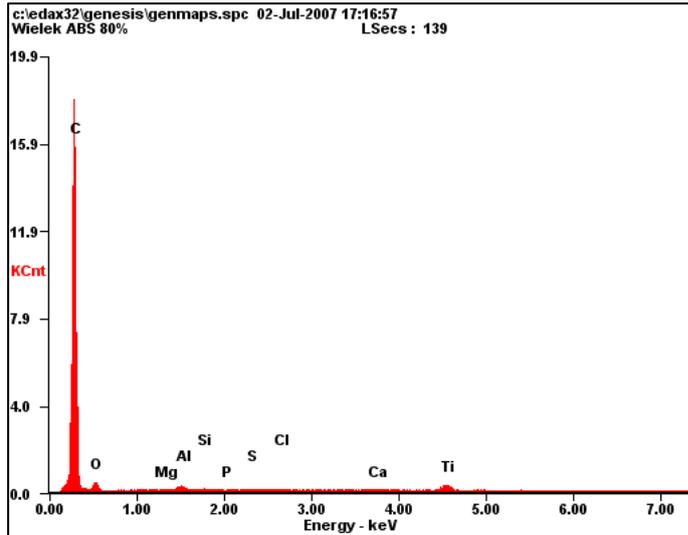


Abbildung 69: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007M70EL25052007



| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 92.51           | 95.35 |
| OK      | 05.01           | 03.88 |
| MgK     | 00.02           | 00.01 |
| AlK     | 00.40           | 00.19 |
| SiK     | 00.11           | 00.05 |
| PK      | 00.02           | 00.01 |
| SK      | 00.08           | 00.03 |
| ClK     | 00.10           | 00.03 |
| CaK     | 00.15           | 00.05 |
| TiK     | 01.60           | 00.41 |
| Matrix  | Correcti-<br>on | ZAF   |

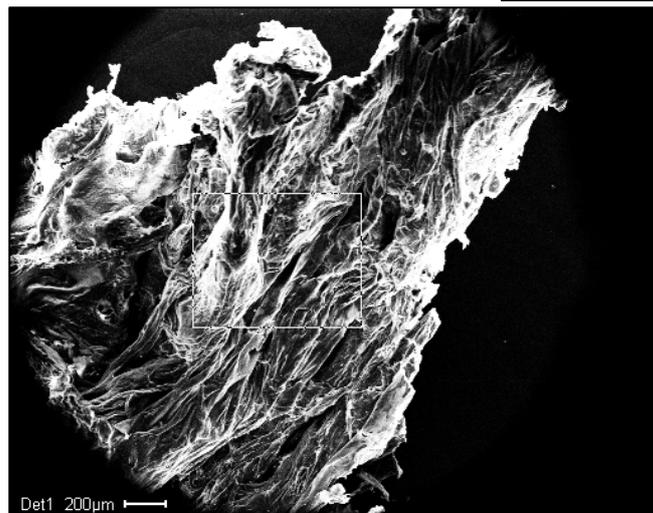
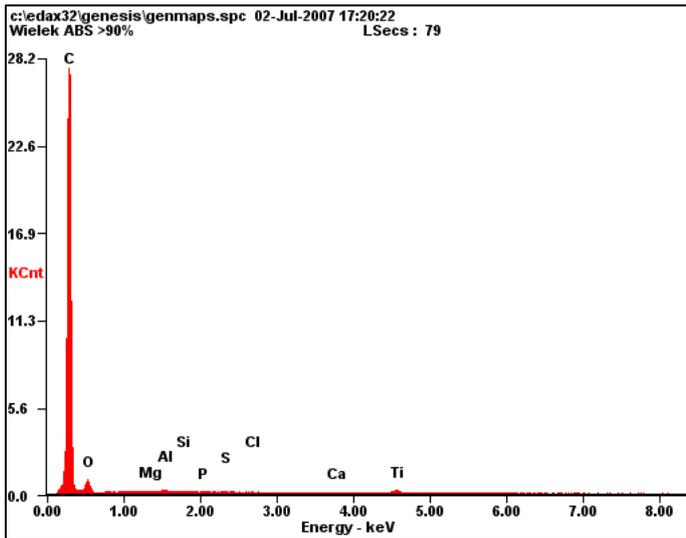
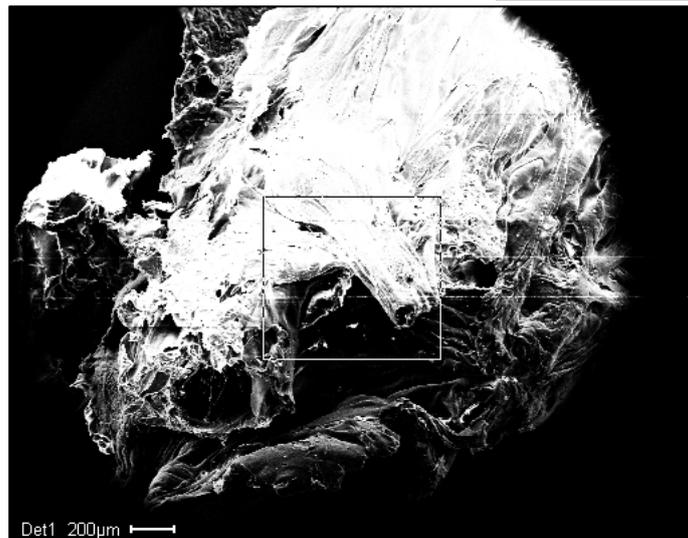


Abbildung 70: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007N80EL25052007



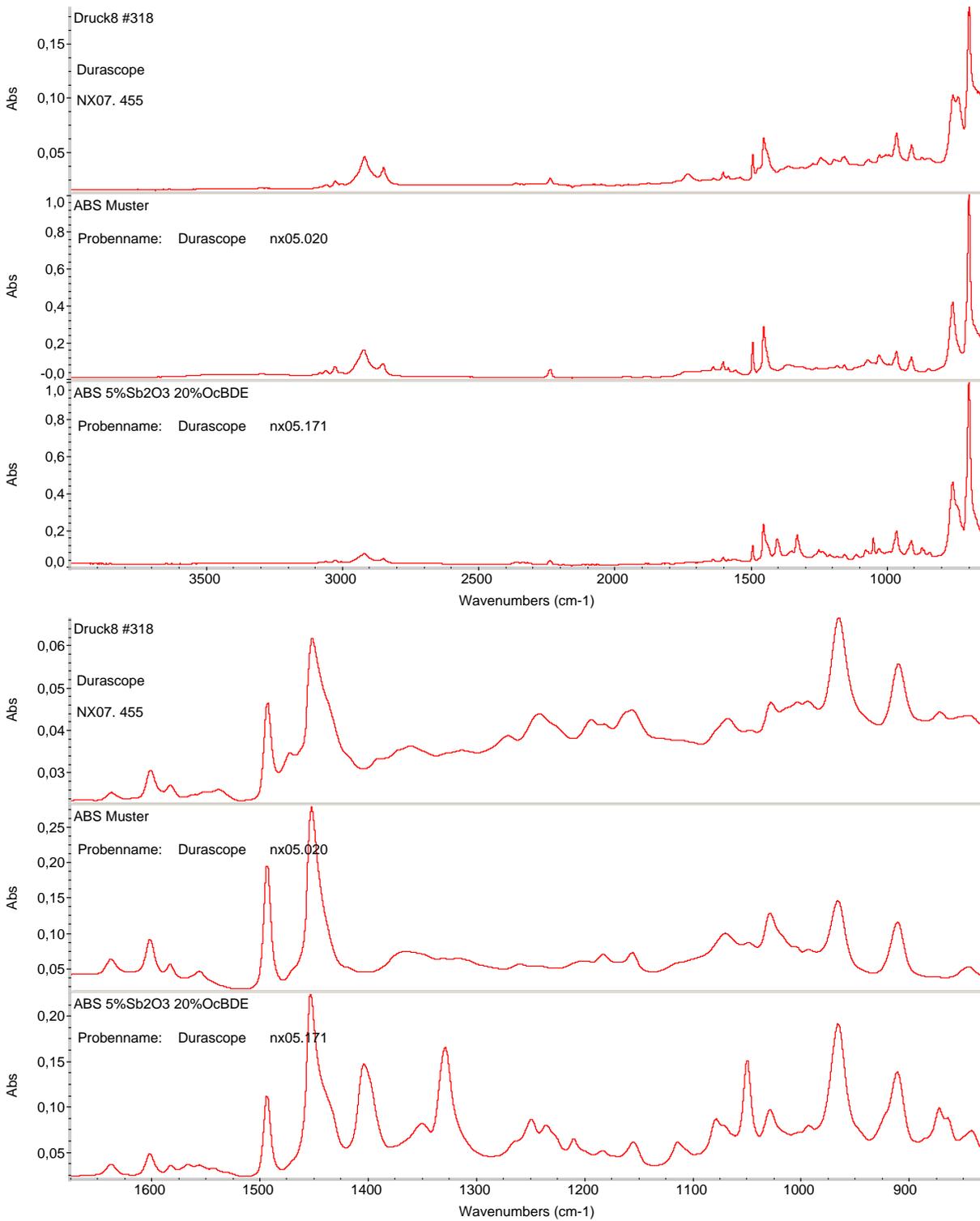
| Element | Wt%             | At%   |
|---------|-----------------|-------|
| CK      | 92.59           | 94.64 |
| OK      | 06.70           | 05.14 |
| MgK     | 00.04           | 00.02 |
| AlK     | 00.11           | 00.05 |
| SiK     | 00.00           | 00.00 |
| PK      | 00.00           | 00.00 |
| SK      | 00.00           | 00.00 |
| ClK     | 00.00           | 00.00 |
| CaK     | 00.00           | 00.00 |
| TiK     | 00.56           | 00.14 |
| Matrix  | Correc-<br>tion | ZAF   |

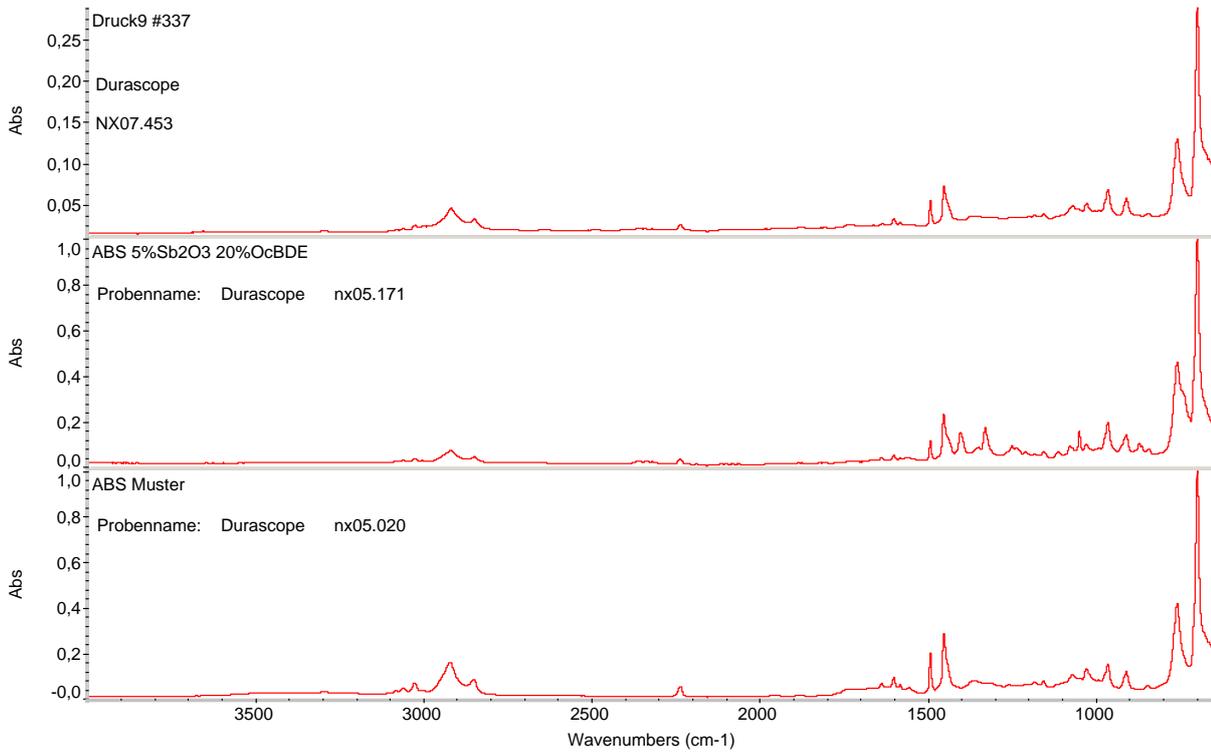
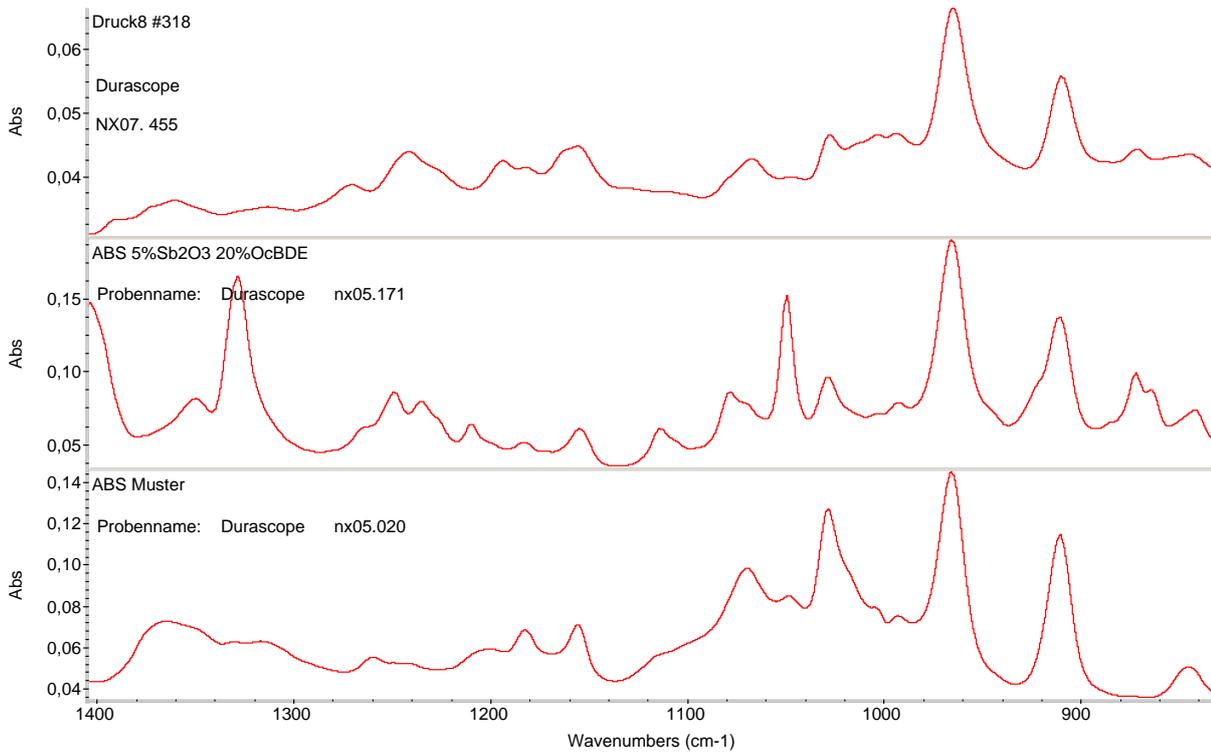


