

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 689 380 A5

51 Int. Cl.⁶: B 29 B 017/00
B 03 D 001/06
B 03 B 001/00
C 08 J 003/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02247/95

22 Anmeldungsdatum: 03.08.1995

30 Priorität: 05.08.1994 DE A4427718
31.05.1995 DE A19519865

24 Patent erteilt: 31.03.1999

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.199973 Inhaber:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, Epplestrasse 225,
70546 Stuttgart (DE)72 Erfinder:
Stückrad, Björn, Ulm (DE)
Löhr, Karsten, Ulm (DE)74 Vertreter:
Isler & Pedrazzini AG Patentanwälte,
Stampfenbachstrasse 48, Postfach 6940,
8023 Zürich (CH)

54 Verfahren zum Sortieren von Kunststoffen aus einem Partikelgemisch unterschiedlicher Kunststoffe.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum sortenreinen Trennen von Kunststoffpartikeln aus einem Partikelgemisch von unterschiedlichen Kunststoffen durch Flotation. Dabei werden die Kunststoffpartikel zunächst im Hinblick auf eine sortenabhängige Veränderung ihres Benetzungsverhaltens behandelt, derart, dass die verschiedenen Sorten aus dem Partikelgemisch einzeln flotierbar sind. Dieses oberflächliche Behandeln der Kunststoffpartikel erfolgt erfindungsgemäss vor dem Flotieren und ausserhalb der Flotationseinrichtung auf trocken-physikalische Weise durch Plasmabehandlung des Partikelgemisches und anschliessendes Lagern. Durch das Lagern ergibt sich eine stoffspezifische Auffächerung des Benetzungsverhaltens. Das Kunststoffgemisch wird vor der Plasmabehandlung auf eine Partikelgrösse mit einem Durchmesser von 2 bis 12 mm zerkleinert. Das Partikelgemisch wird in einer losen Schüttung über etwa 5 bis 10 s in einer abgeschlossenen Behandlungskammer in Gegenwart eines mikrowellenangeregten Prozessgases, vorzugsweise Sauerstoff, bei einem Druck etwa 10 Pa plasmabehandelt. Die Plasmabehandlung des Partikelgemisches kann alternativ in freier Atmosphäre in Gegenwart von Luft bei kontinuierlicher Förderung des zu behandelnden Partikelgemisches durch eine Behandlungsstrecke hindurch erfolgen.

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Sortieren von Kunststoffen aus einem Partikelgemisch unterschiedlicher Kunststoffe nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, wie es beispielsweise aus der US-PS 4 046 677 als bekannt hervorgeht.

Das Bemühen, den Müllanfall durch Wiederverwertung von im Müll enthaltenen Kunststoffen zu verringern, hat dazu geführt, dass der Kunststoff des Mülls gesondert gesammelt und einer Wiederverwertung zugeführt wird. Dazu ist es erforderlich, die im gesammelten Müllkunststoff enthaltenen Kunststoffsorten zu trennen. In diesem Bemühen hat man verschiedene Trennverfahren entwickelt.

Die meisten der heute angewandten Trennverfahren basieren auf der Ausnutzung von Dichteunterschieden der einzelnen Gemischkomponenten, so zum Beispiel die Trennung von Kunststoffen mittels Schwimm-Sink-Trennung oder mittels Zyklonen/Hydrozyklonen (Albert Bahr, Erzmetall 33, 1980, S. 324-330). Derartige Verfahren versagen bei Kunststoffgemischen, deren Komponenten gleiche oder ähnliche Dichten aufweisen. Ein möglichst hochwertiger Wiedereinsatz von Kunststoffmüll erfordert jedoch eine möglichst sortenreine Trennung des Gemisches.

