

SYSPLAST GmbH & Co. KG, Nürnberg,
WAFA Kunststofftechnik GmbH, Augsburg, und
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Filtration gequollener Abfallkunststoffe aus Galvanik- Verbund-Abfällen zur Abreinigung der Galvanometalle und zur Produktion hochwertiger Sekundärkunststoffe für den Spritzgusseinsatz

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 28823 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Vorgelegt von

Dr. Martin Schlummer, Dr. Harald Prestel, Ron Hermann

2013

Dieser Bericht ist auf Anfrage erhältlich bei:

SYSPLAST GmbH & Co. KG
Beuthener Str. 43 / I. OG
90471 Nürnberg

Tel.: 0911 42448858

Fax: 0911 42448859

E-Mail: info@sysplast.eu



SYSPLAST GmbH & Co. KG, Nürnberg,
WAFA Kunststofftechnik GmbH, Augsburg, und
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Filtration gequollener Abfallkunststoffe aus Galvanik- Verbund-Abfällen zur Abreinigung der Galvanometalle und zur Produktion hochwertiger Sekundärkunststoffe für den Spritzgusseinsatz

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 28823 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Vorgelegt von

Dr. Martin Schlummer, Dr. Harald Prestel, Ron Hermann

2013

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	28823	Referat	21/0	Fördersumme	104.105 €
Antragstitel		Filtration gequollener Abfallkunststoffe aus Galvanik-Verbund-Abfällen zur Abreinigung der Galvanometalle und zur Produktion hochwertiger Sekundärkunststoffe für den Spritzgusseinsatz			
Stichworte		Kunststoffrecycling, ABS, Galvanik, Schmelzefiltration, Spritzguss			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	12.04.2011	11.4.2013	3		
Zwischenberichte	11/2011	05/2012	11/2012		
Bewilligungsempfänger	SYSPLAST GmbH & Co. KG			Tel	0911 42448858
	Beuthener Str. 43 / I. OG			Fax	0911 42448859
	90471 Nürnberg			Projektleitung	
				Ron Hermann	
				Bearbeiter	
				Martin Schlummer (IVV)	
Kooperationspartner	Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Abt. Kunststoffrecycling, Giggenhauser Str. 35, D-85354 Freising WAFA Kunststofftechnik GmbH, Schafweidstraße 37, 86179 Augsburg				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Ziel des Verbundvorhabens FiltraSolv war die Gewinnung hochwertiger technischer Kunststoffprodukte aus kunststoffhaltigen Galvanikabfällen, die in der Produktion des Projektpartners WAFA Kunststofftechnik GmbH anfallen. Bei einer Jahresproduktion galvanisierter Kunststoffteile von über 5000 Tonnen ist der Rohstoffbedarf der WAFA immens: Pro Tonne werden im Mittel 80% Kunststoff (ca. 60% Acrylnitrilbutadienstyrol (ABS) und 40% PC/ABS, ein Blend aus ABS und Polycarbonat (PC)), 0,4% Chrom, 7,8% Nickel und 11,8% Kupfer eingesetzt. Dabei entstehen über 150 Tonnen Ausschuss, die bei WAFA nicht wieder eingesetzt werden können. Allein über den Kunststoffanteil verliert WAFA damit Wertstoffe im Wert von ca. 210.000 Euro pro Jahr. Gleichzeitig entsteht bei der Abwasserreinigung der WAFA Galvanikschlamm, der in der heutigen Form nicht recycelt werden kann und als Sondermüll deponiert wird.</p> <p>Das Schließen dieses Rohstoffkreislaufs durch ein innovatives hochwertiges Kunststoffrecycling aus galvanisierten Kunststoffabfällen und die Aufwertung des Galvanikschlammes durch die im Recyclingprozess abgetrennte Galvanikmetallfraktion würde Kosten (und entsprechende CO₂-Äquivalente) für ca. 450 Jahrestonnen Abfall (150 Tonnen Galvanikschrott und 300 Tonnen Galvanikschlamm) und rund 200 Jahrestonnen Neukunststoffe einsparen. Vor allem aber reduzierten diese Maßnahmen die CO₂-Emission beim Kunststoffhersteller allein durch den Verzicht auf die genannte Neuwaremenge.</p> <p>Das Recycling galvanisierter Kunststoffe zu hochwertigen und bei WAFA wieder einsetzbaren Recyclaten scheidert bislang aber an der nur unzureichenden Trennung der Galvanikbeschichtung vom Basispolymer. So erzeugen kostengünstige Recyclingverfahren wie die Reextrusion mit einer State-of-the-art Schmelzefiltration Recyclate mit hohem Restgehalt an Kupfer-, Chrom- und Nickel-haltigen Partikeln, die die mechanischen Eigenschaften der Recyclate und eventuell daraus hergestellter Produkte sehr negativ beeinflussen.</p> <p>Daher wurde im FiltraSolv-Projekt ein auf Polymerquellung basierendes Recyclingverfahren entwickelt und getestet, das aufgrund eines geringeren Lösungsmitelesatzes mit herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen umsetzbar ist. So wäre diese technische Neuentwicklung auf einem Extruder mit Schmelzefiltration und einer Vakuumentgasung umzusetzen. Ein solches System würde die Polymerquellung, Filtration von Galvanometallen und die Lösungsmittelrückgewinnung in einer Linie bewerkstelligen und im Vergleich zu bisher entwickelten lösungsmittelbasierten Kunststoffrecyclingverfahren (z.B. CreaSolv®-Prozess) deutlich geringere Investitions- und Betriebskosten nach sich ziehen.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

In den geplanten F&E-Arbeiten wird das Verfahren ausgehend vom Labormaßstab im kleintechnischen Maßstab entwickelt und erprobt, und eine Musterproduktion zur Vorbereitung einer Investitionsentscheidung durchgeführt.

Im Labormaßstab werden zunächst Galvanikabfälle mit Lösungsmitteln versetzt und der Einfluss auf die Schmelzefiltration gemessen. Dies geschieht im Labor zunächst orientierend mit Aggregaten zur Bestimmung des Melt-Flow-Index, dann aber mittels Rheometern. Der Einfluss wird dann im technischen Maßstab an realen Extrudern erprobt. Neben Lösungsmitteln fanden auch verschiedene Weichmacher Einsatz.

Nach Optimierung von Art und Dosierung besagter Lösungsmittel werden dann kleintechnische Schmelzefiltrationsversuche durchgeführt. Dabei wird zunächst mit geringen Anteilen galvanisierter Kunststoffe gearbeitet und dieser Anteil stetig erhöht. Die Qualitätsbewertung der filtrierten Produkte erfolgt einerseits chemisch-analytisch per Röntgenfluoreszenz auf Metallrestgehalte, andererseits mit mechanischer Kunststoffprüftechnik (MFI, Erichsen Kugeldruckhärte, Charpy-Schlagzähigkeit).

Ergebnisse und Diskussion

In Projektphase 1 wurden in Laborversuchen Korrelationen von Schmelzflussindizes und Scherkräften im Messknetter mit Lösungsmittel- und Weichmacheranteilen in ABS und PC/ABS erarbeitet. Diese Arbeiten bildeten die Grundlage für erfolgreiche orientierende kleintechnische Filtrationsversuche bei Sysplast. Hierbei wurden durch den Einsatz geeigneter Weichmacher, die als Modell für den später geplanten Lösungsmiteleinsatz dienten, sehr gute Metallabreicherungsraten sowie geringe Restmetallgehalte im Regranulat von unter 500 ppm erzielt. Die Materialqualitäten des Regranulats erwiesen sich als überraschend gut, so dass der erste Meilenstein der technischen Machbarkeit erreicht werden konnte. Allerdings war trotz der Viskositätserniedrigung durch den Weichmachereinsatz die Zumischung von galvanikfreiem ABS-Mahlgut notwendig, da sonst die Kapazität des Schmelzefilters überschritten wurde.

In Projektphase 2 wurden dann mehrere Parameter der technischen Schmelzefiltration optimiert. So wurden als Modell für verschiedenen Lösungsmittelkandidaten verschiedene Weichmacher getestet und diese Verfahrensvarianten gegen additivfreie Verfahrensvarianten gestellt, in denen geringere Galvanikschrottmengen mit normalem ABS-Mahlgut in der Inputfraktion vermischt wurden. Das ermöglichte eine einstufige Verarbeitung zum Regranulat. Einstufige Verfahren sind bei Weichmachereinsatz nicht möglich, denn hier erwies sich die anschließende Compoundierung zur Verdünnung des Weichmacheranteils auf 1% als notwendig. Beim Einsatz von Lösungsmitteln wäre eine einstufige Verarbeitung zum Regranulat möglich, aber mit hohen Neuinvestitionen und Abschreibungen verbunden, so dass ein zweistufiges Vorgehen (Schmelzefiltration des gequollenen Galvanik-ABS und eine anschließende zweite Compoundierung mit Lösungsmittelentgasung) als kostengünstigere Variante eruiert wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Phase 2 zeigten, dass überraschenderweise eine additivfreie Variante (d.h. ohne Lösungsmittel oder Weichmacher) vergleichbar gute Ergebnisse erzielen konnte, wie die in Phase 1 getestete Weichmachervariante. Zudem konnten bei Wafa aus dem Regranulat trotz leicht erhöhter Restmetallgehalte beanstandungsfreie galvanisierte Spritzgussteile erstellt werden. Die abschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung legte offen, dass die additivfreie Variante auch eine deutlich bessere Rentabilität erreichte.

In Projektphase 3 erfolgte daher eine Musterproduktion mit der additivfreien Variante. Dazu wurden Produktionsabfälle der Wafa von Galvanik-ABS und galvanikfreiem ABS an Sysplast geliefert und über 3 Tage kontinuierlich zu Regranulaten verarbeitet. Nach anfänglichen Justierungen der Dosierung wurden über 10 Stunden kontinuierlich gute Produkte gefertigt. Diese wurden bei Wafa zu galvanisierten Spritzgussteilen verarbeitet, die weder in der optischen Prüfung noch bei zwei Laborbitterungstests (CASS und PV 1200) Anlass zu Beanstandungen gaben.

In der Folge wurden im Rahmen der Umsetzungsplanung mögliche Abnehmer für die beiden Prozessprodukte, metallreiches Reject und Regranulat, kontaktiert und eruiert. Mindestens 3 hochinteressierte Abnehmer werden voraussichtlich die industrielle Umsetzung begleiten. Parallel wird derzeit auch die interne Nutzung des Regranulats bei Wafa geprüft. Die industrielle Umsetzung soll durch eine Kooperation von Wafa und Sysplast starten und im dritten Quartal 2013 in Produktion gehen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

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

In 2012 wurde das Projekt zusammen mit einem anderen lösungsmittelbasierten Recyclingansatz für Produktionsabfälle von Polymerverbunden in der Fachzeitschrift Kunststoffe vorgestellt.

Ebenso hat die Wafa das Projekt und den aktuellen Projektfortschritt bei verschiedenen Treffen des FGK (Fachverband galvanisierte Kunststoffe) vorgestellt. Im Herbst 2013 wird das Projekt auf der Branchenmesse K'2013 präsentiert.

Fazit

Zusammenfassend wird festgestellt, dass im Projekt eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung für Produktionsabfälle galvanisierter Kunststoffe durchgeführt wurde. Das Verfahren erzeugt hochwertige Polymerregranulate sowie ein nickel- und kupferreiches Metall-Reject. Es entstehen keine nennenswerten Nebenprodukte. Neben guten technischen Daten für die Polymerrecyclate konnte für den entwickelten Prozess auch eine gute Wirtschaftlichkeit berechnet werden.

Hinsichtlich der industriellen Umsetzung laufen einerseits Verhandlungen mit verschiedenen Produzenten galvanisierter Kunststoffabfälle und Kunststoffverarbeitern, die das Polymerrecyclat einsetzen würden. Parallel prüft Wafa in Verhandlungen mit verschiedenen OEMs, ob auch die betriebsinterne Verwendung des hochwertigen Regranulats möglich ist.

Die Verwertung des Metallkonzentrats wurde exemplarisch bei einem Nickelverwerter geprüft. Die Vergütung liegt deutlich über dem kalkulierten Erlös für das Kunststoffrecyclat, so dass auch ein validierter erlösbringender Absatzweg für das erzeugte Reject besteht.