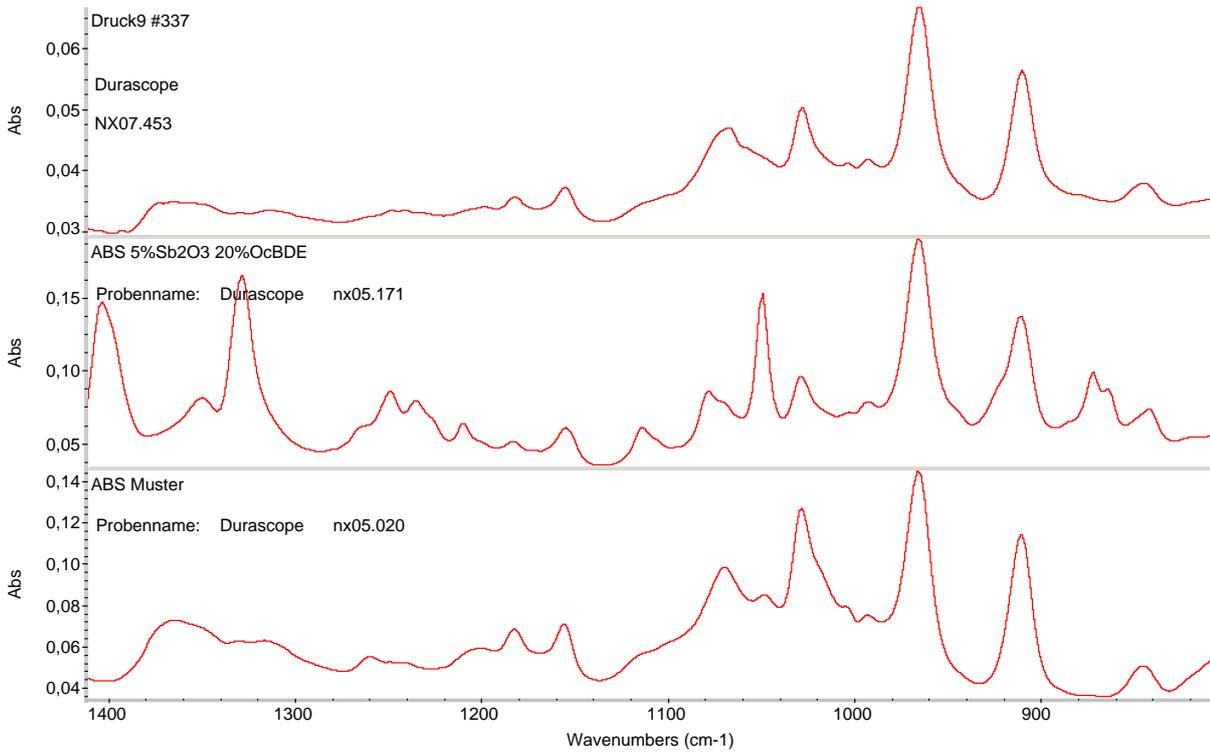
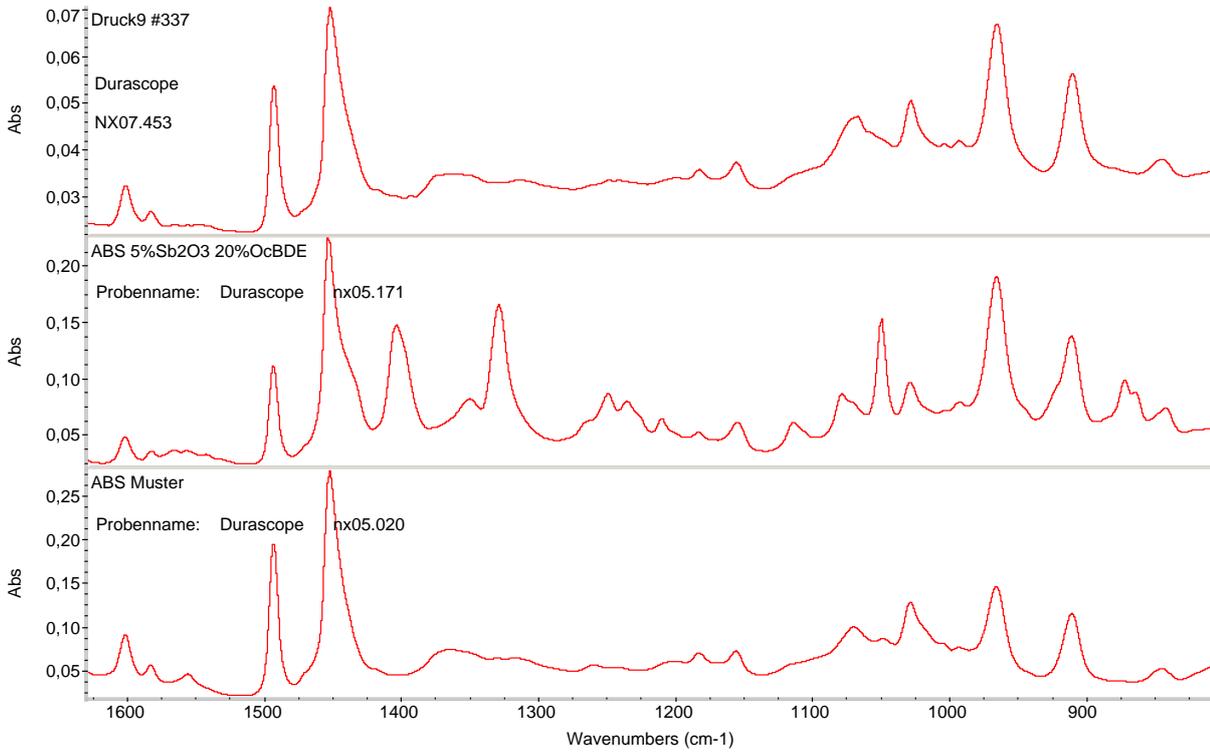
**Abbildung 71: SEM-Messprotokoll der Probe 27022007Z90EL25052007**

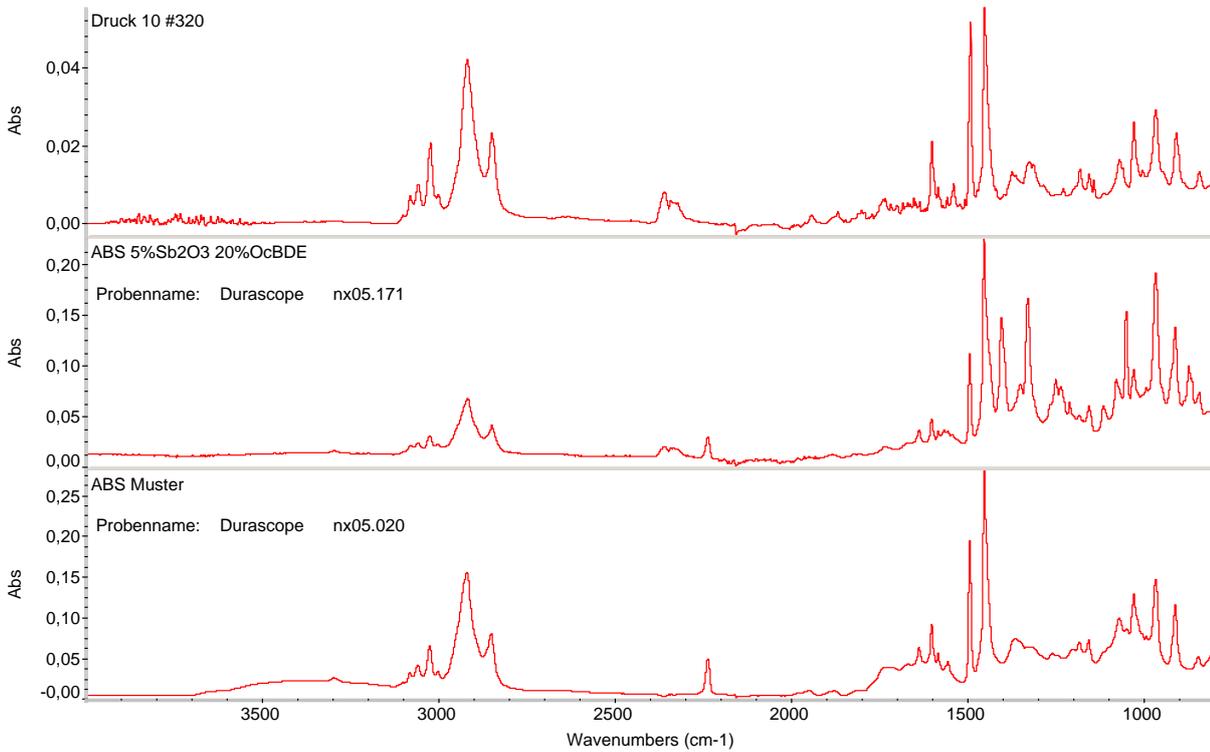
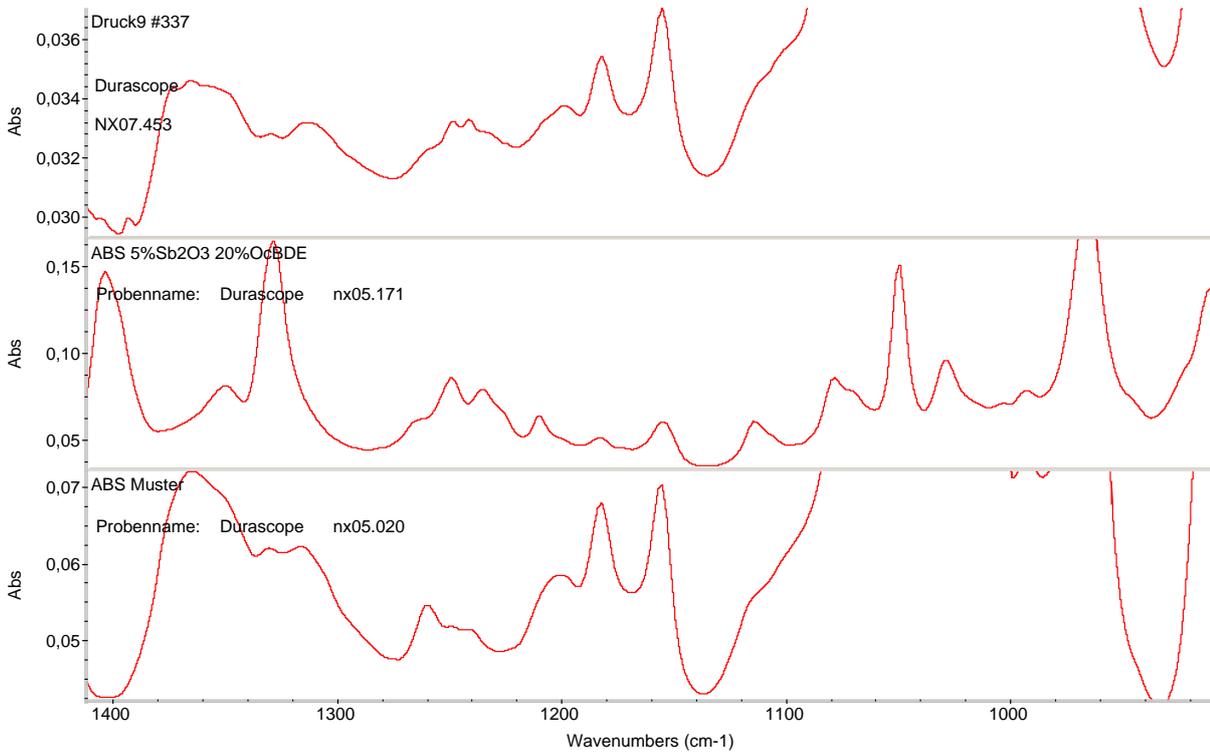
# 14 Anhang: IR - Spektren

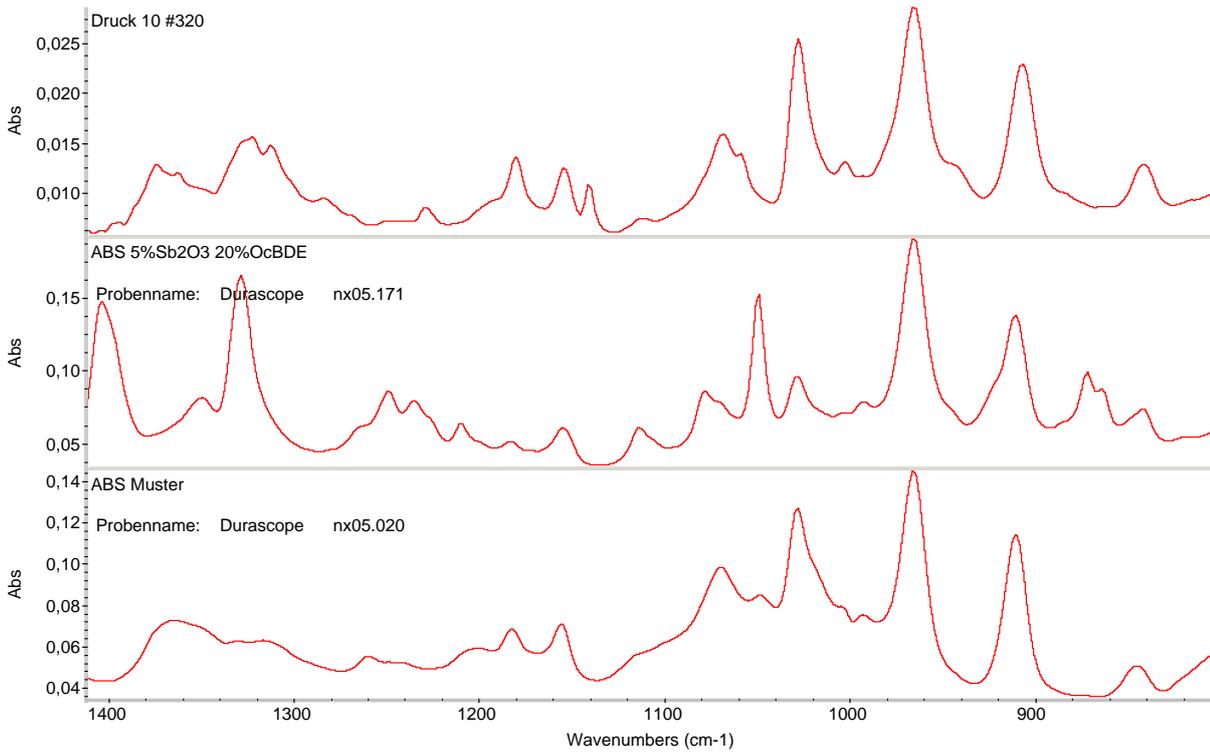
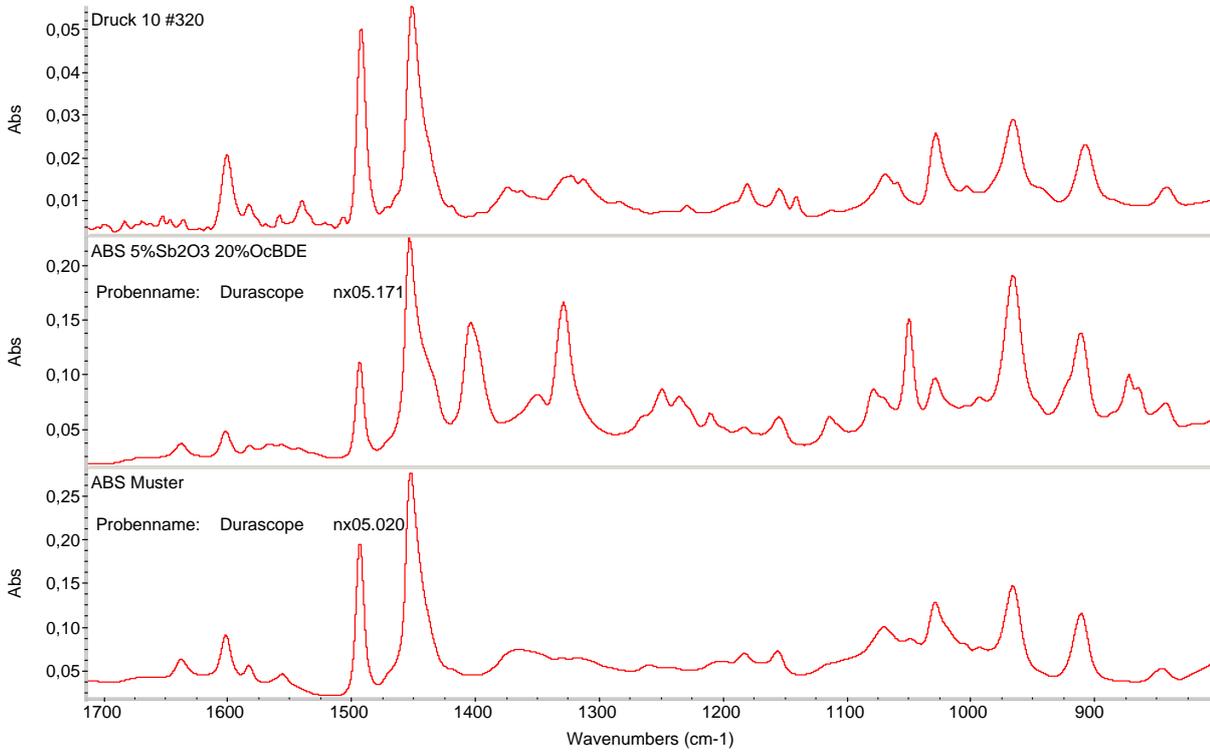
## Abbildung 72: IR-Spektren für Kategorie Drucker