Ein anderes Selektionsmerkmal für die Sortierung von Kunststoffen stellt neben der Dichte die Benetzbarkeit der Kunststoffoberfläche dar. Dieses Selektionsmerkmal wird bei der Flotation ausgenutzt, indem das zerkleinerte Kunststoffgemisch in einer Flüssigkeit (üblicherweise Wasser) suspendiert wird und dort einem Strom von aufsteigenden Gasblasen (üblicherweise Luft) ausgesetzt wird. Diese Gasblasen lagern sich entsprechend der Benetzbarkeit der Gemischkomponenten selektiv an diese an. Gute Benetzbarkeit der Kunststoffoberfläche durch die Suspensionsflüssigkeit bedingt eine schlechte Blasenanlagerung und umgekehrt. Die meisten der heute verwandten Kunststoffe besitzen eine natürlich hydrophobe Oberfläche, das bedeutet, sie sind schlecht durch Wasser benetzbar, lagern also gut Blasen an und schwimmen dann zur Flüssigkeitsoberfläche auf. Eine selektive Blasenanlagerung und damit eine Sortierung in eine schwimmende und eine absinkende Fraktion erfordert eine selektive Modifizierung der natürlichen Benetzbarkeit der Kunststoffoberflächen. Bestehende Verfahren zur Sortierung von Kunststoffen mittels Flotation führen diese Oberflächenmodifizierung durch eine chemische Konditionierung der Kunststoffe in der Suspensionsflüssigkeit herbei. In diesem Zusammenhang sei auf die US-PS'n 4 046 677, 4 132 633, 4 167 477, 5 120 768, die CA-PS 2 073 951 oder die EP 0 535 419 A1 verwiesen, die sich mit der Flotationstrennung einzelner Kunststoffe aus unterschiedlichen Gruppen von Kunststoffgemischen befassen und die dazu erforderlichen Chemikalien und Behandlungsmethoden vorschlagen.

Bisher wurde die zur Sortierung mittels Flotation notwendige Oberflächenmodifikation der Kunststoffpartikel also stets nasstechnisch durch chemische Konditionierung erzielt, d.h., durch Zugabe von grenzflächenreaktiven Chemikalien direkt in die Flo-

tationszelle. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen wird die Flotationsflüssigkeit im Kreislauf gefahren. Üblicherweise muss neben der zur Oberflächenmodifikation benötigten sogenannten Drücker-Reagenz noch eine sogenannte Schäumer-Reagenz zugegeben werden, um die Ausbildung eines tragfähigen Schaumes zu ermöglichen. Die Konzentrationen beider Reagenzien sinken im Laufe der Zeit durch Schaum- und Kunststoffaustrag. Die unabhängige Regelung beider Konzentrationen auf ein jeweils optimales Niveau ist schwierig. Darüber hinaus müsste für jede Sorte von Kunststoffen jeweils ein geeigneter Satz von Reagentien, nämlich Drücker- und Schäumreagenz bereitgestellt werden, was jedoch nicht für alle Kunststoffsorten erfüllt ist. Im übrigen ist das Auffinden eines neuen, selektiv wirksamen Reagens, sehr aufwendig und teuer, zumindest dann, wenn dessen Selektionswirkung ausreichend hoch sein soll.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile zu beseitigen und das gattungsgemäss zugrundegelegte Verfahren dahingehend zu verbessern, dass weniger Chemikalienarten, insbesondere keine Drückerreagenzien benötigt und das Einregeln optimaler Flotationsbedingungen vereinfacht wird und eine Flotationstrennung auch solcher Kunststoffe ermöglicht wird, die bisher nicht auf diese Weise getrennt werden konnten.

Diese Aufgabe wird bei Zugrundelegung des gattungsgemässen Verfahrens erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 gelöst. Danach wird die Oberflächenmodifikation einige Zeit vor der Flotation trockentechnisch mittels Plasmabehandlung erzielt. Wesentlich hierbei ist die Einhaltung einer gewissen Lagerungszeit, in der die eigentliche Sortenselektivität der Plasmabehandlung sich selbsttätig einstellt. Wird die Oberflächenmodifikation mittels Plasmabehandlung erzielt, muss nur noch die Schäumer-Reagenz in die Flotationsflüssigkeit eingebracht werden. Die Regelung dieser einer Konzentration auf ein optimales Niveau ist wesentlich einfacher.

Die Sortierung mittels Flotation erfolgt durch Ausnutzung der unterschiedlichen Benetzbarkeit der verschiedenen Gemischkomponenten durch die Flotationsflüssigkeit. Die meisten real anfallenden Kunststoffgemische weisen keine ausreichenden Unterschiede in ihrer Benetzbarkeit auf, um eine Sortierung mittels Flotation zu ermöglichen.