Aufgrund der guten Projektergebnisse hinsichtlich technischer Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit sowie die erfolgreiche Vernetzung von Kunststoff- und Metallrecyclern mit kunststoffgalvanisierenden Unternehmen (einschließlich des Fachverbands FGK) zeichnet sich eine baldige industrielle Umsetzung der Projektergebnisse bei den Projektpartnern Wafa und Sysplast ab, die aus heutiger Sicht auch von anderen Marktteilnehmern der Branche übernommen werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis.....	7
1. Einleitung	8
1.1 Projektziele.....	10
1.2 Lösungsansatz	11
2. Hauptteil	13
2.1 Projektphase 1.....	13
2.1.1 Bereitstellung sortierter Galvanikabfälle.....	13
2.1.2 Ausschusst Statistik	14
2.1.3 Laborversuche zum Einfluss der Quellung auf das Schmelzefließverhalten.....	14
2.1.4 Rheologische Untersuchungen	15
2.1.5 Kleintechnische Tests	17
2.1.6 Werkstoffprüfungen	19
2.1.7 Analytische Tests	19
2.1.8 Fazit Phase 1 / Meilenstein 1	22
2.2 Projektphase 2.....	23
2.2.1 Materialstrommanagement.....	23
2.2.2 Optimierungsarbeiten	26
2.2.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	29
2.2.4 Fazit Phase 2 / Meilenstein 2	31
2.3 Projektphase 3.....	32
2.3.1 Musterproduktion	32
2.3.2 Planung der industriellen Umsetzung	34
2.4 Öffentlichkeitsarbeit (AP 15)	35
3. Fazit und Ausblick	36
4. Literaturverzeichnis	37

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prinzipskizze zur Schmelzefiltration gequollener Galvanikabfälle	11
Abbildung 2:	Zeit- und Ressourcenplan der Arbeitspakete	13
Abbildung 3:	Anstieg der Schmelzflussindex (MFI) in Abhängigkeit der zugegebenen Weichmachermenge, links dargestellte für ABS, rechts für PC/ABS	15
Abbildung 4:	Beispielhafte Abnahme des Drehmomentes (blau) im Messkneter bei sukzessiver diskontinuierlicher Zugabe definierter Weichmachermengen	16
Abbildung 5:	Abnahme des Drehmoments in Abhängigkeit vom Additivanteil	16
Abbildung 6:	Verwendeter Taumelmischer zur Weichmacherdosierung	17
Abbildung 7:	Filter-Reject (oben links) und filtriertes Granulat (unten)	18
Abbildung 8:	Halblogarithmische Darstellung der Metallgehalte in Input, Rejecten und Regranulaten bei variabler Stundenleistung galvanisierter Kunststoffe	20
Abbildung 9:	Erzielte Reduktion der Galvanikmetalle in Regranulaten	20
Abbildung 10:	Anstieg der Metallgehalte im Reject mit steigender Stundenleistung der Galvanikmetalle	21
Abbildung 11:	Fehlende Abhängigkeit der Metallgehalte im Regranulat von der Stundenleistung galvanisierter Kunststoffe	21
Abbildung 12:	Heutige Ausschusssortierung im betrieblichen Alltag der Fa. Wafa	25
Abbildung 13:	Materialkennwerte der Produkte der Verfahrensoptimierung	27
Abbildung 14:	Restmetallgehalte der Produkte der Verfahrensoptimierung	28
Abbildung 15:	Spritzgussprodukt der Wafa aus dem in Phase 2 hergestellten Regranulat	29
Abbildung 16:	Verarbeitungskosten für die im Projekt entwickelten und diskutierten Verfahrensvarianten.	31
Abbildung 17:	Monitoring der Produkteigenschaften der Regranulate der Musterproduktion	32
Abbildung 18:	Galvanisiertes Produkt der Musterproduktion	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Bei WAFA in 2009 galvanisierte Kunststoffmengen und der entsprechende Materialwert	8
Tabelle 2:	Elementgehalte von galvanisierten ABS-Abfällen und daraus erzeugten Schmelzefiltraten ermittelt durch RFA sowie daraus berechnete Abreicherungsdaten der Schmelzefiltration	9
Tabelle 3:	Galvanoschrottmengen bei WAFA von 2009 bis Juni 2011.	14
Tabelle 4:	Kleintechnische Filtrationsversuche	18
Tabelle 5:	Werkstoffdaten der filtrierte ABS Recyclate (Pal ist die Abkürzung für den eingesetzten Weichmacher)	19
Tabelle 6:	Galvanoschrottmengen bei WAFA von 2009 bis Juni 2013.	23
Tabelle 7:	PC/ABS- und ABS-Mengen bei WAFA ab April 2012.	24
Tabelle 8:	Galvanoschrottmengen der FGK-Mitglieder von 2009 bis Juni 2013.	24
Tabelle 9:	Versuchsplan zur Verfahrensoptimierung	26

Abkürzungsverzeichnis

ABS:	Acrylnitril-Butadien-Styrol
PC/ABS:	Blend aus Polycarbonat und ABS
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
Cu:	Kupfer
Ni:	Nickel
Cr:	Chrom
MFI	Schmelzflussindex oder Schmelzflussrate

1. Einleitung

Geringes Gewicht, unkomplizierte Verarbeitbarkeit, vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten und niedrige Produktionskosten machen Kunststoffe zu gefragten Werkstoffen. Damit die Kunststoff-Bauteile über metallische Eigenschaften wie edlen Glanz, Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit oder elektrische Leitfähigkeit verfügen, werden sie galvanisiert. Auf nahezu allen Thermoplasten und faserverstärkten Kunststoffen lassen sich dadurch hochglänzende metallische Oberflächen beispielsweise für Kühlergrills, Schriftzüge, Türgriffe oder Armaturen erzeugen.

Voraussetzung für die Galvanisierung von Kunststoffen ist, dass auf den nicht leitenden Kunststoff eine leitende Schicht aufgebracht wird. Sie bildet die Basis für die anschließende Metallisierung und hat daher großen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung. Nach der Aktivierung, bei der Palladiumverbindungen in elementares Palladium umgewandelt werden, erfolgt die chemische Abscheidung einer elektrisch leitenden Schicht aus Chemisch Nickel auf dem Kunststoff. Auf der "Leitschicht" können dann Metalle durch elektrolytische Verfahren haftfest abgeschieden werden. Ein Schichtsystem für hochglänzende Chromteile hat beispielsweise folgenden Aufbau: Vorkupfer oder Anschlagnickel, Sauer Kupfer, Halbglanznickel, Glanznickel, Rissnickel und Chrom.

Im Jahr 2009 wurden bei der Firma WAFA folgende Mengen galvanofähiger ABS- bzw. ABS/PC-Granulate verarbeitet:

Tabelle 1: Bei WAFA in 2009 galvanisierte Kunststoffmengen und der entsprechende Materialwert

	Menge [kg]	Anteil [%]	Wert [€]
ABS/PC	154.897	31%	508.813
ABS 1	138.871	28%	313.360
ABS 2	208.925	42%	286.570
Summe:	502.693	100%	1.108.744

Die Ausschussquoten bei galvanisierten Bauteilen liegen in der Praxis bei zehn Prozent und darüber. Für galvanisierte Bauteile aus verstärktem PA werden sogar durchschnittlich Ausschussquoten von 25 bis 30 Prozent einkalkuliert. Denn die Galvanisierung von Kunststoffen hat durchaus auch Schattenseiten. Weil die Qualität von galvanisch veredelten Kunststoffoberflächen stark von den Herstellungsbedingungen beeinflusst wird, sind vor allem Blasen/Pickel oder unzureichende Schichthaftung festzustellen. Die Ursachen dafür sind sowohl im Spritzgießprozess als auch bei der Galvanisierung zu suchen, können in der Unternehmenspraxis jedoch oft nicht definitiv zugeordnet werden.

Die Erfassung und Dokumentation aller anfallenden Abfälle wird durch den Abfallbeauftragten im Rahmen der Erstellung der Abfallbilanzen getrennt für jede Abfallart durchgeführt. So wurden im Jahr 2009 insgesamt 148,4 t Galvanoschrott (galvanisiertes ABS und ABS/PC) ausgewiesen, was mit 37,4 % des gesamten Kunststoffabfalls die mengenmäßig größte Fraktion der Wafa darstellt. Die Zahlen für 2007 und 2008 betragen 242,5 t und 204,1 t.

Ein Wiedereinsatz der Ausschussmaterialien im Spritzguss ist nicht möglich, da die Bestandteile der Galvanikschicht die Spritzgussdüsen verstopfen würden.

Nach dem Stand der Technik gestaltet sich das Recycling galvanisierter Kunststoffteile schwierig. Die Patentschrift DE10237960A1 [1] beschreibt die gestufte Ätzung der Galvanikschicht mittels Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure. Dieser Prozess verbraucht die eingesetzten Chemikalien Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure weitestgehend und bedarf einer anschließenden Polymerwäsche und Trocknung. Weiterhin führt der Säureeinsatz zu Schäden an der Polymerstruktur und mindert den Materialwert des Recyclats. Ein ähnliches auf Ätzung basierendes Verfahrenskonzept wurde von Prof. Schmiemann (FH Wolfenbüttel) entwickelt [2]. Die genannten Recyclingverfahren (Entmetallisierungsprozesse) greifen das Polymer so stark an, dass es nicht wieder in der Galvanik eingesetzt werden kann. Die Produkte dieser Verfahren werden daher für minderwertige Anwendungen eingesetzt.

Ein anderes Aufbereitungskonzept wurde von der Fa. Ettliger verfolgt. Hier sollte die Galvanikschicht über eine hochkapazitive Schmelzefiltration abgetrennt werden. Allerdings führte die hohe Viskosität der Polymerschmelze zu hohen Scherbelastungen und Limitierungen der Filterfeinheit auf ca. 100 – 120 µm. Das resultierende Recyclat enthielt daher noch hohe Restgehalte an Galvanikmetallen (siehe Tabelle 2) und genügte den strengen werkstofflichen Anforderungen an Galvanikträgerpolymere nicht mehr.

Tabelle 2: Elementgehalte von galvanisierten ABS-Abfällen und daraus erzeugten Schmelzefiltraten ermittelt durch RFA sowie daraus berechnete Abreicherungsraten der Schmelzefiltration

	Chrom [mg/kg]	Nickel [mg/kg]	Kupfer [mg/kg]
ABS, galvanisiert	215	4898	7146
Schmelzefiltrat	234,6	2127	6386
Abreicherung	0 %	57%	11%

Die metallurgische Verwertung der Chrom-, Nickel- und Kupferanteile ist aufgrund der geringen Metallanteile (im Mittel 0,4% Chrom, 7,8% Nickel und 11,8% Kupfer) nur bei außerordentlich hohen Metallpreisen wirtschaftlich durchführbar und zerstört die polymeren Ressourcen der Abfallfraktion.

In 2004 wurde am Fraunhofer IVV im Rahmen eines BayFORREST-Vorhabens F161 der Materialstrom Galvanikschrott für das lösungsmittelbasierte Kunststoff-Recycling evaluiert. Dabei wurden erfolgreiche Laborversuche zur Lösung und Abtrennung der unlöslichen Galvanikschichtbestandteile aus der Lösung durchgeführt. Dieser erfolgversprechende Ansatz wurde aber aufgrund der Umfirmierung eines Projektpartners nicht weiterverfolgt [4].

1.1 Projektziele

Ziel des Verbundvorhabens FiltraSolv ist die Gewinnung hochwertiger technischer Kunststoffprodukte aus kunststoffhaltigen Galvanikabfällen, die in der Produktion des Projektpartners Wafa Kunststofftechnik GmbH anfallen.

Bei einer Jahresproduktion galvanisierter Kunststoffteile von rund 500 Tonnen ist der Rohstoffbedarf der Wafa immens: Pro Tonne werden im Mittel 80% Kunststoff (ca. 60-80% Acrylnitrilbutadienstyrol (ABS) und 20-40% PC/ABS, ein Blend aus ABS und Polycarbonat (PC), Stand 2009), 0,4% Chrom, 7,8% Nickel und 11,8% Kupfer eingesetzt. Dabei entstanden 2007 ca. 240 Tonnen Ausschuss, die bei Wafa nicht wieder eingesetzt werden können. Allein über den Kunststoffanteil verlor Wafa damit Wertstoffe im Wert von ca. 385.000 Euro pro Jahr. Gleichzeitig entstehen bei der Abwasserreinigung der Wafa ca. 240 Tonnen Galvanikschlamm, die in der heutigen Form nicht recycelt werden können und als Sondermüll deponiert werden.

