



## **Schlußbericht zum AiF-Projekt**

### **Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur Elektrosortierung praxisrelevanter Kunststoffabfallgemische**

AiF-Vorhaben-Nr. 14980 BR

Forschungsstelle 1:

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der  
Technischen Universität Bergakademie Freiberg (IMVA)  
Agricolastraße 1, 09596 Freiberg

Forschungsstelle 2:

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), Hohe Str. 6,  
01069 Dresden

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2006-30.06.2009

Projektleiter Forschungsstelle 1: Prof. K. Husemann 01.10.2006-31.03.2008

Prof. Urs A. Peuker 01.04.2008-30.06.2009

Projektleiter Forschungsstelle 2: Dr. Frank Simon

Bearbeiter Forschungsstelle 1: Dr. Edith Reinsch

Bearbeiter Forschungsstelle 2: Dr. Victoria Albrecht

# Inhaltsverzeichnis

## **1 Zusammenfassung**

## **2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

- 2.1 Einleitung
- 2.2 Stand der Forschung
- 2.3 Forschungsziel

## **3 Material und Methoden**

- 3.1 Versuchsanlage
- 3.2 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung
- 3.3 Versuchsmaterialien
- 3.4 Vorbehandlungsmethoden
  - 3.4.1 Plasmabehandlung
  - 3.4.2 Elektronenstrahlbehandlung
- 3.5 Methoden zur Charakterisierung
  - 3.5.1 Oberflächenspektroskopische Untersuchungen (XPS)
  - 3.5.2 Elektrokinetische Untersuchungen
  - 3.5.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)
  - 3.5.4 ESR-Spektroskopie
  - 3.5.5 FTIR-Spektroskopie

## **4 Ergebnisse**

- 4.1 Reproduzierbarkeit
- 4.2 PVC-Abtrennung
  - 4.2.1 Recycling von Getränkeflaschen
  - 4.2.2 Mehrkomponentengemische
  - 4.2.3 Recycling von Elektronikschrott
- 4.3 Trennung von PE/PP-Gemischen
  - 4.3.1 Adsorption ladungssteuernder Substanzen an PE/PP-Gemischen
  - 4.3.2 Plasmabehandlung von PE/PP-Gemischen
  - 4.3.3 Elektronenstrahlbehandlung von PE/PP-Gemischen
  - 4.3.4 Einfluß von Oberflächenkontaminationen
  - 4.3.5 Einfluß von Farbpigmenten und Füllstoffen
  - 4.3.6 Praxisanwendungen

## **5 Veröffentlichungen und Angaben über gewerbliche Schutzrechte**

## **6 Literatur**

## 1 Zusammenfassung

Für ein Recycling von Kunststoffabfällen und eine werkstoffliche Nutzung der Recyclate gibt es in Deutschland und der Europäischen Union klare politische Bekenntnisse, die sich beispielsweise im *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen KrW-/AbfG – Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz* und dessen Durchführungsbestimmungen widerspiegeln. Auch zeitweise gestiegene Preise für Erdöl und -produkte, stetig steigende Energiepreise und das Schließen von Deponien für Altkunststoffe haben ein breites wirtschaftliches Interesse am Kunststoffrecycling geweckt.

Bisher ist die werkstoffliche Nutzung von Kunststoffrecyclaten stark eingeschränkt, da für ihre Verarbeitung zu qualitativ hochwertigen Produkten, d.h. Produkten mit einer hohen Wertschöpfung, nur ungenügend sortenreine Kunststofffraktionen zur Verfügung gestellt werden können bzw. der Sortieraufwand für hinreichend sortenreine Fraktionen jeden akzeptablen Kostenrahmen sprengen würde. Aufgrund der Unmischbarkeit der meisten Kunststoffe untereinander ist eine hohe Unverträglichkeit der einzelnen Kunststofftypen untereinander sowohl in der Schmelze als auch im finalen Formteil gegeben, was insbesondere zu Problemen bei mechanischer Belastung der Produkte aus Recyclingmaterial führt.

Das Vorhaben zielte auf die Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur sortenreinen Trennung von Kunststoffgemischen, die in der Industrie in etwa konstanter Zusammensetzung als Abfallgemische anfallen. Dabei konzentriert sich die Verfahrensentwicklung insbesondere auf das Abtrennen von PVC aus Vielkomponentengemischen, was nicht nur für eine werkstoffliche sondern auch eine thermische Nutzung von Kunststoffabfällen von hoher wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung ist. Zum Zweiten zielte das Vorhaben auf die sortenreine Trennung von Polyolefingemischen ab, die als *Massenkunststoffe* einen sehr großen Anteil der Kunststoffabfälle ausmachen.

Für die Trennung von Kunststoffgemischen wurde die stoffspezifische elektrostatische Aufladung von Kunststoffen genutzt. Die geladenen Kunststoffgranulate wurden anschließend im elektrostatischen Feld eines Freifallscheiders separiert. Es war bekannt, daß dieses Verfahren für Polyolefingemische ungeeignet ist. Durch unterschiedliche, prinzipiell technisch umsetzbare physikalisch-chemische Modifizierungsverfahren, wie die Behandlung im Sauerstoff-Niederdruckplasma oder durch Elektronenbestrahlung konnten Bedingungen gefunden werden, die eine Separation von Polyolefingemischen in ihre Fraktionen ermöglichen. Dabei wurde auch ein Weg aufgezeigt, der nicht nur eine sortenreine Trennung von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) ermöglicht, sondern auch eine Trennung von *High-density-* und *Low-density-*PE erlaubt. Vorbehandlungen mittels Elektronenbestrahlung führen zu triboelektrischen Aufladeerscheinungen, die durch Oberflächenkontaminationen nicht beeinflusst werden, so daß auch für Abfallprodukte eine hohe Trennsicherheit und -schärfe erreicht wird. Die Phänomene, die zum triboelektrischen Aufladen der Kunststoffgranulate führen und ihre Beeinflussung durch die entwickelten Vorbehandlungsverfahren wurden detailliert untersucht und mechanistisch interpretiert.

Die Vorbehandlung und Trennung von Kunststoffgranulatgemischen im trockenen Zustand erscheint kostensparend und umweltfreundlich. Einer technologischen Überführung der entwickelten Verfahren steht prinzipiell nichts im Weg.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.**

## 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

### 2.1 Einleitung

Für ein Recycling von Kunststoffabfällen und eine werkstoffliche Nutzung der Recyclate gibt es in Deutschland und der Europäischen Union klare politische Bekenntnisse, die sich beispielsweise im *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen KrW-/AbfG – Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz* und dessen Durchführungsbestimmungen widerspiegeln [1]. Die Verarbeitung von Kunststoffabfällen, die meist als Gemische mehrerer Kunststoffarten anfallen, zu gebrauchsfähigen und qualitativ hochwertigen Produkten, d.h. Produkten mit einer hohen Wertschöpfung setzt eine sortenreine und stoffspezifische Trennung der Gemische in ihre jeweiligen Komponenten voraus. Nur diese Form der Aufbereitung verhindert thermodynamisch bedingte Entmischungsprozesse unterschiedlicher Kunststoffspezies bei ihrer Wiederverarbeitung und neuen Formgebung über die Schmelze und garantiert damit die Herstellung von Formteilen deren mechanische Eigenschaften denen aus Neumaterial vergleichbar sind. Auch für eine energetische Nutzung von Kunststoffabfallgemischen, d.h. deren Verbrennung, Vergasung oder Depolymerisation ist ein vollständiges Abtrennen halogener Kunststoffen, hier insbesondere Poly(vinylchlorid) (PVC) erforderlich. Der Sortieraufwand, der zum Erhalt sauberer und hinreichend sortenreiner Fraktionen betrieben werden muß, steht – trotz ökologischer Zielsetzungen und juristischer Vorgaben – in unmittelbarer Konkurrenz zu den Herstellungspreisen für Neugranulate.

Die in den vergangenen Jahren entwickelten Verfahren zur Elektrosortierung von Kunststoffabfallgemischen [2-8] erscheinen insbesondere bei ihrem Einsatz zur Trennung von Abfallgemischen aus der Industrie, die über längere Zeiträume in etwa konstanter Zusammensetzung anfallen, effektiv und effizient. Die Verfahren der Elektrosortierung basieren auf dem Phänomen, daß sich Kunststoffe beim Kontakt mit Leitern oder Nichtleitern elektrostatisch aufladen. Die bekannten *triboelektrischen Reihen* [9-13] zeigen, daß diese Aufladung häufig stoffspezifisch erfolgt. In früheren Arbeiten konnten wir strukturelle Merkmale unterschiedlicher Kunststoffe mit ihrer Tendenz zur Aufnahme oder Abgabe von Elektronen korrelieren und so Mechanismen ableiten, die zur triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen führen [14-17]. Bei der Elektrosortierung gelangen die durch Partikel/Partikel-Wechselwirkung aufgeladenen Kunststoffpartikel in ein elektrisches Feld, in dem eine Auslenkung der Partikel entsprechend dem Vorzeichen ihrer Nettoladung erfolgt. Erfolgte eine stoffspezifische Aufladung, so werden die Partikel auch stoffspezifisch ausgelenkt und als stofflich reine Fraktionen aufgefangen [17]. Allerdings stellt die stoffspezifische Separation von Polyolefingemischen durch die Verfahren der Elektrosortierung eine technologische Herausforderung dar. Die Bestandteile solcher Gemische, z.B. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) lassen sich aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit und der Abwesenheit funktioneller Gruppen, d.h. strukturelle Einheiten, die als Elektronenpaarakzeptor oder Elektronenpaardonator fungieren können, nicht oder nur ungenügend gegeneinander aufladen [16, 17]. Eine elektrostatische Trennung ist somit nicht möglich. Andererseits gehören Polyethylen und Polypropylen als sogenannte *Massenkunststoffe*, zu den Werkstoffen, deren Produktion weltweit die größten Tonnagen aufweisen (weltweit ca. 120 Mill. t/a; Deutschland ca. 15,2 Mill. t/a). Nach ihrem Gebrauch, vorzugsweise als Verpackungsmaterial (ca. 70 % der Gesamtproduktion), aber auch in der Textil-, Automobil-, Lebensmittel- und Elektroindustrie liegen sie als Abfall zur Entsorgung bzw. zum Recycling vor.

Natürlich wird das Aufladen der Kunststoffpartikel und damit auch das Trennergebnis von äußeren Prozeßparametern beeinflusst. Gut untersucht ist der Einfluß der Luftfeuchte auf die triboelektrische Aufladung [15-17] und der Einfluß der Zusammensetzung der Kunststoffge-

mische [17]. Der Einfluß von Oberflächenkontaminationen und Prozeßbegleitstoffen, wie z.B. Tensiden, Säuren, Laugen und Salzen erscheint komplex und ist hinsichtlich mechanistischer Wirkprinzipien weitgehend unverstanden [18-20]. Ohne Zweifel bieten die beschriebenen Einflußfaktoren auch eine Möglichkeit, das Aufladeverhalten der einzelnen Komponenten von Kunststoffgemischen gezielt zu steuern.

## 2.2 Stand der Forschung

Die ersten Versuche, Kunststoffe mittels Elektrosortierung zu trennen, liegen schon Jahrzehnte zurück, doch hat dieser Prozeß in der Industrie für die Kunststofftrennung noch keine breite Anwendung gefunden [21-34]. Im Wesentlichen wurden Versuche unternommen, Zweikomponentengemische zu trennen [8-10, 21-34]. Lange Zeit war es für technische Kunststoffgemische nicht möglich, Voraussagen über die zu erwartende Ladungshöhe und Polarität der Gemischkomponenten zu machen, bzw. diese trennungsrelevanten Parameter gezielt zu beeinflussen. In unseren Arbeiten [4, 15-17, 35-38] haben wir zeigen können, daß chemisch-physikalische Verfahren genutzt werden können, das Aufladeverhalten von Kunststoffen, die im Gemisch vorliegen, stoffspezifisch zu beeinflussen und so eine Trennung der Gemische in sortenreine Fraktionen zu ermöglichen.

In der Literatur wird über verschiedene Anlagen zur Elektrosortierung berichtet, die sich im Wesentlichen in der Art und Wirkungsweise der Aufladeeinheiten unterscheiden. Dabei handelt es sich um diskontinuierlich betriebene Apparate wie Vibrationsbehälter [4, 26], Zyklone [24, 29], spezielle Mischer [27] oder die triboelektrische Aufladung in diskontinuierlich arbeitenden Wirbelschichten [7, 22, 25]. Für den industriellen Einsatz werden der pneumatische Transport in Rohrleitungen [29], der kontinuierliche Transport in rotierenden Mixern [32] oder zwischen schwingenden Platten [33, 34] beschrieben. Die geschilderten Verfahren erscheinen hinsichtlich ihrer Effektivität und Effizienz nicht vergleichbar, da im allgemeinen Angaben zu den Prozeßparametern, der Art der separierten Kunststofftypen oder die Quantifizierung der Trennergebnisse fehlen.

Trotz der intensiven Nutzung und der großen praktischen Bedeutung der triboelektrischen Aufladung, ist über ihre elektronischen und molekularen Mechanismen nur wenig bekannt [39]. Bisher existiert keine allgemeingültige und allgemein akzeptierte Erklärung für das Phänomen der triboelektrischen Aufladung für elektrische Nichtleiter [40]. Dies mag unter anderem an den experimentellen Schwierigkeiten liegen, die aufgrund unterschiedlicher Kontaktierungsarten, unterschiedlicher Versuchsbedingungen und verschiedenen verwendeten Kunststofftypen (z.B. Modellpolymere vs. gefüllte und additivierte Typen) häufig zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führten. Widersprüche in den abgeleiteten Modellvorstellungen zur triboelektrischen Aufladung ergaben sich auch aus der Überlagerung mehrerer Auflademechanismen und der variablen Stabilität der Oberflächenladungen, die auch von verschiedenen äußeren Faktoren in komplexer Weise beeinflusst wird.

Die Wirkung von bestimmten Substanzen auf die Aufladeeigenschaften von Polymeren machte man sich in vielfältiger Weise zu nutzen, um das Auflade- und Entladeverhalten zu steuern. So ist aus der Entwicklung und Herstellung von Tonern für die Drucktechnik der Einsatz ladungssteuernder Additive bekannt [19, 20, 41]. Zur Vermeidung unerwünschter Aufladeerscheinungen kommt eine Vielzahl von Antistatika zum Einsatz [42]. Offensichtlich beeinflussen adsorptiv aufgebraachte Stoffe das Aufladeverhalten von Kunststoffen. Systematische Arbeiten zur Beeinflussung der triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen mittels anorganischer Salze [18], Tenside und Polyelektrolyte [7, 16], Säuren und Basen [7, 16, 18] sowie Feinstkorn [7, 16] liegen vor, liefern aber ein wenig übersichtliches Bild, so daß kaum verallgemeinerungsfähige Ansätze zum Einsatz solcher Stoffe für ein Steuern der Aufladung gegeben sind.

Aus der bekannten Beeinflussung des Auf- und Entladeverhaltens durch die Anwesenheit von s.g. dritten Stoffen wird häufig geschlossen, daß auch zufällige Oberflächenkontaminationen und ein Altern der Kunststoffoberflächen zur signifikanten Veränderung des Aufladeverhaltens von Kunststoffen führen. Unter diesen Voraussetzungen wären der Erfolg und die Qualität der Kunststofftrennung stets abhängig von der Vorgeschichte der Abfallgemische. Eine technologische Nutzung der elektrostatischen Separation erschiene dann wenig sinnvoll. Diesem Problem widmeten wir auf Anraten der Gutachter, die für dieses Vorhaben votierten, besondere Aufmerksamkeit.

### 2.3 Forschungsziel

Das Vorhaben verfolgte die folgenden Ziele:

- Die Entwicklung eines Verfahrens zur Elektrosortierung von anfallenden Mehrkomponenten-Kunststoffgemischen zur Abtrennung der PVC-Fraktion, wobei der PVC-Anteil im Gemisch in weiten Bereichen variabel sein kann. Eine simultane Trennung aller anderen Komponenten wird dabei nicht angestrebt.
- Entwicklung eines skalierungsfähigen Verfahrens zur Elektrosortierung von real anfallenden PE/PP-Gemischen, wobei ein geeigneter Vorbehandlungsschritt in den Prozeßablauf integriert wird.
- Einfluß von Oberflächenkontaminationen und kunststoffrelevanter Beimischungen, die konkurrierende Adsorption oberflächenaktiver Substanzen und Aussagen zur differenzierten Wirkung der Vorbehandlungsmethoden auf die Oberflächenchemie und -polarität strukturähnlicher Kunststofftypen, hier PE und PP

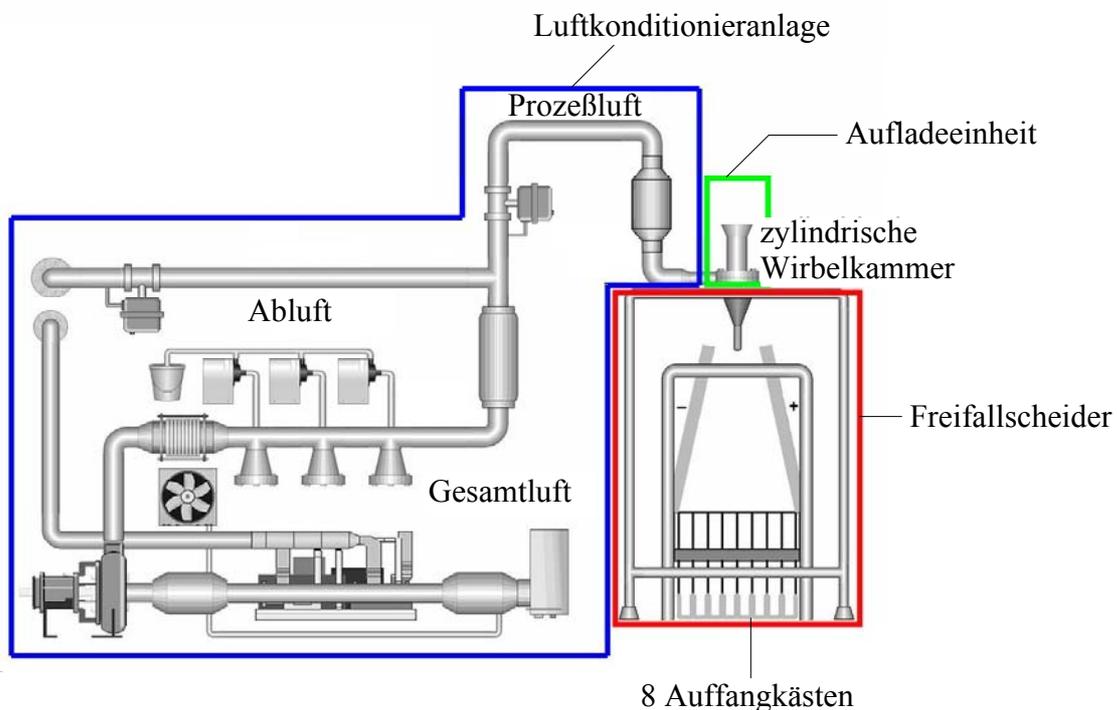


Abb. 1a: Schematischer Aufbau des elektrostatischen Freifallscheiders (Labor-Versuchsstand) zur triboelektrischen Aufladung von Kunststoffgranulatgemischen und deren Trennung im elektrischen Feld.

### 3 Methoden und Material

#### 3.1 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus den drei Hauptkomponenten (Aufladeeinheit, Luftkonditionieranlage und elektrostatischer Freifallscheider), die schon in früheren Arbeiten [4, 7] genutzt wurden. Die Anlage wurde zu Projektbeginn komplett überholt, mit neuer Rechentechnik ausgestattet und weitestgehend automatisiert. Abb.1 zeigt die Versuchsanlage.



Abb. 1b: Gesamtansicht des elektrostatischen Freifallscheiders (Labor-Versuchsstand) zur triboelektrischen Aufladung von Kunststoffgranulatgemischen und deren Trennung im elektrischen Feld, Grundfläche ca. 4 x 4 m<sup>2</sup>.

#### *Aufladeeinheit*

Die Aufladeeinheit (Abb. 2) besteht aus einer zylindrischen Wirbelkammer mit trichterförmigem Aufsatz, in der die Probe von der durchströmenden Luft so aufgewirbelt wird, daß es zu intensiven Partikel/Partikel und Partikel/Wand-Kontakten kommt. Boden und Deckel der Aufladeeinheit bilden Lochbleche, durch die von unten nach oben ein konditionierter Luftstrom geführt wird.

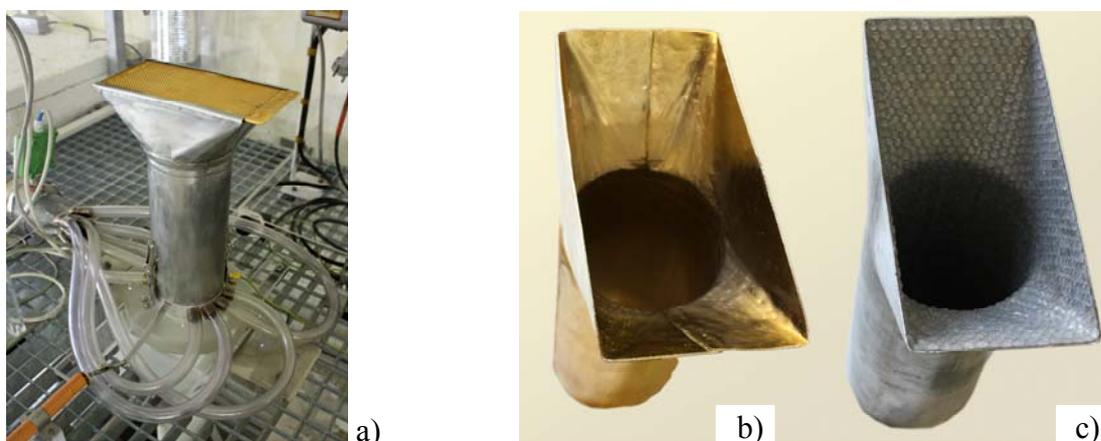


Abb. 2: Aufladeeinheit am elektrostatischen Freifallscheider (a) und Innenzylinder der Aufladeeinheit, links mit Gold beschichtet (b), rechts mit PVC beklebt (c).

Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft kann im Wirbelzylinder von 0 bis  $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  variiert werden. Der trichterförmige Aufsatz ermöglicht eine Zirkulation der aufgewirbelten Kunststoffteilchen. Im Boden der Aufladeeinheit befindet sich ein schlitzförmiger Austrag, durch den die Kunststoffteilchen über einen Trichter in den Freifallscheider gelangen. Die Wände der Aufladeeinheit sind austauschbar. Für Untersuchungen in dieser Arbeit wurden ein galvanisch mit Gold beschichteter Kupferzylinder (Abb. 2b) und jeweils ein mit PVC- (Abb. 2c) bzw. PE-Granulaten beklebter Zinkzylinder verwendet.

### *Elektrostatischer Freifallscheider mit Ladungsmessung*

Mit Hilfe von zwei Hochspannungsgleichrichtern (Fa. Heinzinger) wurde zwischen zwei schräg gestellten Plattenelektroden von 1 m Länge das elektrostatische Feld aufgebaut, in dem die Kunststoffpartikel getrennt wurden (Abb. 3). Die Elektroden bestanden aus Aluminium, das auf PVC-Platten aufgeklebt wurde. Der Abstand zwischen der positiven und der negativen Elektrode betrug 310 mm an der oberen Kante und 710 mm an der Unterkante. Die maximal einstellbare Spannung lag bei 100 kV, damit ergaben sich maximale Feldstärken von  $6,45 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  an der Oberkante und  $2,8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  an der Unterkante. Nach einer definierten Aufladezeit ( $t_A$ ) wurde der schlitzförmige Austrag der Aufladeeinheit geöffnet und die in den Scheider fallenden Partikel wurden entsprechend dem Vorzeichen ihrer Nettoladung zu der positiven bzw. negativen Elektrode abgelenkt. Unterhalb der Elektroden befanden sich acht Auffangkästen, die als Faraday-Becher ausgebildet waren und in denen die Ladung der im Feld separierten Kunststoffteilchen mit einem Elektrometer (Fa. Keithley Instruments) automatisch gemessen wurde.

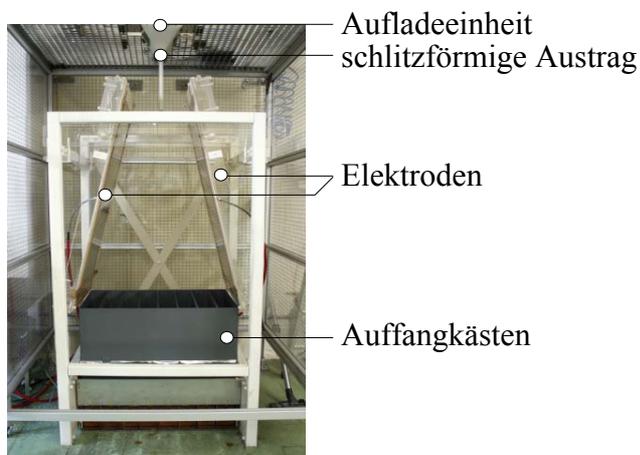


Abb.3: Aufbau des elektrostatischen Freifallscheiders.

### *Luftkonditionieranlage*

In eigenen Vorarbeiten [15, 17, 35] wurde gezeigt, daß die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen insbesondere von der relativen Luftfeuchte abhängt. Um eine Beeinflussung der Sortiererergebnisse infolge von Schwankungen dieses Betriebsparameters auszuschließen, wurde eine Luftkonditionieranlage eingesetzt (Abb. 4). Die angesaugte Raumluft wurde zunächst in einem Kühler auf  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, wodurch im darauf folgenden Adsorptions-trockner die Einstellung niedriger relativer Luftfeuchten möglich wurde. Da der Trocknungsprozeß die Luft wieder erwärmt, wurde sie nochmals gekühlt und anschließend mit einer Heizung auf die gewünschte Prozeßtemperatur gebracht. Die Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit erfolgte über drei Heizplatten, auf die mit Schlauchpumpen Wasser getropft wurde. Der entstehende

Wasserdampf wurde durch einen Spülluftstrom in die Prozeßluft eingetragen. Die Temperatur, die relative Luftfeuchte und die Strömungsgeschwindigkeit wurden kontinuierlich direkt nach dem Befeuchter und am Einlaß zur Wirbelkammer gemessen. Für die Überwachung der Luftkonditionierung wurden die Sensoren der Prozeß- und Abluftführung in das PC-gesteuerte Meßprogramm eingebunden, so daß die Prozeß- und Abluft für die Konditionierung und Aufladung nach einem vorgegebenen Zeitplan gesteuert werden konnte.

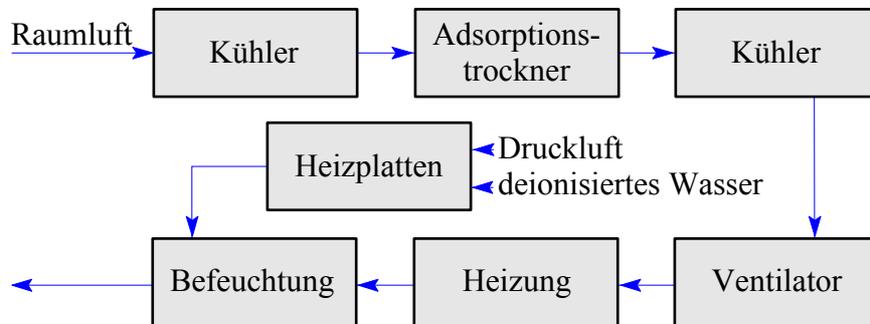


Abb. 4: Schema der Luftkonditionieranlage.

### 3.2 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

Die zur Versuchsdurchführung nötigen Arbeitsschritte, sowie optimale Versuchsparameter wurden in umfangreichen Vorarbeiten [7] ermittelt und hier im wesentlichen übernommen. Im folgenden wird die Vorgehensweise kurz zusammengefaßt.

#### *Probenvorbereitung*

Um anhaftenden Feinstaub zu entfernen und eventuell vorhandene native Ladungen zu neutralisieren wurde jede Probe (300 g Kunststoffgranulatgemisch) zweimal 2 min in 2,5 l deionisiertem Wasser gewaschen und für 15 h bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Proben entweder direkt weiter verwendet oder einer Vorbehandlung unterzogen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben mit Zusatzstoffen (wie z.B. Säuren, Basen, Tenside), mit Plasmen oder mit Elektronenstrahlen vorbehandelt.

#### *Konditionierung der Proben*

Die vorbereitete Probe wurde möglichst reibungsarm in den Wirbelbehälter gegeben in dem sich ein Gleichgewicht zwischen den Kunststoffpartikeloberflächen und der dort strömenden konditionierten Luft einstellte. Die dafür eingestellte Strömungsgeschwindigkeit im Anströmquerschnitt von  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  lag weit unterhalb des Wirbelpunktes der verwendeten Granulate. Die Konditionierungszeit wurde aufgrund der Voruntersuchungen von Mientkewitz [4] und Németh [7] auf  $t_K = 30 \text{ min}$  festgelegt.

#### *Triboelektrische Aufladung*

Die triboelektrische Aufladung der Kunststoffgranulate innerhalb der Wirbelkammer erfolgt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , wobei eine voll ausgebildete Wirbelschicht entstand. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von über  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  kam es zu einer vermehrten Ansammlung von Granulatpartikeln am Deckel der Kammer. Diese Partikel waren vom Aufladeprozess weitgehend ausgeschlossen.

Die Aufladezeit betrug  $t_A = 4$  min. Voruntersuchungen von Mientkewitz [4] hatten gezeigt, daß sich bei den meisten Gemischen aus gut gegenseitig aufladbaren Kunststoffen bereits nach wenigen Sekunden ein Gleichgewichtszustand Laden-Entladen einstellte. Bei den hier im wesentlichen untersuchten unpolaren Polyolefinen war davon auszugehen, daß die Auflade- und Entladekinetik stark verzögert ist [15].

### *Trennung im Freifallscheider*

Nach der triboelektrischen Aufladung in der Wirbelkammer wurde der Schlitzaustrag langsam geöffnet, wodurch die Kunststoffpartikel in das elektrostatische Feld ausgetragen und entsprechend dem Vorzeichen ihrer Nettoladung ausgelenkt wurden. Die elektrische Feldstärke des elektrostatischen Feldes ist von der Durchbruchfeldstärke der Luft ( $15\text{-}30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) begrenzt. Bei technischen Trennungen sollten Maximalwerte von  $4\text{-}5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  nicht überschritten werden. Beim Labor-Freifallscheider wurde mit einer Hochspannung von  $144 \text{ kV}$  ( $+72 \text{ kV}$  und  $-72 \text{ kV}$ ) gearbeitet. Die Schrägstellung der Platten bewirkt eine Krümmung der Feldlinien, wodurch eine Kraftkomponente der Coulombkraft entgegen der Schwerkraft wirkt und somit die Sinkgeschwindigkeit der Partikel verringert.

Die acht Auffangkästen ermöglichten eine differenzierte Auswertung der Ladungsmessungen und des Trennerfolges. Sie hatten jedoch den Nachteil, daß Partikel, die von den Trennwänden abprallten, z.T. in den falschen Kästen aufgefangen wurden. Der Anteil solchen *Spritzkorns* wurde wie folgt von Nemeth [7] abgeschätzt. Bei einer Partikelgröße von  $x = 3 \text{ mm}$  ergab sich bei sieben Trennwänden über eine Gesamtlänge von  $l = 756 \text{ mm}$  und einer Rückprallwahrscheinlichkeit von  $\Phi_{\text{Rück},1} = 50 \%$  bzw.  $\Phi_{\text{Rück},2} = 100 \%$  ein Spritzkornanteil  $H_i$  von:

$$H_i = \frac{7 \cdot x}{l} \Phi_{\text{Rück},i} \cdot 100; \quad H_1 = 1,4 \%; \quad H_2 = 2,8 \% \quad (1)$$

Die Menge an *Spritzkorn* von  $m_{S,1} = 4,2 \text{ g}$  bzw.  $m_{S,2} = 8,4 \text{ g}$  kann bei binären Granulatmischungen mit gleichen Mischungsanteilen vernachlässigt werden, zumal ein Teil des *Spritzkorns* aus der Anlage herausprang. Werden aber Granulatmischungen getrennt, bei der eine Komponente nur in geringen Anteilen enthalten ist, so beeinflusst der Spritzkornanteil das Trennergebnis erheblich.

### *Ladungsmessung*

Die Ladungsmessung erfolgte nach dem Prinzip des Faraday'schen Bechers, bei dem das Prinzip der Influenz genutzt wird. Ist eine Ladung vollständig von leitfähigem Material umschlossen, so wird im Becher die gleiche Ladungsmenge mit unterschiedlichem Vorzeichen gebunden. Die nicht gebundene Ladung lädt den Becher gegen das Nullpotential auf. Diese Ladung wurde mit einem Elektrometer (Fa. Keithley Instruments) gemessen. Das Elektrometer war mit einer Meßumstellkarte ausgerüstet, mit der die Ladung in den einzelnen Faraday-Bechern mit einer Abtastzeit von  $0,7 \text{ s}$  zwischen den Kanälen erfaßt wurde. Die Ansteuerung und Messung der Ladung erfolgt rechnergestützt über die Software LabView. Alle Auffangkästen wurden über den gesamten Meßbereich vollautomatisch kalibriert und waren aufgrund von Unterschieden im Entladeverhalten nur an ihren jeweiligen Einbauplätzen zu verwenden.

Noch während des Aufladens der Granulate wurde die Ladungsmessung gestartet, um durch Kurzschließen der einzelnen Behälter eventuell noch vorhandene Ladungen zu eliminieren. Die gemessenen Ladungen wurden als Summe aller Messungen für jeden Kanal (Auffangkasten) einzeln ermittelt.

### Standardbedingungen für die Separationsexperimente

Die Trennversuche erfolgten weitgehend unter den folgenden *Standardbedingungen*. Abweichungen werden explizit angemerkt.

Probenmasse:	$m$	$= 300 \text{ g};$
Temperatur der Konditionierungsluft:	$T_K$	$= 25 \text{ }^\circ\text{C};$
Luftgeschwindigkeit während der Konditionierung:	$v_K$	$= 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1};$
Luftgeschwindigkeit während der Aufladung:	$v_A$	$= 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1};$
Konditionierungszeit:	$t_K$	$= 30 \text{ min};$
Aufladezeit:	$t_A$	$= 4 \text{ min};$
angelegte Elektrodenspannung:	$U$	$= \pm 72 \text{ kV};$
elektrische Feldstärke Elektrodenoberkante:	$E_{\max}$	$= 4,5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1};$
elektrische Feldstärke Elektrodenunterkante:	$E_{\min}$	$= 2,0 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}.$

### Versuchsauswertung

Abb. 5 zeigt die Auffangbehälter mit den getrennten Fraktionen eines Polypropylen/Polyethylen-Gemischs (PP/PE). Die in den einzelnen Behältern aufgefangenen Fraktionen wurden per Handklaubung hinsichtlich der Polymersorte sortiert und die Massen der jeweiligen Fraktionen ausgewogen.



Abb. 5: Beispiel für die erfolgreiche Trennung eines Zweikomponentengemisches PP/PE (das PP-Granulat ist gelb, das PE-Granulat ist weiß) im Freifallscheider nach einem Vorbehandlungsschritt

Die Darstellung der Sortierergebnisse erfolgte in Balkendiagrammen die entweder die Masseverteilung oder das Ausbringen der getrennten Komponenten über der Kastenummer zeigen (Abb. 6a). Zusätzlich erfolgte die Bestimmung von Kenngrößen, die in der Aufbereitungstechnik Bedeutung erlangt haben. Die Kenngrößen *Wertstoffausbringen* ( $R_c$ ), *Wertstoffgehalt* ( $c$ ) und die *Sortierkennzahl* ( $B$ ) sind wie folgt definiert:

$$R_c = \frac{m_{i,j}}{m_{i,G}} \quad (2)$$

$$c = \frac{m_{i,j}}{m_{G,j}} \quad (3)$$

$$B = \frac{A_T}{A_{T,ideal}} \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet  $m_{i,j}$  die Masse der Komponente  $i$ , die in Kasten  $j$  ausgebracht wurde,  $m_{i,G}$  die Gesamtmasse der Komponente  $i$  im Gemisch und  $m_{G,j}$  die Gesamtmasse aller Komponenten im Kasten  $j$ . Beide Kenngrößen können sowohl für einzelne Kästen, als auch als kumulierte Größe über mehrere Auffangkästen aufsummiert angegeben werden. In der Regel wurde der Trennschnitt zwischen Auffangkästen 4 und 5 gelegt.

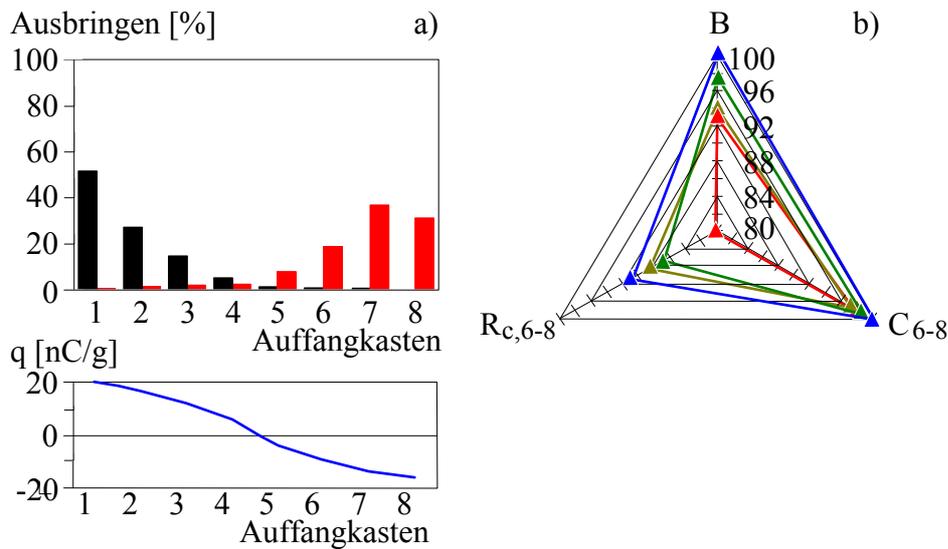


Abb. 6a: Beispiel zur Auswertung von Trennversuchen von A/B-Zweistoffgemischen (■ Komponente A; ■ Komponente B) anhand des Ausbringens ( $R_{A,1-3} = 94,17\%$ ;  $R_{B,6-8} = 86,58\%$ ;  $c_{A,1-3} = 96,95\%$ ;  $c_{b,6-8} = 99,85\%$ ;  $B = 97,65\%$ ) und der Ladungsverteilung ( $q$ ).  
Abb. 6b: Auswertung mehrerer Trennversuche anhand der Kennzahlen  $B$ ,  $R_c$  und  $c$  für die Komponente A, dargestellt in einem Netzdiagramm (b).

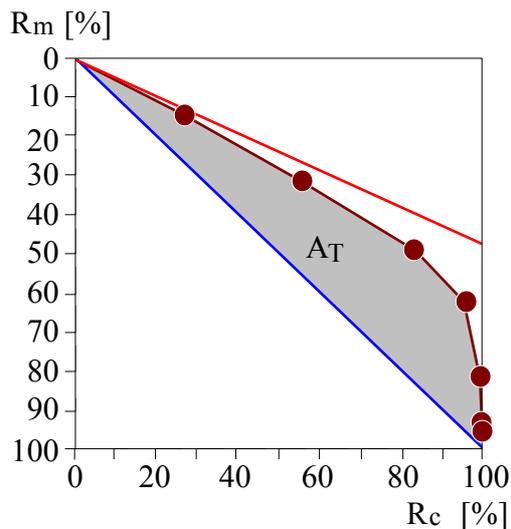


Abb.7:  $R_m$ - $R_c$ -Diagramm und *Sortiererfolgsfläche*  $A_T$  (graue Fläche) zur Ermittlung der *Sortierkennzahl*  $B$  nach [43] (—  $r(R_m)$  vollständige Mischung; —  $t(R_m)$  ideale Trennung; ●  $s(R_m)$  reale Trennung).

Die *Sortierkennzahl*  $B$  wurde aus einem  $R_m$ - $R_c$ -Diagramm ermittelt, das in Abb. 7 exemplarisch dargestellt ist. Aufgetragen ist das Masseausbringen aller Komponenten über dem kumulierten Wertstoffausbringen einer Komponente. Für eine ideale Sortierung ist einleuchtend, wenn die als Wertstoff ausgebrachte Masse den Anteil des Wertstoffes im Aufgabegut nicht übersteigt und zusätzlich vollständig aus reinem Wertstoff besteht (Kurve  $t(R_m)$ ). Die reale Sortierkurve  $s(R_m)$  wird sich daher immer zwischen der idealen Sortierung und der Kurve  $r(R_m)$  befinden, welche für die ideale Teilung steht. Zur Ermittlung der *Sortierkennzahl*  $B$  werden die jeweils von  $s(R_m)$  und  $r(R_m)$  bzw.  $t(R_m)$  und  $r(R_m)$  eingeschlossenen Flächen in ein Verhältnis gesetzt und ermöglichen somit die Kennzeichnung des Sortiererfolgs anhand nur einer Größe (Gl. (4)). Nachteil dieser Kenngröße ist allerdings, daß nur ein Wertstoff betrachtet werden kann, was bei der Trennung der Mehrstoffgemische zu unterschiedlichen Kennzahlen für die einzelnen Komponenten führte. Als weitere Kenngröße wurde die mittlere spezifische, d.h. massebezogene Aufladung  $q_{m,i}$  der Komponenten genutzt, die als Summenprodukt aus Wertstoffgehalt  $c_i$  und spezifischer Ladung  $q_i$  der Komponente  $i$  über alle Auffangkästen gebildet wird:

$$q_{m,i} = \sum c_i \cdot m_i \quad (5)$$

### 3.3 Versuchsmaterialien

Als Versuchsmaterialien wurden Granulate ohne Farb- oder Zusatzstoffe (Modellgranulate) benutzt. Während PET und PVC polare Gruppen enthalten sind die Oberflächen der unbehandelten Polyolefine unpolar. Die Kunststoffgranulate wurden zweimal in entionisiertem Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Auf den so vorbereiteten Proben konnten keine oder nur geringe Ladungen nachgewiesen werden. Die verwendeten Kunststoffe sind in Tab. 1 aufgeführt. Technische Abfallprodukte wurden seitens der Firma Hamos GmbH, Penzberg bereitgestellt. Die Parameter dieser Proben sind bei den betreffenden Untersuchungsergebnissen angegeben.

Für verschiedene Charakterisierungsverfahren wurden planare Polymerplättchen durch Aufschmelzen der Granulatkörner und Pressen zwischen Siliciumwafern hergestellt.

Tab. 1: Parameter der verwendeten Modellgranulate.