Zwar ist es bekannt, dass mittels Plasmabehandlung eine beliebige Benetzbarkeit von Kunststoffen eingestellt werden kann. Bisherige Ergebnisse zeigen jedoch, dass die gleiche Behandlung verschiedener Kunststoffe lediglich zu einer für alle Sorten im Gemisch etwa gleichmässigen Verschiebung als zu einer Auffächerung innerhalb einer Benetzbarkeitsskala führt. D.h. ohne Plasmabehandlung sind sämtliche Komponenten des Probegemisches ausgeprägt hydrophob, sie lagern gut Blasen an und werden alle sofort flotiert. Nach der Plasmabehandlung sind alle ausgeprägt hydrophil, sie lagern keine Blasen an und keine Gemischkomponente wird flotiert. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich die mit Hilfe der Plasmabehandlung eingestellte Benetzbarkeit der verschiedenen Gemisch-

komponenten unterschiedlich schnell ändert, d.h. dass die durch die Plasmabehandlung herbeigeführte Benetzbarkeit von Kunststoffoberflächen für verschiedene Kunststoffe nur für unterschiedliche lange Zeiträume wirksam bleibt. Nach einigen Tagen ist eine Gemischkomponente bereits wieder ausgeprägt hydrophob, während andere noch immer ausgeprägt hydrophil sind. Derartige Gemische können mittels Flotation gut sortiert werden.

So werden beispielsweise die natürlich hydrophoben – also durch Wasser nicht benetzbaren – Kunststoffe Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Polycarbonat (PC) und Polyphenylenoxid (PPO) mittels Plasmabehandlung hydrophil, sie alle lagern in einer Flotationszelle keine Luftblasen mehr an und verbleiben in der Suspensionsflüssigkeit. Die Auswirkung der Plasmabehandlung auf die Benetzbarkeit von ABS ist jedoch im Vergleich zu der auf die Benetzbarkeit der anderen Kunststoffe von geringer Dauer. So ist ABS bereits nach wenigen Tagen wieder hydrophob und lagert sehr gut in der Suspensionsflüssigkeit aufsteigende Luftblasen an, während die anderen Kunststoffe noch ausgeprägt hydrophil sind, somit keine Blasen anlagern und absinken.

Unter Verwendung eines Gemisches aus ABS, SAN, PC und PPO und gegebenenfalls anderen Kunststoffen lässt sich die Oberfläche des ABS mittels Plasmabehandlung und gemischspezifischer Alterungsfrist hydrophober einstellen als die der anderen Kunststoffe. Bei der anschliessenden Flotation wird das ABS floti und kann als Schaumprodukt ausgebracht werden, während die anderen Kunststoffe in der Suspensionsflüssigkeit verbleiben.

Bei den eingesetzten Kunststoffen handelt es sich um die vorstehend genannten Kunststoffsorten, die durch Zerkleinern in eine flotationsfähige Form gebracht werden. Dabei spielt die Herkunft der eingesetzten Kunststoffe keine Rolle. So können z.B. Folien, Fasern, Kabel, Vliese, Gewirke oder auch Formteile verwendet werden.

Die Grösse und die Form der eingesetzten Kunststoffeile ist nicht besonders begrenzt. Aus Gründen der Handhabung, insbesondere der Pumpfähigkeit liegt die geeignete Grösse der eingesetzten Kunststoffe unterhalb von etwa 20 mm, vorzugsweise bei 2–12 mm. Inzwischen konnte nachgewiesen werden, dass der Trennprozess auch mit Partikeln einer Grösse bis 100 mm Seitenlänge durchführbar ist. Die bezüglich des Trennverfahrens optimale Partikelgrösse ist Material- und Gemischspezifisch und müsste fallweise empirisch optimiert werden. Diese Grösse der eingesetzten Kunststoffe wird dadurch erreicht, dass die vorgenannten Kunststoffe durch übliche Zerkleinerungsverfahren wie Häckseln, Zerschneiden, Zerkleinern oder Zerkleinern in Kunststoffeile der vorstehend genannten Grösse überführt werden und gegebenenfalls auch als Granulate oder Schnitzel zur Flotation eingesetzt werden. Das jeweils zum Einsatz gelangende Zerkleinerungsverfahren ist fallweise zu wählen; die optimale Auswahl hängt vom Grad des «Verwachsens» der Verbundteile ab.