Das Projekt FiltraSolv versucht daher das Schließen dieses Rohstoffkreislaufs durch ein innovatives hochwertiges Kunststoffrecycling aus galvanisierten Kunststoffabfällen und die Aufwertung des Galvanikschlammes durch die im Recyclingprozess abgetrennte Galvanikmetallfraktion. Dies könnte Transportkosten (und entsprechende CO₂-Äquivalente) für ca. 450 Jahrestonnen Abfall (150 Tonnen Galvanikschrott und 300 Tonnen Galvanikschlamm) und rund 120 Jahrestonnen Neukunststoffe einsparen. Vor allem aber reduzierte es die CO₂-Emission beim Kunststoffhersteller allein durch den Verzicht auf die genannte Neuwaremenge.

Im Projekt wurde ein auf Polymerquellung basierendes Recyclingverfahren entwickelt und getestet, das aufgrund eines geringeren Lösungsmiteleinsatzes mit herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsanlagen umsetzbar ist. Prinzipiell wäre diese technische Neuentwicklung auf einem Extruder mit Schmelzefiltration und einer Vakuumentgasung umzusetzen. Ein solches System würde die Polymerquellung, Filtration von Galvanometallen und die Lösungsmittelrückgewinnung in einer Linie bewerkstelligen und würde im Vergleich zu bisher entwickelten lösungsmittelbasierten

Kunststoffrecyclingverfahren (z.B. CreaSolv®-Prozess) deutlich geringere Investitions- und Betriebskosten nach sich ziehen. Vor Projektbeginn gab es trotz labortechnischer Machbarkeitsstudien allerdings keine kleintechnischen Erfahrungen zu dieser Verfahrensalternative.

Bei Erfolg der Verfahrensentwicklung könnte WAFA 250.000 – 300.000 Euro Rohstoffkosten pro Jahr einsparen, und durch den Verzicht auf Neuware würden über 500 Tonnen CO₂ bei der Neuwareproduktion eingespart.

1.2 Lösungsansatz

Hauptmerkmal der technologischen Entwicklung ist der Einsatz kennzeichnungsfreier Lösungsmittel, die mit dem Galvanikabfall vermischt werden und so die intrinsische Viskosität des Trägerpolymers herabsetzen. Dies führt zur substantiellen Herabsetzung der Schmelzeviskosität in einer Plastifiziereinheit mit positiven Effekten auf die Schmelzefiltration, insbesondere aus folgenden Gründen:

a) Aufgrund niedrigerer Viskosität sinkt die Scherbelastung des Galvanikabfalls in der Plastifiziereinheit, wodurch ein scherungsbedingtes Nachzerkleinern der Galvanikpartikel verhindert wird und gröbere Filtersiebe mit höherer Förderleistung gleiche Reinigungseffekte erzielen können.

b) Die geringe Viskosität erlaubt die Applikation materialschonenderer Schmelzefiltrationsbedingungen (niedrigere Drücke und/oder Schmelzetemperaturen).

Das Lösungsmittel wird in geringen Mengen zugesetzt, so dass die Plastifizierung in nur leicht modifizierten Extrudern umgesetzt werden kann. Die Lösungsmittelrückgewinnung ist voraussichtlich über extrusionsbasierte Trocknungssysteme möglich.

Der folgende innovative Lösungsansatz ist geplant (s. Abbildung 1):

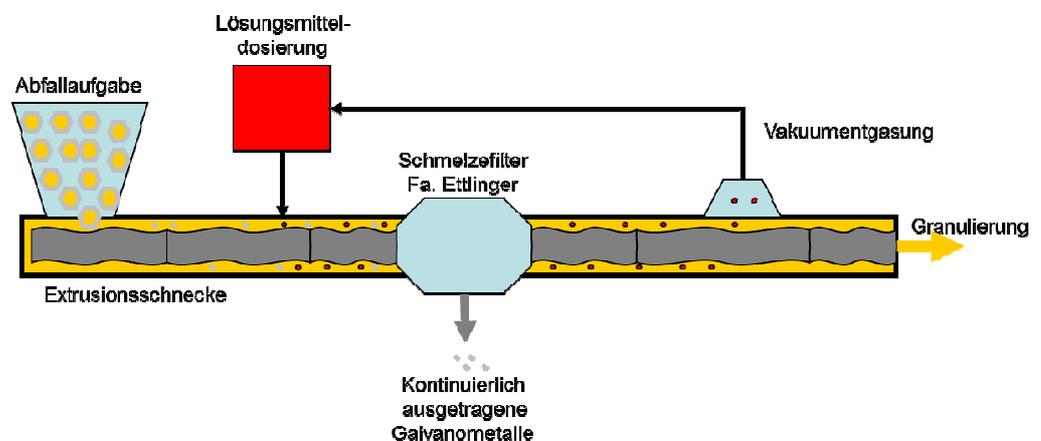


Abbildung 1: Prinzipskizze zur Schmelzefiltration gequollener Galvanikabfälle

Der zum Mahlgut verarbeitete Galvanikabfall wird in einem Extruder aufgeschmolzen und noch vor dem Schmelzefilter eine definierte Lösungsmittelmenge zudosiert. Alternativ erfolgt die Dosierung in einem vorgeschalteten Mischer. Die resultierende niedrigviskose Schmelze wird dann mit dem hochkapazitiven kontinuierlichen Schmelzefilter der Fa. Ettlinger filtriert.

Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Vakuumentgasungsdom aus der Schmelze entfernt und das Polymer am Ende der Extrusionsschnecke granuliert. Der Filterkuchen mit hohen Gehalten an Chrom, Nickel und Kupfer wird durch ein rotierendes Filtersystem kontinuierlich ausgetragen und steht für die im Stand der Technik genannten Ätzverfahren bereit, um die Metalle im Kreislauf zu führen.

Im Projekt besteht Entwicklungsbedarf im Hinblick auf die Anlagensicherheit, da die kennzeichnungsfreien Lösungsmittel u.U. Temperaturen über dem Flammpunkt (allerdings deutlich unter dem Zündpunkt) ausgesetzt sind. Weiterhin ist sehr wenig über die Auswirkung von Lösungsmittelanteilen auf die Schmelzeviskosität bekannt. Hier sind effektive und sichere Lösungsmittelformulierungen zu testen und optimale Dosierungen zu entwickeln, die einerseits eine ausreichende Viskositätsniedrigung bewerkstelligen können, andererseits aber auch möglichst einstufig im Vakuum aus der Schmelze entfernt werden können. Solch ein enger Lösungsmittelkreislauf könnte die vorzuhaltenden Lösungsmittelmengen in der Produktion sehr gering halten.

Zudem lagen zu Projektbeginn keine Erkenntnisse über die Langzeitstabilität der anvisierten Lösungsmittelformulierungen bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Polymerschmelzen vor.

2. Hauptteil

Das Projekt wurde in drei Projektphasen unterteilt:

- eine Labor- und kleintechnische Phase,
- eine technische Optimierungsphase und
- eine Demonstrationsphase mit Musterproduktion zur Vorbereitung der technischen Umsetzung.

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

Kennung	Projektüberblick	Verantwortlich	PM IVV	PM Sysplast	PM WAFA	Projektphasen																									
						Feb	Mrz	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	Mrz	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan		
1	Bereitstellung sortierter Galvanikkunststoffe					■																									
2	Materialsortierung, Vermahlung	WAFA	0,1		0,2	■																									
3	Ausschusstastistik / Verträglichkeitsuntersuchungen	WAFA	0,2		0,2	■																									
4	Prozessentwicklung Polymerquellungs-filtration					■																									
5	Quellversuche und MFL-Messungen	IVV	1,5			■																									
6	Rheologische Untersuchungen	IVV	1,5			■																									
7	Kleintechnische Tests	IVV	1,5	0,5		■																									
8	Werkstoffprüfung	WAFA			0,4	■																									
9	Analytik auf Galvanometalle	IVV	1,5			■																									
10	Meilenstein 1					◆																									
11	Materialstrommanagement				0,1	■																									
12	Optimierungsarbeiten					■																									
13	Verfahrensoptimierung	IVV	3	0,5	0,2	■																									
14	Produktoptimierung	IVV	2,5	0,2	0,2	■																									
15	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	WAFA	0,3	0,2	0,1	■																									
16	Meilenstein 2					◆																									
17	Musterproduktion	IVV	1,2	0,4		■																									
18	Umsetzungsplanung	WAFA	0,3	0,2	0,1	■																									
19	Öffentlichkeitsarbeit und Dokumentation	IVV	1,5			■																									

Abbildung 2: Zeit- und Ressourcenplan der Arbeitspakete

2.1 Projektphase 1

2.1.1 Bereitstellung sortierter Galvanikabfälle

WAFA stellte Sysplast zwei Octabins mit geschredderten Galvanikkunststoffen für Testzwecke zur Verfügung. Ein Octabin enthielt ca. 300 kg PC/ABS, der zweite ca. 500 kg ABS. Das Fraunhofer IVV erhielt für Laborversuche neben Testmustern vermahlener galvanisierter PC-ABS und ABS-Typen (je 25 kg), noch Mahlgüter nicht galvanisierter ABS und PC/ABS-Spritzgussteile.

2.1.2 Ausschussstatistik

Wafa erfasst seit 2009 laufend die Ausschussmengen galvanisierter Kunststoffe. In diesem Zeitraum schwanken die Werte zwischen 5 und 28 Tonnen pro Monat. Bei Wafa erfolgt seit Projektbeginn eine genaue Erfassung der verwendeten PC-ABS und ABS-Typen sowie der entsprechenden Ausschussmengen. Generell ist hier festzuhalten, dass auf ABS der größte Anteil der galvanisierten Kunststoffe entfällt und hier vorwiegend 2-3 verschiedene Typen verwendet werden. Dies erleichtert die bei einer technischen Umsetzung des Vorhabens anvisierte getrennte Erfassung der Polymerabfälle nach Typen erheblich. Eine Umfrage im Fachverband Galvanisierte Kunststoffe (FGK) zeigte, dass bei sieben deutschen Herstellern zusammen etwa 80-100 Tonnen an Ausschuss galvanisierter Kunststoffe pro Monat anfallen. Auf Wafa entfällt dabei ein Anteil von durchschnittlich 18%.

Tabelle 3: Galvanoschrottmengen bei Wafa von 2009 bis Juni 2011.

Monat	Menge [kg]		
	2009	2010	2011
Januar	14.303	10.710	18.900
Februar	10.060	9.050	17.720
März	15.145	18.100	18.870
April	7.075	16.510	12.170
Mai	5.480	12.670	13.138
Juni	16.705	15.025	20.680
Juli	19.140	21.270	16.510
August	7.810	18.308	10.660
September	13.010	9.670	15.940
Oktober	18.230	28.320	12.670
November	11.190	19.080	21.140
Dezember	10.280	14.400	0
Gesamt [kg/a]	148.428	193.113	178.398

2.1.3 Laborversuche zum Einfluss der Quellung auf das Schmelzefließverhalten

Beim kick-off-Meeting zum Projekt bei Sysplast wurden die Octabinproben eingehend begutachtet. Es fiel auf, dass sich ein Teil der Galvanikschicht allein durch die mechanische Beanspruchung beim Schreddern und den nachfolgenden Transport von der Kunststoffoberfläche ablöst. Es wurden daher Untersuchungen dazu beschlossen, in welchem Ausmaß eine gezielte mechanische Beanspruchung kostengünstig zur Trennung der Galvanikschicht beitragen könnte.

Im Labor wurden dazu eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die zeigen konnten, dass ein Anteil von bis maximal 5 % allein durch den

Schreddervorgang und den Transport abgelöst wurden und durch Siebung abtrennbar sind. Eine Abtrennung weiterer Galvanikschichtmengen wurde allerdings nur bei mechanischer Beanspruchung tiefgekühlter Mahlgüter beobachtet. Da dieser Ablauf auch nur ca. 5% des Galvanikmaterials zugänglich machte und eine Kryovermahlung als sehr kostspielig angesehen wird, wurde auf weitere Laborversuche verzichtet.

Bei der Besichtigung der Sysplast-Anlagen am Projektstart wurde eruiert, dass noch kein Aggregat für die Entgasung lösungsmitteldotierter Galvanikkunststoffabfälle integriert ist und bei positivem Projektverlauf noch zu beschaffen wäre.