Kunststoff	Abkürzung	Mittlere Korngröße	Handelsname	Hersteller
Poly(ethylen-terephthalat)	PET	3,0 mm	Polyclear T86	Invista Resins & Fibers GmbH, Frankfurt
Poly(vinylchlorid)	PVC	3,84 mm	Decelith 22015	Polyplast Compound Werk, Eilenburg
<i>Low-density</i> -Polyethylen	LDPE	3,9 mm	LDPE 150L	DOW Olefinverbund GmbH, Schkopau
<i>High-density</i> -Polyethylen	HDPE	3,6 mm	HDPE GD 7255	Basell AG, Wesseling
Polypropylen	PP	3,6 mm	HD 120 MO	Borealis AS, Norwegen

## **3.4 Vorbehandlungsmethoden**

### **3.4.1 Plasmabehandlung**

Behandlungen von Kunststoffoberflächen durch Niedertemperatur-Niederdruckplasmen sind bekannte und vielfältig angewandte technologische Verfahren zur Verbesserung der Haftung wasserbasierender Lacke und Klebstoffe insbesondere auf Polyolefinoberflächen [44]. Plasmen sind in der Lage funktionelle Gruppen unterschiedlicher Art (z.B. Alkohol-, Keto- und Carbonsäuregruppen) ausschließlich in die oberflächennahen Bereiche (bis einige Nanometer tief) der Kunststoffoberflächen einzubauen. Mit dem Einbau funktioneller Gruppen ist meist eine Erhöhung der Oberflächenpolarität und -reaktivität verbunden. Die Volumeneigenschaften und die mechanischen Eigenschaften der Materialien unterliegen dabei keinen Veränderungen.

Die Vorbehandlung der PE/PP-Granulatgemische erfolgte in einem Plasmaprozessor Darius 10-300 H (Mikrowellenfrequenz 2,45 GHz) der Firma Plasma Electronic GmbH, Neuenburg, der mit einer Drehtrommel ausgerüstet war. Als Prozeßgase kamen Sauerstoff, Stickstoff und Luft zur Anwendung. Die Leistung des Magnetrons betrug 270W, der Gasstrom variierte von 35 sccm bis 100 sccm und die Behandlungszeit zwischen 60 s und 600 s.

Planare Polymerplättchen wurden in einem Micro Sys Gerät (Roth & Rau, Wüstenbrand) behandelt (Mikrowellenfrequenz 2,46 GHz, ECR Anregung). Die Substrate befanden sich in 200 mm Entfernung vom Anregungsvolumen der Plasmaquelle. Der Gasfluß betrug 25 sccm, die Leistung 250 W und die Behandlungszeiten 5 s bis 120s.

### **3.4.2 Elektronenstrahlbehandlung**

Polyolefine können auch mittels Elektronenstrahlverfahren effektiv und gezielt modifiziert werden [45]. Erhebliche technologische Bedeutung hat z.B. das Elektronenstrahlvernetzen von PE für Kabelummantelungen erlangt. Zur Lösung unseres Trennproblems gingen wir davon aus, daß im Bestrahlungsraum bei einer Elektronenbestrahlung unter atmosphärischen Bedingungen hochreaktive Gasspezies gebildet werden, die – analog zu den Reaktionen in einem Plasma – zur Bildung funktioneller polarer Gruppen im Oberflächenbereich der Polyolefinproben führen und so eine stoffspezifische Separation ermöglichen sollten.

Die Elektronenstrahlbehandlung der Granulatgemische erfolgte bei unterschiedlichen Elektronenenergien (0,5 bis 1,5 MeV), Stromstärken (0,2 bis 4,0 mA) und Dosen (2,5 bis 15,0 kGy) mit einem Elektronenbeschleuniger ELV-2 (INP Novosibirsk, Rußland). Durch Variation der Elektronenenergie kann die Eindringtiefe der Elektronen in das Polymermaterial und damit die Tiefendosisverteilung gesteuert werden.

Zur Vermeidung von Oberflächenkontaminationen durch das Transportsystem des Elektronenbeschleunigers wurden die Granulatgemische in handelsüblichen PE-Folietüten bestrahlt. Die planaren Polymerplättchen wurden in einem geschlossenen Kästchen aus Polystyren bestrahlt.

## **3.5 Methoden zur Charakterisierung**

### **3.5.1 Oberflächenspektroskopische Untersuchungen (XPS)**

Die chemische Charakterisierung der Kunststoffoberflächen (Informationstiefe ca. 8 nm) erfolgte mit einem Röntgen-Photoelektronenspektrometer AXIS ULTRA der Fa. Kratos Analytical, Manchester (Großbritannien). Als Röntgenstrahlung wurde monochromatisierte Al K $\alpha$ - (h $\nu$  = 1486,6 eV) benutzt (Aufnahmeleistung der Quellen 300 W bei 15 kV). Während der

Messung erfolgte eine effektive Kompensation der Aufladung durch niederenergetische Elektronen. Die absoluten Peaklagen der einzelnen Elemente wurden in allen Spektren auf die Peaklage des C 1s Peaks gesättigter Kohlenwasserstoffe mit  $BE(C\ 1s) = 285,00\text{ eV}$  bezogen ( $BE = \text{Bindungsenergie}$ ). Für die Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung aus den Übersichtsspektren (Paßenergie  $E_{\text{pass}} = 160\text{ eV}$ ) wurden experimentell bestimmte Empfindlichkeitsfaktoren benutzt. Bei der Zerlegung der energieaufgelösten Elementspektren ( $E_{\text{pass}} = 20\text{ eV}$ ) waren die  $BE$ , die Halbwertsbreite, die Peakhöhe und das Gauss-Lorentz-Verhältnis frei wählbare Parameter.

### 3.5.2 Elektrokinetische Untersuchungen

Die elektrokinetischen Untersuchungen wurden als Strömungspotentialexperimente mit dem Elektrokinetischen Analysator der Fa. Anton Paar, Graz (Österreich) durchgeführt. Als Meßzelle diente eine Stempelzelle, an der Untersuchungen an Polymerplättchen ( $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ) möglich sind. Zwei Polymerplättchen gleicher Art wurden auf Stempeln in der Zelle so fixiert, daß zwischen den Polymerplättchen ein schmaler Kanal von ca.  $200\ \mu\text{m}$  Weite entstand. Durch den Kanal strömte eine  $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl-Lösung, die einen Teil der an den Probenoberflächen ausgebildeten elektrochemischen Doppelschicht abscherte. Die Ladungsdifferenz zwischen Kanalansatz und -ende wird in Abhängigkeit vom angelegten Druck als Strömungspotential ( $dU/dp$ ) gemessen. Aus dem Strömungspotential kann das *elektrokinetische Potential* (Zetapotential) berechnet werden [46]. Aus der Abhängigkeit des Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials vom pH-Wert der KCl-Lösung können Rückschlüsse auf die Brønsted-Säure-Base-Eigenschaften, insbesondere auf das Dissoziationsverhalten von Brønsted-Säuregruppen der Probenoberflächen gezogen werden. Der isoelektrische Punkt ( $IEP = \text{pH}|_{\zeta=0}$ ) kann als Maß für die Anzahl Brønsted-saurer Oberflächengruppen genutzt werden. Werden infolge von Vorbehandlungen Brønsted-saure Gruppen in die Oberfläche eingeführt, verschiebt sich der IEP zu kleineren pH-Werten. Das Einführen Brønsted-basischer Gruppen erhöht den IEP [47].

### 3.5.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop NanoScope IIIa-Multimode (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) im *Electric-Field-Gradient-Imaging-Modus* (EFGI) und im *Surface Potential Imaging Mode* (SPIM) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die Kunststoffproben in homogene Polymerplättchen (Schmelzfilme) überführt (vgl. Abschnitt 3.3).

Für die EFGI-Untersuchungen wurden elektrisch leitfähige Cantileverspitzen verwendet, mit denen Ladungen lateral definiert auf der Probenoberfläche abgelegt wurden. Dabei wurden die Bereiche, in denen die Ladungen abgelegt wurden auf ein Potential von  $+12\text{ V}$  bzw.  $-12\text{ V}$  aufgeladen. Im *Tapping-Mode* konnte bei einem an die Cantileverspitzen angelegten Potential von  $-10$  bzw.  $+10\text{ V}$  das Abklingverhalten der zuvor aufgebrauchten Ladungen zeitlich verfolgt werden. Die Untersuchungen erfolgten in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte.

Im SPIM wurde die laterale Verteilung des Oberflächenpotentials auf den Schmelzfilmen abgebildet.

### 3.5.4 ESR-Spektroskopie

Ziel der Messungen mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) war es, die bei der Elektronenstrahlbehandlung gebildeten Radikale und freien Elektronen nachzuweisen und ihr Abklingverhalten in den verschiedenen Kunststoffen zeitabhängig zu untersuchen.

Die ESR-Spektroskopie basiert auf der Messung der permanenten magnetischen Momente von Elementarteilchen (Spin) – hier Elektronen mit den Spinquantenzahlen  $s = -\frac{1}{2}$  und  $s = +\frac{1}{2}$ . Die durch ionisierende Strahlung (z.B. mittels Elektronenbeschleuniger) erzeugten Radikale sind durch ungepaarte Elektronen gekennzeichnet. Zusammen mit den im Material verbleibenden freien Elektronen führen sie zu permanenten magnetischen Momenten  $\mu_m$ . In einem homogenen Magnetfeld spalten die entarteten elektronischen Energieniveaus auf (Zeeman-Effekt). Die Aufspaltung  $\Delta E$  ist dabei proportional zur Magnetfeldstärke,  $H_0$  (mit  $\mu_B =$  Bohrsches Magneton,  $\mu_B = 9,273 \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ;  $g_L =$  Landé-Faktor, für ein freies Elektron rund 2):

$$\Delta E = \mu_B \cdot g_L \cdot H_0 \quad (6)$$

Strahlt man senkrecht zum äußeren Magnetfeld eine Mikrowellenstrahlung mit der Resonanzenergie  $\Delta E = h \cdot \nu$  ein, so werden infolge Energieabsorption Übergänge zwischen den beiden Spinniveaus induziert. Um die Resonanzbedingung  $\Delta E = h \cdot \nu$  zu erreichen, wurde die Magnetfeldstärke variiert und die absorbierte Energie als Signal von einem ESR-Spektrometer aufgezeichnet.

### 3.5.5 FTIR-Spektroskopie

Bei der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) werden über Fourier-Transformationen aus den gemessenen Interferogrammen Transmissionsspektren berechnet. Dazu werden – im Gegensatz zur klassischen Infrarotspektroskopie, alle Wellenlängen gleichzeitig emittiert und analysiert – wodurch sich eine wesentlich höhere zeitliche Auflösung und damit ein günstigeres Signal/Rausch-Verhältnis erzielen läßt.

Die Untersuchungen erfolgten an PE- und PP-Plättchen (500  $\mu\text{m}$  Dicke) mit dem FTIR-Spektrometer Vertex 80v, das mit einem DTGS-Detektor ausgestattet war (Meßbereich: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , Energieauflösung = 2  $\text{cm}^{-1}$ , 32 Scans). Die Auswertung erfolgte mittels Differenzspektroskopie, d.h. das FTIR-Spektrum der bestrahlten Probe wurde vom FTIR-Spektrum der Ausgangsprobe abgezogen.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Reproduzierbarkeit

Es ist bekannt, daß die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen von den Stoffeigenschaften (z.B. Additivierung, Kontaminationen oder Alterung), den Umgebungsparametern (z.B. Luftfeuchte, Temperatur) und den Prozeßparametern abhängig ist [7, 48], deren komplexe Wirkung zu starken Streuungen beim Sortierergebnis führen kann. Um die Ergebnisse der hier durchgeführten Separationsversuche beurteilen zu können, wurden an PET/PVC-Granulatgemischen Reproduzierbarkeitsuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Bei gleichen Mischungsanteilen und hohen selektiven Aufladungen der Komponenten wurde eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Trennergebnisse erzielt. Dies stimmte mit Angaben von Park [31] überein, der beim gleichen Stoffsystem und 50 Wiederholungen ( $n$ ) Streuungen ( $\sigma$ ) von  $\sigma = 0,13 \%$  für ein PVC-Ausbringen von  $MW = 99,62 \%$  und  $\sigma = 0,17 \%$  für ein PET-Ausbringen von  $MW = 98,12 \%$  angab. Mienkewitz [4] stellte bei der Trennung von PE und PS fest, daß die Streuung der Ergebnisse zunahm, je schlechter die Sortierung erfolgte. Das ist offensichtlich auch bei veränderten Mischungsverhältnissen der Fall. Mit abnehmendem PVC-Anteil wurden die Trennergebnisse schlechter, weil die geringe Anzahl an PVC-Teilchen offensichtlich nicht ausreichte, um alle PET-Teilchen aufzuladen. Ein Teil des PET sam-

melte sich deshalb ungeladen in den mittleren Auffangkästen und verringerte das PET-Ausbringen und die PVC-Reinheit. Zusätzlich verfälschte der hohe Spritzkornanteil (vgl. Abschnitt 3.2, *Trennung im Freifallscheider*) das Trennergebnis. Durch das Anbringen von Trittschallfolie wurde versucht, den Aufprall der Granulate zu dämpfen und somit die Rückprallwahrscheinlichkeit zu verringern bzw. die Rückprallweite zu verkürzen. Das erhöhte zwar die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, führte aber durch die Verbreiterung der Trennwände zu einem Anstieg der Materialverluste (Material, das sich außerhalb der Kästen sammelte) von 8,6 auf 15,5 g, so daß die Folie wieder entfernt wurde. Mit der Auffangvorrichtung war es unter den gegebenen Bedingungen nicht sinnvoll PVC-Anteile unter 1 % zu untersuchen.

Tab.2: Reproduzierbarkeit der Trennergebnisse bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (n = Anzahl der Versuche; MW = Ausbringen; B = Sortierkennzahl;  $R_{C,i}$  = Wertstoffausbringen der Komponente i;  $c_i$  = Wertstoffgehalt der Komponente i, zur Definition der Parameter vgl. Gl. 2 bis 4).

	n	PET/PVC = 50:50		PET/PVC = 90:10		PET/PVC = 95:5	
		MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
B [%]	5	99,31	0,14	98,34	0,24	97,83	0,93
$R_{C,PET}$ [%]	5	98,99	0,30	93,35	1,32	87,35	2,27
$R_{C,PVC}$ [%]	5	98,77	0,40	98,70	0,08	98,62	0,82
$c_{PET}$ [%]	5	98,62	0,16	99,85	0,01	99,92	0,05
$c_{PVC}$ in %	5	99,15	0,28	61,43	5,25	28,96	3,85

## 4.2 PVC-Abtrennung

Ein wesentliches Problem bei der energetischen und werkstofflichen Verwertung von Kunststoffabfallgemischen stellen halogenhaltige Bestandteile dar. Das gilt insbesondere für PVC-haltige Gemische, die beim Getränke-Recycling sowie in der Automobil- und Elektronikindustrie anfallen. Sowohl für ein werkstoffliches Recycling (Getränkeflaschen) besonders aber bei der energetischen Verwertung von Kunststoffen ist wegen der bei der Verbrennung entstehenden Salzsäure und – bei ungünstiger Temperaturführung des Verbrennungsprozesses – Dioxine eine weitgehende Separation der PVC-Anteile wünschenswert.

### 4.2.1 Recycling von Getränkeflaschen

Die im Recycling anfallenden Getränkeflaschen sind PET-Flaschen mit Dichtungen und Verschlüssen aus PVC, wobei die Verschlüsse zunehmend durch PE ersetzt wurden. Dadurch sind nur noch geringe PVC-Anteile abzutrennen.

Die Komponenten von PVC/PET-Gemischen laden sich aufgrund der polaren Eigenschaften beider Komponenten und der hohen Differenz ihrer Polaritätsparameter [14] bei ihrer mechanischen Kontaktierung stoffspezifisch mit unterschiedlichen Vorzeichen auf. Bei gleichen Mischungsanteilen (50 Ma-% PET und 50 Ma-% PVC) wurde PVC negativ aufgeladen, zur positiven Elektrode abgelenkt und weitgehend sortenrein in den Auffangkästen 5 bis 8 aufgefangen. PET erfuhr eine positive Aufladung und wurde in den Auffangkästen 1 bis 4 gesammelt (Abb. 8).

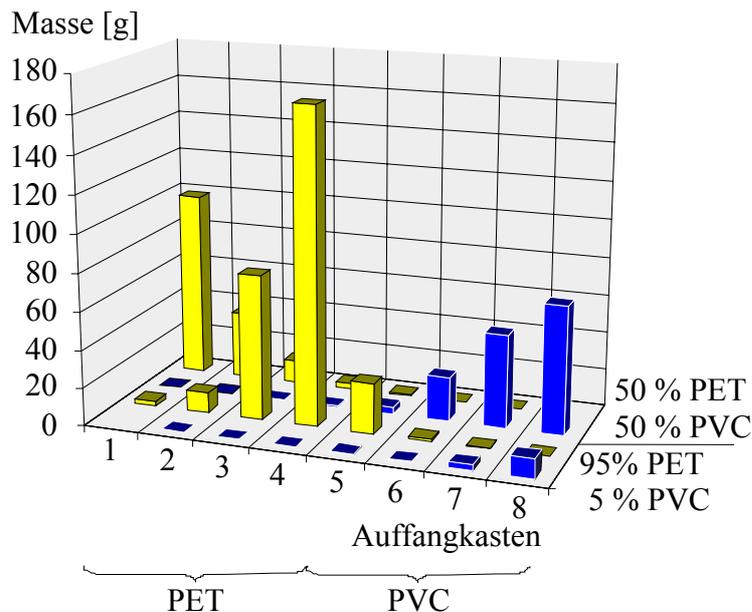


Abb. 8: Masseverteilung der PVC- und PET-Fraktionen von zwei PET/PVC-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung nach der Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

Der Einfluß des PVC-Anteils auf das Trennverhalten binärer PVC/PET-Gemische wurde mit Modellgranulaten untersucht. Dabei wurde der PVC-Masseanteil in den Zweikomponentengemischen zwischen 1 Ma-% und 50 Ma-% variiert. Die Sortierergebnisse und die entsprechenden Mittelwerte der spezifischen Ladungen ( $q$ ) sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Sortierergebnisse bei abnehmendem PVC-Anteil ( $x_{\text{PVC}}$  = PVC Anteil im PVC/PET-Granulatgemisch;  $q$  = Mittelwerte der spezifischen Ladungen; Aufladung bei einer relativen Luftfeuchte  $\varphi = 25\%$ )

$x_{\text{PVC}}$ [%]	Auskleidung Aufladeeinheit	$R_{c,\text{PET}}$ [%]	$R_{c,\text{PVC}}$ [%]	$c_{\text{PET}}$ [%]	$c_{\text{PVC}}$ [%]	B [%]	$q$ [ $\text{nC}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	
							PET	PVC
25	Gold	98,5	98,8	98,5	95,5	99,2	8,2	-15,8
10	Gold	93,4	98,7	99,9	61,4	98,3	5,3	-14,7
5	Gold	87,4	98,6	99,9	29,0	97,8	4,5	-16,9
1	Gold	62,4	98,3	99,9	2,8	90,4	2,7	- 7,6
1	PVC	80,8	98,4	100,0	8,4	96,6	3,8	- 9,9

Eine saubere Trennung mit einem hohen Ausbringen an PVC gelang mit PVC-Anteilen im Bereich von 5 bis 50 Ma-% (Abb. 8). Den Erwartungen entsprechend kam es bei gleichen Masseanteilen zu einer starken Auslenkung der Komponenten. Die noch vorhandenen Fehlkornanteile waren im wesentlichen auf Spritzkorn (vgl. Abschnitt 3.2, *Trennung im Freifallscheider*) zurückzuführen. In technischen Anlagen kann Spritzkorn durch einfache konstruktive Maßnahmen vermieden werden.

Bei PVC-Anteilen von  $\leq 5\%$  wurden die PET-Partikel weniger stark aufgeladen und somit im elektrischen Feld des elektrostatischen Freifallscheiders weniger ausgelenkt, so daß sie sich vorzugsweise in den Auffangkästen 1 bis 5 sammelten. Wurde der Trennschnitt zwischen die

Auffangkästen 5 und 6 gelegt, gelang immer noch eine PVC-Abtrennung mit einem PET-Ausbringen von 99,3 % und einem PET-Gehalt von 99,9 Ma-% (Tab. 3).

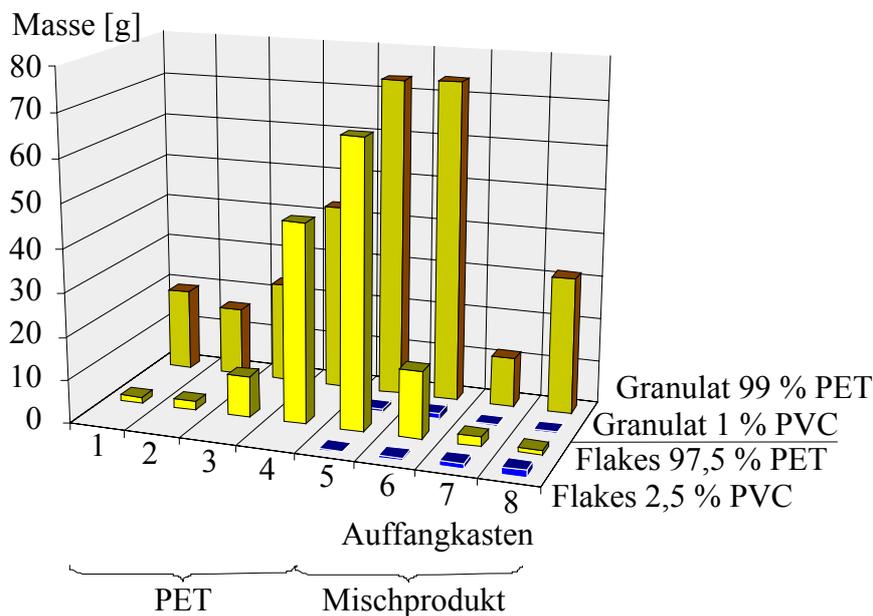


Abb. 9: Masseverteilung der PVC- und PET-Fractionen von zwei PET/PVC-Gemischen mit geringem PVC-Anteil nach der Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

Mit abnehmendem PVC-Anteil nimmt die Zahl der möglichen PVC/PET-Kontakte in der Aufladeeinheit ab. Dadurch wurde die spezifische Aufladung der PET-Fraktion geringer und die Ladungsverteilung verbreiterte sich. Bei weiterer Reduzierung des PVC-Anteils in den PVC/PET-Granulatmischungen auf 1 Ma-% ließ sich – wie aus Abb. 9 ersichtlich – in den Auffangkästen 1 bis 5 weiterhin ein sauberes PET-Produkt abtrennen. In den Auffangkästen 6 bis 8 sammelte sich ein Mischprodukt, das einer zweiten Trennung unterzogen werden mußte. Der höhere PVC-Anteil in dem Mischprodukt führte dabei zu einer höheren selektiven Aufladung von PET und PVC und somit zu einem hohen PET-Gesamtausbringen in zwei Trennstufen.