Das Gemisch aus ABS und einem oder mehre-

ren der oben genannten Kunststoffe wird vor der Flotation mittels Plasmabehandlung hinsichtlich seiner Benetzbarkeit modifiziert. Dabei lässt man das Plasma bei kleineren Anlagen – Laborgrösse – über einen Zeitraum von 1 bis 60 Sekunden, vorzugsweise 5–10 Sekunden auf das Kunststoffgemisch einwirken. Bei grösseren Anlagen im Technikumsmassstab mit anderer Plasmakammer und grösserer Beladungskapazität (1,5 kg) wurden gute Ergebnisse bei etwa 30 Pascal Basisdruck und 60 bis 120 Sekunden Behandlungsdauer erzielt. Geeignete Prozessgase bedingen eine Anreicherung der Kunststoffoberfläche mit polaren funktionellen Gruppen, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder ähnlich polarisierende Elemente enthalten (Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Carbonylgruppen, Ester, Ether, Amine, Amide, Sulfonate oder ähnliche). Polarisierete Oberflächen sind durch polare Suspensionsflüssigkeiten (Wasser oder andere) gut benetzbar, lagern schlecht Gasblasen an und werden somit nicht floti.

Die eingebrachten polaren funktionellen Gruppen stellen einen angeregten Zustand der Oberfläche dar und besitzen eine hohe sterische Mobilität. Nach einem stoffspezifischen Zeitraum werden diese funktionellen Gruppen in die energetisch günstigere Position unterhalb der Oberfläche umklappen. Dies erklärt die stoffspezifische, zeitabhängige Änderung der Benetzbarkeit.

Geeignete diskontinuierlich arbeitende Plasmakammern für die Polarisierung der Kunststoffoberflächen sind aus der Oberflächenaktivierung und -reinigung bekannt. Auch kontinuierlich in freier Atmosphäre, d.h. unter Luft oder u.U. unter einem besonderen Gas arbeitende Behandlungsstrecken für eine Plasmabehandlung von Substraten, die auch vorliegend zweckmässig eingesetzt werden können, wurden von anderen Forschungsinstituten bereits vorgestellt.

Die Untersuchungen wurden vorliegend hauptsächlich mit Sauerstoff als Prozessgas bei der Plasmabehandlung durchgeführt und damit grundsätzlich positive Erfahrungen gemacht. Auch Stickstoff ist für eine Plasmabehandlung im gleichen Sinne – d.h. Reduzierung der Benetzbarkeit – wie Sauerstoff bei der Plasmabehandlung einsetzbar. Eine Behandlung des Kunststoffgemisches mit Argonplasma lässt ebenfalls in der gleichen Richtung verlaufende Oberflächenmodifikationen, wenn auch in geringerem Ausmass erwarten. Eine Plasmabehandlung von Kunststoffen mit Tetrafluorkohlenstoff erhöht die in der Regel ohnehin schon hohe Hydrophobie der Kunststoffe und kommt somit nicht ernsthaft in Betracht. Eine stoffspezifisch rasche Rückbildung der künstlich erhöhten Hydrophobie – dies wurde allerdings nicht untersucht – mag auch hier eintreten und u.U. zu einer Auffächerung anderer Art hinsichtlich der Benetzbarkeit durch Lagern führen. Es kann angenommen werden, dass u.U. eine bestimmte stoffliche Art des Plasmas bei der Plasmabehandlung für einzelne Kunststoffe eines Gemisches selektiv wirkt; z.B. wird berichtet, dass eine Plasmabehandlung mit Edelgasplasma Vernetzungsreaktionen auslöst, wobei diese Reaktionen selektiv hinsichtlich des Molekulargewichtes bei Po-

lyolefinen wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) wirken.

Im Anschluss an die Plasmabehandlung und nach einem gemischtspezifischen Alterungszeitraum wird das Kunststoffgemisch in eine Flotationszelle eingebracht. Die Kunststoffe werden in der Zelle in einer polaren – vorzugsweise wässrigen – Lösung suspendiert. Üblicherweise besteht die wässrige Lösung aus Wasser, doch kann auch Wasser Verwendung finden, welches Salze enthält. Beispiele aus der Literatur für Salzwasserarten, die zu Flotationszwecken geeignet sind, sind Seewasser, Sole, Bitterwasser (Magnesia enthaltendes Wasser) wie auch wässrige Lösungen, die Halogenide und/oder Sulfate enthalten.

Die wässrige Lösung enthält einen Flotations-schäumer. Dieser dient zur Ausbildung einer tragfähigen Schaumschicht sowie zur Verminderung der Blasenkoagulation und damit zur Ausbildung eines relativ schmalen Blasengrössenspektrums.