Erste Laborversuche konzentrierten sich daher darauf, Mahlgüter mit geringen Mengen verschiedener Lösungsmittel und Weichmacher zu beaufschlagen und diese Mischungen mithilfe eines Schmelzflussmessgeräts zu charakterisieren. So gelang es einerseits, hochsiedende Lösungsmittel zu ermitteln, die sowohl zu signifikant höheren Schmelzflüssen (max. Erhöhung um Faktor 7) führten und gleichzeitig einen sicheren Betrieb bei den vorgesehenen Betriebsbedingungen erlauben. Weiterhin wurden zwei Weichmacher identifiziert, die in ersten technischen Versuchen als Modell für ein Lösungsmittel eingesetzt werden können, d.h. die gleiche Wirkungen auf den Schmelzindex haben wie die favorisierten Lösungsmittel.

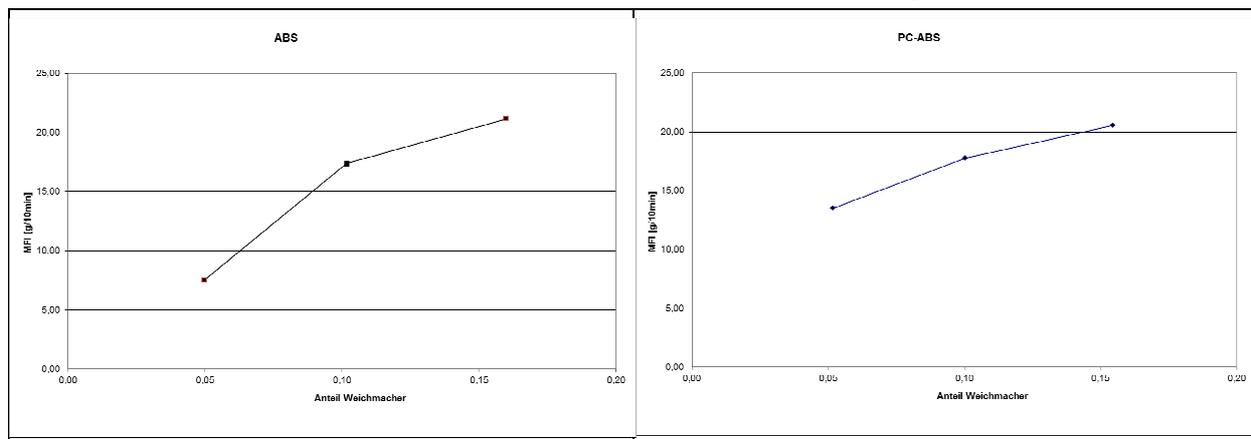


Abbildung 3: Anstieg der Schmelzflussindizes (MFI) in Abhängigkeit von der zugegebenen Weichmachermenge, links dargestellt für ABS, rechts für PC/ABS

2.1.4 Rheologische Untersuchungen

Das Messsystem Schmelzflussindex war zwar sehr einfach in der Handhabung, erwies sich aber in Bezug auf die Bestimmungen zur Konzentrationsabhängigkeit als zu ungenau. Daher wurden anschließend mit den besten Weichmachern und Lösungsmitteln rheologische Versuche im Messkneten durchgeführt (siehe Abbildung 4). Da hier eine genauere Dosierung und höhere Einwaagemengen einsetzbar waren, konnten in Abhängigkeit von der dotierten Lösungsmittel- bzw. Weichmacher-Mengen deutliche Unterschiede der auftretenden Drehmomente ermittelt werden. Eine

Zugabe von 8% Weichmacher ergab so z.B. eine Halbierung des Drehmomentes im Messkneter. Mit einem der favorisierten Lösungsmittel wurde die Halbierung des Drehmomentes mit nur 5%iger Dotierung erreicht (siehe Abbildung 5).

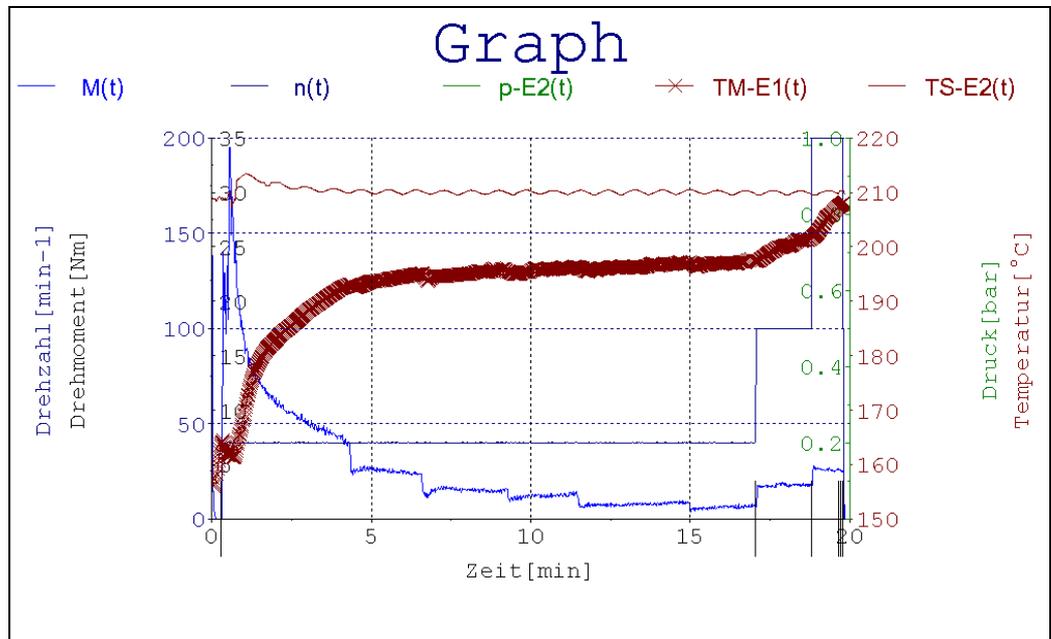


Abbildung 4: Beispielhafte Abnahme des Drehmomentes (blau) im Messkneter bei sukzessiver diskontinuierlicher Zugabe definierter Weichmachermengen

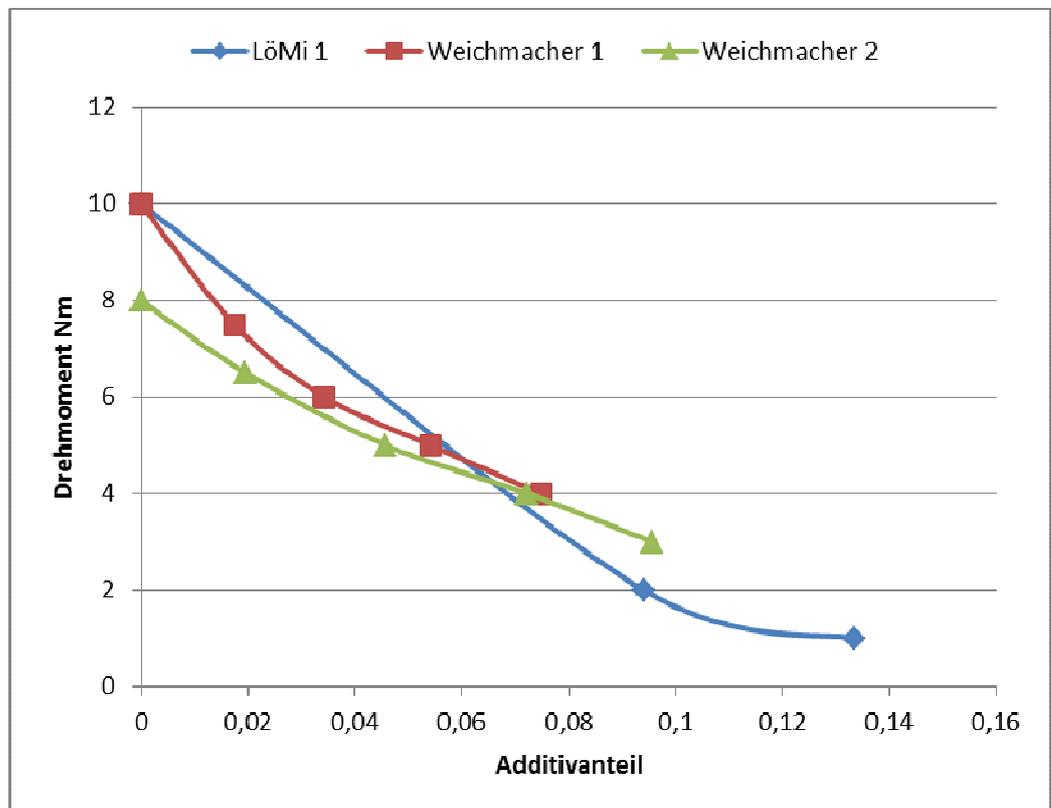


Abbildung 5: Abnahme des Drehmoments in Abhängigkeit vom Additivanteil

2.1.5 Kleintechnische Tests

In ersten kleintechnischen Tests wurden mit Weichmachern beaufschlagte galvanikfreie Mahlgüter der WAFA in einer Spritzgussanlage der Sysplast getestet. Aus Sicherheitsgründen wurde zunächst auf den Einsatz der Lösungsmittel verzichtet. Der aus den Laborversuchen viskositätserniedrigende Effekt der Weichmacher wurde experimentell bestätigt. Der Dosierdruck der Spritzgussanlage reduzierte sich um 33%.

Ein wichtiges Ergebnis der orientierenden Versuche war, dass aufgetrommelte flüssige Weichmacher die Rieselfähigkeit des Granulats mindern und teilweise zur Brückenbildung führen. Abhilfe schaffte hier eine thermische Vorbehandlung des Materials, bei der die Weichmacher oberflächlich in das Granulat hineindiffundieren können.

Zur technischen Prüfung des Verfahrenskonzepts wurden schließlich 900 kg Mahlgut (ABS natur, nicht galvanisiert) mit 10% Weichmacher compoundiert. Mithilfe eines Taumelmischers gelang dies in zwei Schritten, das heißt, die 900 kg wurden in zwei Schritten mit jeweils 50 kg vermengt. Diese Mischung wurde dann auf der Extrusionsanlage der Sysplast compoundiert. Die im Materialeinzug der kleineren Spritzgussanlage beobachtete Brückenbildung war hier aufgrund größerer Einzugsquerschnitte kein Hindernis mehr.



Abbildung 6: Verwendeter Taumelmischer zur Weichmacherdosierung

Für den eigentlichen Filtrationsversuch wurden fünf Mischungen aus dem Mahlgut eines galvanisierten ABS der WAFA mit dem compoundierten weichgemachten ABS hergestellt. Diese Mischungen wurden mit jeweils zwei Förderleistungen verarbeitet und über den kontinuierlich arbeitenden Ettlinger-Schmelzefilter gereinigt (s. Tabelle 4). Bei 40% Galvanikanteil wurden erhöhte Drücke vor dem Filter festgestellt, so dass zur Schonung der Maschinen keine Tests mit noch höheren Galvanikanteilen durchgeführt wurden.

Tabelle 4: Kleintechnische Filtrationsversuche

Versuchsnummer	Anteil galvanisierter Kunststoff	Förderleistung des Extruders	Förderleistung des galvanisierten Kunststoffs
	%	kg/h	kg/h
V1.1 a	10	200	20
V1.1 b	10	400	40
V2 a	20	200	40
V2 b	20	400	80
V3a	30	200	60
V3b	30	350	105
V4 a	40	150	60
V4 b	40	300	120
V5 b	35	300	105
V5 a	35	150	52,5

Die filtrierte Schmelze wurde granuliert und einzeln beprobt. Ebenso wurde für jeden Versuch ein zugehöriges Reject beprobt. Rein augenscheinlich ergab der Versuch ein sehr positives Ergebnis (vgl. Abbildung 7).



Abbildung 7: Filter-Reject (oben) und filtriertes Granulat (unten)

2.1.6 Werkstoffprüfungen

Für die Werkstoffprüfung wurde das weichmacherhaltige Produkt mit ABS Mahlgut auf 1% Weichmachergehalt in der Mischung verdünnt. Die Werkstoffprüfungen umfassten die Ermittlung von MFR, Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C) und die Erichsenprüfung, Standardverfahren bei Sysplast.