Eine weitere Möglichkeit, die Trennergebnisse zu verbessern bestand in der konstruktiven Gestaltung der Aufladeeinheit (Abschnitt 3.1, *Aufladeeinheit*). Für eine Erhöhung der Aufladung der PET-Granulate ist offensichtlich eine höhere Stoßwahrscheinlichkeit mit PVC erforderlich. Deshalb wurde die Innenwand des Aufladetrichters mit PVC beklebt (Abb. 2c). Die Trennergebnisse, die Mittelwerte aus sechs Trennversuchen darstellen, sind in Tab. 3 mit aufgeführt. Es zeigte sich, daß durch diese einfache konstruktive Maßnahme die Mittelwerte der spezifischen Aufladung der PET-Teilchen signifikant erhöht und das PET-Ausbringen um fast 20 % gesteigert werden konnte. Zusätzlich in die Aufladeeinheit eingebrachte PVC-Hohlkugeln (Durchmesser  $d = 15$  mm, Anzahl  $n = 5$ ) führten zu einer weiteren Erhöhung des PET-Ausbringens auf 85 %, behinderten jedoch den Produktaustrag (Patentanmeldung: 01/2010).

In verschiedenen Veröffentlichungen [3, 4, 16-18, 49] wurde auf die ladungssteuernde Wirkung von Reagenzien auf das triboelektrische Aufladeverhalten von Kunststoffen hingewiesen. Diese Reagenzien können unbeabsichtigt in Form von Tensiden z.B. in den Waschprozessen zugesetzt werden, aber auch zur Verbesserung der Trennung gezielt aufgebracht wer-

den [50]. Verbesserte Trennergebnisse wurden vor allem bei der Trennung von Polyolefingemischen wie z.B. aus PP und PE nach einer Behandlung mit Dodecylammoniumchlorid [4] oder Nigrosin [17, 50] erzielt.

Für eine verbesserte Abtrennung der PVC-Fraktion von PET/PVC-Gemischen mit PVC-Anteilen von 1 % wurde der Einfluß verschiedener Reagenzien auf das Trennergebnis untersucht. Ein zweiter wichtiger Aspekt der Untersuchungen war das Einschätzen der Auswirkungen von Tensiden, die in Waschflüssigkeiten enthalten sind und zweifelsohne an den Kunststoffoberflächen adsorbieren, auf die Trennergebnisse von PET/PVC-Gemischen im elektrostatischen Freifallscheider. Die Reagenzien, die in Tab. 4 aufgeführt sind, wurden aus der Lösung auf die Granulatgemische aufgebracht.

Tab. 4: Ergebnisse der elektrostatischen Trennung von PET/PVC-Granulatgemischen, die mit verschiedenen oberflächenaktiven Stoffen vorbehandelt wurden. (PDADMAC = Poly(diallyldimethylammoniumchlorid); PSS = Poly(4-styrenesulfonat); TNPP = Tetranatriumpyrophosphat, die Konzentrationsangabe Ma-% bezieht sich auf die Masse des Granulatgemischs.)

Auskleidung Aufladeeinheit	Zusatzstoff	Konzentration	$R_{c,PET}$ [%]	$R_{c,PVC}$ [%]	$c_{PET}$ [%]	$c_{PVC}$ [%]	B [%]
Gold	PDADMAC	0,5 g·l <sup>-1</sup>	35,66	100,00	100,00	2,03	51,96
Gold	PDADMAC	1,0 g·l <sup>-1</sup>	33,5	97,97	99,94	1,46	58,1
Gold	PSS	0,5 g·l <sup>-1</sup>	49,9	93,0	99,86	1,77	83,07
PVC	PDADMAC	0,5 g·l <sup>-1</sup>	46,2	97,3	99,94	1,81	74,34
PVC	PDADMAC	1,0 g·l <sup>-1</sup>	47,6	97,9	99,96	1,82	76,25
PVC	PSS	0,5 g·l <sup>-1</sup>	71,8	98,6	99,98	3,27	93,65
PVC	Zitronensäure	1·10 <sup>-1</sup> g·mol <sup>-1</sup>	80,85	97,64	99,93	20,64	97,44
PVC	Zitronensäure	1·10 <sup>-3</sup> g·mol <sup>-1</sup>	88,9	96,3	99,87	29,71	96,58
PVC	Essigsäure	1·10 <sup>-1</sup> g·mol <sup>-1</sup>	90,51	88,96	99,63	31,60	93,76
PVC	Essigsäure	1·10 <sup>-3</sup> g·mol <sup>-1</sup>	87,99	91,87	99,72	27,95	93,87
PVC	TNPP	0,5 Ma-%	90,13	88,52	99,78	30,64	95,36
PVC	Palmolive®	0,1 Ma-%	82,38	84,46	99,72	18,92	91,83
PVC	Palmolive®	0,5 Ma-%	64,87	95,86	99,86	12,65	95,55

Weder mit dem anionischen (PSS) noch mit dem kationischen (PDADMAC) Polyelektrolyt konnten die Trennergebnisse verbessert werden. Im Gegenteil, unabhängig vom gewählten Zylindertyp der Aufladeeinheit ging das PET-Ausbringen deutlich zurück. Dennoch ist auch hier ersichtlich, daß das PET-Ausbringen bei Verwendung eines PVC-Zylinders deutlich höher ist als bei Verwendung eines Goldzylinders. Bei den anderen Zusatzstoffen ging das etwas höhere PET-Ausbringen zu Lasten des PVC-Ausbringens. Es waren jedoch keine signifikanten Unterschiede oder Tendenzen erkennbar. Diese Ergebnisse sind konform zu Resultaten von Mientkewitz [4], die an Zweikomponentengemischen aus polaren Kunststoffen mit gleichen Mischungsanteilen erzielt wurden. Als Fazit stellte Mientkewitz fest, daß nur die Aufladung von unpolaren Kunststoffen (wie z.B. PP und PE) durch geeignete Zusatzstoffe erhöht werden kann und damit eine Trennung ermöglicht wird. Polare Kunststoffgemische zeigen nach ihrer Modifizierung mit oberflächenaktiven Substanzen bei ihrer Trennung eher negative Effekte, die mit zunehmender Luftfeuchtigkeit noch deutlicher hervortreten können. Beachtenswert ist in Tab. 4 noch die Verringerung des PET-Ausbringens bei der höheren Konzentration von Palmolive®, das aus einer Mischung verschiedener Tenside besteht, und hier beispielhaft für Zusätze in Waschflüssigkeiten getestet wurde. Für die industrielle Trennung von

Kunststoffabfallgemischen ergibt sich aus diesen Versuchen, daß eine Anreicherung von Tensiden in der Waschflüssigkeit eine mögliche Ursache für verschlechterte Trennergebnisse polarer Kunststoffen sein kann.

Die für die Modellgranulate erhaltenen Ergebnisse wurden an technisch relevanten Abfallprodukten, hier geschredderten PET-Flaschen (*Flakes*) überprüft. Abb. 9 zeigt, daß der PVC-Anteil solcher technischen Gemische in den Auffangkästen 5 bis 8 sauber abgetrennt werden konnte. Das PET-Ausbringen war mit 41,1 % nach einer Aufladung im Goldzylinder sehr gering, konnte jedoch durch Arbeiten mit dem PVC-Zylinder auf 80 % gesteigert werden. Der PVC-Anteil im PET/PVC-*Flakes*-Gemisch betrug 1 Ma-%. Wesentlich für den Trennerfolg war, daß die *Flakes* in einem Partikelgrößenbereich von 3 mm bis 10 mm fraktioniert vorlagen und daß die Strömungsgeschwindigkeit bei der triboelektrischen Aufladung so eingestellt wurde, daß eine voll ausgebildete Wirbelschicht entstand. Inzwischen wird die Elektrosortierung beim Recycling von PET-Flaschen schon industriell angewandt. In Ref. [51] wurde über hohe PET-Reinheiten mit PVC-Gehalten im ppm-Bereich berichtet.

Für technische Anwendungen erscheint insbesondere der Einfluß der Luftfeuchtigkeit von Interesse, da im allgemeinen unter Umgebungsbedingungen gearbeitet wird. Aus der Literatur [4, 7, 15] ist bekannt, daß die relative Luftfeuchtigkeit die Ergebnisse elektrostatischer Trennungen sehr stark beeinflussen kann. Mienkewitz [4] und Németh [7] führten umfangreiche Untersuchungen an Zweistoffgemischen durch und teilte die Gemische nach der Abhängigkeit ihrer Trennergebnisse von der relativen Luftfeuchtigkeit in vier Gruppen ein. PET/PVC-Gemische gehören danach in die Gruppe, bei der Kunststoffgemische zusammengefaßt wurden, bei denen bei einer hohen Aufladung nur eine geringe Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte besteht. Diese generelle Aussage wurde durch Trennversuche mit Gemischen mit variierten PVC-Anteilen und einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $\varphi = 60\%$  bestätigt (Tab. 5). Für die industrielle Anwendung der Elektrosortierung von PET/PVC-Gemischen ergeben diese Ergebnisse ein hohes Maß an Prozeßsicherheit, ist doch mit keiner signifikanten Verschlechterung der Trennergebnisse infolge variierender Luftfeuchte (d.h. witterungsbedingte Einflüsse) zu rechnen.

Tab. 5: Sortierergebnisse bei abnehmendem PVC-Anteil ( $x_{\text{PVC}}$  = PVC Anteil im PVC/PET-Granulatgemisch;  $q$  = Mittelwerte der spezifischen Ladungen; Aufladung bei einer relativen Luftfeuchte  $\varphi = 60\%$ )

$x_{\text{PVC}}$ [%]	Auskleidung Aufladeeinheit	$R_{c,\text{PET}}$ [%]	$R_{c,\text{PVC}}$ [%]	$c_{\text{PET}}$ [%]	$c_{\text{PVC}}$ [%]	B [%]	$q$ [ $\text{nC}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	
							PET	PVC
25	Gold	98,26	98,16	99,39	94,92	98,74	9,7	-16,2
10	Gold	92,94	98,14	99,78	60,11	97,75	6,4	-16,1
5	Gold	87,3	96,2	99,78	28,25	95,73	4,8	-14,1
1	PVC	80,8	99,0	99,99	4,95	96,69	3,2	- 8,9

#### 4.2.2 Mehrkomponentengemische

Neben einem werkstofflichen Recycling von Kunststoffen wird – aufgrund bestehender Deponieverordnungen – zunehmend auch eine energetische Verwertung durchgeführt. Da bei der Verbrennung von halogenhaltigen Kunststoffgemischen Mineralsäuren, Dioxine, polyhalogenierte Biphenyle und andere toxische sowie krebserregende Stoffe entstehen können, muß vor dem Verbrennen eine Abtrennung von halogenierten Kunststoffen, hier insbesondere PVC si-

chergestellt werden. Abfallgemische enthalten oft eine Vielzahl von Kunststoffsorten, die die Güte der PVC-Abtrennung beeinflussen können.

Ausgehend von den PET/PVC-Gemischen wurde als dritte Komponente Polyamid (PA), ein stark polarer Kunststoff, zugemischt. In der Wirbelschicht wurde PA infolge der Partikel/Partikel-Kontakte positiv aufgeladen, während sich sowohl PET als auch PVC negativ aufluden. Entsprechend ließ sich im elektrostatischen Freifallscheider in einer ersten Trennstufe PA sauber abtrennen (Abb. 10). Das als Gemisch anfallende PVC und PET wurden in einem zweiten Schritt sortenrein getrennt. Im Gegensatz dazu ließ sich PVC aus Mehrkomponentengemischen, die PET, Polystyren (PS), PP, PE, oder Poly(oxymethylen) (POM) enthielten, in einer Prozeßstufe sehr gut abtrennen. Beispielhaft zeigt Abb.11 die Masseverteilung der einzelnen Komponenten in den Auffangkästen 1 bis 8 nach der Trennung eines Sechskomponentengemischs, das neben PVC auch PS, PET, PP, PE und POM enthielt. PVC wurde als einzige Komponente negativ aufgeladen und in den Auffangkästen 6 bis 8 gesammelt. Alle anderen Komponenten fielen infolge ihrer positiven Aufladung als Mischprodukt an. Stark polare Kunststoffe, d.h. Kunststoffe mit ausgeprägten Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-Zentren in den Monomereinheiten dominieren und determinieren das Aufladeverhalten anderer, weniger stark polarer Kunststoffe. Dies gilt sowohl für Kunststoffe, die sich vorzugsweise positiv aufladen (z.B. PA) und für solche, die sich bevorzugt negativ aufladen (z.B. PVC). Es erscheint daher sinnvoll, Vorhersagen zum Aufladeverhalten von Kunststoffen nicht nur anhand der etablierten triboelektrischen Reihen (z.B. [13]), sondern auch anhand der experimentell bestimmbaren Lewis-Säure- und Lewis-Base-Parametern (Polaritätsparameter) zu machen [7, 14, 52]. Vorteil der Bestimmung der Polaritätsparameter mittels Solvatochromie [14, 52] oder inverser Gaschromatographie [52] ist das sensitive Reagieren der Methoden auf chemische Veränderungen an der Probenoberfläche und das Widerspiegeln der Änderungen in den Polaritätsparametern [53].

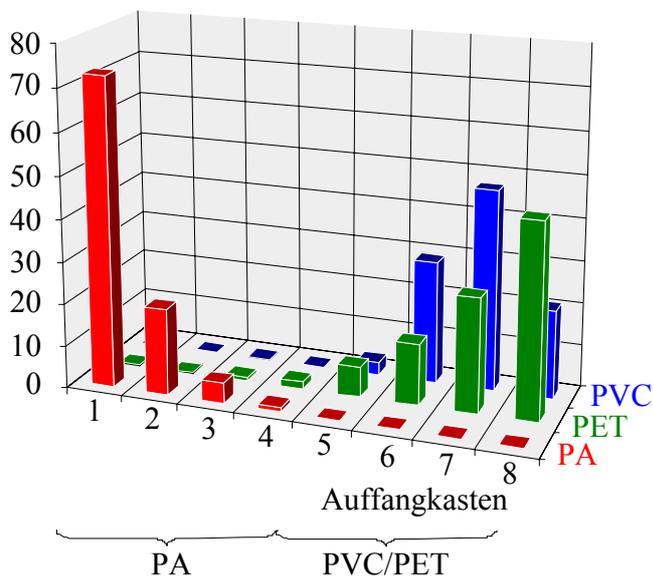


Abb. 10: Masseverteilung der PA- und PET/PVC-Fractionen eines Dreikomponentengemisches mit gleichen Anteilen an PA/PET/PVC-Granulaten nach der Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

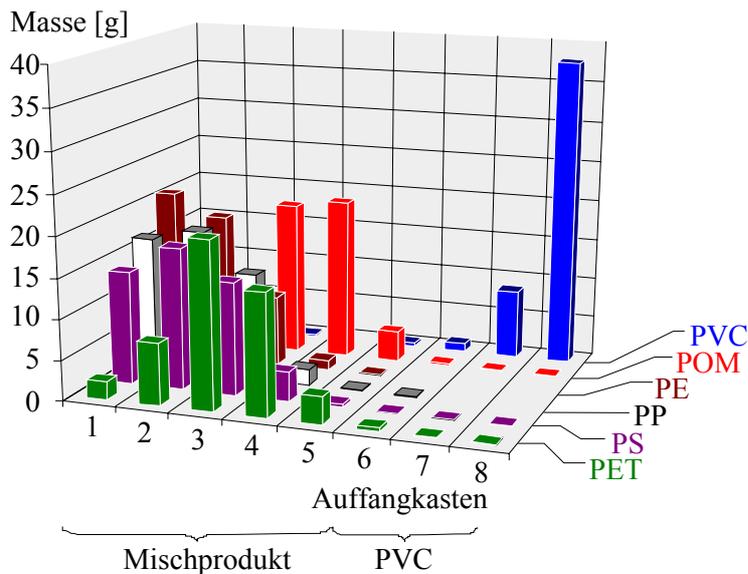


Abb. 11: Masseverteilung der Fraktionen eines Sechskomponentengemisches mit gleichen Anteilen an PET/PS/PP/PE/POM/PVC-Granulaten nach der Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

#### 4.2.3 Recycling von Elektronikschrott

Verordnungen über die Rücknahme von Elektrogeräten und elektronischen Bauteilen (z.B. EU-Richtlinien über die *Rücknahme und Entsorgung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten WEEE* [54]) führen zu einem erhöhten Aufkommen an Elektronikschrott. Die anfallenden Kunststoffgemische bestehen hauptsächlich aus Copolymeren des Acrylnitrils, Butadiens und Styrens (ABS) und PS, enthalten aber auch *Hart-PVC* aus Gehäusebestandteilen und *Weich-PVC* aus Kabelummantelungen. Für ein werkstoffliches Recycling oder eine Verbrennung ist es erforderlich, die PVC-Fraktion abzutrennen (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Für die sehr praxisnahen Versuche wurden Wirbelzylinder mit der Goldwand und der PVC-Wand genutzt. Entsprechend der Stellung der zu trennenden Kunststoffe in der triboelektrischen Reihe nach Brück [13], ist bei Verwendung eines Goldzylinders eine Abtrennung des ABS (positive Aufladung) von dem als Gemisch anfallenden PS/PVC (negative Aufladung) zu erwarten. Bei Verwendung des PVC-Zylinders sollten sich ABS und PS positiv aufladen und sich negativ geladenes PVC an der positiven Elektrode abscheiden. Das unterschiedliche Aufladungsverhalten der Gemische ist in Abb. 12 ersichtlich [48]. Für eine einstufige Abtrennung des PVC ist der PVC-Zylinder geeignet. In den Auffangkästen 6 bis 8 wurde ein PVC-Ausbringen von 94,96 % erreicht, d.h. in dem Mischprodukt der Auffangkästen 1 bis 5 konnte der PVC-Anteil von ursprünglich 5 Ma-% auf 0,26 Ma-% reduziert werden.

Industriell anfallende Abfallgemische können in ihrer Zusammensetzung erhebliche Schwankungen aufweisen. Deshalb wurde der Einfluß der Mischungsverhältnisse ABS/PS und eine Variation des PVC-Anteils untersucht.

Abb. 13 zeigt die Veränderung der Aufladung mit steigendem ABS-Anteil beim Verwenden eines Gold- bzw. PVC-Zylinders. Bei Verwendung des Goldzylinders war im Bereich von 40-60 Ma-% ABS keine Änderung zu erkennen. ABS zeigte eine hohe positive Aufladung während sich PS und PVC (relativer Anteil: 1 Ma-%) negativ aufluden. Im PVC-Zylinder waren die gemessenen Ladungen wesentlich geringer. Hier lud sich ABS im gesamten untersuchten Bereich (1 bis 99 Ma-%) positiv auf, während PS bei einem Anteil von 50 Ma-% die Polarität von positiv nach negativ wechselte. Unter diesen Bedingungen erscheint eine ein-

stufige PVC-Abtrennung bei Verwendung eines PVC-Zylinders nur sinnvoll, wenn ein ABS-Anteil im Bereich von 1 bis 50 Ma-% garantiert werden kann.

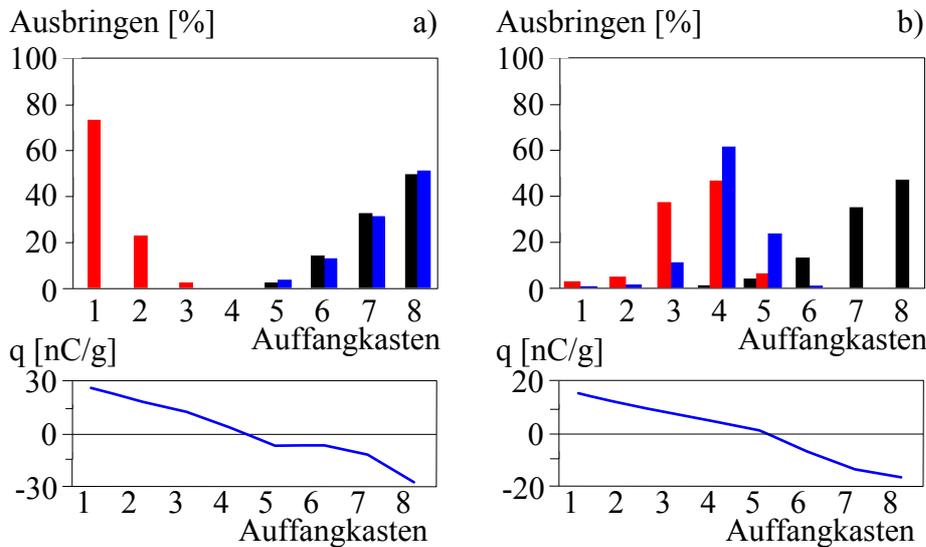


Abb.12: Vergleich der Ausbringungsverteilungen von einem PS/ABS/PVC-Granulatgemisch (47,5 Ma-% PS ■; 47,5 Ma-% ABS ■; 5 Ma-% PVC ■) nach seiner Aufladung in einem Goldzylinder (a) bzw. einem PVC-Zylinder (b). Für die Aufladungsversuche im Goldzylinder (a) ergaben sich  $R_{ABS,1-3} = 99,79 \%$ ;  $c_{ABS,1-3} = 99,74 \%$ ;  $B_{ABS} = 99,84 \%$  und im PVC-Zylinder (b)  $R_{PVC,6-8} = 94,96 \%$ ;  $c_{PVC,6-8} = 79,37 \%$ ;  $B_{PVC} = 98,04 \%$ .