Geeignete Flotationsschäumer, wie sie in der Literatur referiert werden, sind

- aliphatische und cycloaliphatische Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder
- Polyglykole mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 200 bis 500, wie z.B. Polyalkylenglykol (Flotanol® C7; hergestellt durch Fa. HOECHST AG) oder
- Alkylpolyglykolether mit einem Molekulargewicht von 200 bis 500 (Flotanol® D14; hergestellt durch Fa. HOECHST AG).

Die Konzentration des eingesetzten Flotationsschäumers liegt zwischen 0,5 bis 30 g pro 1000 l Suspensionsflüssigkeit, vorzugsweise bei 3 bis 10 g pro 1000 l. Nach Zugabe des Flotationsschäumers wird die Suspensionsflüssigkeit für einige Sekunden mit Hilfe eines Rührwerkes durchmischt. Danach wird das Kunststoffgemisch zugeführt und die Flotation nach an sich in der Flotationstechnik bekannten Verfahren durchgeführt.

Nach beendeter Flotation werden das Schaumprodukt (Konzentrat) und das Kammerprodukt (Rückstand) in geeigneter Weise isoliert und die Suspensionsflüssigkeit dem Prozess wieder zugefügt. Schaum- und Kammerprodukt lassen sich in einfacher Weise, z.B. durch Absieben, gewinnen.

Nachdem sich unter den genannten Kunststoffsorten bei ABS der durch die Plasmabehandlung herbeigeführte Hydrophilierungszustand am raschesten wieder zurückbildet – eine Rückbildung in einem für eine Flotation geeigneten Ausmass hat sich bei ABS bereits nach wenigen Stunden eingestellt – und demgemäss nach der Lagerungszeit bei ABS wieder die grösste Hydrophobie vorliegt, besteht das Schaumprodukt der ersten Flotationsstufe aus dem hier abgetrennten ABS. Ausbeute und Gehalt (Reinheit) der verschiedenen Kunststofffraktionen liegen dabei deutlich über 95 Gewichtsprozent. Am zweitschnellsten unter den genannten Kunststoffen, wenn auch wesentlich langsamer als bei ABS, bildet sich bei PC der modifizierte Oberflächenzustand in Richtung auf eine Hydrophobie wieder zurück, weshalb in einer zweiten Flotationsstufe dieser Kunststoff ausgeschäumt wird. In einer dritten Stufe würde dann ein Gemisch von PPO und

SAN mit dem Schaum ausgetragen werden. Diese beiden Kunststoffsorten müssten nach einem modifizierten und im Hinblick auf die in soweit nahe beieinander liegenden Stoffe optimierten Plasmabehandlungsverfahren oder nach einem grundsätzlich anderen Verfahren getrennt werden. Übrigens existieren – entgegen den von Hause aus sich hydrophob verhaltenden Kunststoffen ABS, PC, SAN und PPO – bei der Kunststoffsorte PA bestimmte Typen, die von Hause aus hydrophil sind und die bei der Flotation eines Kunststoffgemisches ohne besondere Vorbehandlung als reines Kammerprodukt anfallen.