Tabelle 5: Werkstoffdaten der filtrierten ABS Recyclate (Pal ist die Abkürzung für den eingesetzten Weichmacher)

	MFR	Charpy	Erichson warm	Erichson kalt
	220°, 10 kg	Kerbschlag, 23°		
ABS Natur	13,2			
ABS 5% Pal	26,5			
ABS 10% Pal	49			
V1a	20,5	22,2	19,5	18
V1b	17,5	22,5	20	
V2a	16	25,5	19	18
V2b	13,6	24,5	20	18
V3a	14,5	25,1	18,5	18,5
V3b	24,6	26,3	20	17
V4a	27,6	27,2	20	18
V4b	22,7	24	20	14
V5a	27,8	28	19	17,5
V5b	26,4	24,9	20	18

Die erreichten Materialkennwerte liegen im Bereich guter ABS-Mahlgüter. Eine negative Auswirkung etwaiger Restmetallgehalte auf die mechanische Recyclatqualität konnte nicht festgestellt werden.

2.1.7 Analytische Tests

Die Produkte und Edukte wurden ohne weitere Verdünnung vermahlen und homogenisiert und mittels Röntgenfluoreszenz analysiert. Die Analyseergebnisse sind in den folgenden Abbildungen zusammengefasst.

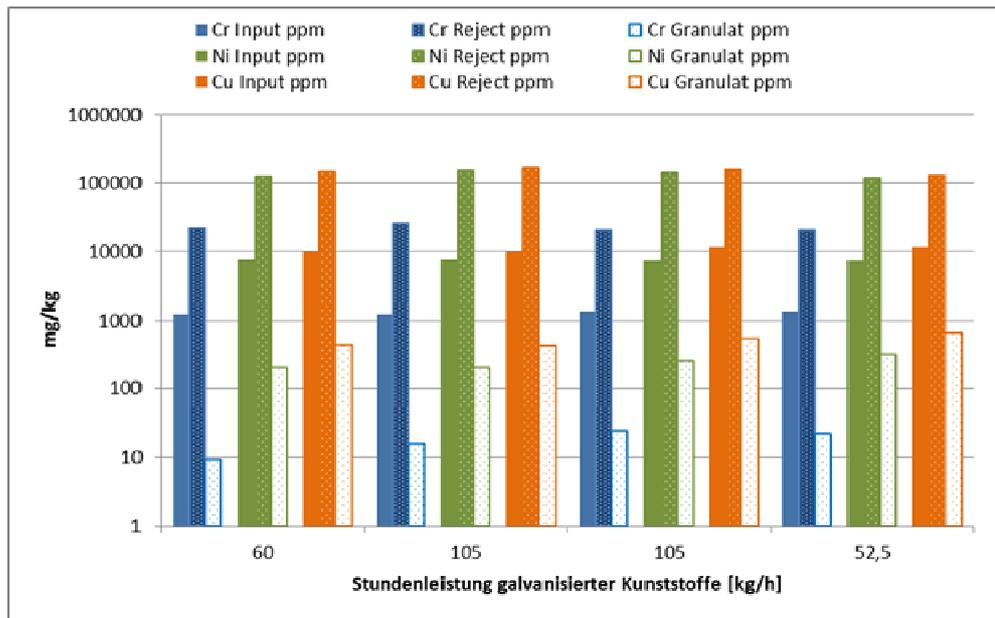


Abbildung 8: Halblogarithmische Darstellung der Metallgehalte in Input, Rejecten und Regranulaten bei variabler Stundenleistung galvanisierter Kunststoffe

Abbildung 8 zeigt, dass die Metallgehalte in den Rejecten weit über und in den Regranulaten weit unter den Inputgehalten liegen, und belegt die optisch beobachtete technische Machbarkeit des Verfahrensansatzes.

Aus Abbildung 9 wird ersichtlich, dass durchweg über 94% (95%, 98%) der im Input befindlichen Metalle (Kupfer, Nickel, Chrom) über die Filtration abgetrennt wurden.

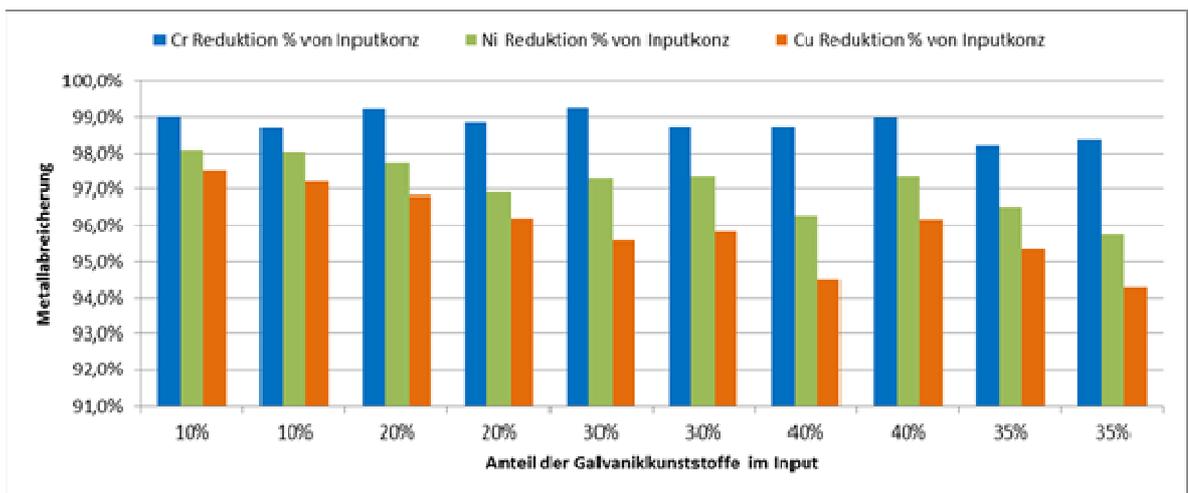


Abbildung 9: Erzielte Reduktion der Galvanikmetalle in Regranulaten

Abbildung 10 zeigt den leichten Anstieg der Metallgehalte im Reject mit steigender Förderleistung des galvanisierten Kunststoffs. Dies deutet darauf hin, dass die Filterkapazität noch nicht erreicht wurde.

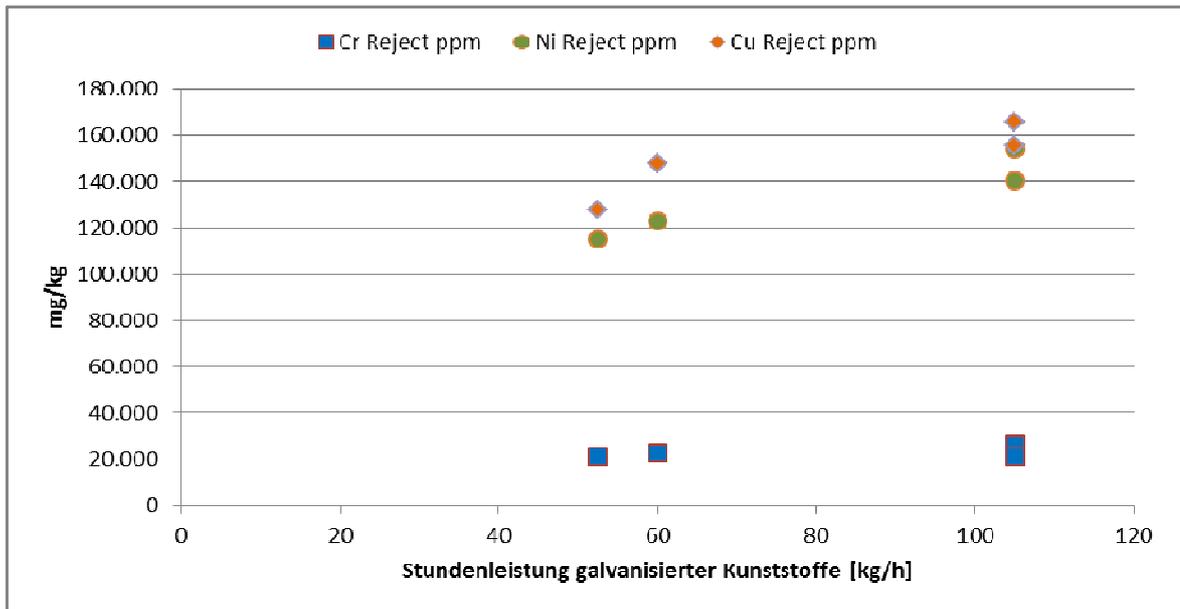


Abbildung 10: Anstieg der Metallgehalte im Reject mit steigender Stundenleistung der Galvanikmetalle

In Abbildung 11 erkennt man keine Abhängigkeit der Metallgehalte im Regranulat von der Stundenleistung galvanisierter Kunststoffe. Da die Weichmacher über den nicht galvanisierten Anteil ins Produkt eingebracht wurden, sinkt der Weichmachergehalt mit der Stundenleistung der galvanisierten Kunststoffe. Demzufolge zeigt sich auch im Hinblick auf den Weichmachergehalt im Produkt kein Einfluss auf die Metallgehalte. Trotz hoher Förderleistung des Galvanikmaterials lagen die Metallgehalte in den Regranulaten unter 500 ppm.

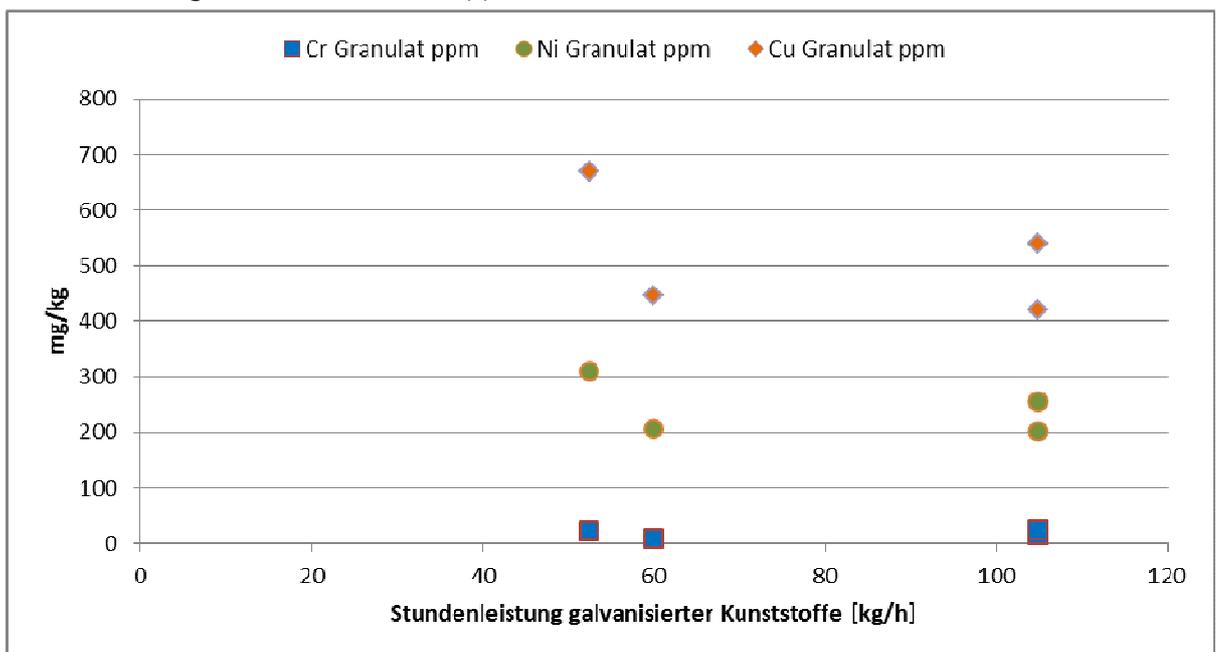


Abbildung 11: Fehlende Abhängigkeit der Metallgehalte im Regranulat von der Stundenleistung galvanisierter Kunststoffe

2.1.8 Fazit Phase 1 / Meilenstein 1

Der erste Projekt-Meilenstein wurde aufgrund dieser Ergebnislage erreicht, da die technische Machbarkeit belegt werden konnte und das technische Ziel von Restmetallgehalten unter 500 ppm erreicht wurde.

Allerdings ist festzuhalten, dass das Galvanikmaterial mit galvanikfreiem Mahlgut zu verdünnen ist. In Phase 1 wurde ein maximaler Anteil von 40 Gewichtsprozent im Input erreicht.

Die nicht beobachtete Abhängigkeit der Metallrestgehalte im Recyclat vom Weichmachergehalt legt weiterhin nahe, neben den beobachteten Dotierungen von Weichmachern oder Lösungsmitteln auch additivfreie Varianten zu testen.