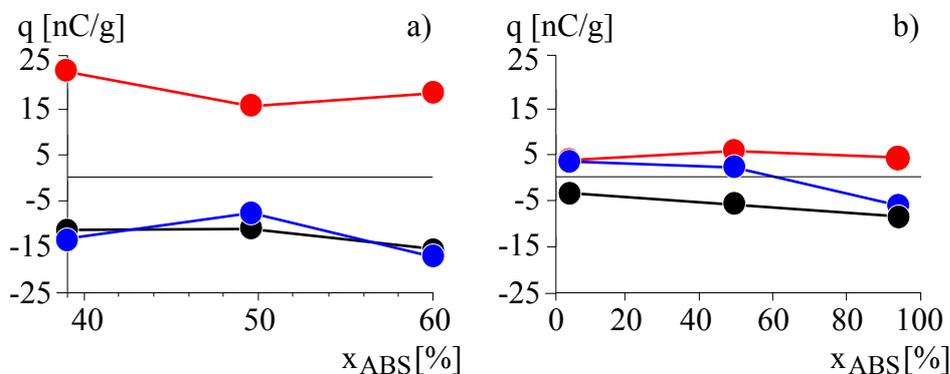


Abb. 13: Vergleich der Mittelwerte der spezifischen Ladungen ( $q$ ) von ABS/PS/PVC-Granulatgemischen (PVC-Anteil 1 Ma-%) bei veränderlichen Massenanteilen von ABS ( $x_{ABS}$ ) bzw. PS ( $99 \% - x_{ABS}$ ) nach Aufladung der Gemische in einem Goldzylinder (a) bzw. PVC-Zylinder (b). (●- PVC; ●- ABS; ●- PS).

Bei Variation des PVC-Anteils (1 bis 5 Ma-%) und gleichen Anteilen ABS und PS änderten sich die Verhältnisse bei einer Aufladung im Goldzylinder kaum. Im PVC-Zylinder stieg die negative Aufladung der PVC-Granulate mit zunehmendem PVC-Anteil. Damit war beim Aufladen von ABS/PS/PVC-Gemischen im PVC-Zylinder eine Abtrennung der PVC-Fraktion mit 95 % Ausbringen in einem einstufigen Prozess möglich. Bessere Trennergebnisse wurden durch Mehrfachtrennungen erzielt.

Für eine optimale sortenreine Trennung aller drei Komponenten ABS/PS/PVC war eine zwei-stufige Sortierung erforderlich, wobei die Aufladung der ersten Stufe in einem Metallzylinder (hier mit Gold beschichtet) erfolgte. Damit war im ersten Trennschritt die sortenreine Abtren-

nung von ABS möglich. In der zweiten Stufe kam die Aufladeeinheit mit PVC-Auskleidung zum Einsatz, so daß PS und PVC sortenrein getrennt wurden. Im folgenden sind die Trennergebnisse zusammengefaßt:

ABS	Ausbringen: 81,4 %; Reinheit: 99,9 %	1. Stufe
PS	Ausbringen: 77,7 %; Reinheit: 99,4 %	2. Stufe
PVC	Ausbringen: 95,0 %, Reinheit: 87,8 %	2. Stufe

Die bisher beschriebenen Ergebnisse wurden alle mit *Hart*-PVC erzielt. Reale Abfallgemische können jedoch auch *Weich*-PVC, z.B. aus Kabelummantelungen enthalten. Zunächst wurden ABS/PS-Modellgranulate (47,5 Ma-%/47,5 Ma-%) gemischt mit *Hart*- und *Weich*-PVC ( $\Sigma = 5$  Ma-%) in einer Aufladeeinheit, die mit einem Goldzylinder ausgestattet war, aufgeladen und im elektrostatischen Freifallscheider getrennt. Das Gemisch zeigte – verglichen mit einem Gemisch mit *Hart*-PVC-Fraktion (Abb. 12) – ein völlig anderes Aufladeverhalten. PS und ABS luden sich positiv auf und wurden als Mischung in den Auffangkästen 1 bis 4 gesammelt, so daß die PVC-Mischung durch ihr Aufsammeln in den Kästen 5 bis 8 gut abgetrennt werden konnte (Abb. 14). Dieses Verhalten ist – obwohl hier mit dem Goldzylinder als Aufladeeinheit gearbeitet wurde – mit ABS/PS/*Hart*-PVC-Gemischen vergleichbar, die im PVC-Zylinder aufgeladen wurden. Als Ursache für das geänderte Verhalten bei Anwesenheit von *Weich*-PVC vermuten wir Weichmacher (z.B. Phthalsäurediester mit langen Alkylresten), die sich an der *Weich*-PVC-Oberfläche anreichern und so das Aufladeverhalten beeinflussen können.

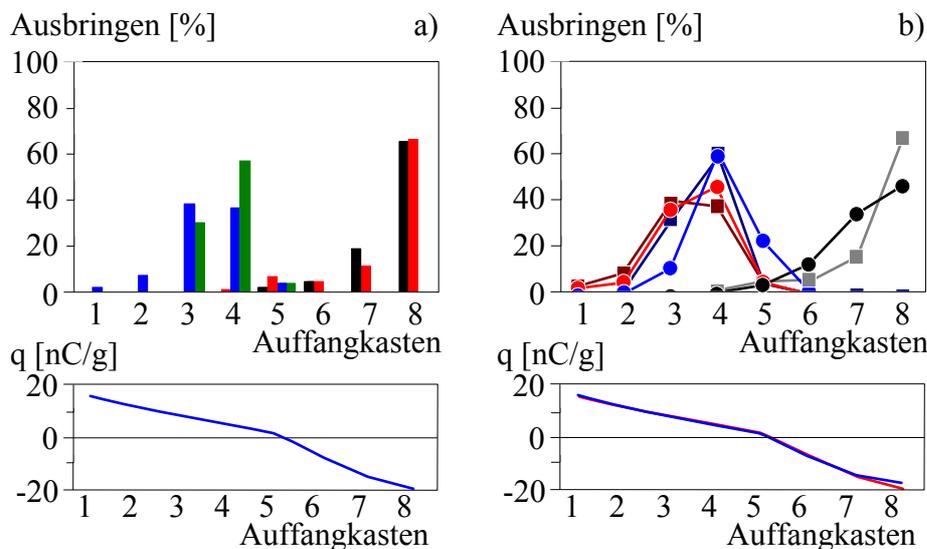


Abb. 14a: Sortierergebnisse einer Mischung aus 2,5 Ma-% *Hart*-PVC (■), 2,5 Ma-% *Weich*-PVC (■), 47,5 Ma-% ABS (■) und 47,5 Ma-% PS (■) im Goldzylinder.

Abb. 14b: Vergleich des in Abb. 14a dargestellten Sortierergebnisses mit dem Ausbringen von 5 % *Hart*-PVC und gleichen Anteilen an ABS und PS nach Aufladung im PVC-Zylinder aus Abb. 12b (■- PVC gesamt; ■- ABS; ■- PS [Goldzylinder]; ●- *Hart*-PVC; ●- ABS; ●- PS [PVC-Zylinder]). Die Ladungsverteilung (q) vergleicht die Ladungsverteilung die durch eine Aufladung von *Hart*- und *Weich*-PVC im Goldzylinder (—) bzw. von *Hart*-PVC im PVC-Zylinder (—) erreicht wurde.

ABS und PS sind keine reinen Polymere sondern meist gefüllt, gefärbt und z.T. mit Flamm- schutzmitteln versehen. Der Einfluß von Füllstoffen, Pigmenten und Flamm- schutzmitteln auf

die triboelektrische Aufladbarkeit von Kunststoffgemischen war nicht Gegenstand dieses Vorhabens. Trotzdem wurden einige Trennversuche mit ABS/PS/PVC-Mischungen durchgeführt, deren ABS- und PS-Fractionen halogenierte Kohlenwasserstoffe (als Flammhemmer) enthielten. Den Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, daß kovalent gebundene Halogene (X) aufgrund ihrer erhöhten Elektronegativität erheblichen Einfluß auf die Polarität der C–X Bindung haben sollten und so das Aufladeverhalten solcher Stoffe erheblich beeinflussen können (dies wird z.B. am Vergleich von PE mit PVC deutlich, bei dem die Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom zu einem vollkommen anderen Aufladeverhalten führt). Die Ergebnisse der Auflade- und Separationsversuche sind in Abb. 15 dargestellt. Den Modellgranulaten wurde jeweils nur eine flammhemmend ausgerüstete Kunststoffkomponente (*ABS mit Flammenschutzmittel* bzw. *PS mit Flammenschutzmittel*) zugefügt. Die triboelektrische Aufladung erfolgte in Aufladeeinheiten mit Gold- bzw. PVC-Zylinder. Auch in Gegenwart der flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffkomponenten lud sich ABS positiv und PVC negativ auf. Beide Komponenten konnten in den äußeren Auffangkästen (1 bzw. 8) gesammelt werden. Die flammhemmende Ausrüstung der Kunststoffe ABS und PS wirkte der für Modellgranulate beobachteten Aufladung entgegen, so daß – insbesondere nach einer Aufladung im PVC-Zylinder – eine breite Mischverteilung zu beobachten war. Eine vollständige Separation der flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffe erscheint daher nicht trivial und bedarf weiterer detaillierter Untersuchungen, ggf. auch unter der Nutzung geeigneter Vorbehandlungsverfahren.

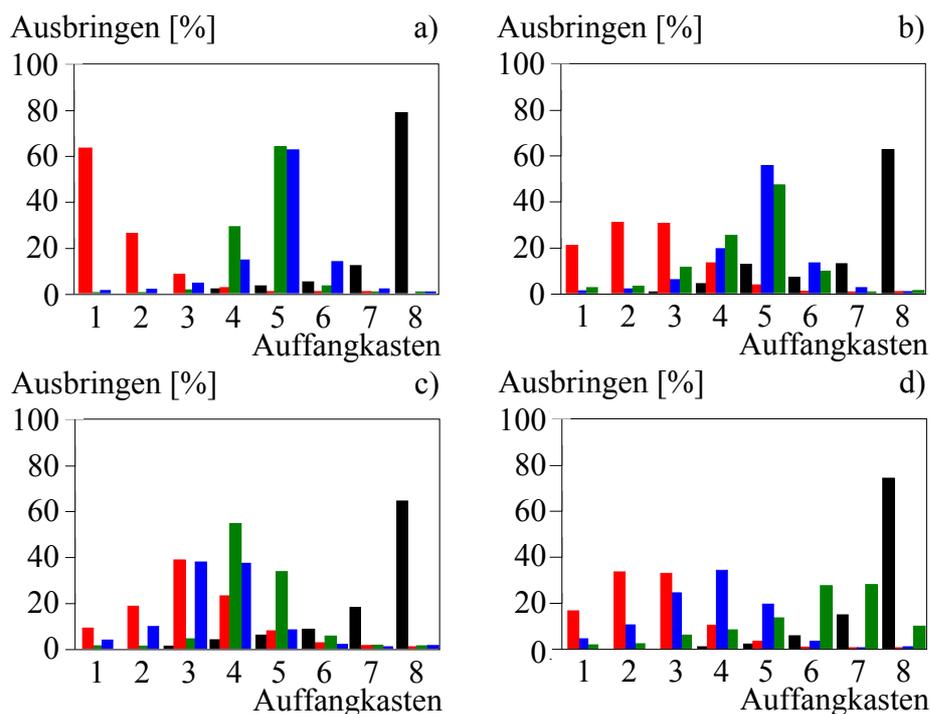


Abb. 15: Versuche zur Abtrennung halogenhaltiger Kunststoffe aus ABS/PS/Weich-PVC-Granulatgemischen nach Aufladung in einem Goldzylinder (a und b) bzw. einem PVC-Zylinder (c und d). Abb. 15a und 15c: Granulatgemisch aus Weich-PVC (■), ABS (■), PS (■) und ABS mit Flammenschutzmittel (■); Abb. 15b und 15d: Granulatgemisch aus Weich-PVC (■), ABS (■), PS (■) und PS mit Flammenschutzmittel (■).

### 4.3 Trennung von PE/PP-Gemischen

LDPE/HDPE-, HDPE/PP- oder LDPE/PP-Gemische lassen sich durch Elektrosortierverfahren nicht sortenrein voneinander trennen (Abb. 16). Ursache hierfür ist, daß sich die Gemischkomponenten LDPE, HDPE und PP unabhängig von den wählbaren Prozeßparametern, wie relative Luftfeuchte, Temperatur, Aufladezeit usw. nicht stoffspezifisch und nur im geringen Maß gegeneinander aufladen [16, 17]. Nach der Kontaktierung und der Passage des elektrostatischen Freifallscheiders sammelten sich die Fraktionen vorzugsweise in den mittleren Auffangkästen und lagen dort wieder als Gemisch vor.

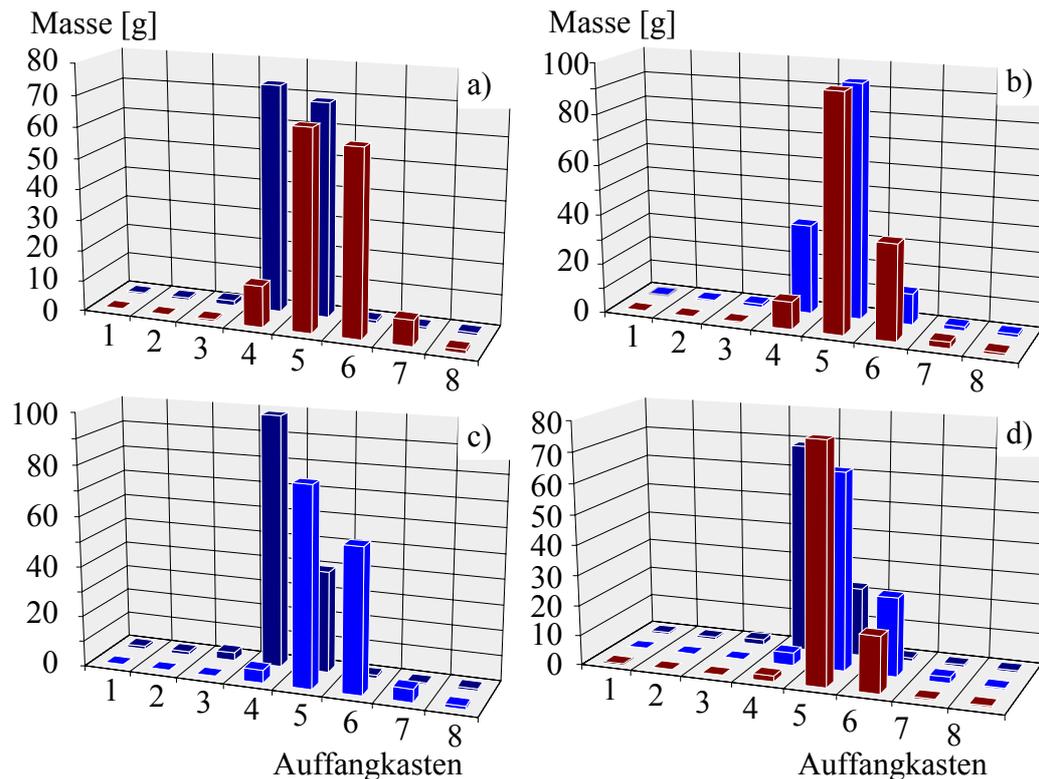


Abb. 16: Masseverteilung von a) LDPE/PP-, b) HDPE/PP-, c) LDPE/HDPE- und d) LDPE/HDPE/PP-Granulatgemischen nach der Passage des elektrostatischen Freifallscheiders (LDPE ■, HDPE ■, PP ■).

Da die Variation der Prozeßparameter nicht zu hinreichenden Trennergebnissen führte, erschien eine Vorbehandlung der Granulatgemische vor ihrer triboelektrischen Aufladung und der Passage des Freifallscheiders als praktikable Alternative zum Erreichen akzeptabler Trennergebnisse. Wir untersuchten die im folgenden beschriebenen Vorbehandlungen und verglichen sie hinsichtlich der Verbesserung der Trenneigenschaften, der erreichten Produktqualität und ihren technologischen Anforderungen miteinander.

#### 4.3.1 Adsorption ladungssteuernder Substanzen an PE/PP-Gemischen

Da die ladungssteuernde Wirkung von Farbstoffen sowohl aus der Herstellung und Optimierung von elektronischen Tinten und *Tunern* für Kopierer und für die Druckindustrie [19, 20] als auch aus der Textilindustrie und -veredelung [55] bekannt ist, hatten wir in vorangegangenen Arbeiten LDPE/PP-Granulatgemische mit Farbstofflösungen besprüht und die Ergebnisse der Wirkung von *Nigrosin*-Farbstoff [50] auf die elektrostatische Aufladung und Tren-

nung dieser behandelten Gemische untersucht [7, 16, 17]. Bei einer *Nigrosin*-Konzentration von  $c_{\text{Nigrosin}} > 15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  führte das Vorbehandeln zu akzeptablen Ergebnissen bei der Elektrosortierung von LDPE/PP-Gemischen. Der Mechanismus, der zu einer offensichtlich stoffspezifischen Adsorption des Farbstoffs *Nigrosin* an einer der beiden Komponenten führt, ist nicht geklärt. Der ladungssteuernde Einfluß des Farbstoffs basiert mit hoher Wahrscheinlichkeit auf seiner starken  $\pi$ -Elektronendonizität. Trotz einer möglichen sortenreinen Fraktionierung von LDPE/PP-Gemischen durch eine Vorbehandlung mit *Nigrosin* ist der praktische Einsatz dieses Verfahrens für großtonnagig anfallende Kunststoffabfallgemische fraglich, da zweifelhaft ist, ob sich die Farbstoffe durch Wasch- und Spülprozesse vollständig entfernen lassen.

### 4.3.2 Plasmabehandlung von PE/PP-Gemischen

Der Einbau polarer Gruppen in die Kunststoffoberfläche bei einer Plasmabehandlung sollte die Oberflächenpolaritäten und damit die triboelektrische Aufladbarkeit erhöhen. Ein weiterer Vorteil von Plasmabehandlungen ist, daß ein Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (Tenside, Polyelektrolyte, Farbstoffe), die die Trennung mehr oder weniger selektiv beeinflussen können, nicht erforderlich ist und damit eine prozeßbedingte Kontamination der Gemische vermieden werden kann.

Erfolgte die Behandlung der LDPE/PP-Gemische mit Sauerstoffplasmen, ließen sich die beiden Komponenten der Gemische nach einer Lagerzeit von mindestens 24 h anschließend im elektrostatischen Freifallscheider stoffspezifisch triboelektrisch aufladen und sortenrein trennen (Abb. 17) [37].

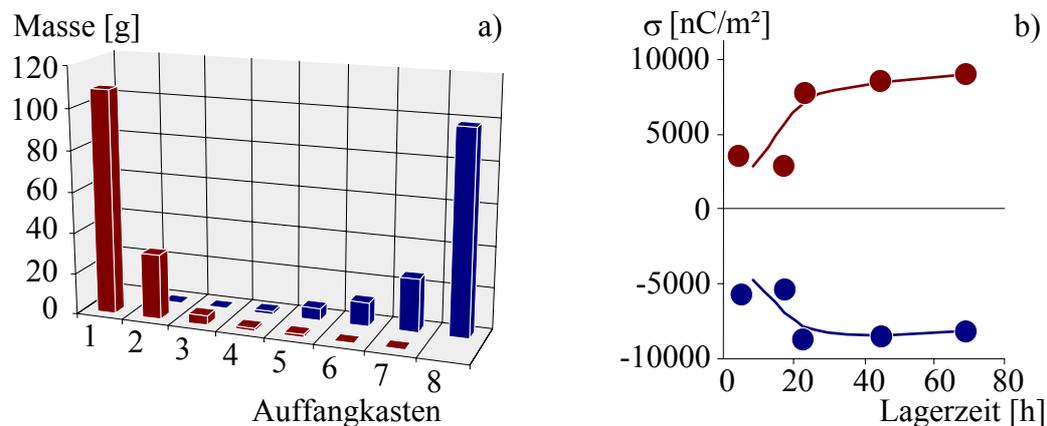


Abb. 17a: Masseverteilung der LDPE- (■) und PP-Fractionen (■) eines LDPE/PP-Granulatgemisches nach einer Sauerstoffplasmabehandlung, Lagerung von 48 h und der anschließenden Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

Abb. 17b: Aufladung von PP (●) gegen LDPE (●) im Freifallscheider nach verschiedenen Lagerzeiten nach der Sauerstoffplasmabehandlung.

Das experimentell belegte unterschiedliche Aufladeverhalten der beiden sehr strukturähnlichen Polyolefine nach einer Sauerstoffplasmabehandlung war überraschend. Es ist allgemein bekannt, daß Plasmabehandlungen unter den gewählten Prozeßparametern sowohl zur Modifizierung der PE- als auch der PP-Oberflächen führen [44]. Die Art der eingebauten funktionellen Gruppen unterschied sich bei LDPE- und PP-Proben nicht, wohl aber der Modifizierungsgrad. So wurde mit XPS-Untersuchungen nachgewiesen, daß in die LDPE-Oberfläche deutlich mehr sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen als in die PP-Oberfläche eingebaut wurden, was die negative Aufladung der LDPE-Oberfläche bei Kontaktierung mit PP erklärt (Abb.

18a). Auch nach dem Abklingverhalten blieb der höhere Anteil an Sauerstoff an der LDPE-Oberfläche gegenüber der PP-Oberfläche erhalten (Abb. 18b).