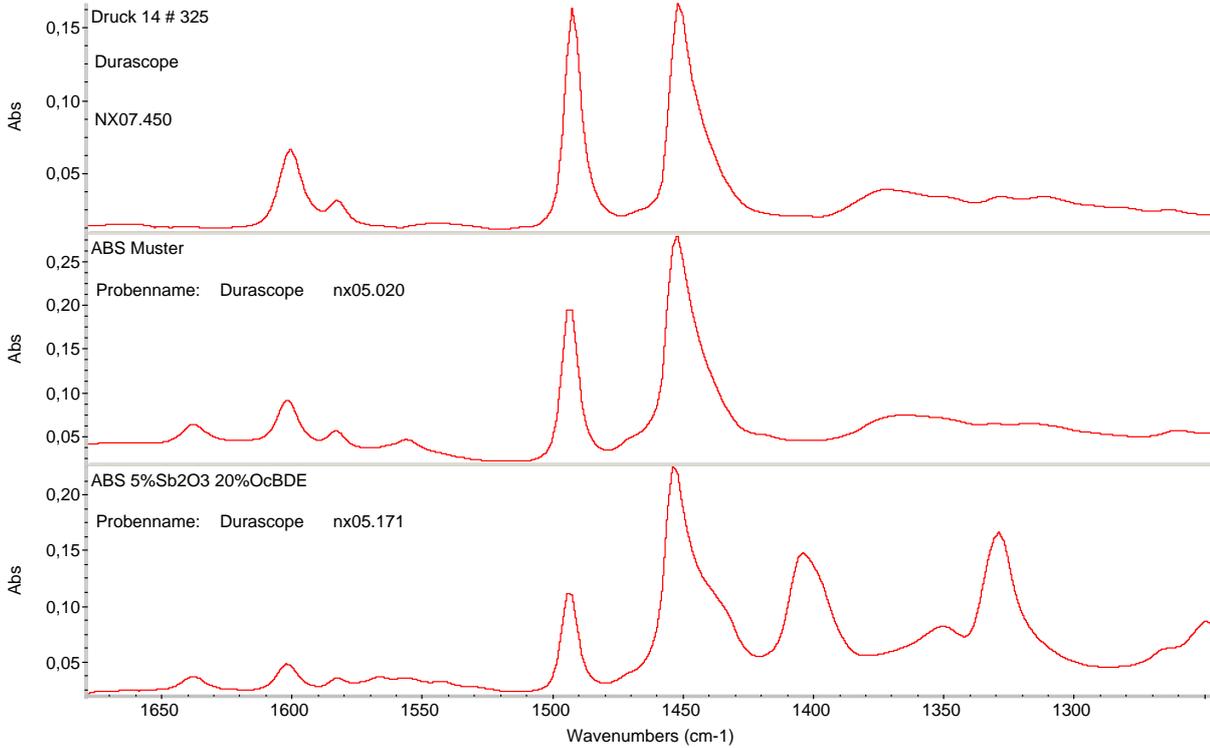
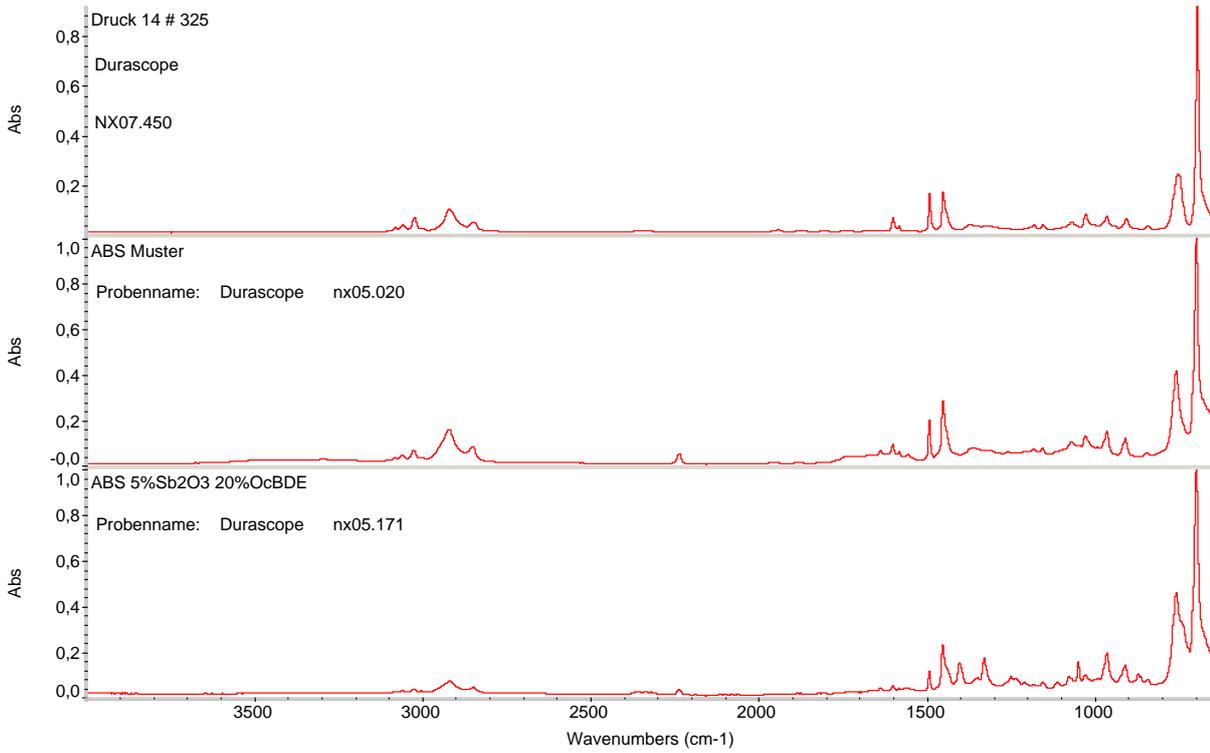


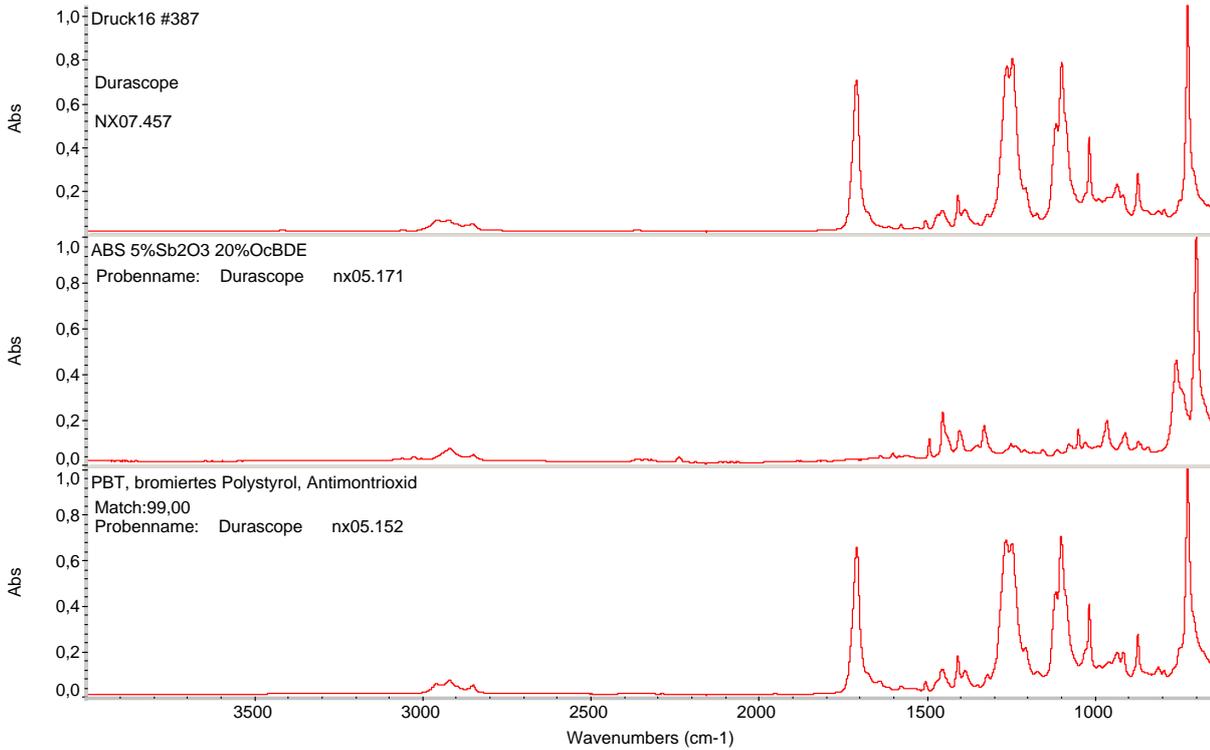
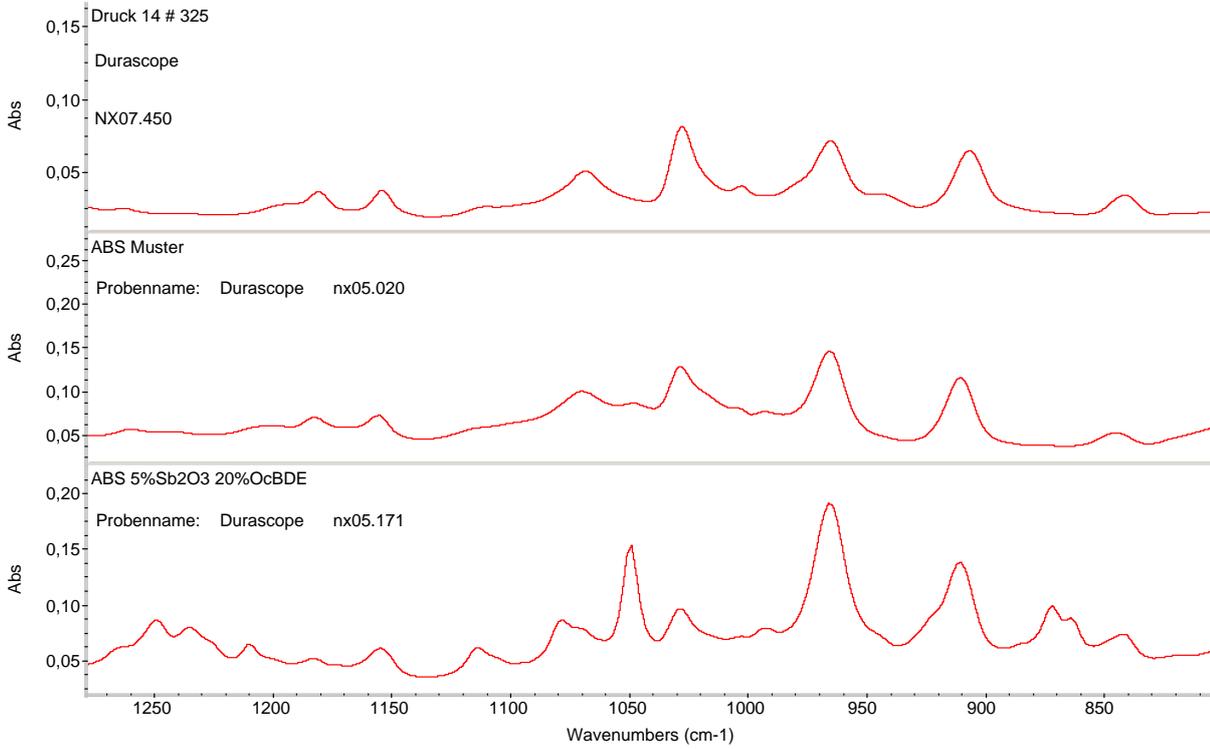


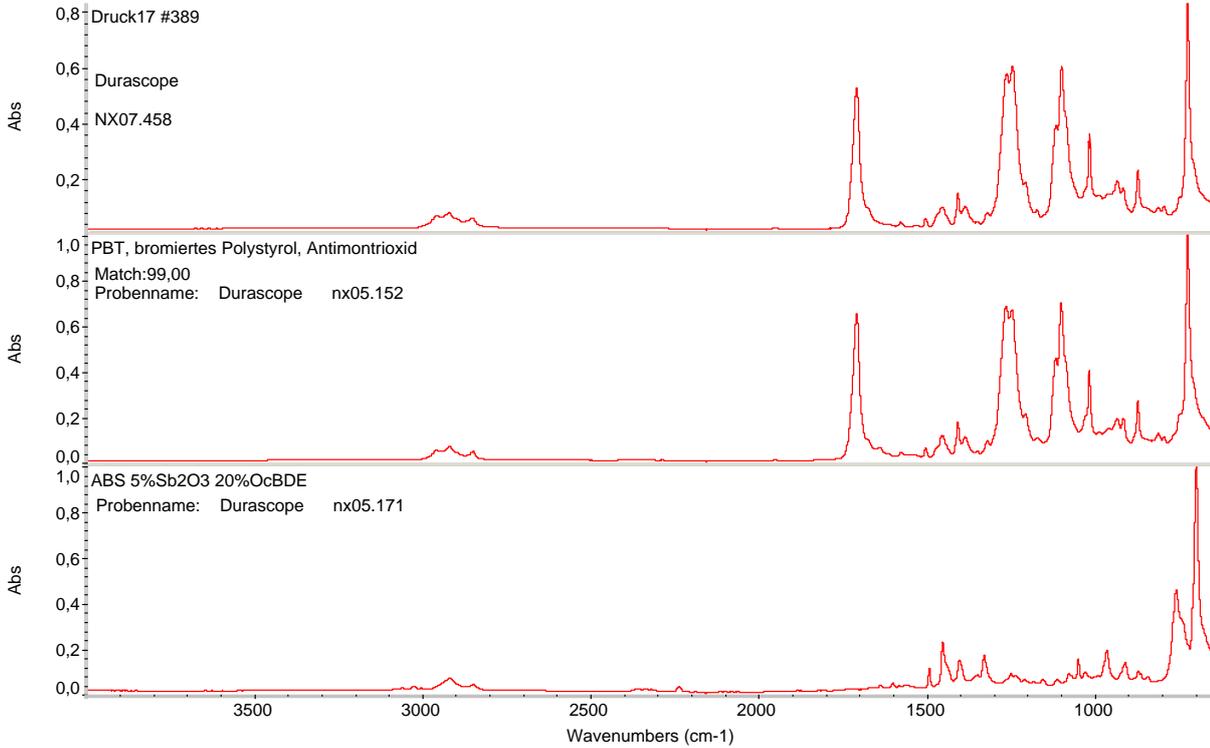
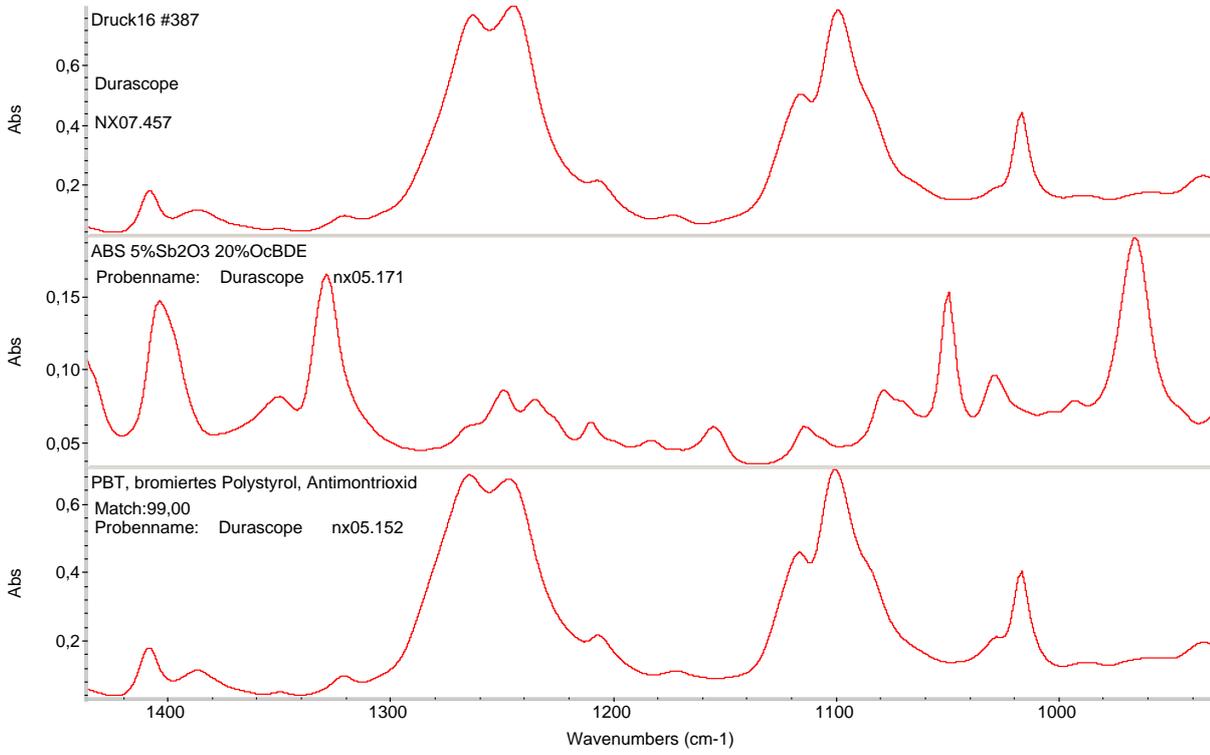