2.2 Projektphase 2

2.2.1 Materialstrommanagement

Wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt, erfasst Wafa seit 2009 systematisch die Ausschussmengen galvanisierter Kunststoffe. Diese Arbeiten bildeten die Basis für das im Rahmen von FiltraSolv eingeführte Materialstrommanagement. Der Ausschuss jedes einzelnen Bauteils aller Wafa-Standorte geht als Meldung in die Ausschussdatenbanken des Qualitätsmanagements ein, welche als Grundlage sämtlicher Qualitäts- und Materialstrommanagement-bezogener Auswertungen herangezogen werden. Da für jeden Artikel Material und Gewicht hinterlegt sind, kann für jeden beliebigen Zeitraum die Ausschussmenge der einzelnen ABS und PC/ABS-Typen ermittelt werden. Diese Mengen werden monatlich erfasst, wobei die Differenzierung zwischen den Materialtypen erst seit April 2012 durchgeführt wird, da für den bisherigen Verwerter des Galvanikschrotts eine differenziertere Trennung nicht erforderlich war. Die Sortierung der Bauteile unterschiedlicher Materialtypen selbst erfolgt seither direkt in der Produktion, a) bei der Kontrolle der Teile sowie b) bei der täglich durchgeführten Ausschussbegehung (siehe Abbildung 12, Seite 25). In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die entsprechenden Ausschussmengen seit 2009 aufgeführt

Tabelle 6: Galvanoschrottmengen bei Wafa von 2009 bis Juni 2013.

Monat	Menge [kg]				
	2009	2010	2011	2012	01 - 06/2013
Januar	14.303	10.710	18.900	11.520	14.936
Februar	10.060	9.050	17.720	20.788	17.638
März	15.145	18.100	18.870	12.794	15.652
April	7.075	16.510	12.170	16.217	12.695
Mai	5.480	12.670	13.138	16.915	11.823
Juni	16.705	15.025	20.680	13.450	12.461
Juli	19.140	21.270	16.510	19.538	
August	7.810	18.308	10.660	4.310	
September	13.010	9.670	15.940	17.676	
Oktober	18.230	28.320	12.670	10.060	
November	11.190	19.080	21.140	11.169	
Dezember	10.280	14.400	0	12.182	
Gesamt [kg/a]	148.428	193.113	178.398	166.619	85.205 (1. HJ)
Mittel [kg/Monat]	12.369	16.093	14.867	13.885	14.201

Tabelle 7: PC/ABS- und ABS-Mengen bei Wafa ab April 2012.

Jahr	Ausschuss PC/ABS [kg]	Ausschuss PC/ABS in %	Ausschuss ABS [kg]	Ausschuss ABS in %	Ausschuss gesamt [kg]
01-03/2012	-	-	-	-	45.102
04-12/2012	1.665	1,4	119.852	98,6	121.517
2013 (1. HJ)	2.406	2,8	82.799	97,2	85.205

Es ist augenscheinlich, dass galvanisierte ABS-Teile inzwischen für 97% des Galvanoschrotts verantwortlich sind. Eine Konzentration auf das Recycling dieses Stoffstroms ist damit angezeigt.

Weiterhin wurden die Galvanoschrottmengen bei im Fachverband Galvanisierte Kunststoffe (FGK) organisierten Kunststoffgalvanisierern abgefragt. Bei acht deutschen Herstellern fallen zusammen etwa 110-150 Tonnen Ausschuss galvanisierter Kunststoffe pro Monat an, auf Wafa entfällt dabei ein Anteil von durchschnittlich 18%.

Tabelle 3 zeigt die Jahresmengen der acht FGK-Mitglieder, die mit Ausnahme des Krisenjahres 2009 bei über 1.500 t/a liegen.

Tabelle 8: Galvanoschrottmengen der FGK-Mitglieder von 2009 bis Juni 2013.

Jahr	2009	2010	2011	2012	01 bis 06/2013
Gesamtmenge [kg/a]	1.325.793	1.754.867	1.582.389	1.757.135	324.443*
Mittelwert [kg/Monat]	110.483	146.239	131.866	146.428	54.074*

* unvollständig



Abbildung 12: Heutige Ausschusssortierung im betrieblichen Alltag der WAFA

2.2.2 Optimierungsarbeiten

Verfahrensoptimierung

Die Verfahrensoptimierungen zielten zunächst auf den Einsatz lösungsmittelfreier Additive wie Weichmachern, da der Lösungsmiteleinsetz im technischen Maßstab vor einer endgültigen Investitionsentscheidung maßgebliche Umbauarbeiten bedingt hätte. Weiterhin erweisen sich Recyclate mit verdünnten Weichmachergehalten als technisch gut einsetzbar.

Zunächst wurden DiNP, DiNCH und Weißöl als Weichmacheroptionen getestet. Diese wurden jeweils zu 5 Gew% auf eine Mischung aus Galvanikmaterial (30 Gew%) und ABS-Mahlgut (63 Gew%, ebenfalls Produktionsabfälle der Wafa) aufgetrommelt und die Mischung schmelzefiltrierte.

Alternativ dazu wurde eine additivfreie Mischung mit ABS-Mahlgut getestet. Dabei kamen zwei ABS-Mahlgüter zum Einsatz:

- eine Sondervariante mit einem erhöhten MFI Wert von 60 g/10 min (220°V, 10kg) sowie
- ein marktübliches ABS-Mahlgut mit einem MFI von ca. 20 g/10min.

Diesen Mahlgütern wurde jeweils ein von 10 auf 30 Gew% steigender Galvanoschrottanteil beigemischt und die Gesamtfraction über den Schmelzefilter gefahren.

Die Zusammensetzungen der im Rahmen der technischen Verfahrensoptimierung eingesetzten Inputfraktionen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Versuchsplan zur Verfahrensoptimierung

	Beschreibung	Komponenten			Mischen	Extrusionsbedingungen
		galv ABS	ABS-Mahlgut	Additiv		Förderleistung
Versuch 1	Weichmacher DiNP	30	65	5	Mischer Sysplast	300
Versuch 2	Weichmacher DiNCH	30	65	5		300
Versuch 3	Weichmacher Weißöl	30	65	5		300
Versuch 4	ohne Weichmacher ABS MFI 60, Anteil steigern im Prozess	10 - 30	90 - 70	0	Extruder	300
Versuch 5	ohne Weichmacher, ABS natur MFI <20, Anteil steigern im Prozess	10 - 30	90 - 70	0	Extruder	300

Die Produkte wurden auf den MFI und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf Metallrestgehalte untersucht. Die filtrierte Regranulate wurden für Materialprüfungen nach Charpy und Erichsen zu Testplatten verspritzt. Die Weichmachervarianten wurden dazu wieder auf einen Weichmachergehalt von 1 % verdünnt.

Die Testreihe ergab für die Weichmachervarianten hinsichtlich der werkstofflichen Eigenschaften gut vergleichbare Werte zur Phase 1 (vgl. Abbildung 13). Die weichmacherfreie Alternative mit gering viskosem ABS (MFI 60) zeigte deutlich verschlechterte Materialeigenschaften, die allerdings auf den Qualitätsabbau der ABS-Sondervariante zurückgeführt wurden.

Der Einsatz des marktüblichen Mahlgutes allerdings zeigt Materialkennwerte, die gut vergleichbar waren mit den Weichmachervarianten.

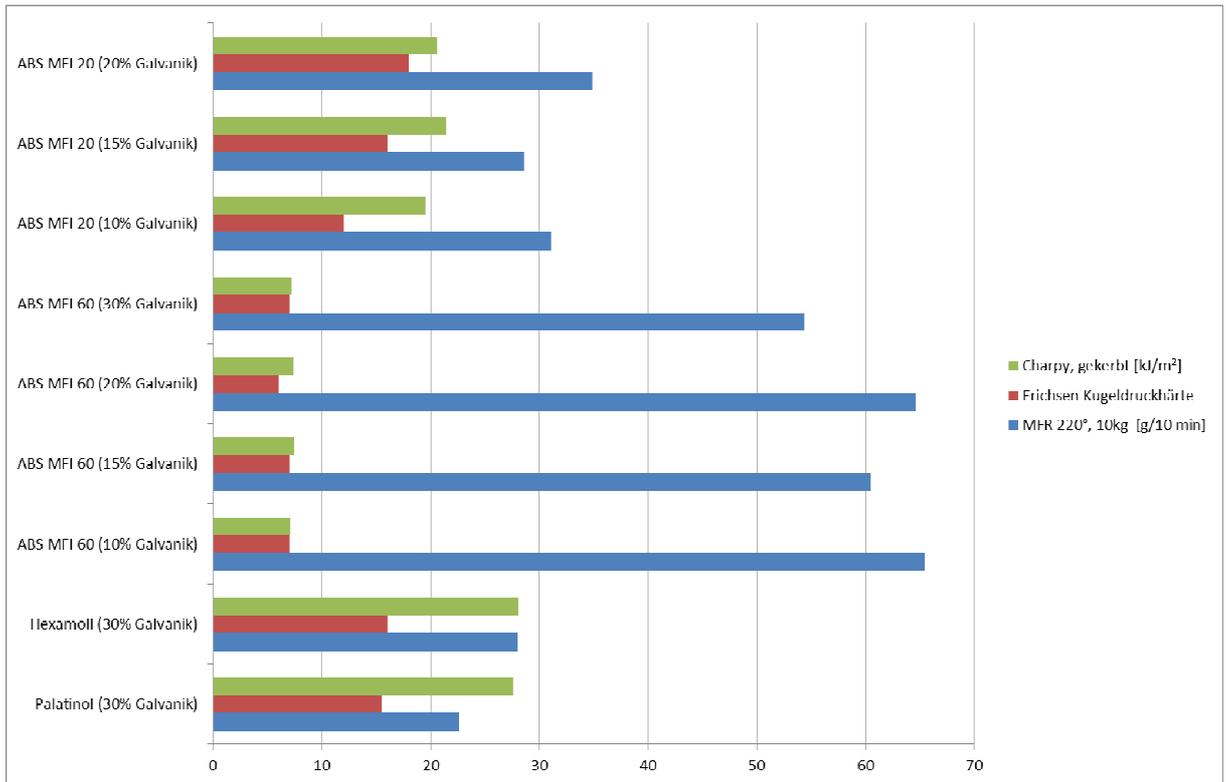


Abbildung 13: Materialkennwerte der Produkte der Verfahrensoptimierung

Hinsichtlich der Metallrestgehalte war die Testreihe weniger erfolgreich als die Vorversuche. Die Werte lagen bis zu Faktor drei über den Gehalten der Phase 1 (Abbildung 14). Dies galt vor allem für die Weichmachervarianten und die additivfreie Variante mit ABS-Mahlgut (MFI 20). Allerdings war zwischen den letztgenannten Varianten kein Unterschied erkennbar, so dass sich die additivfreie Variante als einfachste und technisch leicht umsetzbare Methode herausstellte.

Der Einsatz eines Weichmachers, eines wenig viskosen ABS oder von Lösungsmitteln kann auf Basis der erhobenen Daten allerdings als sinnvolle Alternative dienen, um den Galvanik-ABS-Anteil im Input zu erhöhen.

Technische Tests mit Lösungsmitteln wurden aufgrund der Datenlage und der dazu notwendigen Umbaumaßnahmen zurückgestellt. Das Weichmachermodell hat die Machbarkeit eindeutig belegt und die Trocknung, d.h. die Abtrennung des Lösungsmittels mithilfe von Entgasungsextrudern wurde in einem parallel durchgeführten und vom BMBF geförderten Projekt (Polyressource) am Fraunhofer IVV eingehend belegt. Zudem wird das technisch notwendige Extrusionsequipment inzwischen z.B. von der Fa. Coperion angeboten. Damit liegen einerseits serienreife technische Erfahrungen und andererseits Richtpreisangebote für das benötigte Extrusionsequipment zur fundierten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vor.