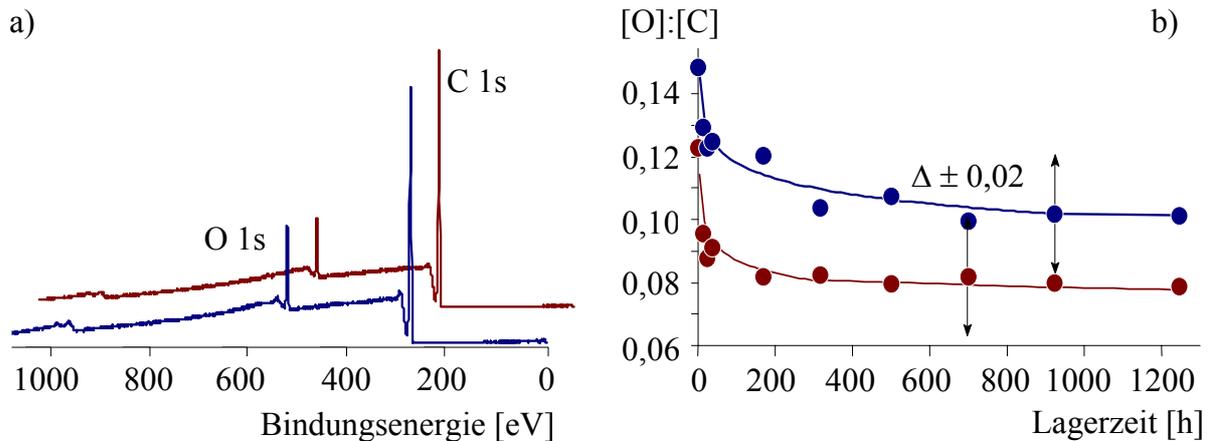


Abb. 18: XPS-Untersuchungen von PP und LDPE nach der Niederdruckplasmabehandlung mit Sauerstoff; a) die XPS-Übersichtsspektren zeigen, daß der Sauerstoffanteil an der LDPE-Oberfläche (—) deutlich größer als an der PP-Oberfläche (—) war. b) Das durch XPS bestimmte Verhältnis [O]:[C] blieb bei LDPE (●) zeitlich unabhängig höher als bei PP (●).

Elektrokinetischen Untersuchungen an sauerstoffplasmabehandelten LDPE- und PP-Plättchen bestätigten die XPS-Untersuchungen. Abb. 19 zeigt beim LDPE anhand der – im Vergleich zum PP – stärkeren Verschiebung der isoelektrischen Punkte ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) zu kleineren Werten eine erhöhte Dichte Brønsted-saurer Oberflächengruppen (hier vorzugsweise Carboxylgruppen), die infolge der Sauerstoffplasmabehandlung entstanden sind.

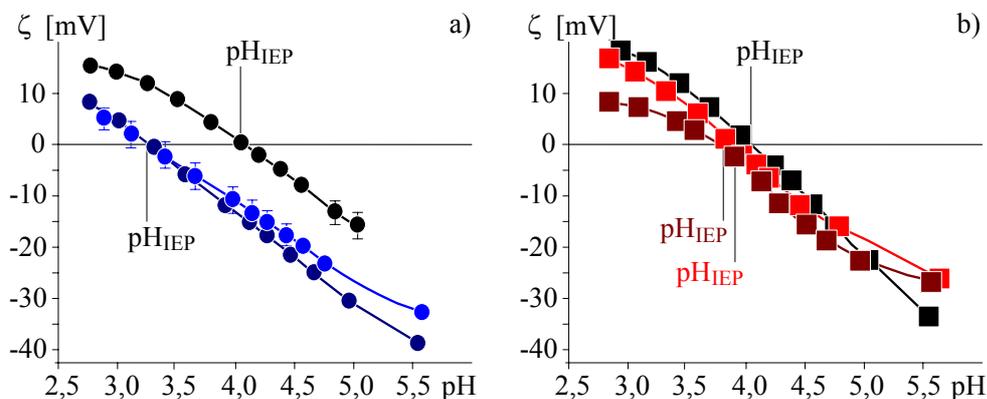


Abb. 19: Elektrokinetische Untersuchungen (Strömungspotentialmessungen) von LDPE (a) und PP (b) vor und nach Sauerstoffniederdruckplasmabehandlungen. Dargestellt ist die pH-Abhängigkeit der aus dem Strömungspotential berechneten Zetapotentialwerte ( $\zeta$ ) für unmodifiziertes LDPE (●), unmodifiziertes PP (■), LDPE nach einer Plasmabehandlung von 10 s (●); PP nach einer Plasmabehandlung von 10 s (■); LDPE nach einer Plasmabehandlung von 60 s (●) und PP nach einer Plasmabehandlung von 10 s (■). Die Strömungspotentialmessungen erfolgten mit einer  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl-Lösung unterschiedlichen pH-Werts.

Für das Elektrosortieren von PE/PP-Gemischen im technologischen Maßstab erscheint eine Vorbehandlung im Sauerstoffniederdruckplasma allerdings nur wenig praktikabel. Die im Va-

kuum durchzuführende Plasmabehandlung ist nicht nur – infolge der Vakuumtechnologie – teuer, sondern erfordert auch eine diskontinuierliche Prozeßführung. Alternativen wären Korona- und Plasmabehandlungen unter atmosphärischen Bedingungen. Allerdings mußten wir feststellen, daß Plasmabehandlungen mit Stickstoff und synthetischer Luft zu keiner stoffspezifischen Aufladbarkeit der LDPE/PP-Granulatgemische führte und somit keine Trennung möglich war (Abb. 20a).

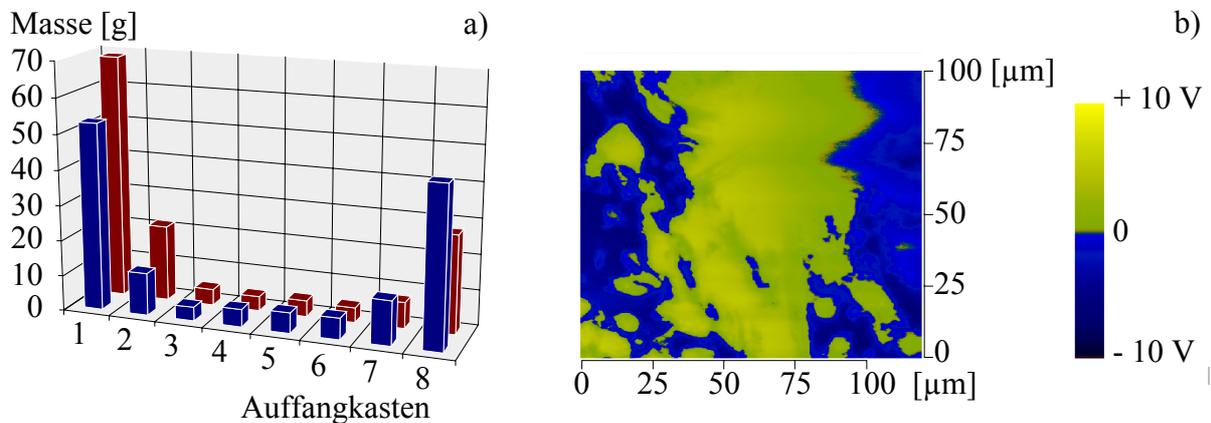


Abb. 20a: Masseverteilung der LDPE- (■) und PP-Fraktionen (■) eines LDPE/PP-Granulatgemisches nach einer Plasmabehandlung mit synthetischer Luft, Lagerung von 48 h und der anschließenden Passage des elektrostatischen Freifallscheiders.

Abb. 20b: Visualisieren der bipolaren Aufladung einer PS-Oberfläche durch SPIM-Rasterkraftmikroskopie [15].

Die Granulatteilchen luden sich zwar stark gegeneinander auf, aber nicht selektiv, d.h. es landeten in den beiden ersten Auffangbehältern positiv geladenes PP und positiv geladenes LDPE als Gemisch und in den letzten beiden Auffangbehältern negativ aufgeladenes PP und negativ aufgeladenes LDPE als Gemisch. XPS-Untersuchungen ergaben, dass sowohl Sauerstoff- als auch in geringem Maße Stickstoffgruppen eingebaut wurden. Offensichtlich bewirkten die, neben den Sauerstofffunktionalitäten eingebauten stickstoffhaltigen Gruppen eine bipolare Aufladung der Granulate. Dies ist verständlich, da die hier entstandenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen acide, die stickstoffhaltigen Gruppen aber basische Eigenschaften in die Oberfläche einbringen. Solch bipolar aufgeladene Oberflächen, die durch ein Nebeneinander von negativen und positiven Oberflächenladungen gekennzeichnet sind, konnten wir auch bei verschiedenen Polymeren mittels Rasterkraftuntersuchungen im SPIM visualisieren (Abb. 20b) [15]. Eine Abbildung der Verteilung der Oberflächenladungen auf plasmabehandelten Polyolefinoberflächen war nicht möglich, da der Cantilever des Rasterkraftmikroskops infolge des hohen Oberflächenpotentials zu stark ausgelenkt wurde [56].

#### 4.3.3 Elektronenstrahlbehandlung von PE/PP-Gemischen

Alternativ zur Plasmabehandlung bot sich eine Elektronenbestrahlung der Polyolefingranulatgemische an. Dabei gingen wir von der These aus, daß sich bei einer Elektronenbestrahlung unter atmosphärischen Bedingungen im Bestrahlungsraum hochreaktive Gasspezies bilden, die – analog zu den Oberflächenreaktionen im Plasma – zum Einbau funktioneller Gruppen in die Kunststoffoberflächen führen. Eine Trennung der PE/PP-Gemische wäre dann nach einer Bestrahlung analog zu dem in Ref. [48] beschriebenen Bedingungen möglich. Vorteilhaft erscheinen bei einer Elektronenbestrahlung die hohen Durchsätze unter kontinuierlicher Prozeßführung und der Verzicht auf eine aufwendige Vakuumtechnologie.

Die Elektronenbestrahlung erfolgte unter den im Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Bedingungen. Um konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurden die bestrahlten Granulatgemische 24 h gelagert und erst dann triboelektrisch aufgeladen und im elektrostatischen Freifallscheider Separationsversuchen unterworfen. Erwartungsgemäß erfolgte die Aufladung für PE/PP-Granulatgemische stoffspezifisch, so daß eine sortenreine Trennung der Fraktionen möglich war (Abb. 21) [35, 38].

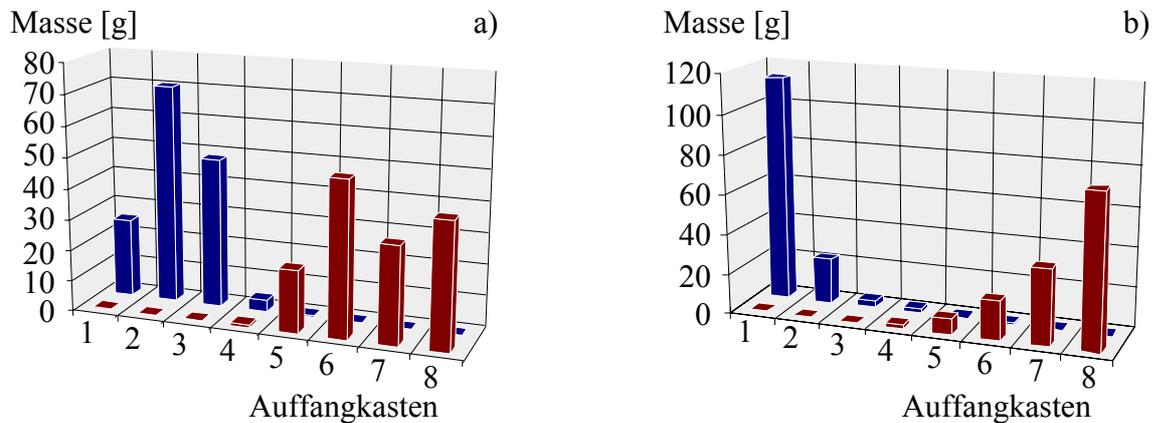


Abb. 21: Masseverteilung der LDPE- (■) und PP-Fraktionen (■) von LDPE/PP-Granulatgemischen, die mittels Elektronenbestrahlung vorbehandelt wurden. Die Passage des elektrostatischen Freifallscheiders erfolgte nach 24 h Lagerzeit (Zeit zwischen Elektronenbestrahlung und Trennung). Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_S = 1,5 \text{ MeV}$  bei  $I = 4,0 \text{ mA}$ , Dosis  $D = 7,5 \text{ kGy}$  (a) bzw. Elektronenenergie  $E_S = 0,6 \text{ MeV}$  bei  $I = 4,0 \text{ mA}$ , Dosis  $D = 7,5 \text{ kGy}$  (b).

Abb. 21 zeigt – verglichen mit den Ergebnissen der Vorbehandlung der LDPE/PP-Granulatgemische im Sauerstoffplasma (Abb. 17a) – überraschend, daß sich PP infolge der Elektronenstrahlbehandlung negativ auflud, während LDPE positiv aufgeladen wurde (nach erfolgter Plasmabehandlung wurde eine umgekehrte Polarität beobachtet: LDPE lud sich negativ gegenüber PP auf). Die XPS-Untersuchungen zeigten, daß bei der Elektronenbestrahlung etwa eine Zehnerpotenz weniger Sauerstoff in die Kunststoffoberfläche eingebaut wurde, wobei sich die relativen Sauerstoffanteile an der LDPE-Oberfläche nicht signifikant von denen an der PP-Oberfläche unterschieden. Daraus wurde geschlußfolgert, daß der Auflade- und Trennmechanismus nach einer vorbereitenden Elektronenstrahlbehandlung andere Ursachen haben muß. Zeitabhängige ESR-Untersuchungen zeigten, daß während der Bestrahlung neben der Bildung von elektrisch neutralen Radikale und Molekülonen auch Elektronen im Volumen der Kunststoffpartikel implantiert wurden. Die Lebensdauer der Radikale und Ladungsträger wird wesentlich von der polymeren Matrix bestimmt. So verblieben die implantierten Elektronen wesentlich länger (über eine Woche) im PP als im LDPE (Abb. 22a). Beim LDPE waren bereits nach einem Tag keine Elektronen und Radikale mehr nachweisbar (Abb. 22 b). Das Abklingverhalten  $t = t(I)$  von HDPE lag zwischen dem von LDPE und PP. Vermutlich spielt dabei die Kristallinität eine große Rolle. Je höher der Kristallinitätsgrad der Kunststoffmatrix desto länger die Verweilzeit der Elektronen und Radikale.

Damit eröffnete die Elektronenbestrahlung die Möglichkeit, nicht nur LDPE/PP- (Abb. 21) sondern erstmals auch HDPE/LDPE-Gemische (Abb. 23a) mit hoher Effektivität und Effizienz sortenrein zu trennen [38].

Bei LDPE/HDPE/PP-Dreikomponentengemischen konnte in einem ersten Prozeßschritt das LDPE sortenrein abgetrennt werden (Abb. 23 b). Die nachfolgende Trennung von HDPE und PP war möglich, muß aber hinsichtlich der Parameter für die Elektronenbestrahlung noch optimiert werden. Unsere Versuche hierzu zeigten, daß es vorteilhaft erscheint, die Elektronenenergie weiter zu verringern, was aber den Einsatz konzeptionell anderer Elektronenbeschleuniger erfordern würde. Solche Elektronenbeschleuniger sind kostengünstig am Markt verfügbar und insbesondere in Belangen des Strahlenschutzes einfacher in ihrer Handhabung.

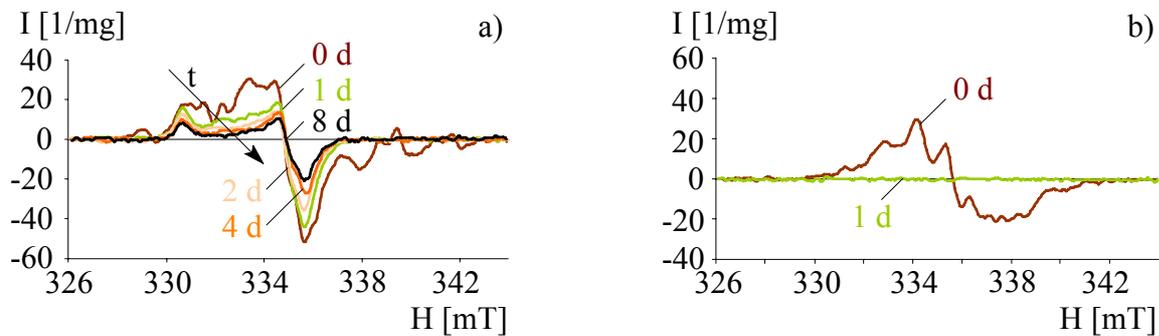


Abb. 22: ESR-Untersuchungen von a) PP und b) LDPE nach der Elektronenstrahlbehandlung und an darauf folgenden Tagen ( $t$  = Lagerzeit [d]). Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_S = 1,5$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy, ESR-Spektroskopie:  $H$  = Magnetfeldstärke,  $I$  = relative Intensität).

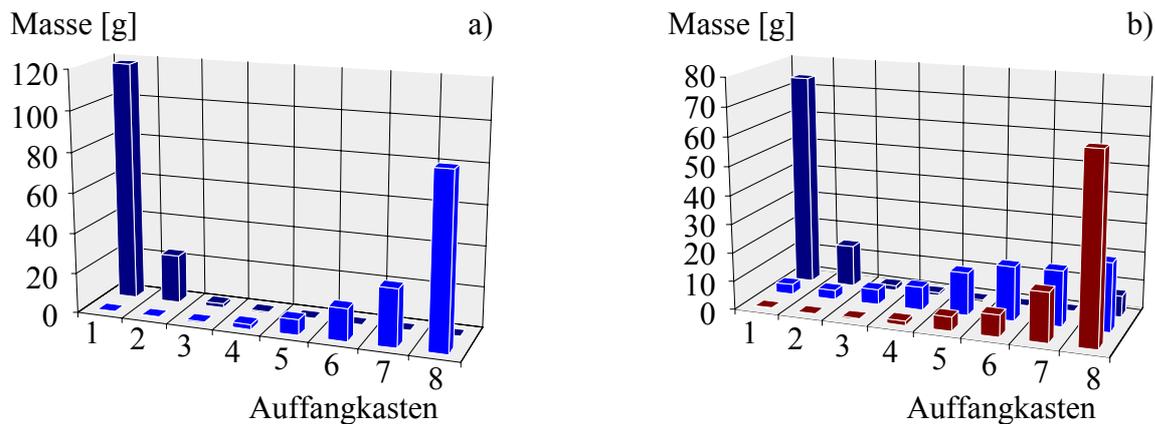


Abb. 23a: Masseverteilung der LDPE- (■) und HDPE (■) Fraktionen von LDPE/HDPE-Granulatgemischen, die mittels Elektronenbestrahlung vorbehandelt wurden.  
 Abb. 23b: Masseverteilung der LDPE- (■), HDPE (■) und PP-Fraktionen (■) von LDPE/HDPE/PP-Granulatgemischen, die mittels Elektronenbestrahlung vorbehandelt wurden. Für beide Versuche erfolgte die Passage des elektrostatischen Freifallscheider nach 24 h Lagerzeit (Zeit zwischen Elektronenbestrahlung und Trennung). Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_S = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy.

Es ist bekannt, daß sich die Elektronenbestrahlung unterschiedlich auf die Volumeneigenschaften von PE und PP auswirkt [45]. Das Bestrahlen von PE führt vorzugsweise zur Vernetzung und damit zur Beeinträchtigung der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Beim PP finden vorzugsweise Abbaureaktionen statt, die zur Verringerung der mittleren Molmassen und damit zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften führen. Beide Verhaltensmuster sind prinzipiell nachteilig für eine stoffliche Wiederverwertung der Recyclate. Wir konnten allerdings zeigen, daß sich Polyolefingemische insbesondere nach einer Bestrahlung unter milden

Bedingungen vorteilhaft trennen lassen (Vergleich von Abb. 21a und Abb. 21b). Unter der von uns verwendeten Vorbehandlung bei einer Dosis von  $D = 7,5$  kGy konnten bei den bestrahlten Kunststoffen keine signifikanten Änderungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (untersucht mittels XPS und FTIR, Abb. 24a), der Löslichkeit (Lösen in heißem Toluol), des Vernetzungsgrades (untersucht mittels *Differential Scanning Calorimetry*) und der Molmasse nachgewiesen werden. Erst Elektronenbestrahlungen mit Dosen  $D \geq 75$  kGy führten beim PP zum Einbau geringer Mengen sauerstoffhaltiger Gruppen (Carbonylgruppen,  $C=O$ ,  $\tilde{\nu} \approx 1718$   $cm^{-1}$ ), die typische Indikatoren für einsetzende Abbaureaktionen sind. Auch die Zunahme an  $C=C$  Doppelbindungen ( $\tilde{\nu} \approx 1643$   $cm^{-1}$ ) ist ein eindeutiger Beleg für stattgefundene Abbaureaktionen (Abb. 24b).

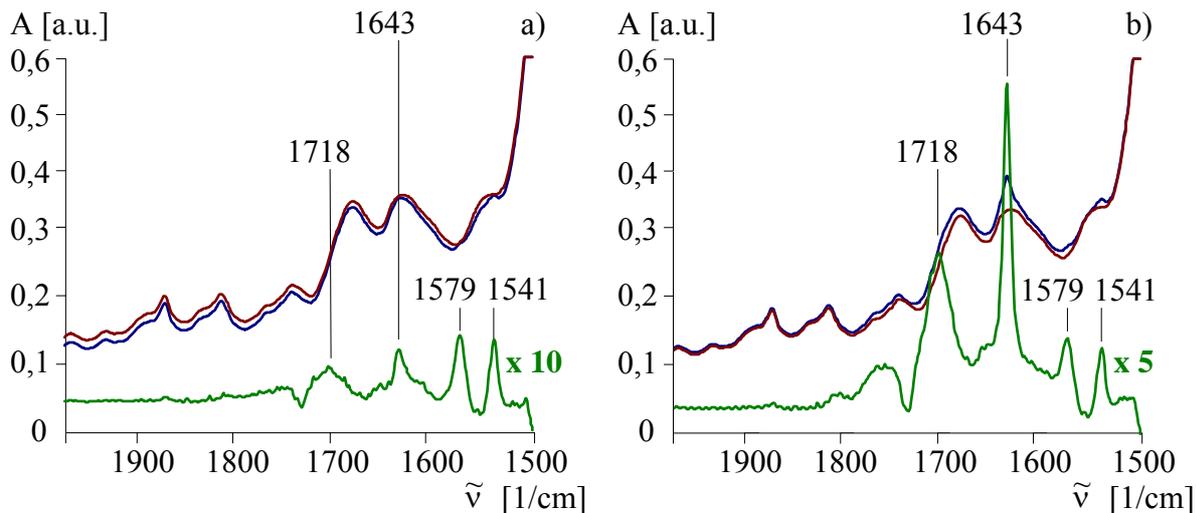


Abb. 24: FTIR-Spektren einer unbestrahlten (—) und elektronenbestrahlten (—) PP-Folie (Abb. 24a: Elektronenenergie  $E_S = 1,5$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy; Abb. 24b: Elektronenenergie  $E_S = 1,5$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 75$  kGy). Die Differenzspektren (—) wurden in ihrer Intensität (Absorbance, A) um die Faktoren 10 (a) bzw. 5 (b) vergrößert dargestellt.