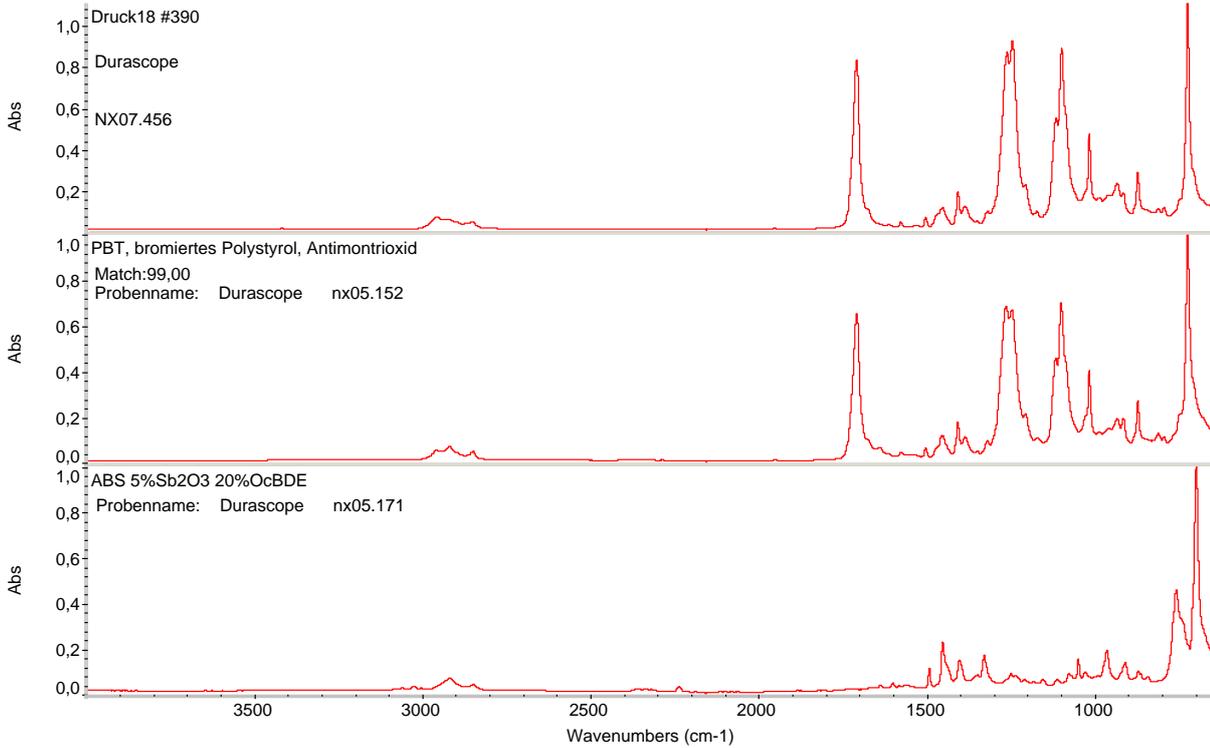
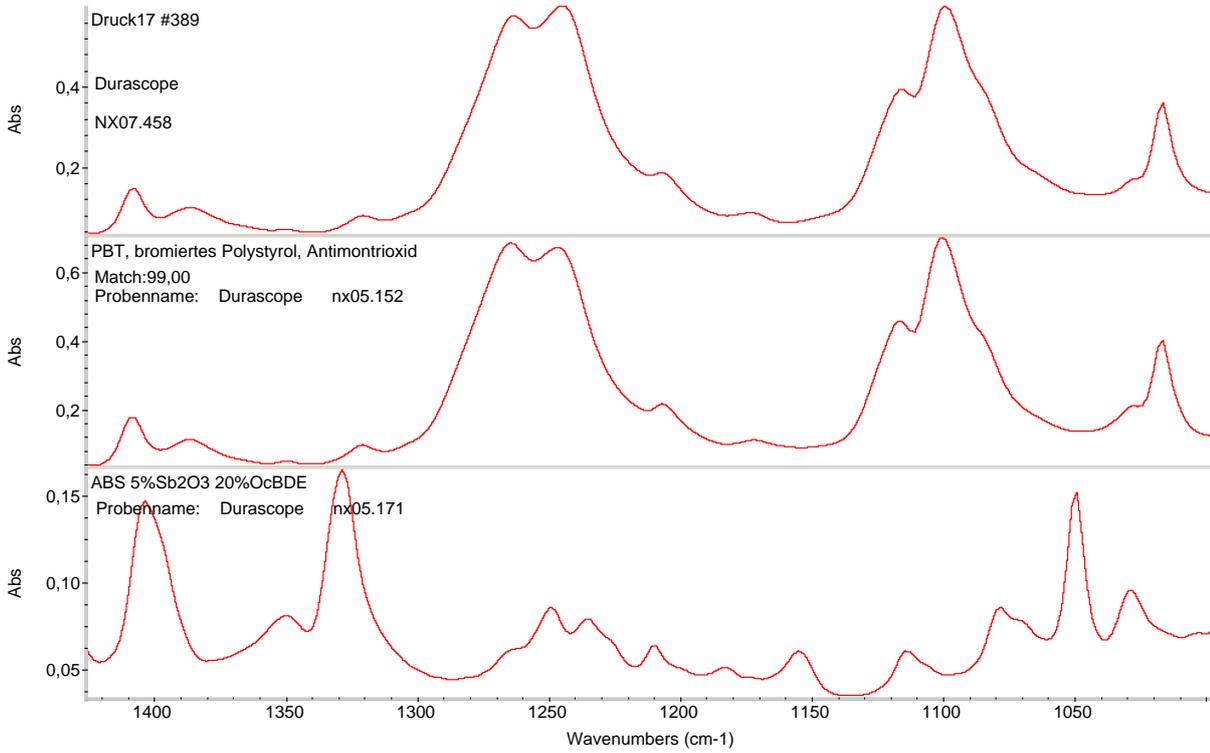