Es wurde auch beobachtet, dass der pH-Wert und die Temperatur des Flotationsbades einen Einfluss auf die Abscheidewirkung zumindest bestimmter Kunststoffe haben. Der pH-Wert des Flotationsbades wirkt sich folgendermassen auf die Konditionierung der untersuchten Kunststoffe aus: Wie bereits erwähnt, verliert sich je nach Kunststoffsorte die durch die Plasmabehandlung herbeigeführte Hydrophilierung der Kunststoffpartikel unterschiedlich rasch durch Lagern. ABS wird am schnellsten wieder hydrophob; es kann also eine Gruppe von Kunststoffen, von der ABS ein typischer Vertreter ist, unterschieden werden, die nur kurzzeitig hydrophilierbar sind. Demgegenüber sind PPO und SAN durch die Plasmabehandlung offensichtlich relativ zeit-stabil hydrophilierbar. Polycarbonate (PC) nehmen in dieser Hinsicht eine Zwischenstellung ein. Es zeigt sich nun, dass der pH-Wert des Flotationsbades weder auf die kurzzeitig hydrophilierbaren Kunststoffe ABS noch auf die relativ zeit-stabil hydrophilierbaren Kunststoffe PPO – SAN wurde in dieser Hinsicht nicht untersucht – einen Einfluss hat; diese Kunststoffsorten verhalten sich bezüglich des pH-Wertes des Flotationsbades eindeutig, d.h. ABS-Kunststoffe, also Stoffe der erstgenannten Gruppe, finden sich sowohl bei einem alkalischen als auch bei einem sauren Flotationsbad in der Schwimmfraktion, wogegen PPO, also die zweitgenannten Stoffe in beiden Fällen in der Bodenfraktion enthalten sind. Anders verhält es sich bei der Zwischengruppe, z.B. PC; dieser Kunststoff verhält sich in einem sauren Flotationsbad mit einem pH-Wert von etwa 3 hydrophob, steigt also mit der Schaumfraktion auf, wogegen er sich in einem alkalischen Flotationsbad mit einem pH-Wert von etwa 10 hydrophil verhält und absinkt. In diesem Zusammenhang sei auf das weiter unten beschriebene Beispiel 3, Versuche a und b verwiesen. Tendenziell scheint eine Alkalisierung des Flotationsbades im Ergebnis ähnlich wie ein Auslagern der plasmabehandelten Kunststoffpartikel zumindest bei den mittellang hydrophilierbaren Kunststoffen wie z.B. PC zu wirken.

Zum Temperatureinfluss des Flotationsbades ist zu sagen, dass eine Erwärmung desselben die unterschiedliche Konditionierung der ABS- und der PC-Partikel praktisch beseitigt, d.h. in einem unzulässig stark, beispielsweise über 33°C erwärmten Flotationsbad reagieren die unterschiedlichen Kunststoffpartikel (ABS und PC) praktisch alle gleich hydrophil, so dass kaum Partikel aufschwimmen, sondern das Partikelgemisch sich fast ge-

geschlossen im Bodenrückstand wiederfindet. Es muss also dafür gesorgt werden, dass das Flotationsbad sich nicht über 30°C erwärmt. Sofern etwaige Wärme- oder Energiequellen, z.B. ein ständiges Umwälzen der Badflüssigkeit zu einer selbsttätigen Erwärmung des Bades führen sollten, so müsste deren Temperatur durch eine Kühlung auf zulässige Werte gehalten werden. In diesem Zusammenhang sei auch auf das weiter unten referierte Beispiel 4, Versuche a und b verwiesen. Offenbar existieren materialabhängig Energiebarrieren, die die Blasen-anlagerung und -haftung bestimmen. Daraus resultieren gemischspezifische kritische Badtemperaturen. Beispielsweise kann ABS aus einem ABS/PC/PPO-Gemisch bei einer Badtemperatur von ca. 20°C separiert werden, wogegen dies oberhalb von 33°C nicht mehr möglich ist. Es ist nicht auszuschliessen, dass der geschilderte Temperatureinfluss nicht bei allen Kunststoffsorten gleichartig zu beobachten ist. Es erscheint durchaus denkbar, dass es für bestimmte Kunststoffsorten einen bestimmten, von der Raumtemperatur abweichenden, anzustrebenden Temperaturbereich des Flotationsbades gibt, bei dem die Flotationstrennung besonders wirkungsvoll läuft. Ein solcher Temperatureinfluss, insbesondere das Vorliegen einer Grenztemperatur oder ein etwaiges Temperaturoptimum des Flotationsbades müsste fallweise untersucht bzw. gesucht werden.

Die Reinheit der erhaltenen Kunststoffe lässt sich durch geeignete, zumeist analytische Verfahren überprüfen. Bei verschiedenfarbigen Kunststoffen ist die Überprüfung der Reinheit auf optischem Weg ausreichend. Bei gleichfarbigen Kunststoffen kann die Überprüfung der Reinheit nach den üblichen chemischen Verfahren erfolgen, beispielsweise durch selektives Lösen.

Zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend noch selber durchgeführte Beispiele referiert. Die beiden Vergleichsversuche nach Beispiel 1 zeigen, dass weder das unbehandelte Flotieren noch ein Flotieren mit blosser Plasmavorbehandlung der Kunststoffpartikel eine Trennung des Gemisches in seine stofflichen Komponenten bewirkt. Das Beispiel 2 zeigt die stoffspezifische Auffächerung der Konditionierung sowohl durch Plasmavorbehandlung als auch anschliessendes Lagern. Die beiden Vergleichsversuche nach Beispiel 3 zeigen die Wirkung eines sauren bzw. eines alkalischen Flotationsbades auf den mittellang durch Plasmabehandlung hydrophilisierbaren Kunststoff PC und schliesslich veranschaulichen die beiden Versuche des Beispiels 4 den Einfluss der Badtemperatur.