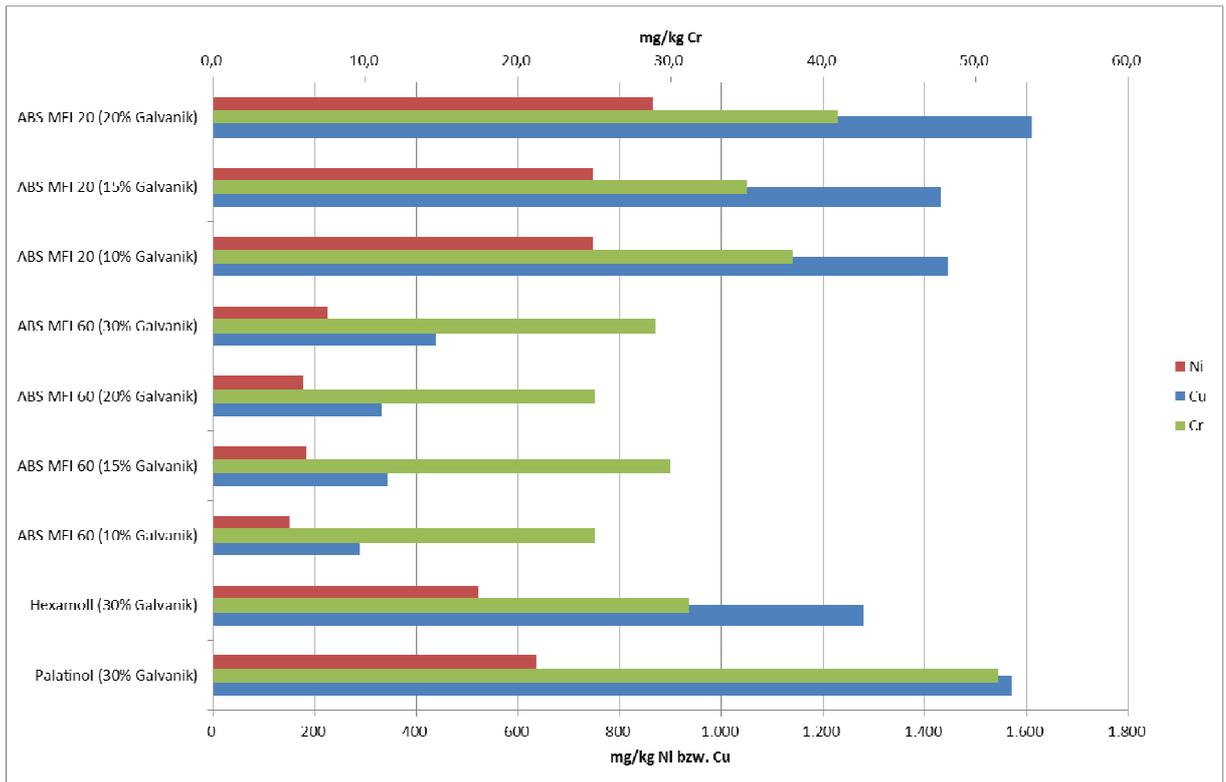


Abbildung 14: Restmetallgehalte der Produkte der Verfahrensoptimierung

Produktoptimierung

Arbeiten zur Produktoptimierung (z.B. Restabilisierung) waren auf Basis der erreichten Kennwerte zunächst nicht notwendig. Sowohl die Firmen Sysplast als auch WAFA könnten das Regranulat aufgrund der Kenndaten prinzipiell zur Produktion einsetzen. Auch weitere kunststoffverarbeitende Unternehmen wurden kontaktiert und bestätigten die gute Qualität des Regranulats.

Zum Beleg wurde bei WAFA ein Testprodukt aus dem Regranulat gespritzt und anschließend galvanisiert. Die strenge betriebsinterne Qualitätskontrolle konnte weder hinsichtlich des Spritzgusses noch im Hinblick auf die Galvanik Beanstandungen feststellen (s. Abbildung 15). Dies ist besonders erfreulich, da die Metallrestgehalte über dem anvisierten Wert von 500 ppm lagen. Dieser Zielparame-ter erwies sich daher als weniger kritisch.

Durch den beschriebenen technischen Ansatz fällt dem zur Verdünnung einzusetzenden ABS-Mahlgut eine qualitätsbestimmende Rolle zu. Optimalerweise werden hierzu Produktionsabfälle gleicher, nicht galvanisierter ABS-Typen eingesetzt. Diese sind entweder am Sekundärrohstoffmarkt in guter und gesicherter Qualität beziehbar oder fallen in kunststoffgalvanisierenden Betrieben wie WAFA direkt an. Bevorzugt sind Mahlgüter mit MFI-Werten von mindestens 20 g/10 min einzusetzen.



Abbildung 15: Spritzgussprodukt der Wafa aus dem in Phase 2 hergestellten Regranulat

Weiterhin wurde bei allen Verfahrensvarianten ein metallreiches Reject erzeugt. Der Metallgehalt wird dabei über die Filtereinstellungen bestimmt, vereinfacht dargestellt über das Verhältnis von Reject- und Inputmenge. Diese Filtereinstellung ist aber auf den spezifischen Input anzupassen und verlässliche Metallgehalte im Reject sind erst bei mehrstündiger Verfahrensdurchführung ohne Parameterwechsel zu bestimmen. Diese Produktoptimierung wurde im Zuge der Demonstrationsphase durchgeführt. Die kurzfristigen Versuchsvarianten (30 min ohne Parameterwechsel) in Phase 2 erzeugten Rejecte mit Gesamtmetallgehalten von 30-60%.

Orientierende Sondierungen bei zwei deutschen metallverwertenden Betrieben ergaben ein hohes Interesse am Reject und in einem Fall auch die Verwertungsoption ohne weitere Rejectbehandlung.

2.2.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der entwickelten Verfahrensvarianten wurden fünf Szenarien betrachtet und ihre jeweiligen Verarbeitungskosten berechnet (s. Abbildung 16). Aufgrund der bisher vorliegenden Daten zur Produktqualität wurde ein Produktmarktwert von ca. 1200 €/Tonne angenommen.

Szenario 1: Mischen des Galvanikschrotts mit günstigem ABS-Mahlgut

Bei dieser Variante wird galvanisiertes ABS der Wafa zu Mahlgut vermahlen, entstaubt und mit der dreifachen Menge an günstigem ABS-Mahlgut (Marktwert 600 €) vom Sekundärrohstoffmarkt vermischt. Das Gemisch wird schmelzefiltrierte, granuliert und am Sekundärrohstoffmarkt vertrieben. Die Verarbeitungskosten beinhalten daher die Einkaufskosten für beide Fraktionen, sowie die Kosten für Vermahlung und Schmelzefiltration. Sie wurden auf Basis der im Konsortium bekannten Konversionskosten der Einzelprozesse auf knapp über 1.000 € pro Tonne abgeschätzt.

Szenario 2: Mischen des Galvanikschrotts mit gutem ABS-Mahlgut

Diese Variante ist analog zu Szenario 1, geht aber von einem höherwertigen ABS-Mahlgut und daher von einem höheren Einkaufspreis (680 €) aus. Als Verarbeitungskosten wurden daher 1.100 € pro Tonne kalkuliert.

Szenario 3: Mischen des Galvanikschrotts mit sehr gutem ABS-Mahlgut

Szenario 3 ist technisch analog zu den Szenarien 1 und 2, geht aber von einem sehr hochwertigen ABS-Mahlgut zum Preis von 800 € pro Tonne aus. Als Verarbeitungskosten errechnen sich daher über 1.200 € pro Tonne.

Szenario 4: Mischen des Galvanikschrotts mit günstigem ABS-Mahlgut und Weichmachern

Diese Verfahrensvariante nutzt den Vorteil der Weichmacheradditive und kann höhere Galvanikanteile einsetzen. Allerdings ist ein zweites Compounding mit weichmacherfreiem ABS-Mahlgut notwendig, um den Weichmacheranteil auf 1% zu senken. Die Verarbeitungskosten enthalten im Vergleich zu denen der Szenarien 1-3 demnach die Kostenpositionen Weichmachereinkauf und zweites Compounding und belaufen sich auf über 1.300 € pro Tonne.

Szenario 5: Mischen des Galvanikschrotts mit günstigem ABS-Mahlgut und Lösungsmitteln

Diese letzte Verfahrensvariante beruht auf dem ursprünglichen Verfahrenskonzept. Sie nutzt den viskositätserniedrigenden Effekt des Lösungsmittels – kann daher hohe Galvanikanteile im Input verarbeiten - und geht von einer zweiten Compoundierung mit vollständiger Lösungsmittelentgasung aus. Eine Verdünnung mit weiterem ABS-Mahlgut ist im Unterschied zu Szenario 4 nicht notwendig. Die Verarbeitungskosten enthalten im Vergleich zu denen der Szenarien 1-3 die Kostenpositionen Abschreibung einer Lösungsmitteldosiereinheit und zweites Compounding mit Lösungsmittelentgasung (inkl. Kondensation der Lösungsmitteldämpfe). Hierbei wurde noch keine zusätzliche Investition für die Lösungsmitteldestillation eingerechnet. Die Verarbeitungskosten summieren sich trotzdem auf 1.400€ pro Tonne.

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung zeigt nur für die Varianten 1 und 2 eine wirtschaftliche Betriebsweise an. Die positiven Effekte der Weichmacher- oder Lösungsmitteldosierung auf den Galvanikanteil im Input werden durch erhöhten Verarbeitungs- und Investitionsaufwand nivelliert. Da die Produktqualitäten dieser einfachsten und technisch gut beherrschbaren Varianten ausreichend gut waren, um Produkterlöse über den Konversionskosten zu erzielen, wurde die Wirtschaftlichkeit des Recyclingansatzes positiv bewertet.

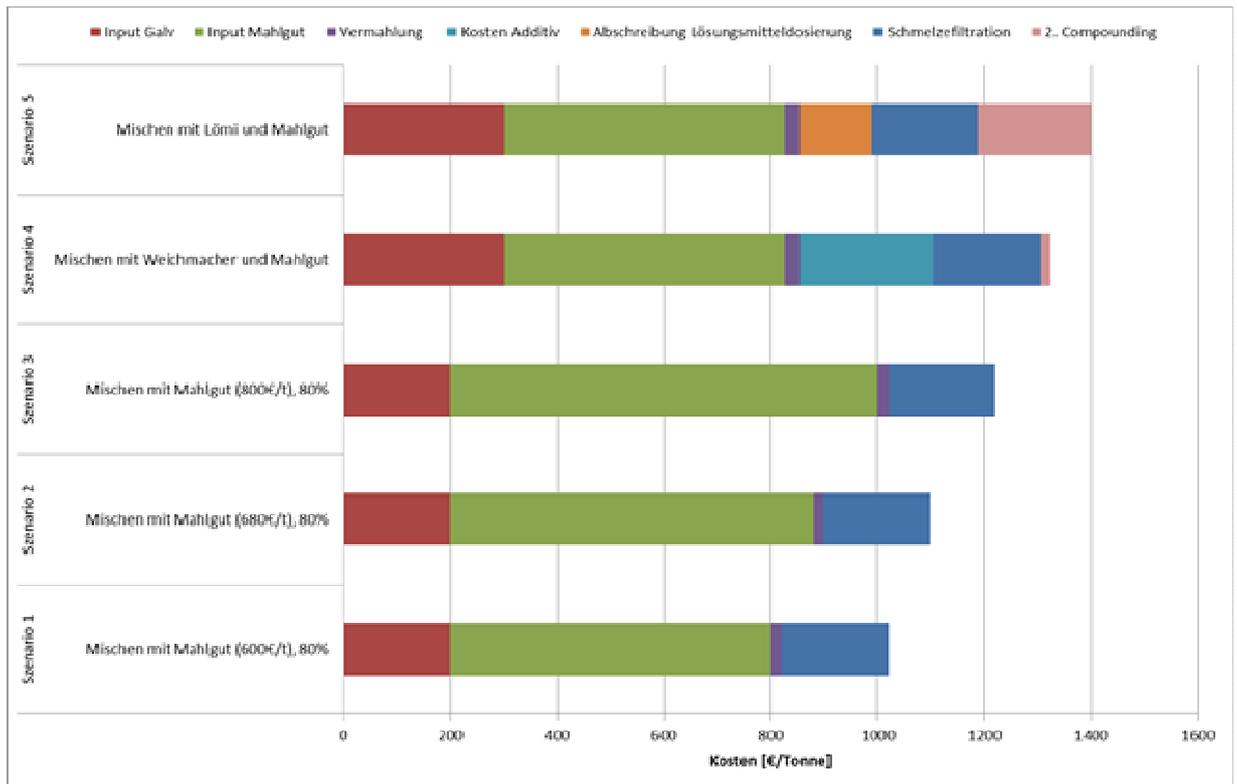


Abbildung 16: Verarbeitungskosten für die im Projekt entwickelten und diskutierten Verfahrensvarianten.