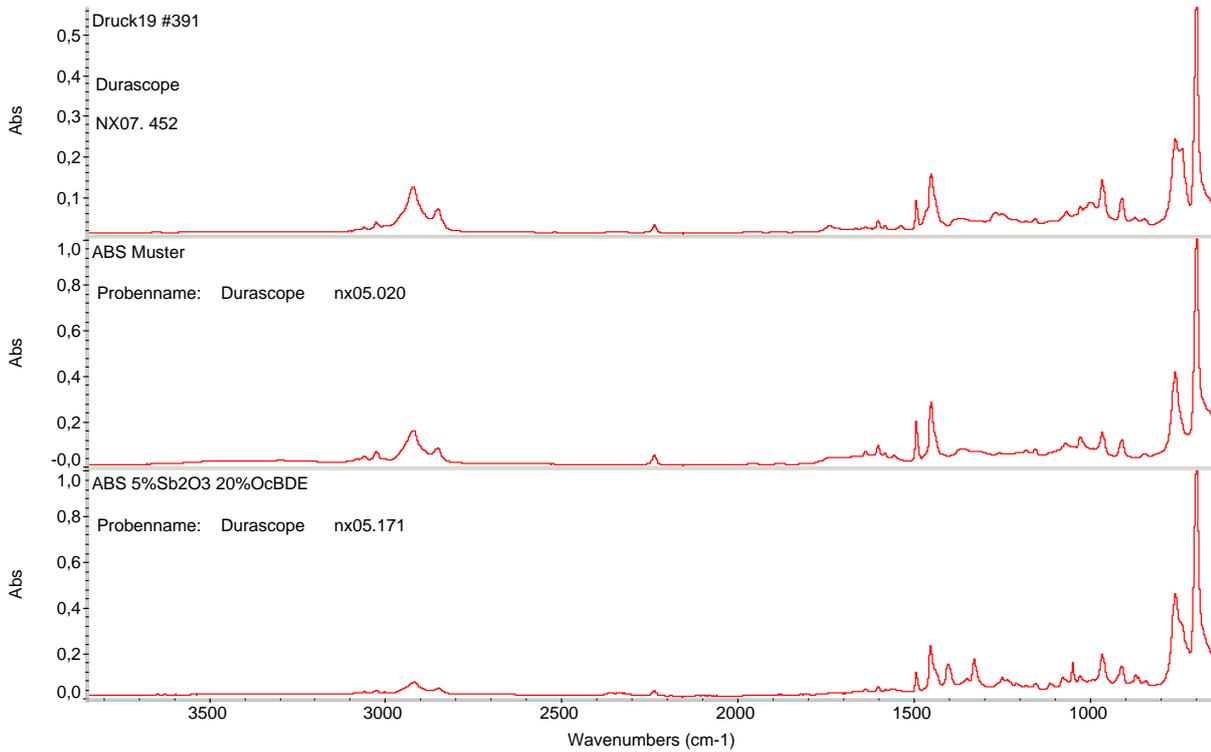
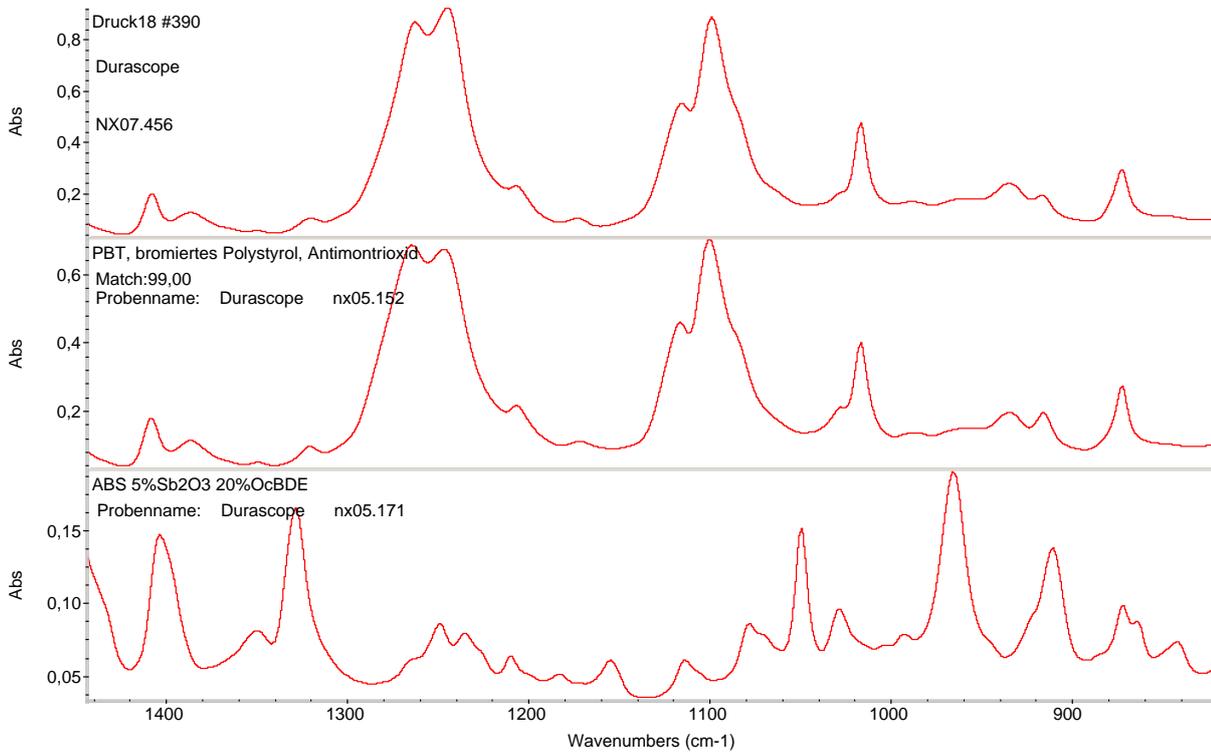
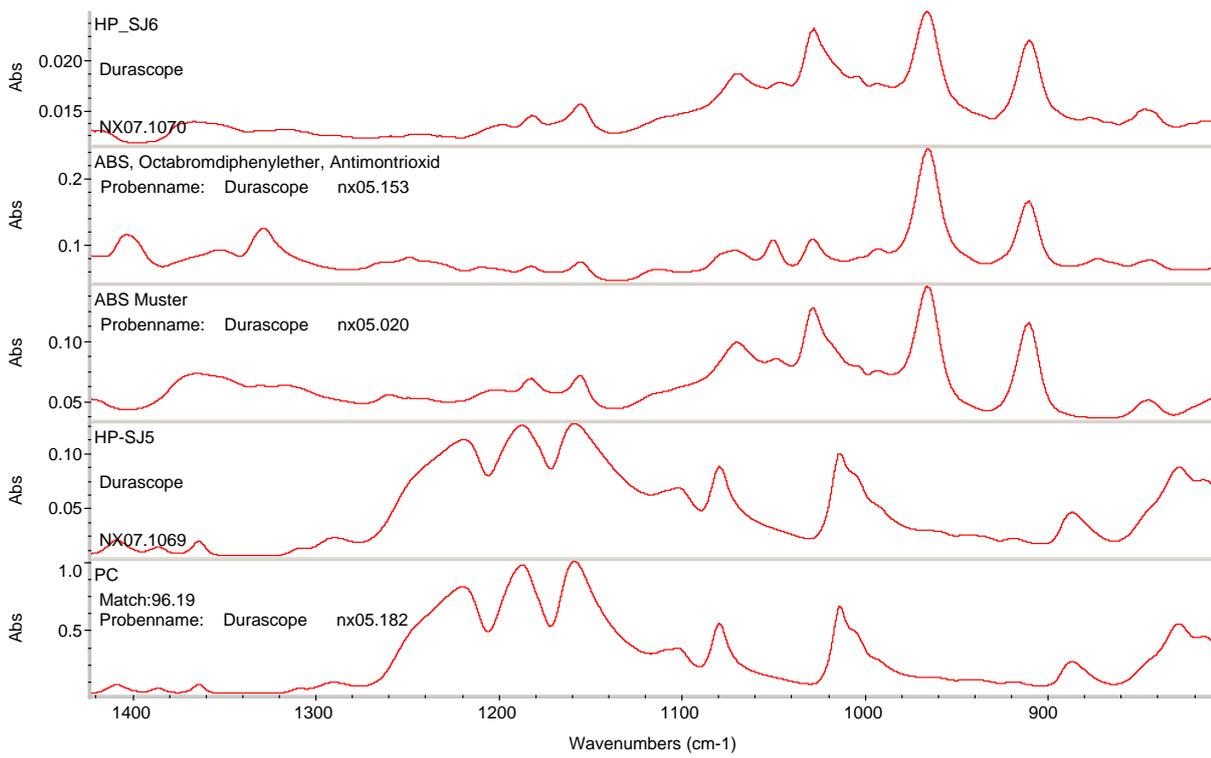
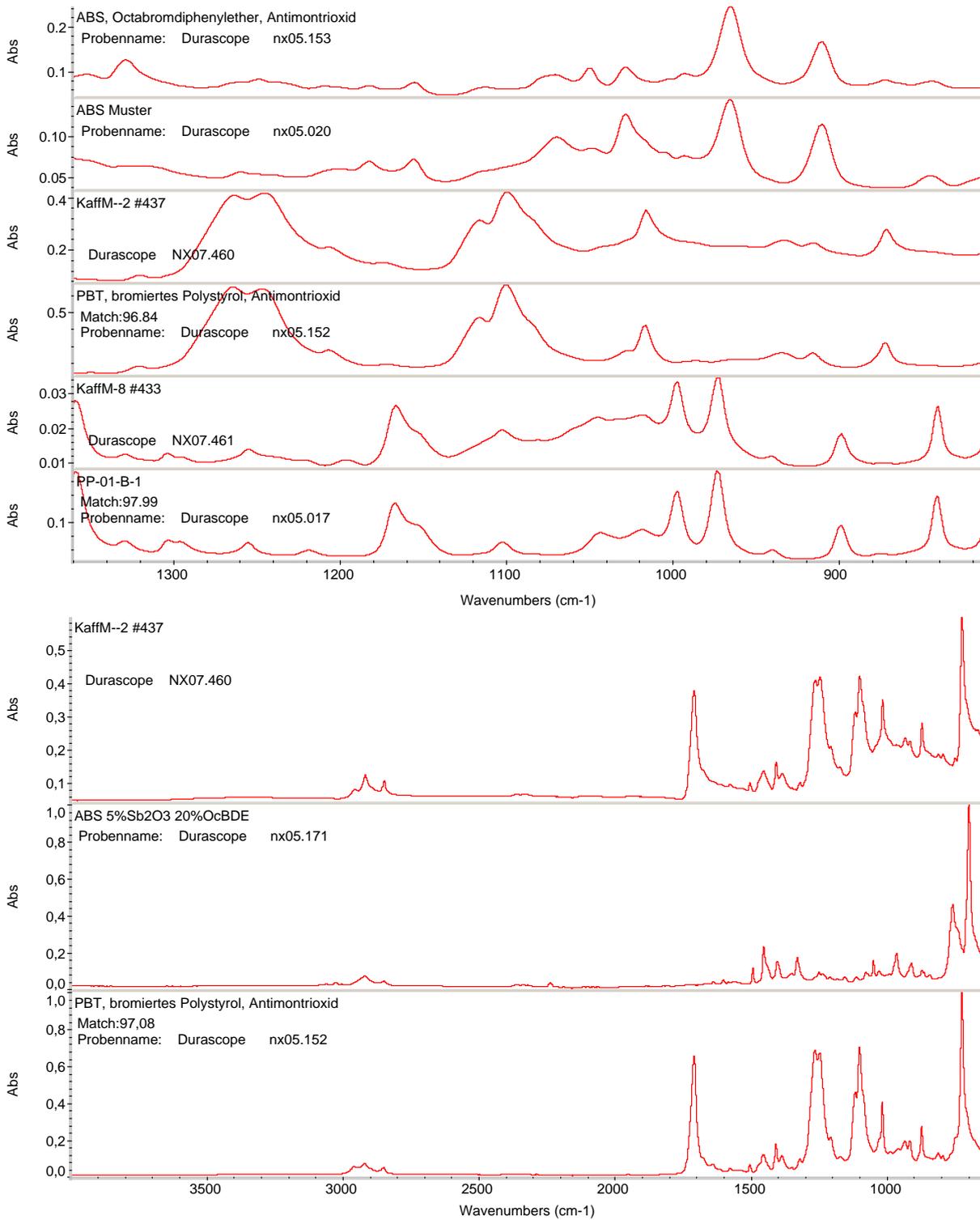
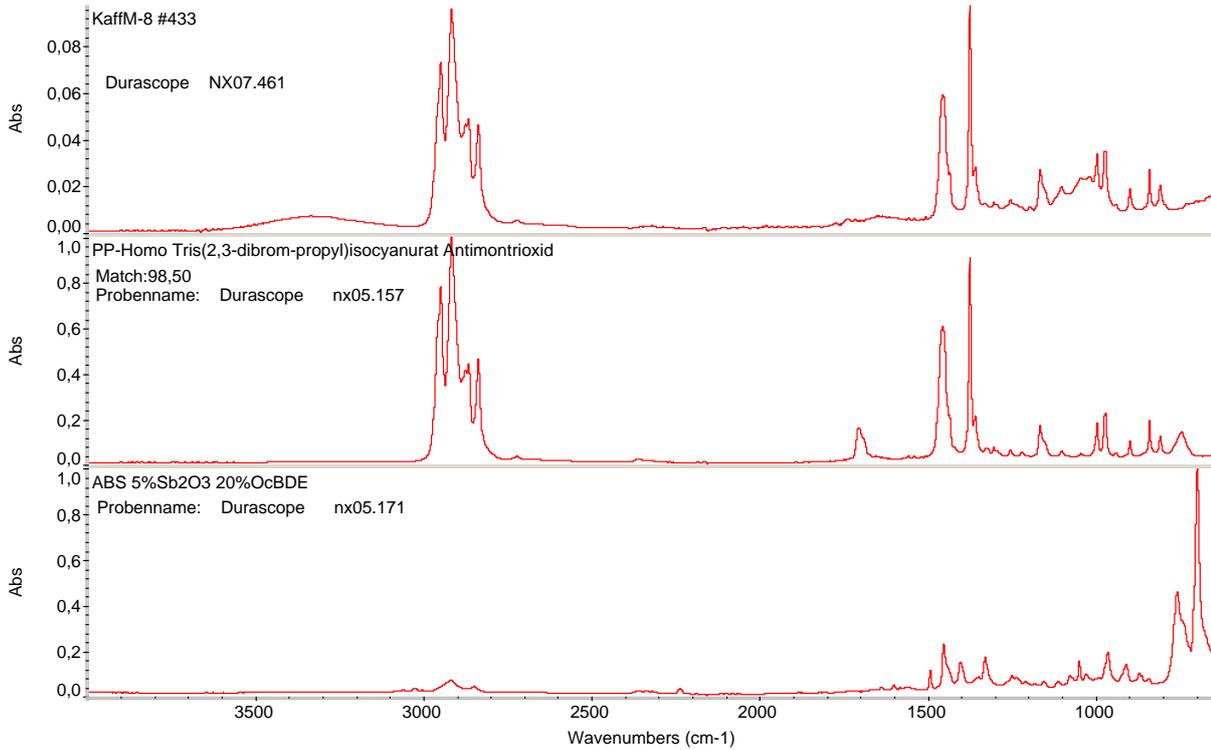
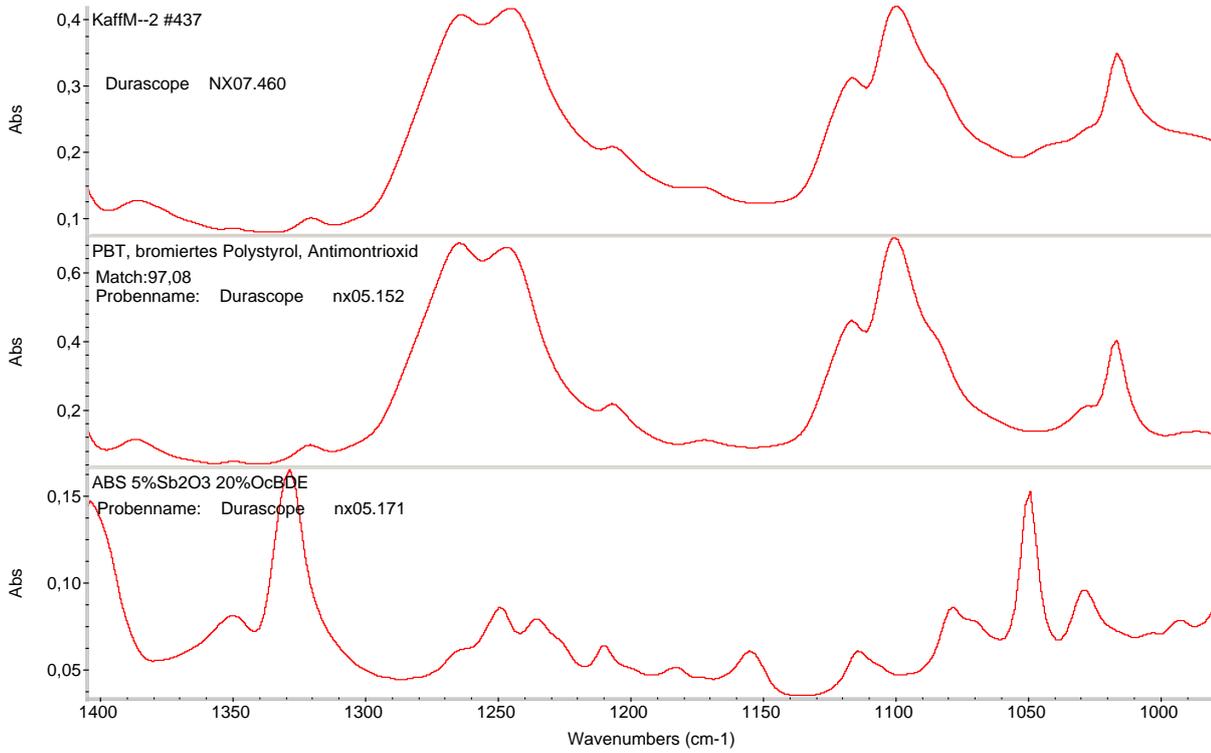


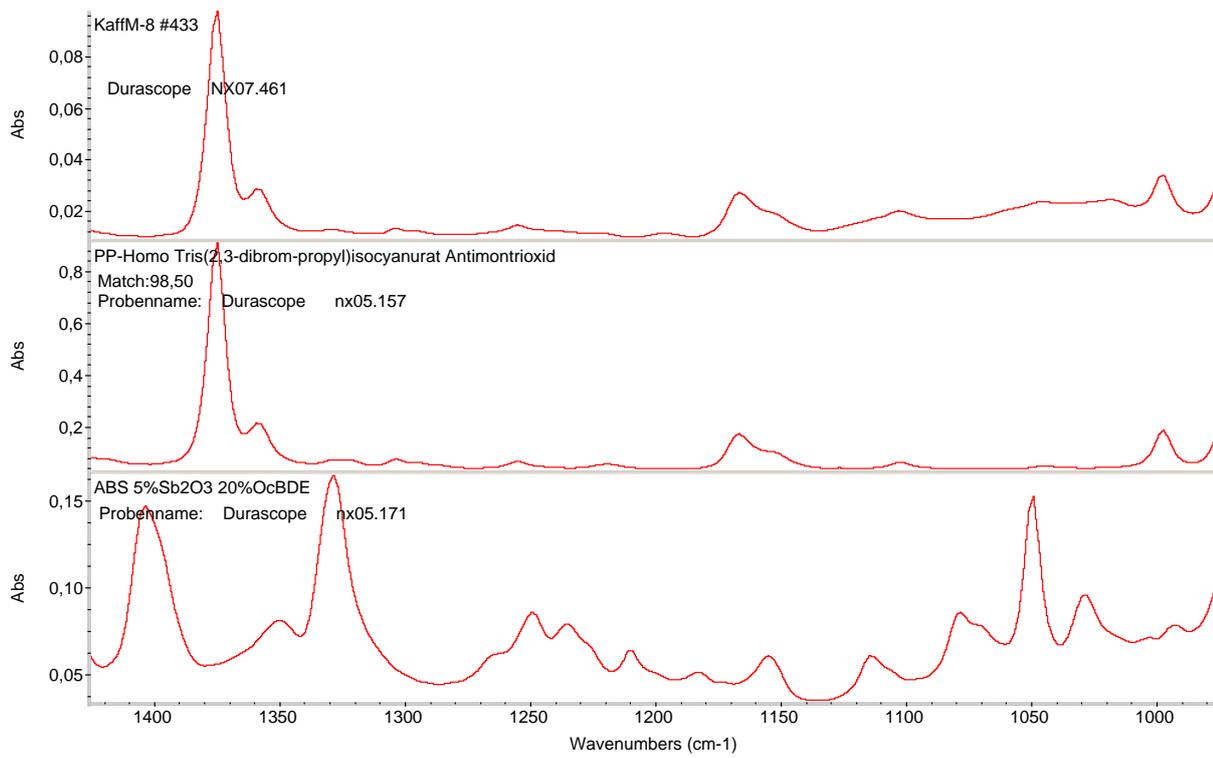
Abbildung 73: IR-Spektrum der Kategorie HP Deskjet



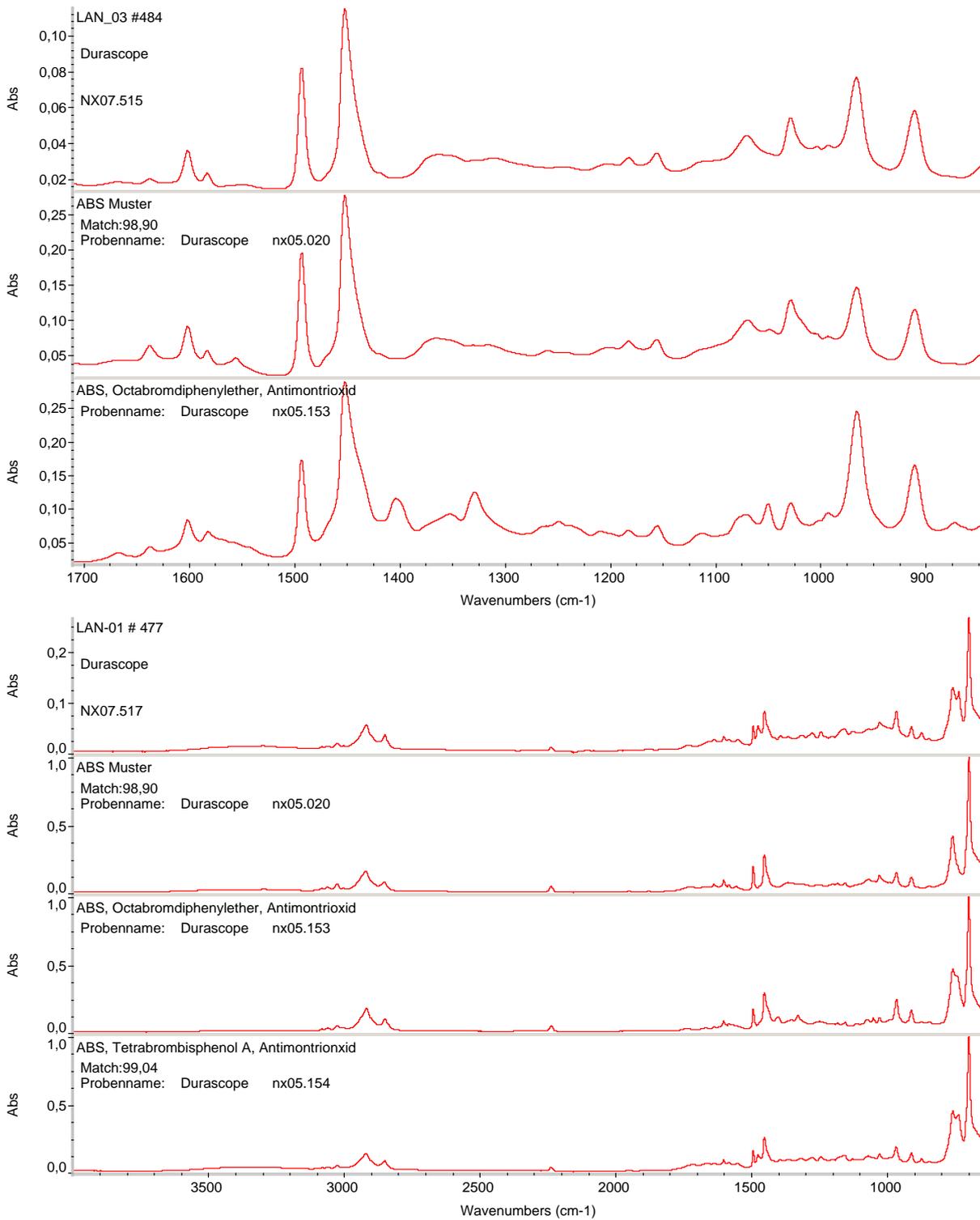
# Abbildung 74: IR-Spektren der Kategorie Kaffeemaschine