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus je 10 g ABS (zur Erleichterung der Kontrolle schwarz eingefärbt), PC (transparent) und PPO (grau eingefärbt) in Form von Mahlgut der Korngrössenklasse 4,0–6,3 mm Siebweite wird in einer handelsüblichen Plasmakammer bei einem Basisdruck von 10 Pascal einem mikrowellenangeregten (13,56 MHz) Sauerstoffplasma für den Zeitraum von 10 Sekunden ausgesetzt. Nach der Plas-

mabehandlung wird das Kunststoffgemisch in einem Probenbeutel luftdicht verpackt und für einen Zeitraum von 8 Tagen gelagert. Nach der Lagerungszeit wird das Kunststoffgemisch in eine pneumatische Flotationszelle gegeben. Die Zelle ist mit 9 l Leitungswasser (pH-Wert etwa 8, Temperatur etwa 20°C) gefüllt, dem der Flotationsschäumer Flotanol®C7 in einer Konzentration von 5,5 g pro 1000 l Wasser zugegeben ist. Anschliessend findet die Flotation nach bekannten Verfahren statt. Im Schaumprodukt werden 9,78 g ABS ausgebracht, im Kammerprodukt verbleiben 20,22 g Gemisch aus PPO, PC und ABS, worin letzteres zu 0,22 g enthalten ist. Das Schaumprodukt besteht zu 100 Gewichtsprozent aus ABS.

Versuch a:

Analog Beispiel 1, jedoch ohne Plasmabehandlung des Kunststoffgemisches. Es findet keine Trennung statt; alle Gemischkomponenten lagern Blasen an und werden im Schaumprodukt ausgebracht.

Versuch b:

Analog Beispiel 1, jedoch Flotation direkt nach der Plasmabehandlung des Kunststoffgemisches. Es findet ebenfalls keine Trennung statt; keine der Gemischkomponenten lagert Blasen an und es verbleiben daher alle Komponenten im Kammerprodukt.

Beispiel 2:

Ein Gemisch aus je 10 g ABS (diesmal aus Kontrollgründen braun eingefärbt), SAN (transparent) und PPO (grau) in Form von Mahlgut der Korngrössenklasse 4,0–6,3 mm Siebweite wird analog zu Beispiel 1 einer Plasmabehandlung unterworfen, diesmal jedoch für einen Zeitraum von 45 Tagen gelagert. Die anschliessende Flotation erfolgt ebenfalls analog zu Beispiel 1. Im Schaumprodukt werden 9,68 g an ABS ausgebracht, im Kammerprodukt verbleiben 20,32 g an SAN, PPO und ABS, worin letzteres zu 0,32 g enthalten ist. Das Schaumprodukt besteht zu 100 Gewichtsprozent aus ABS.

Beispiel 3:

(zum Einfluss des pH-Wertes)

Versuch a:

Ein Gemisch aus je 10 g ABS (schwarz), PC (transparent) und PPO (grau) in Form von Mahlgut der Korngrössenklasse 2,5 bis 4,0 mm Siebweite wird analog zu Beispiel 1 einer Plasmabehandlung unterzogen und danach 20 Tage lang gelagert. Das Kunststoffgemisch wird anschliessend in eine pneumatische Flotationszelle gegeben. Diese ist mit 9 Liter Wasser mit einer Temperatur von etwa 20°C gefüllt, dem ein Flotationsschäumer Flotanol®C7 in einer Konzentration von 5,5 g je 1000 l Wasser zugegeben ist. Ein pH-Wert von 3 wird durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure (H₂SO₄) eingestellt.

Anschliessend wird in bekannter Weise flotiert. Im Schaumprodukt werden 10,00 g ABS, 9,85 g PC und 0,21 g PPO ausgebracht, wogegen im Kammerprodukt 0,15 g PC und 9,79 g PPO verbleiben. Die Reinheit des Kammerproduktes PPO beträgt 98,5 Gewichtsprozent.