#### 4.3.4 Einfluß von Oberflächenkontaminationen

Daß die Adsorption oberflächenaktiver Substanzen (Tenside,  $\pi$ -elektronenreiche Farbstoffe, Feinstkorn) an den Kunststoffoberflächen die triboelektrischen Aufladung beeinflussen und sogar steuern kann, wurde in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt [7, 16, 17, 50]. Neben der erfolgreichen Vorbehandlung mit dem Farbstoff Nigrosin (Abschnitt 4.3.1, [50]) wurden auch orientierende Untersuchungen mit NaOH, HCl, Natriumdodecylsulfat (SDS) und Dodecylammoniumchlorid (DACl) und Feinstkornzugabe durchgeführt [7, 16] (weitere Salzlösungen vgl. Ref. [50]). Bemerkenswert war das Aufladungsverhalten von PE und PP nach einer Behandlung mit DACl. Hier führte die Vorbehandlung zu einer relativ schwachen, jedoch signifikanten stoffspezifischen Aufladung. Allerdings wurde die Aufladung polarer Kunststoffe, durch die Tensidvorbehandlung verringert, wie auch in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

Da Oberflächenkontaminationen bei Abfallprodukten, die hier zum Recycling anstehen, unvermeidbar sind, haben wir – den Gutachterempfehlungen folgend – einen besonderen Wert auf das Beeinflussen der Aufladbarkeit der Kunststoffgranulate und der Ladungsstabilität durch adsorbierte Substanzen gelegt. Um möglichst praxisnah zu arbeiten (Polyolefine werden zu einem großen Anteil für die Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt), erfolgte eine intensive Verschmutzung mit lebensmitteltypischen Substanzen, die als Polypeptide, Zucker

und Fette erheblich zur Bildung von Biofilmen beitragen. Polypeptide besitzen aufgrund von Betainstrukturen zwischen freien Amino- und Carboxylgruppen potentielle Ladungsträger. Polysaccharide und Fette (Fettester, fette Öle) tragen keine native Ladungen, können aber durch eine spezifische Adsorption von vorzugsweise Hydronium- oder Hydroxylionen – genau wie jede andere Oberfläche – geladen werden. Um den Einfluß solcher Stoffe auf das Aufladeverhalten von Kunststoffgranulaten zu untersuchen, haben wir zu separierende LDPE/PP-Gemische bewußt mit Hühnereiweiß, Zuckerwasser und Sonnenblumenöl kontaminiert, anschließend elektronenbestrahlt und dann im elektrostatischen Freifallscheider getrennt.

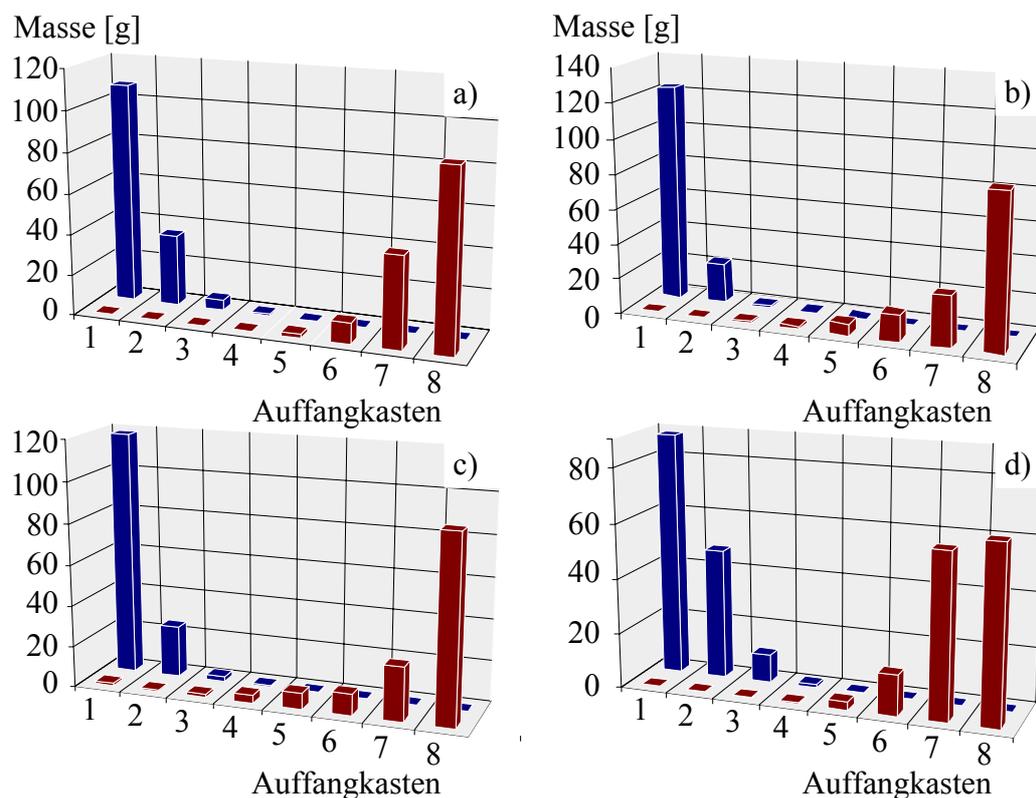


Abb. 25: Masseverteilung der LDPE- (■) und PP-Fractionen (■) von mit Milch (a), Ei (b), Zuckerlösung (c) und Öl (d) kontaminierten LDPE/PP-Granulatgemischen, die mittels Elektronenbestrahlung vorbehandelt wurden und nach einer Lagerzeit von 24 h im elektrostatischen Freifallscheider getrennt wurden. Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_S = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy.

Bei keinem der Kunststoffgemische wurde der Trennerfolg oder die Trennschärfe durch die aufgetragenen Kontaminationen beeinflusst (Abb. 25). Dies mag plausibel erscheinen, wenn man den Mechanismus der stoffspezifischen Aufladung während des Vorbehandlungsschritts in Betracht zieht. Danach beruht die Trennung der Polyolefingemische im Wesentlichen auf im Volumen inkorporierten Ladungen (z.B. implementierte Elektronen), die von Veränderungen an der Partikeloberfläche unbeeinflusst sind (vgl. Abschnitt 4.3.3).

#### 4.3.5 Einfluß von Farbpigmenten und Füllstoffen

Die in praxisrelevanten Kunststoffabfällen anfallenden Produkte sind meist keine reinen Polymere, sondern enthalten oft Farbpigmente, Flammschutzmittel, Antistatika und/oder verschiedene Füll- und Verstärkungsstoffe. Geht man vom oben beschriebenen Modell für die Ladungsgenerierung durch Elektronenbestrahlung in Polyolefinen aus, könnten sich Inhalts-

stoffe durchaus signifikant auf das Aufladeverhalten und die Stabilität der erzeugten Ladungen auswirken. Sind die Inhaltstoffe selbst Ladungsträger (z.B. anorganische Oxide), kann das elektrische Feld solcher *vergrabenen* Ladungen durchaus das Potential an der Partikeloberfläche beeinflussen, d.h. den Aufladeeffekt verstärken oder durchkreuzen.

Für unsere Untersuchungen wurden LDPE- und PP-Polymergranulate mit verschiedenen – von uns gewählten – Zusatzstoffen mittels Extrusion gefüllt und dann regranuliert.

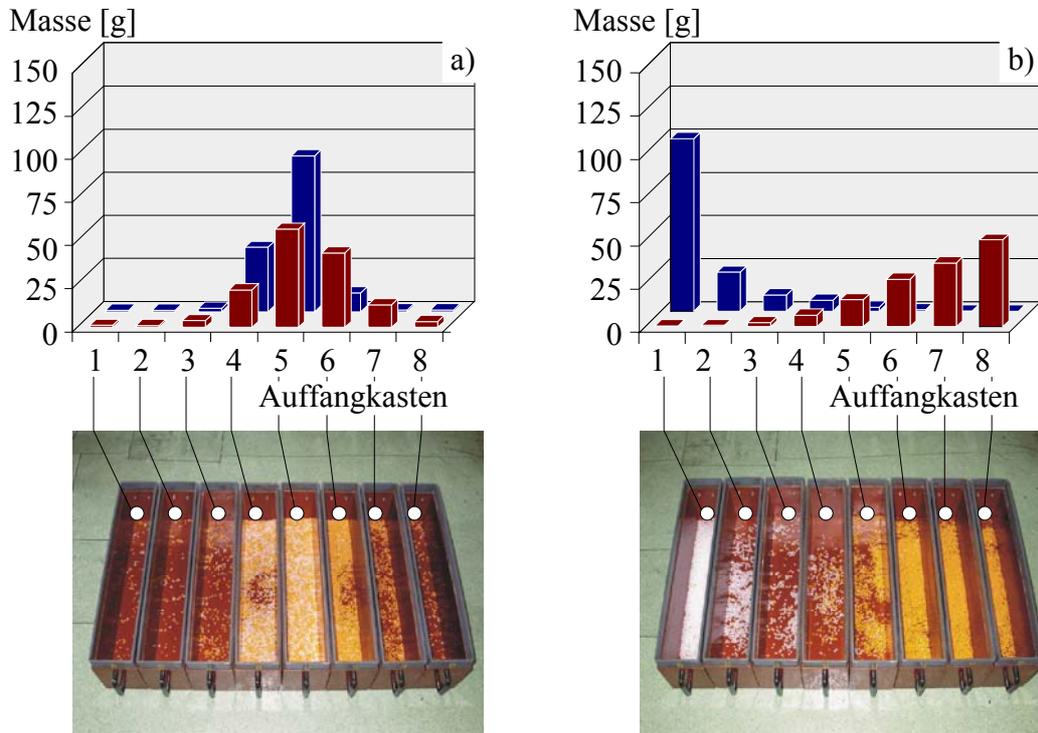


Abb. 26: Masseverteilung der unpigmentierten LDPE- (■ bzw. weißes Granulat) und pigmentierten PP-Fractionen (■ bzw. gelbes Granulat mit 0,5 Ma-% *Diazopigment*) von LDPE/PP-Granulatgemischen. Abb. 26a: Trennversuch im elektrostatischen Freifallscheider ohne Elektronenstrahlvorbehandlung; Abb. 26b: Trennung im elektrostatischen Freifallscheider 24 h nach einer Elektronenstrahlvorbehandlung. Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_s = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy. Alle Versuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % durchgeführt.

In ersten Versuchen wurden verschiedene Farbpigmente eingebracht. In anschließenden Untersuchungen konnten wir nachweisen, daß die eingebrachten Pigmente das sehr gute Trennergebnis von Polyolefingemischen durch eine Elektronenstrahlvorbehandlung nicht minderte (Abb. 26b). Ohne Elektronenstrahlvorbehandlung konnten die pigmentierten Polyolefine hingegen nicht sortiert werden (Abb. 26a). Offensichtlich basierte der Separationsmechanismus auch hier auf dem unterschiedlichen Anteil der in der Polymermatrix verbliebenen Elektronen.

Für beispielhafte Untersuchungen zum Einfluß von Füllstoffen wurde Talkum in LDPE- und PP-Matrizes in unterschiedlichen Mengen einextrudiert und anschließend regranuliert. Anhand dieses Beispiels konnten wir zeigen, daß bei einem Füllgrad von 20 Ma-% Talkum die triboelektrische Aufladbarkeit der Polyolefine so beeinflusst wurde, daß sie im elektrostatischen Freifallscheider ohne Vorbehandlung sortenrein getrennt werden konnten (Abb. 27).

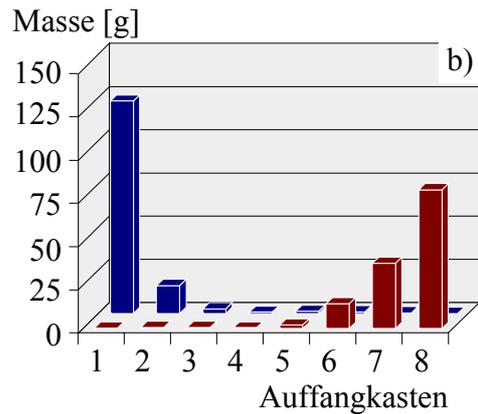
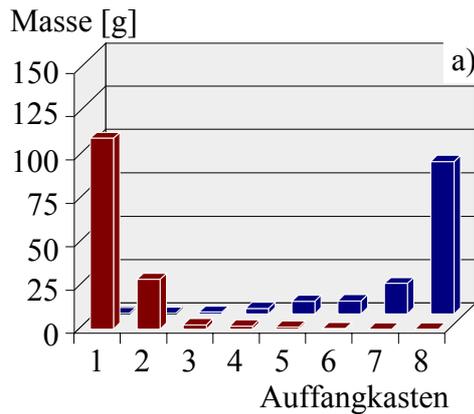


Abb. 27a: Masseverteilung der talkumgefüllten LDPE- (■, 20 Ma-% Talkum) und ungefüllten PP-Fraktion (■) eines LDPE/PP-Granulatgemischs nach seiner Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

Abb. 27b: Masseverteilung der ungefüllten LDPE- (■) und talkumgefüllten PP-Fraktion (■, 20 Ma-% Talkum) eines LDPE/PP-Granulatgemischs nach seiner Trennung im elektrostatischen Freifallscheider.

Vor den Trennversuchen erfolgte keine Vorbehandlung der Granulatgemische. Alle Versuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % durchgeführt.

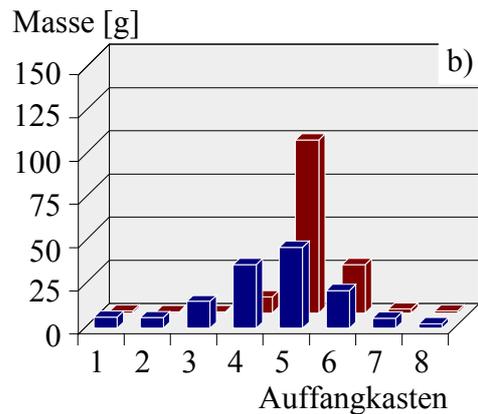
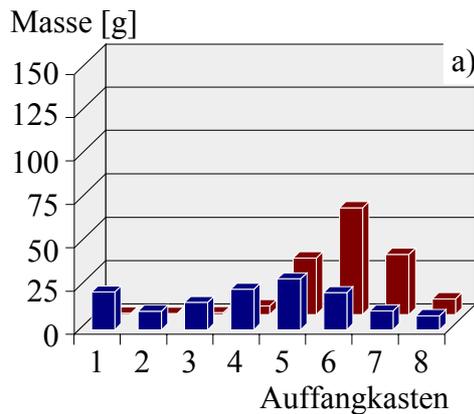


Abb. 28: Masseverteilungen von unmodifizierten LDPE- (■) und Nukleotid<sup>®</sup>-modifizierten PP-Fractionen (■, 0,5 Ma-% Nukleotid<sup>®</sup>) von LDPE/PP-Granulatgemischen nach Trennversuchen im elektrostatischen Freifallscheider. Abb. 28a: Trennergebnis ohne Vorbehandlung, Abb. 28b: Trennergebnis nach einer Elektronenstrahlvorbehandlung und 24 h Lagerzeit. Parameter der Elektronenbestrahlung: Elektronenenergie  $E_S = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy. Alle Versuche wurden bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % durchgeführt.

Ein weiterer Zusatzstoff, der PP zugesetzt werden kann, um dessen Kristallinität und somit die mechanischen Eigenschaften zu steuern, ist Natriumbenzoat ( $C_6H_5COO^-Na^+$ ). Abb. 28 zeigt die Auswirkung des Zusetzens von Natriumbenzoat (Nukleotid<sup>®</sup>) auf das Auflade- und Trennverhalten von LDPE/PP-Granulatgemischen, bei denen die PP-Fraktion mit 0,5 Ma-% Natriumbenzoat (Nukleotid<sup>®</sup>) modifiziert wurde. Das Einbringen relativ geringer Mengen der ionischen Substanz – wobei Kationen und Anionen im stöchiometrischen Verhältnis von [Kationen]:[Anionen] = 1:1 mit eingebracht wurden – Natriumbenzoat führte zu Granulatge-

mischen, die weder ohne (Abb. 28a) noch mit Vorbehandlungen unter den bekannten und optimierten Bedingungen separierbar waren (Abb. 28b).

Aus unseren bisherigen Arbeiten zur Aufladbarkeit additiver (vgl. auch Abschnitt 4.2.3), gefüllter und pigmentierter Kunststoffe schließen wir, daß es zwischen den Ladungen, die infolge des Modifizierens in die Granulate eingebracht wurden und den Ladungen, die durch Vorbehandlungsmethoden bzw. triboelektrische Aufladung entstehen, zur Konkurrenz bzw. zu Synergien kommen kann. Für eine technische Anwendung der Elektrosortierung wäre es, insbesondere für das Gewährleisten einer hohen Prozeßsicherheit von Vorteil, wenn Vorbehandlungs- bzw. Aufladebedingungen gefunden würden, die zu polymerspezifischen, d.h. die Einflüsse von Füllstoffen, Pigmenten etc. überkompensierenden Aufladungen führen würden. Hierzu besteht unseres Erachtens noch erheblicher Forschungsbedarf.

#### 4.3.6 Praxisanwendungen

Eine besonders gute Zusammenarbeit während des Projektes bestand mit der Firma *Hamos GmbH Recycling und Separationstechnik*, Penzberg, die die Elektrosortierung mit Walzenscheidern betreibt. So war es uns möglich, unsere Ergebnisse auch an einer Großanlage zu testen. Es wurde eine größere Menge eines LDPE/PP-Granulatgemisches bei uns mit Elektronenbestrahlung vorbehandelt und in Penzberg mit einem elektrostatischen Walzenscheider getrennt. Wie die Abb. 29 zeigt, wurde an der Elektrode eine PP-Fraktion erhalten, deren PP-Anteil 97% betrug. Die Bandfraktion bestand zu 99,5% aus LDPE. Allerdings betrug die Mittelfraktion, die noch aus dem Gemisch LDPE und PP (46:54) bestand 21% und müsste einem weiteren Trennungsschritt unterzogen werden. Bei unserem Verfahren im Freifallscheider konnten bei einem einmaligen Durchgang die beiden Polyolefine vollständig getrennt werden.

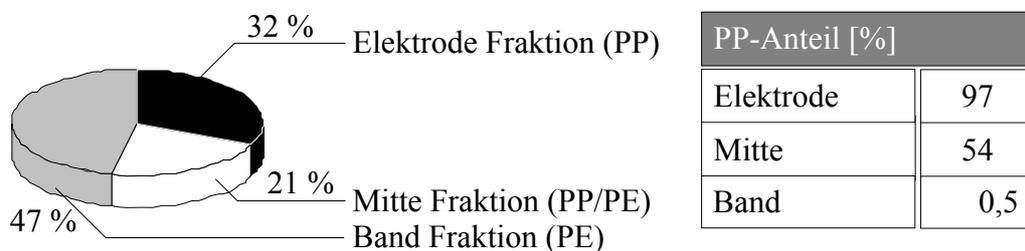


Abb. 29: Trennung eines LDPE/PP-Gemisches nach der Elektronenstrahlbehandlung (Bedingungen: Elektronenenergie  $E_S = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy) in einem großtechnischen elektrostatischen Kunststoffseparator (Walzenscheider) der Firma Hamos

Andererseits konnten wir ein unbekanntes Probengemisch aus HDPE und PP, das bei der Firma *Hamos GmbH Recycling und Separationstechnik* absolut nicht zu trennen ging, mit unserer Vorbehandlung erfolgreich separieren, obwohl eine Komponente offensichtlich mit Ruß gefüllt war (schwarz). Die Abb. 30 zeigt mit unseren bisher verwendeten Bedingungen bereits eine gute Trennung, die noch optimiert werden könnte. Wie wir feststellen konnten, waren die an unserer Elektronenbestrahlungsanlage am niedrigsten einstellbaren Elektronenenergien von  $E_S = 0,6$  MeV die besten Bedingungen. Zukünftige Messungen könnten mit noch geringeren Elektronenenergien eventuell zu noch besseren Ergebnissen führen. Kleinere, kompaktere Apparaturen werden inzwischen kommerziell angeboten.