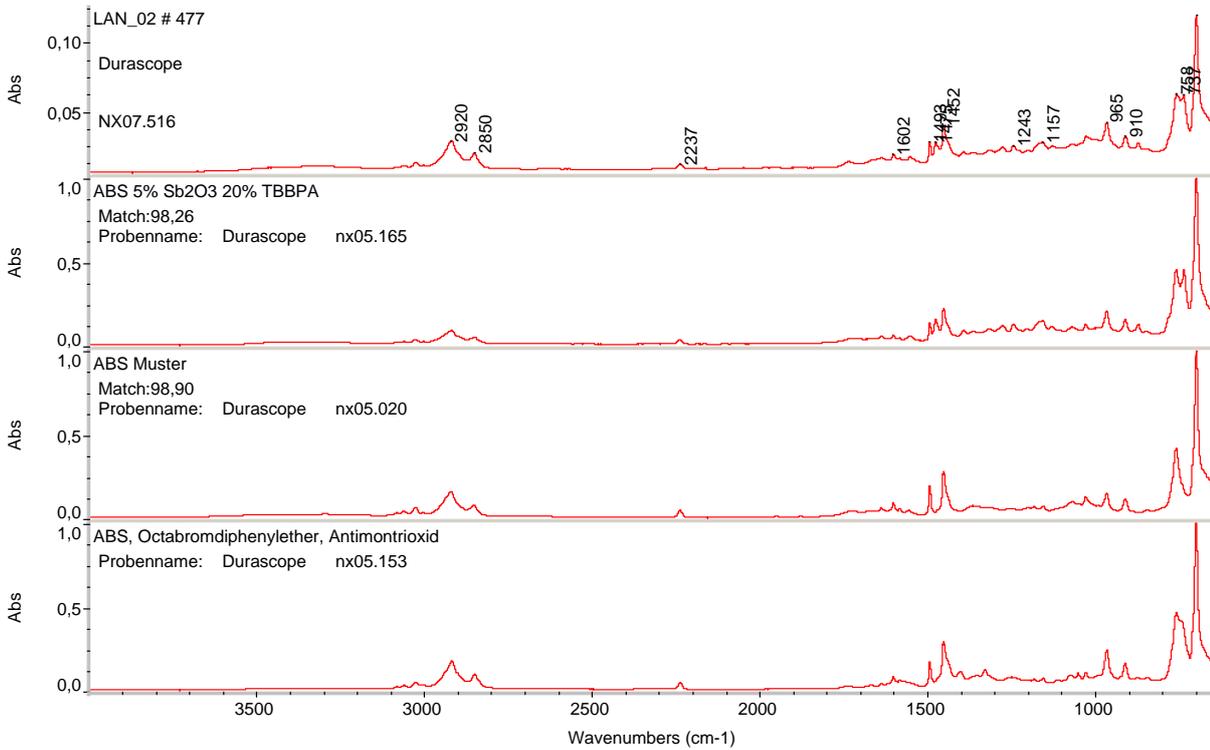
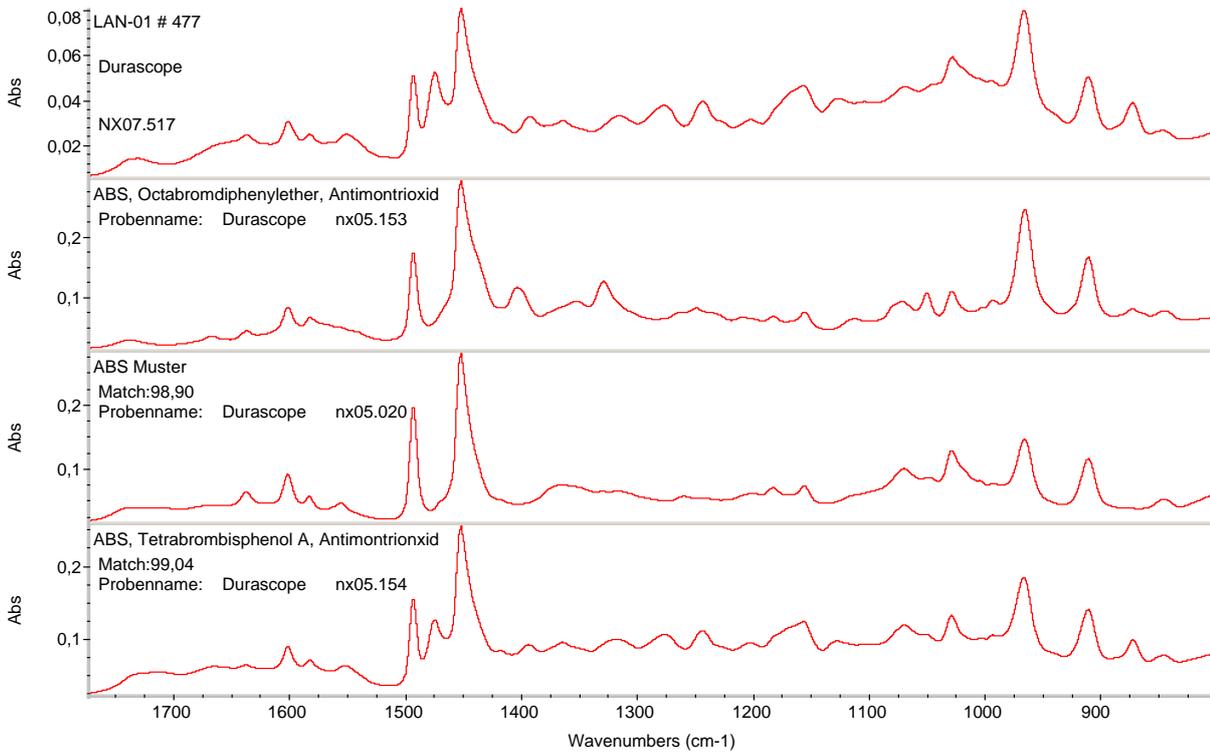






# Abbildung 75: IR-Spektren der Kategorie LAN-Gerät





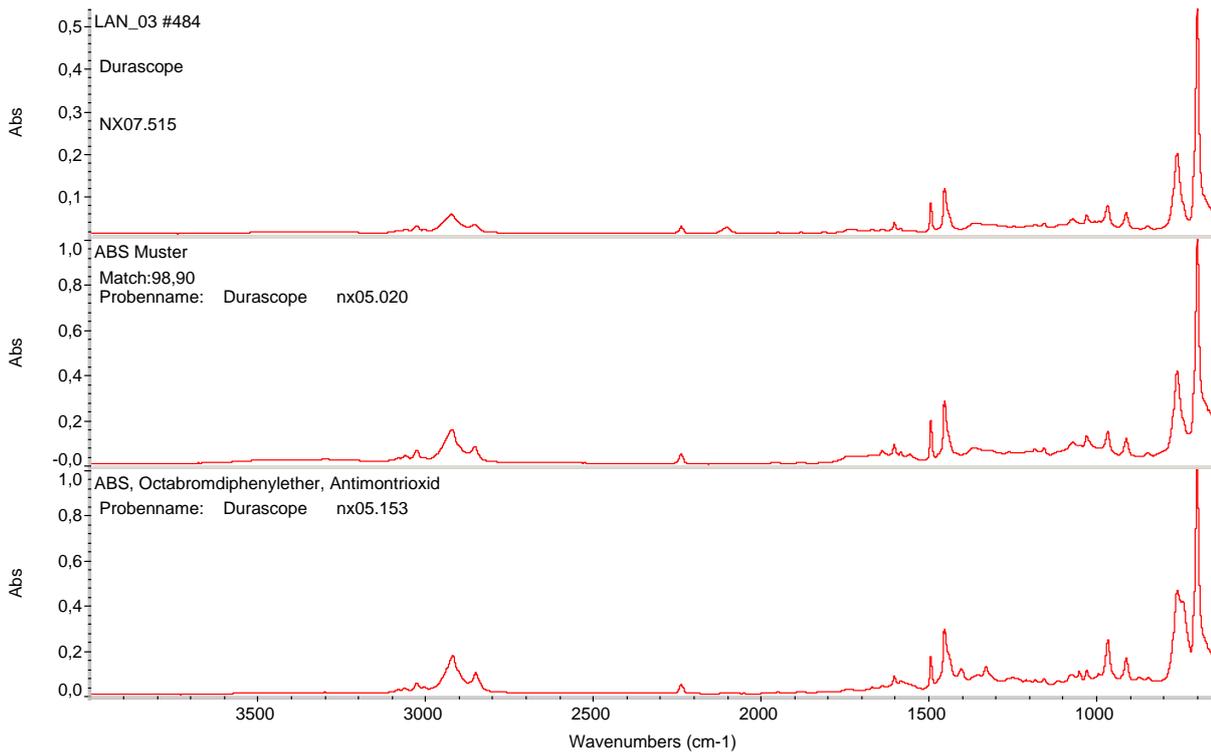
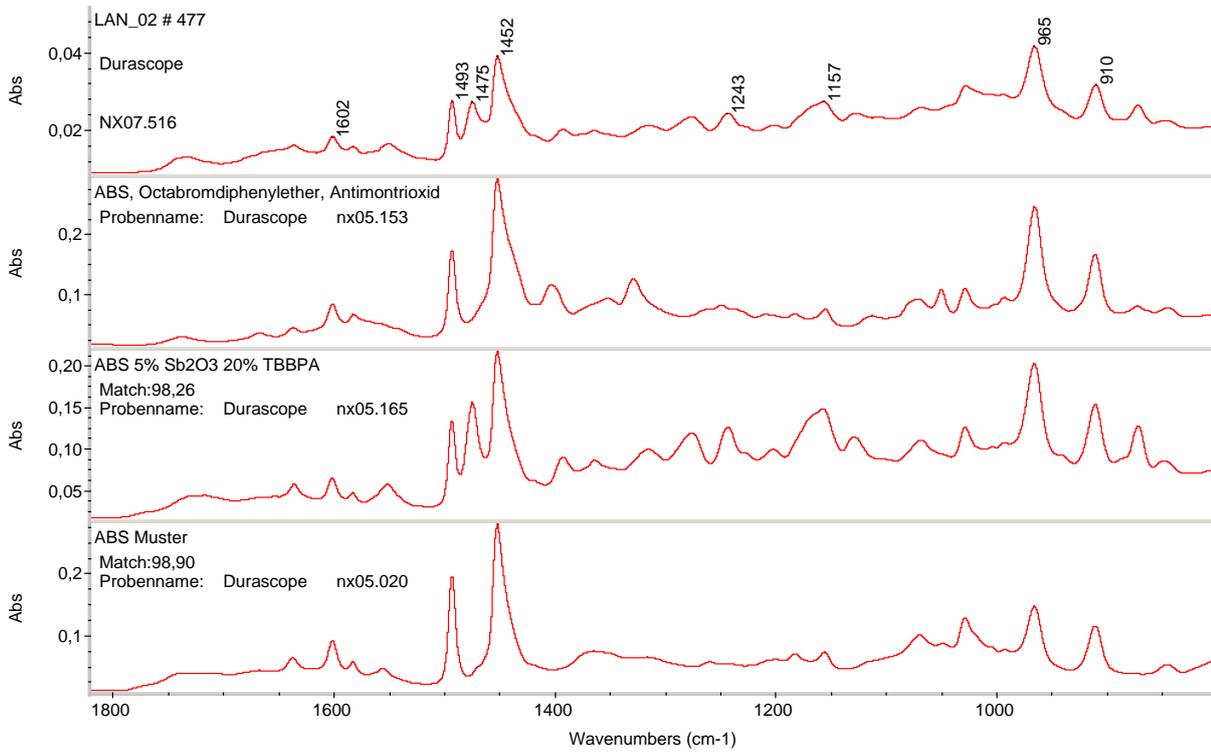
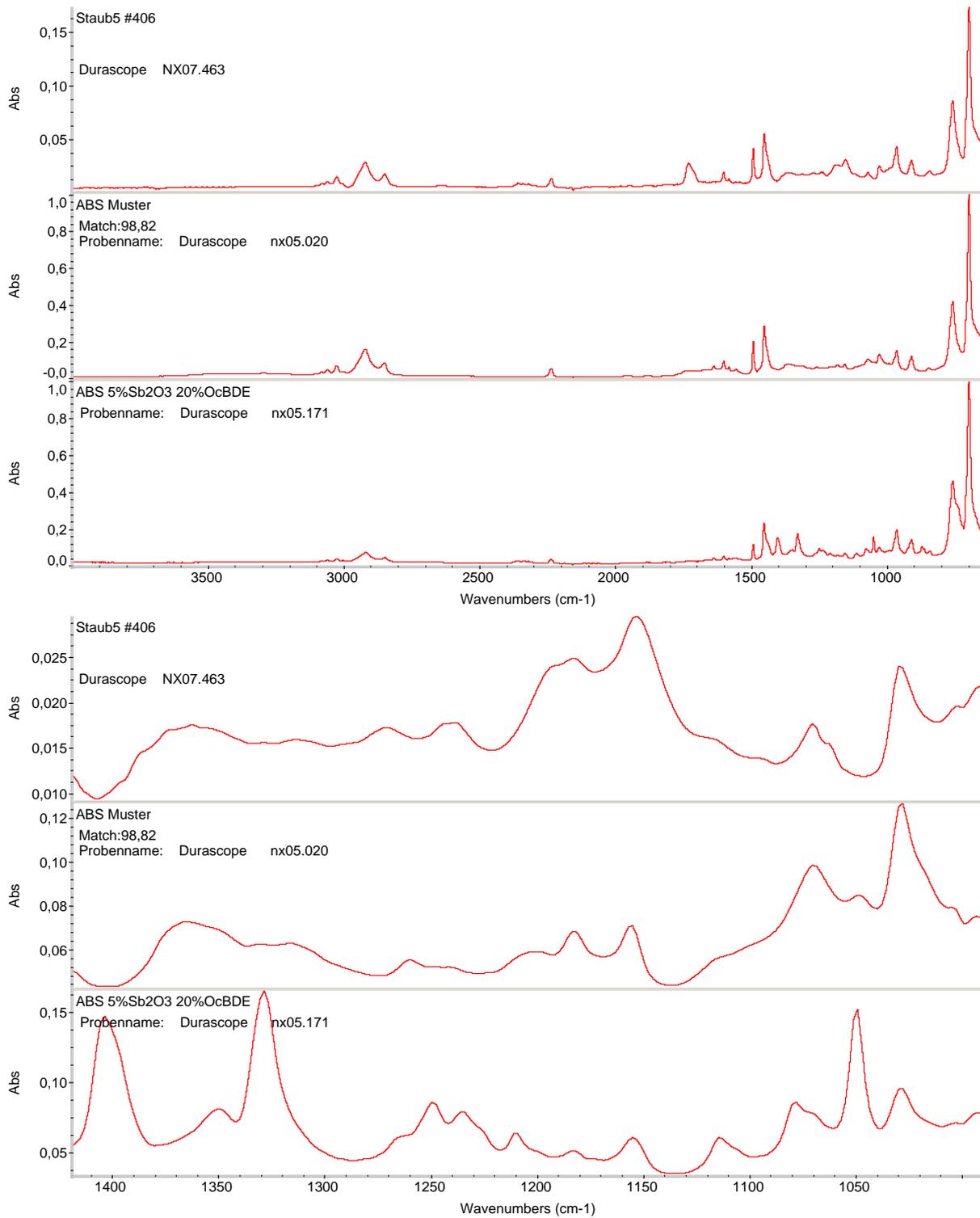