2.2.4 Fazit Phase 2 / Meilenstein 2

Mit optimierten Verfahrensvarianten ließen sich gute galvanisierte Kunststoffprodukte herstellen. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Verfahrensvarianten belegt die besonders günstigen Rahmenbedingungen für die technisch einfachste Variante.

Für die folgende Phase drei wurde deshalb beschlossen, die Verfahrensdemonstration und Umsetzungsplanung auf Szenario 2 zu basieren.

Eine Vermarktung des Rejectes ist gesichert. Aufgrund der im Vergleich zum Input kleinen Rejectmenge ist die Erlössituation für die Rejectfraktion in der Gesamtwirtschaftlichkeit allerdings unerheblich.

2.3 Projektphase 3

2.3.1 Musterproduktion

Die Musterproduktion erfolgte bei Sysplast in drei aufeinander folgenden Tagen mit ABS-Galvanikmaterial und ABS-Mahlgut der WAFA. Dabei wurde die zu Beginn getestete Dosierung des Galvanikschrotts von 80 kg/h auf 40-50 kg/h reduziert, da die erhöhte Schmelztemperatur nach der Filtration eine akzeptable Granulierung zunächst nicht zuließ.

Nach 10 Stunden wurden schließlich stabile Verfahrensbedingungen ermittelt, die sich auch in konstant geringen Metallrestgehalten von unter 50 ppm Chrom, unter 300 ppm Nickel und unter 620 ppm Kupfer widerspiegelten (s. Abbildung 17).

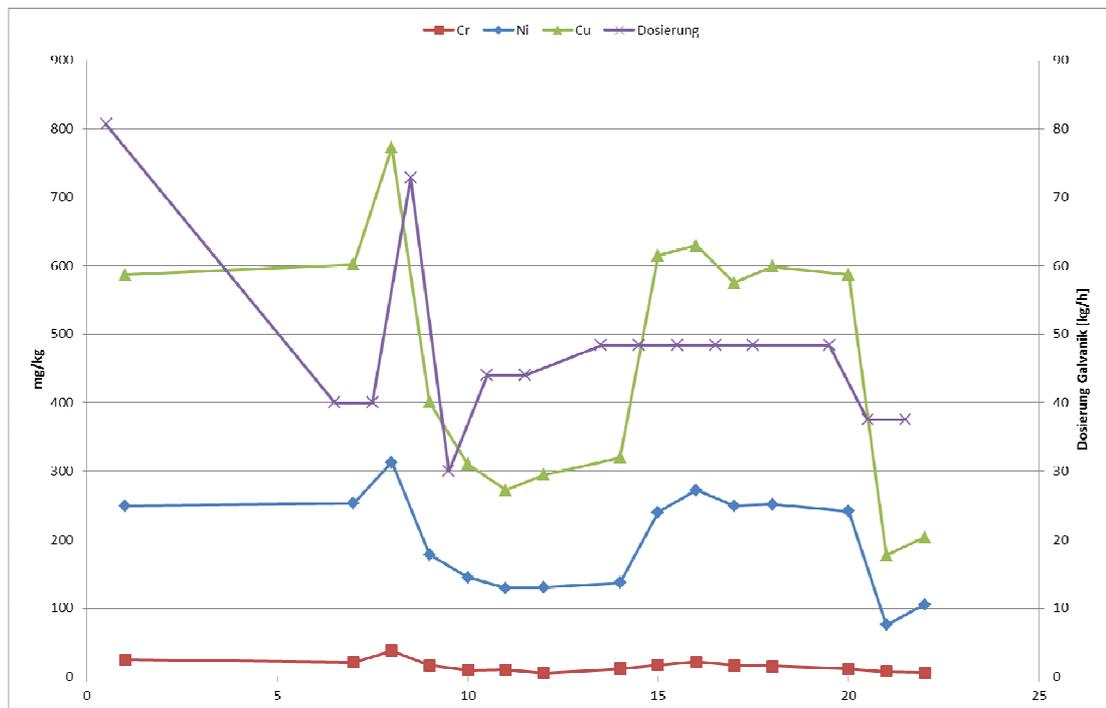


Abbildung 17: Monitoring der Regranulateigenschaften während der Musterproduktion

Die in der Wirtschaftlichkeitskalkulation der Phase 2 verwendeten Konversionskosten der Einzelprozesse konnten bestätigt werden, so dass keine Anpassung der Wirtschaftlichkeitsberechnung vorzunehmen war.

Aus den Granulaten wurde bei WAFA ein galvanisiertes Spritzgussteil erstellt. Es ist in Abbildung 18 dargestellt.



Abbildung 18: Galvanisiertes Produkt der Musterproduktion

Das Bauteil wurde anschließend in zwei Standard-Bewitterungsexperimenten ausgeprüft:

1) Salzsprühnebelprüfungen nach DIN EN ISO 9227 (CASS)

Mit Hilfe dieses Tests wurde die Korrosionsbeständigkeit ermittelt. Während der Prüfung befinden sich die Prüflinge in einer Kammer, in der bei einer Temperatur von 35 °C kontinuierlich eine 5%ige Kochsalzlösung mit kontrolliertem pH-Wert vernebelt wird. Der Sprühnebel enthält in der CASS-Testversion außerdem Kupferchlorid und Essigsäure. Der Nebel schlägt sich auf den Prüflingen nieder und überzieht diese mit einem korrosiv wirkenden Salzwasserfilm. Die Prüfdauer richtet sich nach der zu erwartenden Korrosionsbeständigkeit des geprüften Materialsystems und lag hier bei 48 h.

Nach Abschluß der Salzsprühnebelprüfung wurden die Prüflinge mit entionisiertem Wasser abgespült, um lose anhaftende Korrosionsprodukte zu entfernen. Visuell oder unter Verwendung mikroskopischer Verfahren wird dann der Korrosionsangriff auf das geprüfte Materialsystem beurteilt.

2) PV 1200

Die Prüfvorschrift PV 1200 der Volkswagen AG (VW und Audi) beschreibt einen zyklischen Klimawechseltest (+80°C / -40°C) an Fahrzeugteilen. Durch die PV 1200 wurde das Verhalten der Prüfteile bei Temperatur- und Feuchtwechsel beurteilt, beispielsweise hinsichtlich Rissbildung, Verformung und Ablösung. Der Test dient als Kurzzeit-Test mit Zeitrafferwirkung.

Das in Abbildung 18 dargestellte Produkt war in beiden Testsystemen ohne Befund.

2.3.2 Planung der industriellen Umsetzung

Zur Planung der industriellen Umsetzung wurden elf Industrieunternehmen kontaktiert, um das Regranulat oder das Reject qualitativ und monetär zu bewerten. Aus bilateralen Geheimhaltungspflichten mit mindestens einem der Forschungsnehmer können die Namen der Unternehmen hier nicht offengelegt werden.

Das Reject wurde von zwei Unternehmen getestet und von beiden Unternehmen qualitativ sehr positiv bewertet. Die Vergütung der Rejecte unterschied sich allerdings maßgeblich, so dass nur noch einer der Metallverwerter in die engere Umsetzungsplanung mit einbezogen wurde.

Neun Unternehmen wurden zur Bewertung und zum Einsatz der Regranulate kontaktiert. Zwei Unternehmen zeigten besonders hohes Interesse und testeten das Material inzwischen mehrfach positiv. Auch diese beiden Unternehmen werden nach heutigem Stand in die industrielle Umsetzung involviert werden.

Parallel kontaktierte Wafa seine Kunden, um sie für zunächst den testweisen und partiellen Einsatz der Regranulate in ihren bei Wafa produzierten Produkten zu gewinnen. Bis zum Projektende waren hier noch keine Entscheidungen gefallen.

Weiterhin wurde das Projekt im FGK vorgestellt und inzwischen zeigen mehrere Galvanikunternehmen Interesse an der im FiltraSolv Projekt entwickelten Recyclingschiene. Aufgrund der im Bericht dargestellten Mengen an Galvanikschrott, die allein acht der dort organisierten Unternehmen in Summe pro Jahr generieren, zeigt sich ein immenses Abfallvolumen für die industrielle Umsetzung.

Die technische Umsetzung soll daher nach dem aktuellen Stand der Planung mit einer Kooperation der beiden am Projekt beteiligten Unternehmen Wafa und Sysplast beginnen und ab dem dritten Quartal 2013 praktisch starten. In welchen neuen Produkten das Regranulat schließlich eingesetzt werden soll, war bis Projektende noch nicht absehbar.

2.4 Öffentlichkeitsarbeit (AP 15)

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

In 2012 wurde das Projekt zusammen mit einem anderen lösungsmittelbasierten Recyclingansatz für Produktionsabfälle von Polymerverbunden in der Fachzeitschrift Kunststoffe vorgestellt [5].

Ebenso hat die WAFA das Projekt und den aktuellen Projektfortschritt bei verschiedenen Treffen des FGK (Fachverband galvanisierte Kunststoffe) vorgestellt. Im Herbst 2013 wird das Projekt auf der Branchenmesse K'2013 präsentiert.

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

3. Fazit und Ausblick

Zusammenfassend wird festgestellt, dass im Projekt eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung für Produktionsabfälle galvanisierter Kunststoffe durchgeführt wurde. Das Verfahren erzeugt hochwertige Polymerregranulate und ein nickel- und kupferreiches Metall-Reject. Es entstehen keine nennenswerten Nebenprodukte. Neben guten technischen Daten für die Polymerrecyclate konnte für den entwickelten Prozess auch eine gute Wirtschaftlichkeit berechnet werden.

Hinsichtlich der industriellen Umsetzung laufen einerseits Verhandlungen mit verschiedenen Produzenten galvanisierter Kunststoffabfälle und sowie Kunststoffverarbeitern, die das Polymerrecyclat einsetzen würden. Andererseits prüft WAFA in Verhandlungen mit verschiedenen OEMs, ob auch die betriebsinterne Verwendung des hochwertigen Regranulats möglich ist.

Die Verwertung des Metallkonzentrats wurde exemplarisch bei einem Nickelverwerter geprüft. Die Vergütung liegt deutlich über dem kalkulierten Erlös für das Kunststoffrecyclat, so dass auch ein validierter erlösbringender Absatzweg für das erzeugte Reject besteht.

Aufgrund der guten Projektergebnisse hinsichtlich technischer Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit sowie die erfolgreiche Vernetzung von Kunststoff- und Metallrecyclern mit kunststoffgalvanisierenden Unternehmen (einschließlich des Fachverbands FGK) zeichnet sich eine baldige industrielle Umsetzung der Projektergebnisse bei den Projektpartnern WAFA und Sysplast ab, die aus heutiger Sicht auch von anderen Marktteilnehmern der Branche übernommen werden kann.

Hinsichtlich der Nutzung des Rejectes besteht ein Optimierungspotenzial, da zur Zeit eine pyrometallurgische Nutzung des metallreichen Rejects vorgesehen ist. Der Kunststoffanteil im Reject wird dabei nicht werkstofflich, sondern lediglich als Reduktionsäquivalent genutzt. Ab August 2013 werden IVV, WAFA, Sysplast und Nickelhütte Aue im Rahmen des Bayerischen Forschungsverbundes FORCYCLE die Aufwertung der Rejecte durch eine Inlösungnahme und Verwertung der Kunststoffmatrix testen.

Ziel ist es, eine Metallfraktion zu erzeugen, die direkt in der bereits praktizierten hydrometallurgischen Trennung von Kupfer und Nickel eingesetzt werden kann, um so den energetisch aufwendigen pyrometallurgischen Aufschluss zu umgehen.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Schmidt, Hans; Schlieper, Th.; Etterer, M.; Daub, J.: Entmetallisierung von metallisierten Kunststoffteilen unterschiedlicher Geometrie und Größe durch chemisches Ätzverfahren. Patent DE10237960A1, 14.08.2003.
- [2] Ostfalia, Institut für Recycling: Projekt: Recycling metallbeschichteter Kunststoffteile.
http://www.ostfalia.de/cms/de/ifr/not_in_menu/forschung_projekte_kunststoff_entschichtung.html.
- [3] Mäurer, A.; Schlummer, M.: Good as new. Waste Management World, May-June 2004, S. 33-44.
- [4] Mäurer, A.; Schlummer, M.: Aufbau einer flexiblen Pilotanlage zur selektiven Extraktion und Fällung von ABS und PC. Endbericht BayFORREST Vorhaben F161, 2004.
- [5] Menz, Lefèvre, Schlummer. Werte wiedergewinnen. Kunststoffe (7) 2012, 72-75