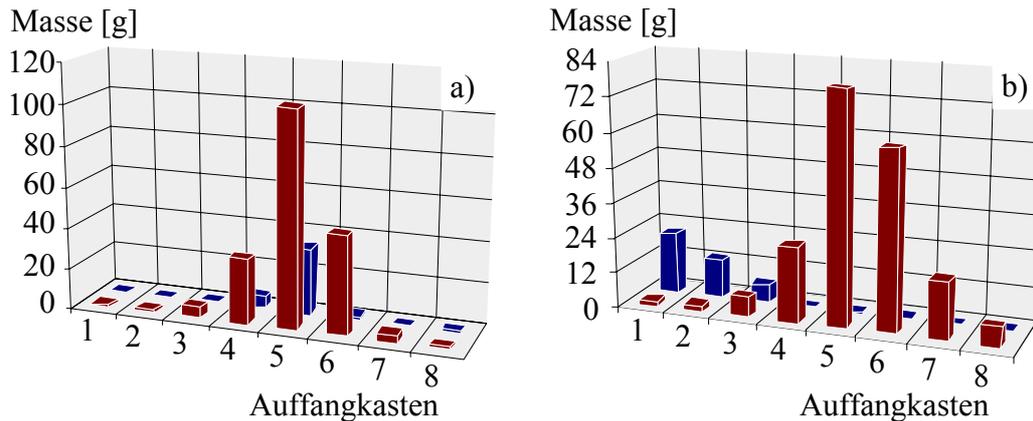


Abb. 30: Masseverteilungen bei der Trennung einer praxisrelevanten HDPE/PP-Probe der Fa. Hamos; (a) ohne Vorbehandlung und (b) mit Elektronenstrahlvorbehandlung (Bedingungen: Elektronenenergie  $E_S = 0,6$  MeV bei  $I = 4,0$  mA, Dosis  $D = 7,5$  kGy); PP (■) und HDPE (■)

## 5 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleinere und mittlere Unternehmen (kmU)

### 5.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

Eine Verwendung der Forschungsergebnisse kann als Voraussetzung zur Umsetzung gesetzlicher Vorschriften, die die Bereiche Abfallwirtschaft und Recycling tangieren (z.B. [1, 54]) betrachtet werden. Für eine Wiederverwertung von Kunststoffen, die als Gemische bzw. Abfallgemische anfallen, ist – wenn man aus den Recyclaten die Herstellung gebrauchsfähiger Produkte anstrebt – eine sortenreine Trennung der Kunststoffe zwingend erforderlich. Auch für eine ressourcensparende und ökologisch vorteilhafte energetische Verwertung ist eine Separation halogenhaltiger Komponenten zwingend notwendig. Die Verknüpfung technologischer Erfordernisse mit administrativen und juristischen Vorgaben sichert den hier vorgestellten Projektergebnissen ein hohes Interesse und einen Nutzen für die Abfallverwerter, die sich dem Recycling von Kunststoffabfällen widmen. Eine Verknappung natürlicher Ressourcen, politische Unwägbarkeiten und zunehmend auf Nachhaltigkeit orientierte politische Entscheidungen in Deutschland und anderen Industrieländern werden dafür Sorge tragen, daß zukünftig Kunststoffrecyclingprodukte eine kostengünstige Alternative zum Einsatz von Neumaterial werden. Kommen bei der Aufbereitung von Kunststoffgemischen effektive und effiziente Sortierverfahren zum Einsatz, so werden Recyclingprodukte sowohl in ihrer Qualität als auch in ihren optischen und mechanischen Eigenschaften Produkten aus Neumaterial nicht nachstehen und Akzeptanz vom Käufer erlangen. Darüber hinaus ist die Wiederaufbereitung von Kunststoffabfällen und ihre stoffliche Wiederverwertung ein wichtiger Beitrag zur Vermeidung von Müll. Die hier vorgestellten Ergebnisse können neben einer stofflichen Wiederverwertung auch vorteilhaft auf Kunststoffabfallgemische angewendet werden, die für eine energetische Verwertung (z. Verbrennung, Vergasung, Cracking usw.) vorgesehen sind. Das sortenreine Abtrennen von PVC aus Kunststoffabfallgemischen vermeidet Dioxinbildung und HCl-Korrosion.

Die Ergebnisse des hier vorgestellten Projekts versetzen Anwender der elektrostatischen Kunststoffsortierung in die Lage, Gemische von Kunststoffen mit einem minimalen Aufwand an Energie bei hoher Prozeßsicherheit sortenrein zu trennen und vorzugsweise einer stofflichen Wiederverwertung zuzuführen. Dabei kommt der Abtrennung von PVC eine besondere Bedeutung zu, da PVC zunehmend bei Getränkeverpackungen (Dichtung im Deckel von

PET-Flaschen) anfällt. Anders als bei den Polyolefinen ist PET bereits jetzt ein gefragtes Recyclingmaterial, das aber aufgrund der geforderten mechanischen und lebensmittelchemischen Eigenschaften nur sortenrein wiederverarbeitet werden kann. Für die Trennung von Polyolefinen mittels Elektrosortierung wurde erstmals eine technische Lösung erarbeitet, so daß eine Wiederverwertung der Fraktionen möglich wird. Anwender werden somit in die Lage versetzt, sich im Konkurrenzkampf durch das Anbieten sortenreiner Recyclate Wettbewerbsvorteile zu verschaffen.

Die Forschungsergebnisse können hauptsächlich in den Fachgebieten *Rohstoffe* (Aufbereitung primär genutzter Kunststoffprodukte zur sekundären Nutzung), *Werkstoffe* (Einsatz von Recycling-Kunststoffen als Werkstoffe) und *Verfahrenstechnik* (Vorbehandlungsverfahren) genutzt werden. Eine Nutzung ist auch für das Fachgebiet *Chemie* möglich, da an sortenrein vorliegenden Kunststofffraktionen gezielte Modifizierungsreaktionen zur Verbesserung der Verträglichkeit gegenüber anderen Kunststoffen (z.B. bei Blendbildung) möglich sind. Dies eröffnet eine neue Qualität zur werkstofflichen Nutzung von Recyclingkunststoffen.

Hauptnutzer der Forschungsergebnisse werden die Wirtschaftszweige *Chemische Industrie* und *Herstellung von Gummi- und Kunststoffwaren* sein. Auch der *Maschinenbau* kann von den Forschungsergebnissen profitieren, da für die Aufbreitung und Fraktionierung der Kunststoffgemische entsprechende Anlagen zur Verfügung stehen müssen (Reinigungs- und Vorbehandlungsanlagen, Separatoren). Ein Verarbeiten von qualitativ hochwertigen Recyclaten erscheint insbesondere im *Fahrzeugbau* vorteilhaft.

## 5 Veröffentlichungen und Angaben über gewerbliche Schutzrechte

### Patente:

- V. Albrecht, U. Gohs, K. Husemann, E. Reinsch, R. Schünemann, F. Simon: *Verfahren zur elektrostatischen Trennung von Kunststoffgemischen durch prozeßvorbereitende Elektronenbestrahlung der Gemische*. Patentanmeldung DE-10 2007 055765.7.

### Zeitschriftenpublikationen:

- V. Albrecht, A. Janke, A. Drechsler, G. Schubert, E. Németh, F. Simon: *Visualization of charge domains on polymer surfaces*. Progress in Colloid and Polymer Science (2006) 132 48-53.
- V. Albrecht, E. Reinsch, U. Gohs, R. Schünemann, K. Husemann, F. Simon: *Zur elektrostatischen Trennung von Polyolefingemischen*. Aufbereitungstechnik 49 (2008) 26-34.
- V. Albrecht, A. Janke, E. Németh, S. Spange, G. Schubert, F. Simon: *Some aspects of the polymers' electrostatic charging effects*. Journal of Electrostatics 67 (2009) 7-11.

### Vorträge (Veröffentlichungen in den entsprechenden Tagungsbänden):

- Albrecht, V.; Simon, F.; Gohs, U.; Reinsch, E.; Husemann, K.: *Trennung von Polyolefingemischen: Voraussetzung für ein werkstoffliches Kunststoffrecycling*. 17. Seminar Kunststoffrecycling in Sachsen, 20.05.2008, Dresden.
- Albrecht, V.; Simon, F.; Gohs, U.; Husemann, K.; Reinsch, E.: *Eine elegante Variante zur Trennung von Polyethylen und Polypropylen als Voraussetzung zur stofflichen Wiederverwertung von Polyolefingemischen*. P2008 Polymeric Materials, 24.09.-26.09.2008, Halle.
- Simon, F.; Németh, E.; Albrecht, V.; Reinsch, E.; Schubert, G.; Husemann, K.: *Electrostatic separation – An effective way to recycle mixed plastic wastes*. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Chemical Industry and Waste, RES&QUIMIA'08, 22.10.-23.10.2008, Barcelona (Spanien).
- Husemann, K.: *Zerkleinerung*. Aufbereitung und Recycling, 12.11.-13.11.2008, Freiberg.

- Reinsch, E.; Gabriel, M.; Schünemann, R.; Peuker, U.A.; Albrecht, V.; Simon, F.: *Elektrosortierung praxisrelevanter Kunststoffabfallgemische*. Aufbereitung und Recycling, 12.11.-13.11.2008, Freiberg.
- Reinsch, E.; Schünemann, R.; Peuker, U.A.; Albrecht, V.; Simon, F.: *Zur Elektrosortierung von praxisrelevanten Kunststoffgemischen*. Aufbereitungstechnisches Seminar *Sortieren in der Mineral- und Sekundärrohstoffindustrie*, Bergmännischen Verbands Österreichs, 29.01.-30.01.2009, Montanuniversität Leoben (Österreich).

*Poster (Veröffentlichungen in den entsprechenden Tagungsbänden):*

- Reinsch, E.; Albrecht, V.; Simon, F.; Schünemann, R.; Gohs, U.; Peuker, U.A.: *Elektrosortierung von praxisrelevanten Kunststoffabfallgemischen*. 14. Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, 12.06.-13.06.2008, Pfinztal.
- Albrecht, V.; Janke, A.; Reinsch, E.; Németh, E.; Schubert, G.; Husemann, K.; Simon, F.: *Zum Mechanismus der elektrostatischen Aufladung von Polymeren*. 4. Thüringer Grenz- und Oberflächentage und 1. Thüringer Kolloquium Dünne Schichten in der Optik, 16.09.-18.09.2008, Jena.
- Albrecht, V.; Simon, F.; Gohs, U.; Peuker, U.A.; Reinsch, E.: *Trennung von Polyolefingemischen – Voraussetzung für das Recycling von Verpackungsmaterialien*. 16. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, 16.10.-17.10.2008, Dresden.
- Albrecht, V.; Simon, F.; Gohs, U.; Peuker, U.A.; Reinsch, E.: *Electrostatic separation of polyolefin mixtures*. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Chemical Industry and Waste, RES&QUIMIA'08, 22.10.-23.10.2008, Barcelona (Spanien).
- Reinsch, E.; Albrecht, V.; Simon, F.; Gohs, U.; Husemann, K.: *Eine elegante Variante zur Trennung von Polyethylen und Polypropylen als Voraussetzung zur stofflichen Wiederverwertung von Polyolefingemischen*. 6. Dresdner Symposium für Elektronenstrahltechnologie – Innovative Polymerwerkstoffe durch Elektronenbehandlung, 26.11.-27.11.2008, Dresden.

## 7 Literatur

- [1] *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen* KrW-/AbfG – Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz vom 27.09. 1994, BGBl. I 1994 S. 2705; 1996 S. 1354; 1998 S. 509, 1485, 2455; 2000 S. 632; 27.7. 2001 S. 1950, 2001 S. 2331; 29.10.2001. S. 2785 Art. 57; 21.8.2002 S. 3322 02; 25.1.2004 S. 82 04; Gl.-Nr.: 2129-27-2.
- [2] Incelet, I.I.; Castle, G.S.P.; Brown, J.D.: *Electrostatic separation of mixed plastic waste*. US-Patent 5,289,922 vom 01.03.1994.
- [3] Schultz, T.: *Untersuchungen zur elektrostatischen Sortierung der Kunststoffe Polypropylen und Polyethylen auf einem Freifallscheider unter besonderer Berücksichtigung chemischer Konditionierung*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH), 2000.
- [4] Mientkewitz, O.: *Die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen für die Trennung in einem elektrostatischen Feld*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2000.
- [5] Meier-Stauder, R.; Köhnlechner, R.: *Elektrostatische Trennung von Leiter-/Nichtleitergemischen in der betrieblichen Praxis*. *Aufbereitungstechnik* 41 (2000) 118.
- [6] Bergmann, H.: *Grundlagen der Trennung von festen Rohstoffen im quasioelektrostatischen Feld eines Walzenabscheiders*. Dissertationen, Univ. Duisburg-Essen, 2003.
- [7] Németh, E.: *Triboelektrische Aufladung von Kunststoffen*. *Dissertationen*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2003.

- [8] Aman, F.; Morar, R.; Köhnlechner, R.; Samuila, A.; Dascalescu, L.: *High-voltage electrode position: A key factor of electrostatic separation efficiency*. IEEE Transactions on Industry Applications 40 (2004) 905.
- [9] Coehn, A.: *Über ein Gesetz der Electricitätserregung*. Ann. Physik Chem. 64 (1898) 217.
- [10] Henniker, J.: *Triboelectricity in polymers*. Nature 196 (1962) 474.
- [11] Löbel, W.: *Elektrostatische Probleme bei Textilien*. Textiltechnik 26 (1976) 778
- [12] Davis, D.K.: *Charge generation on dielectric surfaces*. Brit. J. Appl. Phys., 2 (1969) 1533
- [13] Brück, R.: *Chemische Konstitution und elektrostatische Eigenschaften von Polymeren*. Kunststoffe 71 (1981) 234.
- [14] Albrecht, V.; Németh, E.; Schubert, G.; Simon, F.: *Polymer tribo-electric charging: Dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity*. J. Electrostatics 58 (2003) 3.
- [15] Albrecht, V.; Janke, A.; Németh, E.; S.Spange; Schubert, G.; Simon, F.: *Some aspects of the polymers' electrostatic charging effects*. J. Electrostatics, 67 (2009) 7-11.
- [16] Schubert, G.; Németh, E.; Simon, F.; Albrecht, V.: *Beeinflussung der Kontaktaufladung von Kunststoffen durch Modifizierung ihrer Oberfläche*. in "Partikelwechselwirkung bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik", Husemann, K.; Graichen, K. (Herausgeber), Shaker-Verlag, Reihe Berichte aus der Verfahrenstechnik, Aachen (2004) 183.
- [17] Németh, E.; Schubert, G.; Albrecht, V.; Simon, F.: *Triboelektrische Aufladung von Kunststoffgemischen – Triboelectric charging of mixed plastics*. Aufbereitungstechnik 45 (2005) 35.
- [18] Wedemann, M.: *Untersuchung zum Einfluss verschiedener Additive naßtechnischer Aufbereitungsprozesse in der Recyclingindustrie auf die Trennleistung der nachfolgenden elektrostatischen Kunststoff-Kunststoff-Separation nach triboelektrischer Aufladung*. Diplomarbeit, Fachhochschule Ansbach, 2007.
- [19] Macholdt, H.T.: *Organische Pigmente für Photokopierer und Laserdrucker – Ein Kapitel angewandte Forschung*. Chemie in unserer Zeit 24 (1990) 176.
- [20] Anderson, J.H.: *The effect of additives on the tribocharging of electrophotographic toners*. J. Electrostatics 37 (1996) 197
- [21] Kali und Salz AG.: *Plastverarbeiter* 44 (1993) 26.
- [22] Calin, L.; Mihalcioiu, A., Iuga, A.; Dascalescu, L.: *Fluidized bed device for plastic granules triboelectrification*. Particulate Sci. Techn. 25 (2007) 205-211.
- [23] Dodbiba, G.; Sadaki, J.; Okaya, K.; Shibayama, A.; Fujita, T.: *The use of air tabling and triboelectric separation for separating a mixture of three plastics*. Minerals Eng. 18 (2005) 1350-1360.
- [24] Dodbiba, G.; Shibayama, A., Miyazaki, T., Fujita, T.: *Electrstatic separation of the shredded plastic mixtures using a tribo-cyclone*. Magnetic Electrical Separation 11 (2002).
- [25] Iuga, A.; Calin, L.; Neamtu, V.; Mihalcioiu, A, Dascalescu, L.: *Tribocharging of plastics granulates in a fluidized bed device*. J. Electrostatics 63 (2005) 937-942.
- [26] Lungu, M.: *Electrical separation of plastic materials using the triboelectric effect*. Minerals Engineering 17 (2004) 69-75.
- [27] Matsushita, Y.; Mori, N.; Sometani, T.: *Electrostatic separation of plastics by friction mixer with rotary blades*. Electrical Engineering in Japan 127 (1999), 33-40.
- [28] Hoche, A.; Stahl, I.: *Anwendung eines elektrostatischen Sortierverfahrens für Kunststoffe*. Tagungsband *Kolloquium Sortieren* (1999) Berlin, S. 299-303.

- [29] Park, C.H.; Joen H.S.; Yu, H.S.; Han, O.H.; Park, J.K.: *Application of electrostatic separation to the recycling of plastic waste: Separation of PVC, PET and ABS*. Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 249-255.
- [30] Park, C.H.; Joen H.S.; Cho, B.G.; Park, J.K.: *Triboelectrostatic separation of conveying plastics in chopped waste electric wire*. Polym. Eng. Sci. (2007) 1975-1982.
- [31] Park, C.H.; Joen H.S.; Park, J.K.: *PVC removal from mixed plastics by triboelectrostatic separation*. J. Hazardous Mat. 44 (2007) 470-476.
- [32] Inculet, I.I.: *Elektrostatic separation of plastics for recycling*. Particulate Science and Technology (1998) 16, 91-100.
- [33] Meyer-Staude, R.; Köhnlechner, R.: *Triboelektrische Sortierung im industriellen Maßstab*. 8. Tagungsband *Kunststoff-Recycling Kolloquium* (1999) Krefeld, S. 2.43-2.51.
- [34] Hamos GmbH: *PVC-freie PET-Flakes*. Recycling Magazin 19 (2006) 14.
- [35] Albrecht, V.; Reinsch, E.; Gohs, U.; Schünemann, R.; Husemann, K.; Simon, F.: *Zur elektrostatischen Trennung von Polyolefingemischen*. Aufbereitungstechnik 49 (2008) 26.
- [36] Albrecht, V.; Janke, A.; Schubert, G.; Németh, E.: *Untersuchungen zur triboelektrischen Aufladung von verschiedenen Polymeren*. In: "Polymerwerkstoffe 2002", Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Band 1 (2002) 569-572, ISBN 3-86010-656-2.
- [37] Németh, E.; Simon, F.; Albrecht, V.; Schubert, G.: *Verfahren zur elektrostatischen Trennung von Kunststoffgemischen*. Patent DE 10 2004 024 754 vom 13.05.2004.
- [38] Albrecht, V.; Gohs, U.; Husemann, K.; Reinsch, E.; Schünemann, R.; Simon, F.: *Verfahren zur elektrostatischen Trennung von Kunststoffgemischen durch prozessvorbereitende Elektronenbestrahlung der Gemische*. Patent DE 10 2007 055765.7 vom 11.12.2007.
- [39] Terris B.D.; Stern, J.E.; Rugar, D.; Mamin, H.J.: *Contact electrification using force microscopy*. Physical Review Letters 63 (1989) 2669.
- [40] Schein, L.B.: *Electric field theory of toner charging*. J. Imaging Sci. Techn. 44 (2000) 475-483.
- [41] R. Baur, H.T. Macholdt: *Charge control agents and triboelectrically-adjusted pigments in electrophotographic toner*. J. of Electrostatics 40/41 (1997) 621-626.
- [42] Kleber, W.; Lang, A.: *Triboelectrically charged powder coatings generated by running through holes and slits*. J. Electrostatics 40/41 (1997) 237-240.
- [43] Schubert, H.: *Aufbereitung fester Stoffe*. In: "Sortierprozesse", Band II, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (1996) 112.
- [44] Jähnichen, K.; Frank, J.; Pleul, D.; Simon, F.: *A study of paint adhesion to polymeric substrates*. J. Adhesion Sci. Technol. 17 (2003) 1635
- [45] Heger, A.; Dorschner, H.; Dunsch, L.; Ihme, B.; Lunkwitz, K.: *Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*. Hanser Fachbuchverlag, München, 1994, S. 207 ff.
- [46] Jacobasch, H.J.; Simon, F.; Werner, C.; Bellmann, C.: *Bestimmung des Zetapotentials aus Strömungspotential- und Strömungsstrommessungen*. Technisches Messen 63 (1996) 447-452.
- [47] Jacobasch, H.J.; Simon, F.; Werner, C.; Bellmann, C.: *Elektrokinetische Meßmethoden – Grundlagen und Anwendungen*. Technisches Messen 63 (1996) 439-446.
- [48] Gabriel, M.: *Untersuchungen zur Sortierung von Kunststoffen sowie zum Einfluß von Additiven auf das Trennverhalten im elektrostatischen Freifallscheider*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2008.
- [49] Schultz, T.; Hoberg, H.: *Elektrostatische Trennung von Kunststoffen nach Vorbehandlung ihrer Oberflächen*. XLVI. Berg-und Hüttenmännischer Tag (1995) Kolloquium 8, S. V 23/1-V 23/7.

- [50] Stückrad, O.: *Sortieren von Kunststoffgemischen durch Flotation*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1996.
- [51] Köhnlechner, R.; Dascalescu, L.: *New Applications for “standard” electrostatic Separators*. Industry Applications Conference 2005, 40th Annual Meeting 4 (2005) 2569-2572.
- [52] Augsburg, A.: *Untersuchungen von Zusammenhängen zwischen Oberflächenpolaritätseigenschaften und dem elektrostatischen Aufladungsverhalten polymerer Festkörper*. Dissertation, TU Dresden 1999
- [53] Spange, S.; Vilsmeier, E.; Zimmermann, Y.: *Probing the surface polarity of various silicas and other moderately strong solid acids by means of different genuine solvatochromic dyes*. J. Phys. Chem. B104 (2000) 6417-6428.
- [54] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)* – Joint declaration of the European Parliament, the Council and the Commission relating to Article 9. Official Journal L 037, 13/02/2003 S. 24-39.
- [55] Löbel, W.: *Elektrostatische Probleme bei Textilien*. Textiltechnik 26 (1976) 778.
- [56] Heydel, B.: *Untersuchungen zum Einfluß der Modifizierung verschiedener Kunststoffoberflächen auf die Kontaktaufladung zur Optimierung der Elektrosortierung von Kunststoffabfällen*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2007.