Abbildung 76: IR-Spektren der Kategorie Staubsauger



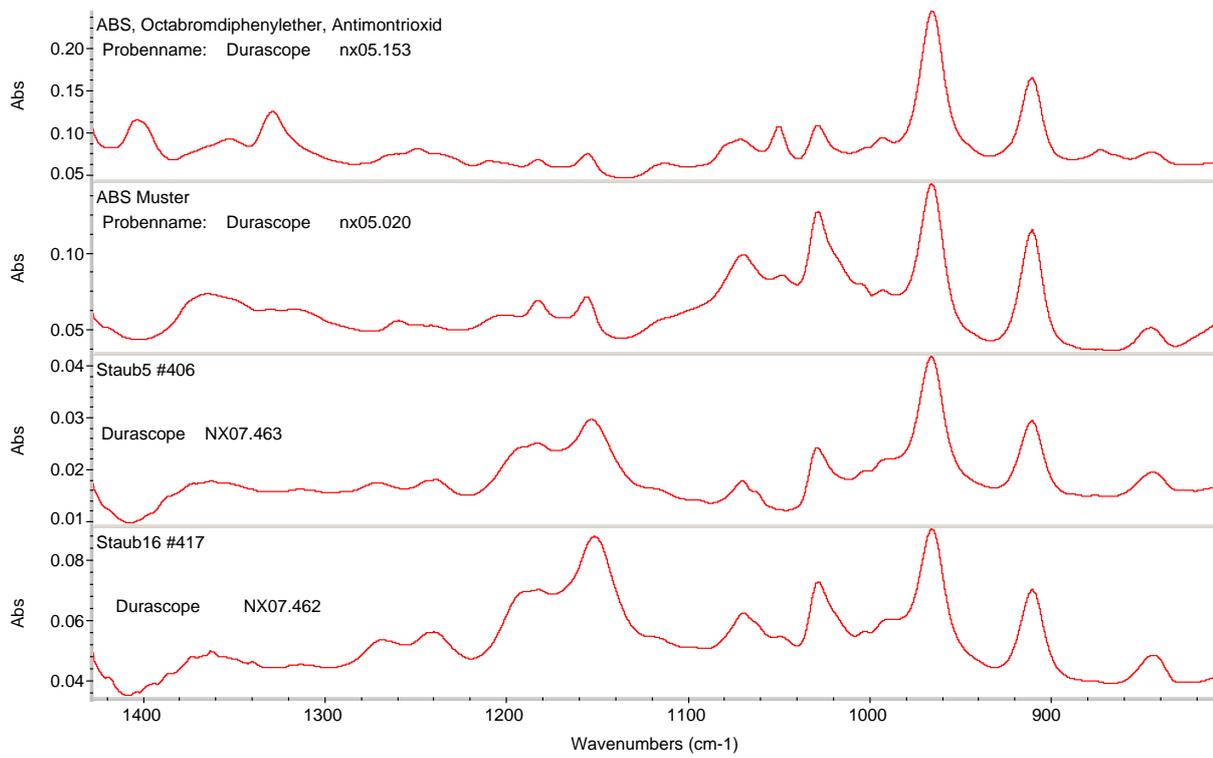
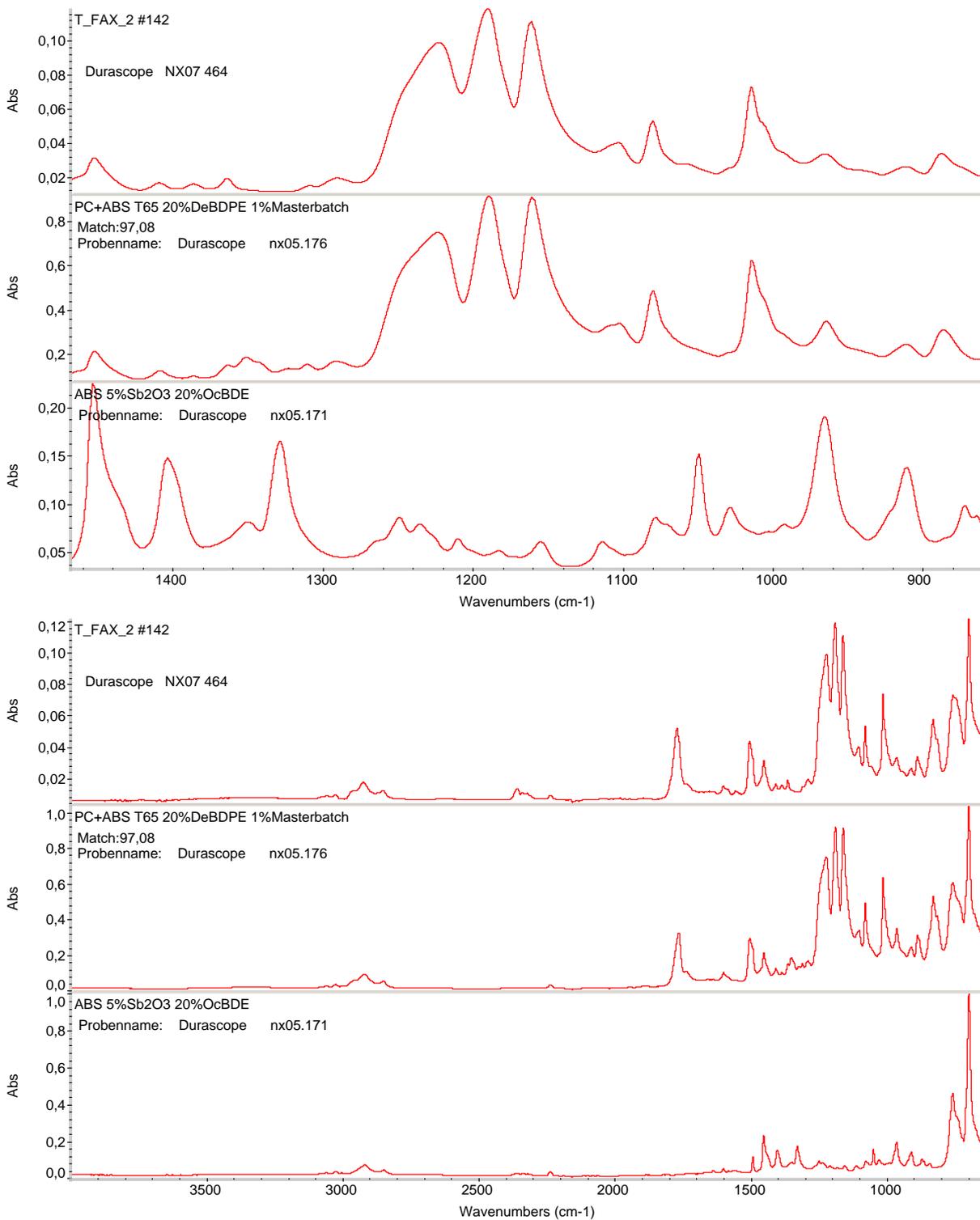
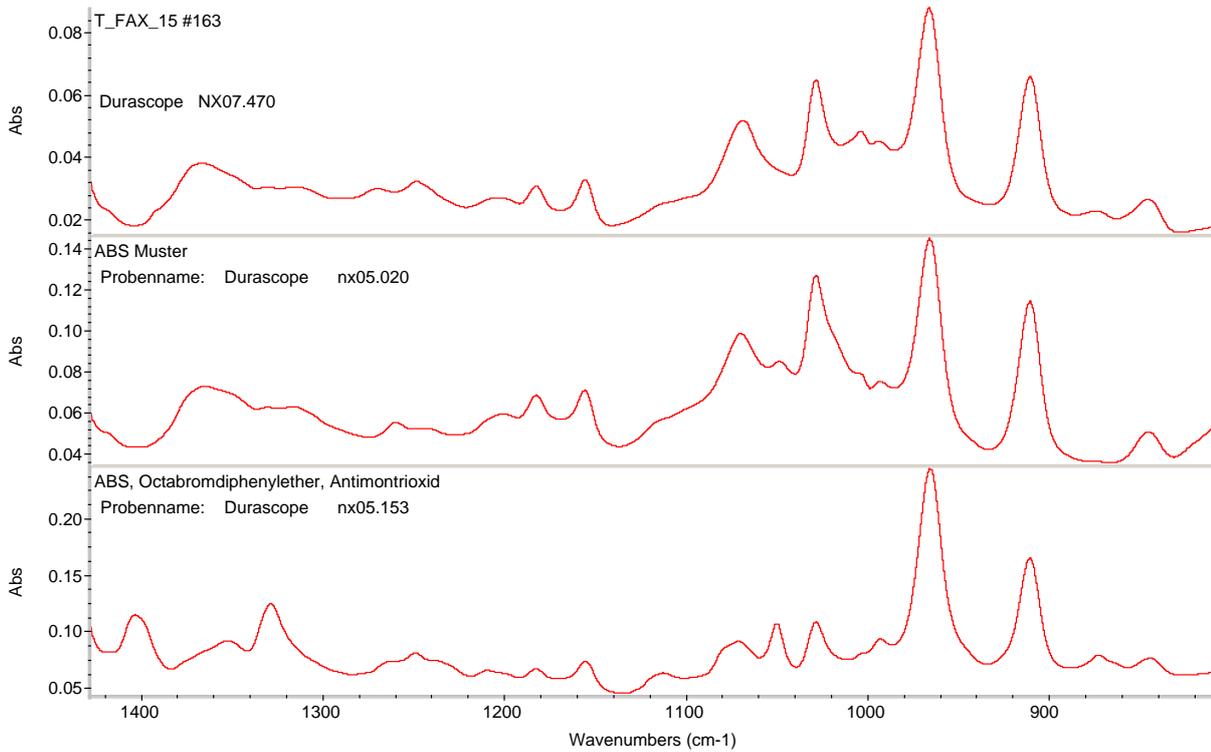
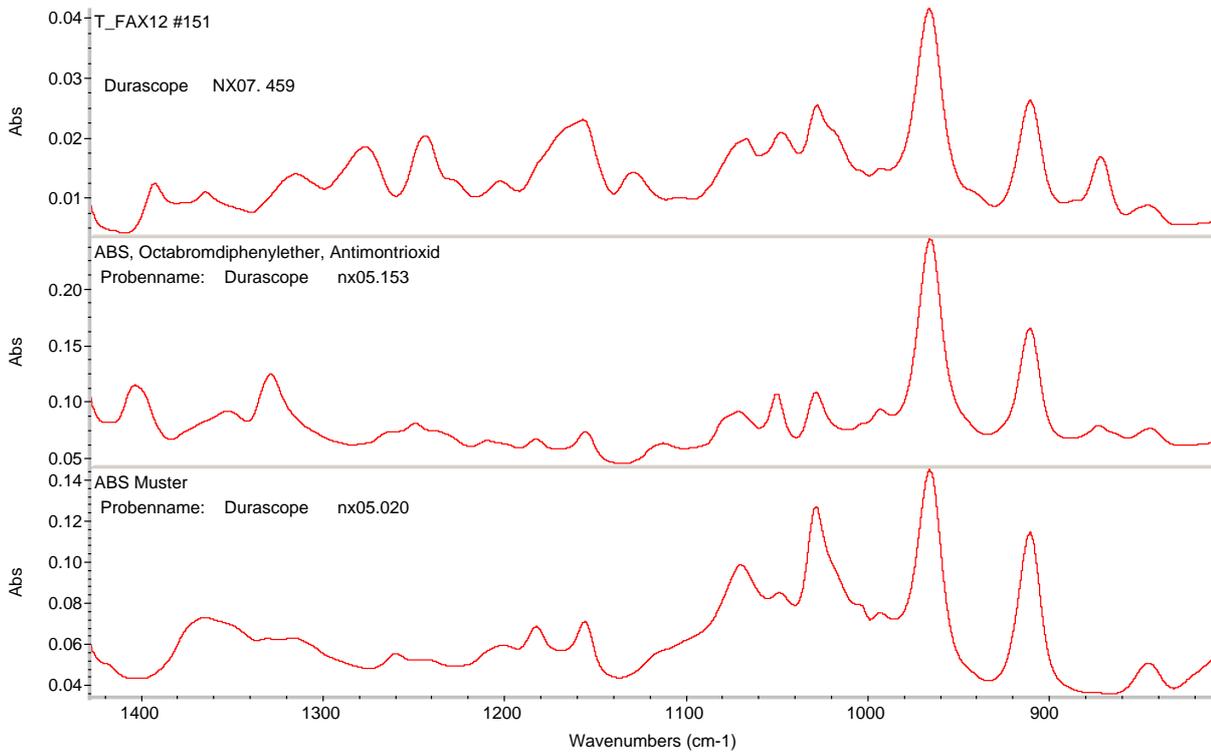
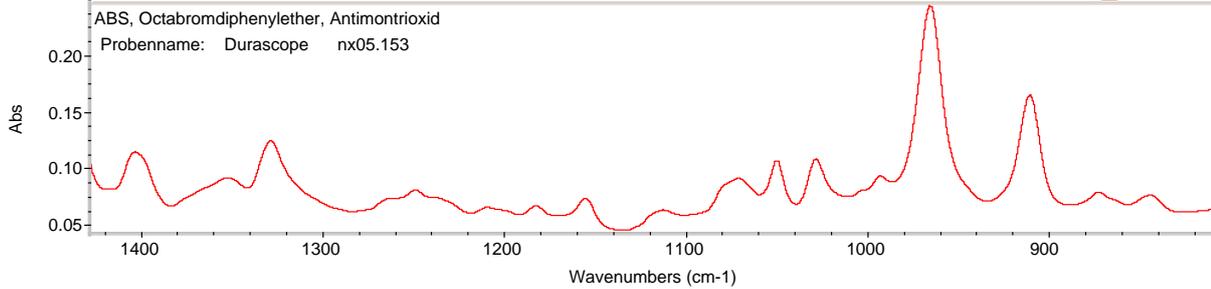
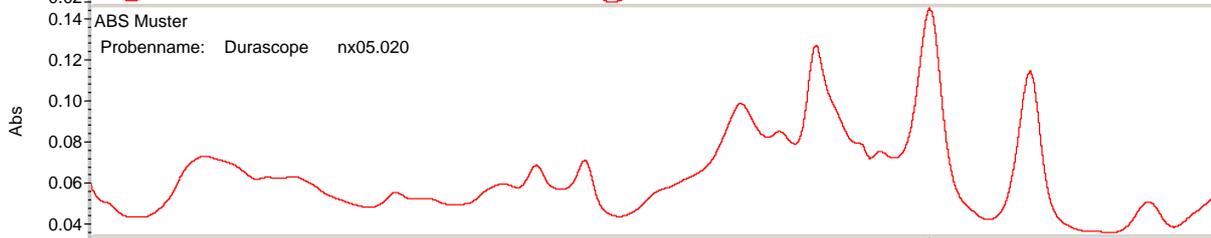
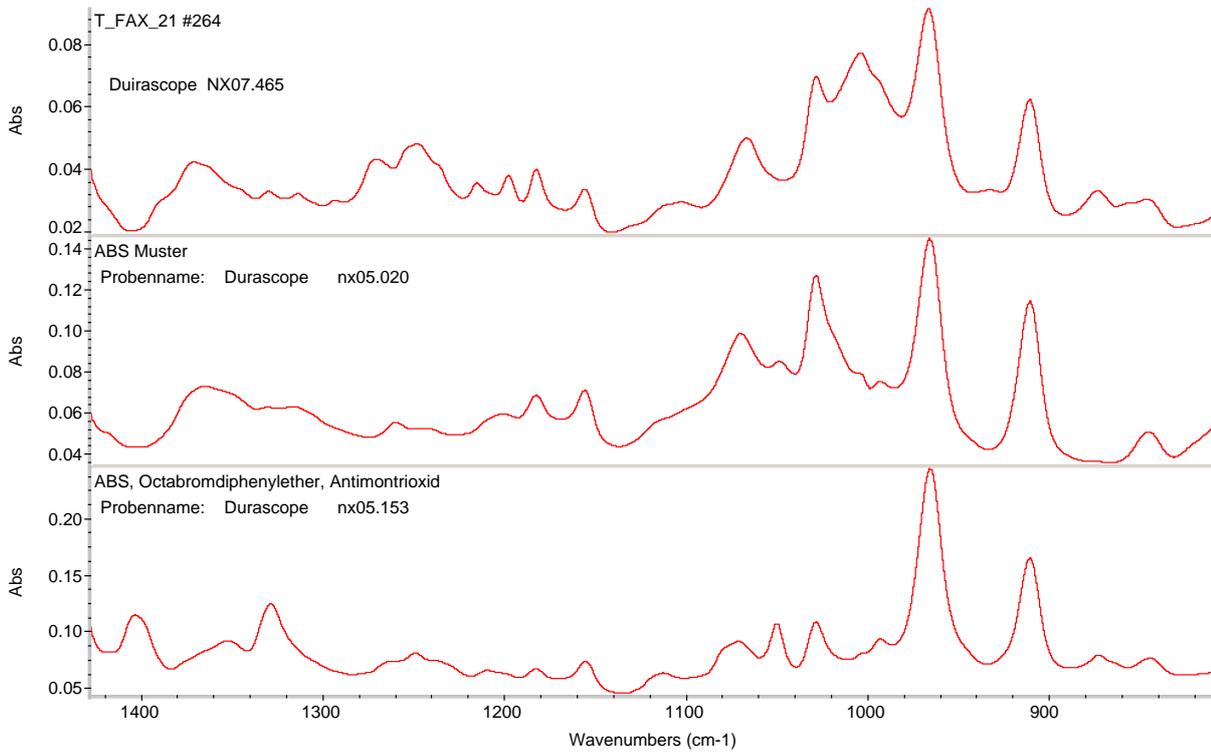
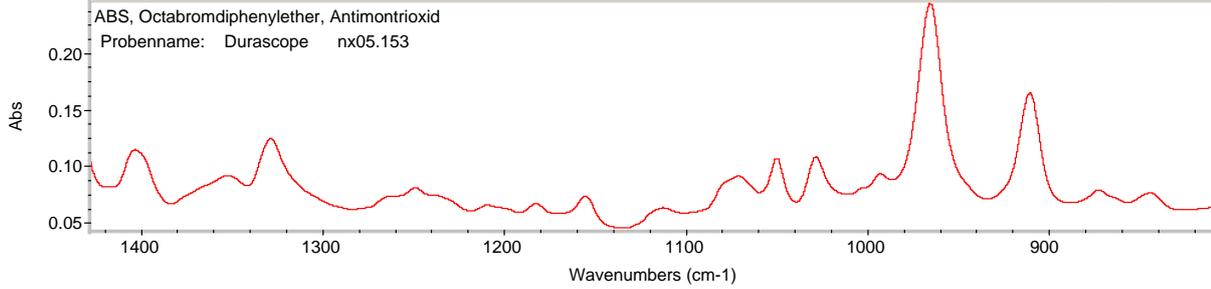
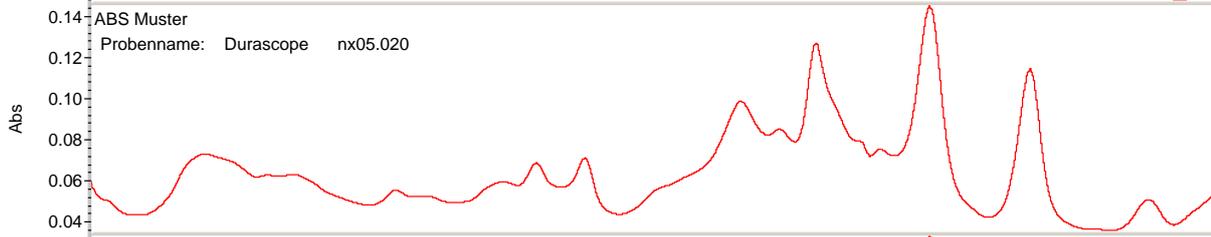
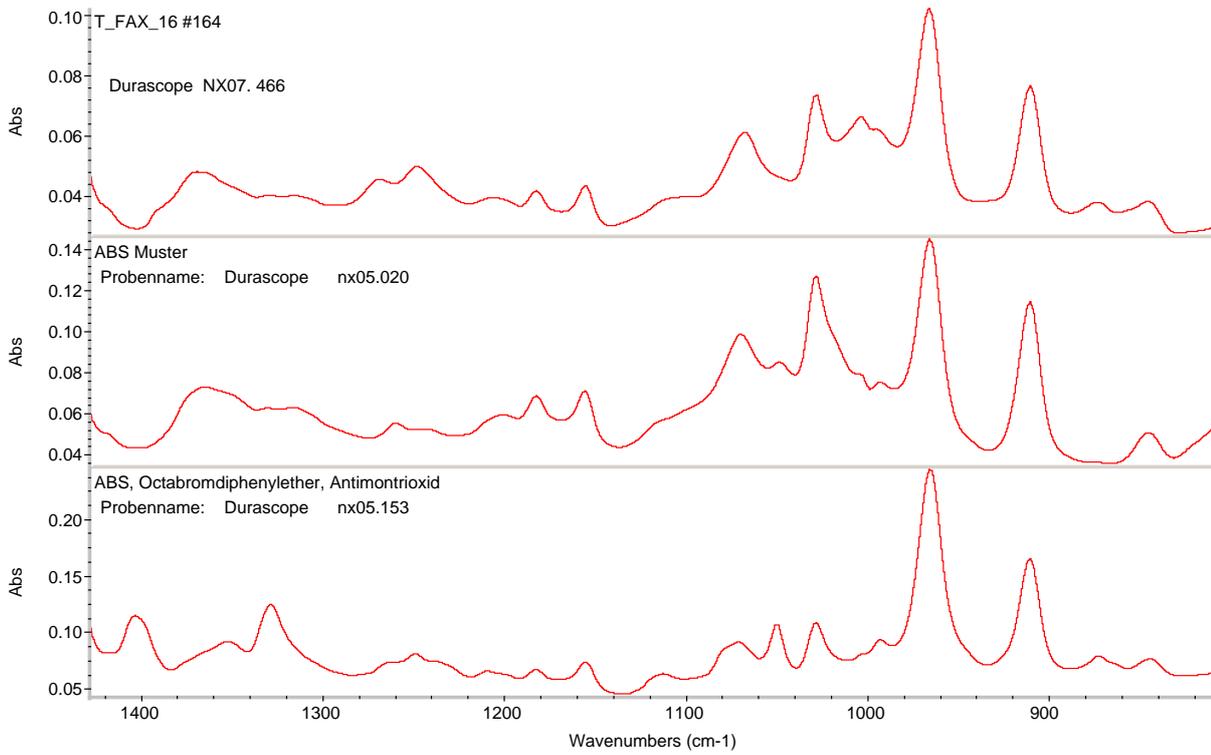
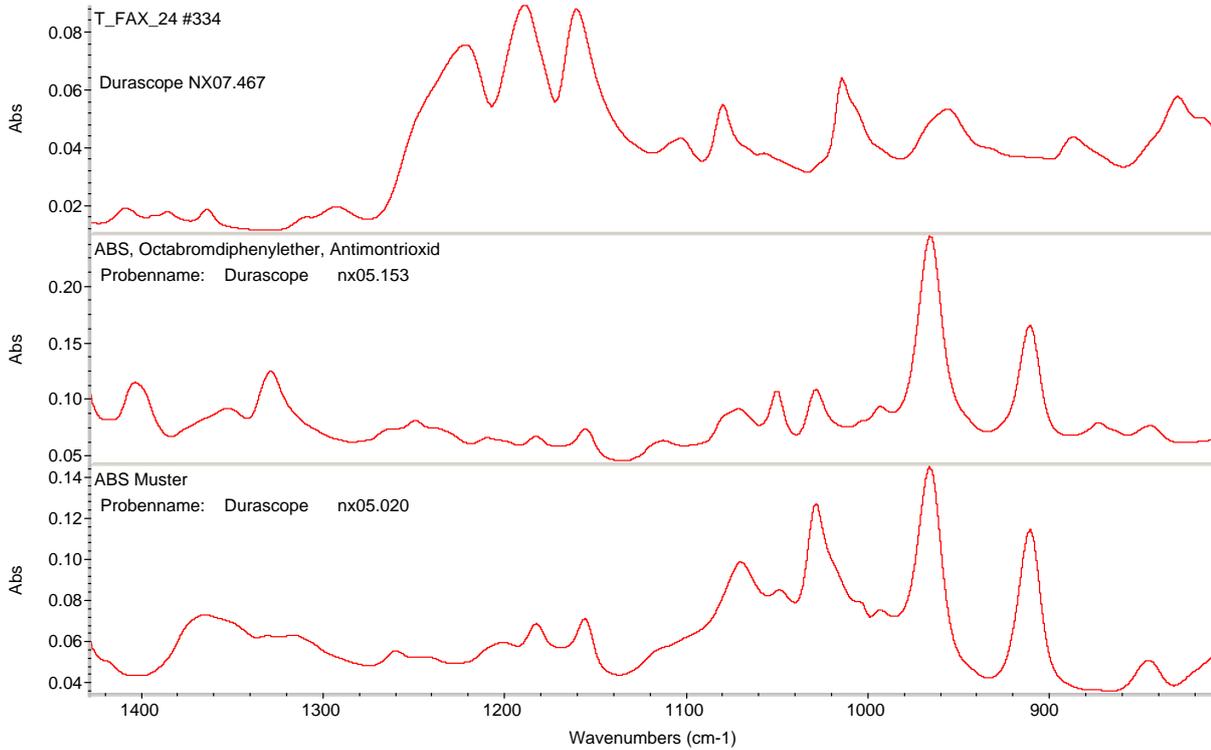
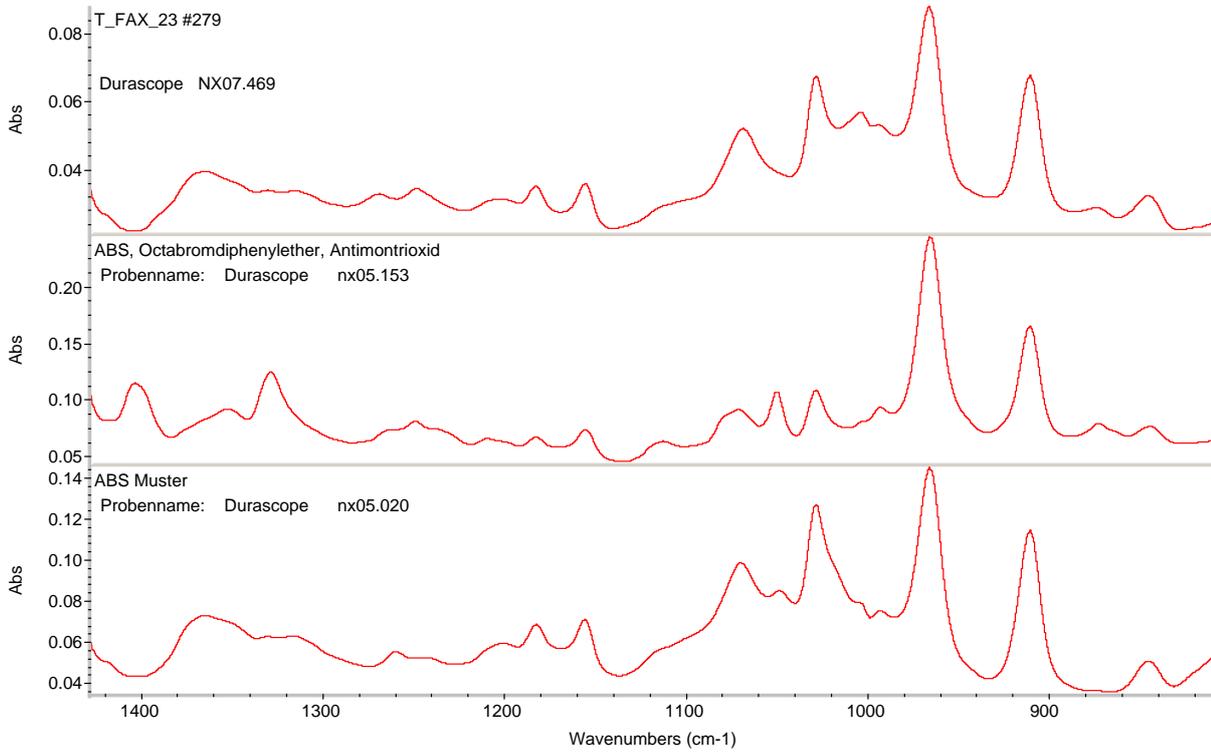


Abbildung 77: IR-Spektren der Kategorie Faxgerät









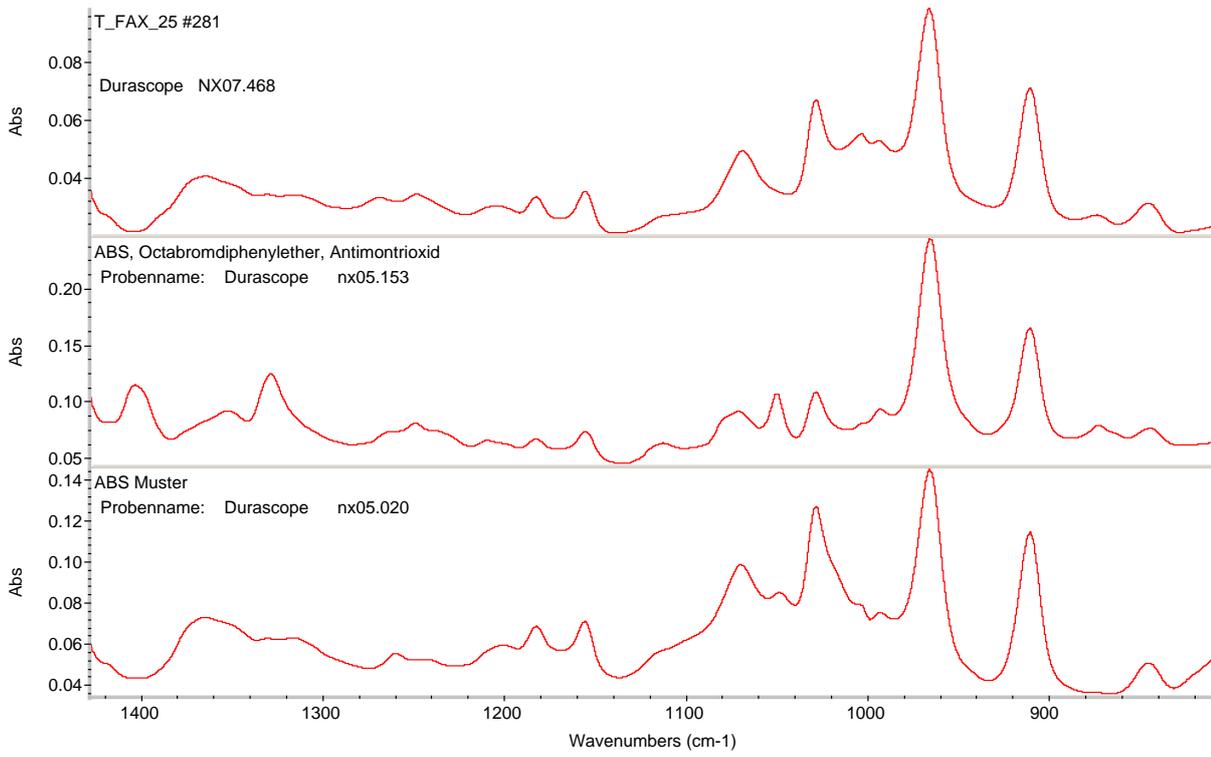


Abbildung 78: IR-Spektrum der Kategorie Wasserkocher