Versuch b:

Analog zu Versuch a, jedoch Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe verdünnter Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) auf etwa 10. Im Schaumprodukt werden 9,98 g ABS, 0,45 g PC und 0,04 g PPO ausgebracht; im Kammerprodukt verbleiben 0,02 g ABS, 9,55 g PC und 9,96 g PPO. Die Reinheit des Schaumproduktes ABS beträgt 96 Gewichtsprozent.

Beispiel 4:

(zum Temperatureinfluss)

Versuch a:

Ein Gemisch aus je 20 g ABS, PC und PPO in Form von Mahlgut der Korngrössenklasse 4,0 bis 6,3 mm Siebweite wird analog zu Beispiel 1 einer Plasmabehandlung unterzogen und danach 20 Tage lang gelagert. Das Kunststoffgemisch wird anschliessend in eine pneumatische Flotationszelle gegeben. Diese ist mit 9 Liter Leitungswasser (pH-Wert etwa 8) gefüllt, dem ein Flotationsschäumer Flotanol®C7 in einer Konzentration von 5,5 g je 1000 l Wasser zugegeben ist. Die Temperatur des Flotationsbades beträgt 19°C. Anschliessend wird in bekannter Weise flotiert. Im Schaumprodukt werden 20,00 g ABS und 0,50 g PC ausgebracht, wogegen im Kammerprodukt 19,50 g PC und 20,00 g PPO verbleiben. Die Reinheit des Schaumproduktes ABS beträgt 97,5 Gewichtsprozent.

Versuch b:

Analog zu Versuch a, jedoch Temperatur der Bad-Flüssigkeit etwa 41°C. Im Schaumprodukt werden 0,16 g ABS und 0,92 g PC ausgebracht im Kammerprodukt verbleiben 19,84 g ABS, 19,08 g PC und 20,00 g PPO.

Patentansprüche

1. Verfahren zum sortenreinen Trennen von Kunststoffpartikeln aus einem Partikelgemisch von unterschiedlichen Kunststoffen durch Flotation, bei dem die Kunststoffpartikel oberflächlich im Hinblick auf eine sortenabhängige Veränderung ihres Benetzungsverhaltens behandelt werden, derart, dass die verschiedenen Sorten aus dem Partikelgemisch einzeln flotierbar sind, dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächliche Behandeln der Kunststoffpartikel im Hinblick auf eine sortenabhängige Veränderung ihres Benetzungsverhaltens vor dem Flotieren und ausserhalb der Flotationseinrichtung auf trockenphysikalische Weise durch Plasmabehandlung des Partikelgemisches und anschliessendes Lagern erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, dass das Kunststoffgemisch vor der Plasmabehandlung auf eine Partikelgrösse mit einem Durchmesser von weniger als 20 mm, vorzugsweise 2 bis 12 mm zerkleinert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung des Partikelgemisches chargenweise in einer losen Schüttung erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung des Partikelgemisches kontinuierlich vorzugsweise bei vereinzelter Lage der Partikel nebeneinander erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung des Partikelgemisches über eine Zeitdauer von 1 bis 120 Sekunden erfolgt, wobei bei kleineren Behandlungsanlagen und/oder geringeren Schüttlagenstärken kürzere Behandlungszeiten z.B. von 5 bis 10 Sekunden und bei grösseren Behandlungsanlagen und/oder grösseren Schüttlagenstärken längere Behandlungszeiten von etwa 60 bis 120 Sekunden zu bevorzugen sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung des Partikelgemisches in einer abgeschlossenen Behandlungskammer in Gegenwart eines mikrowellen-angeregten Prozessgases, vorzugsweise Sauerstoff bei einem Druck von weniger als 200 Pa erfolgt, wobei bei kleineren Behandlungsanlagen und/oder geringeren Schüttlagenstärken ein geringerer Druck von z.B. 10 Pascal und bei grösseren Behandlungsanlagen und/oder grösseren Schüttlagenstärken ein grösserer Druck von etwa 30 Pascal zu bevorzugen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung des Partikelgemisches in freier Atmosphäre in Gegenwart von Luft bei kontinuierlicher Förderung des zu behandelnden Partikelgemisches durch eine Behandlungsstrecke hindurch erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Luftsauerstoff und/oder der Luftstickstoff innerhalb der Behandlungsstrecke zu einem Plasma angeregt, vorzugsweise durch eine sog. direkte Barriereentladung angeregt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das plasmabehandelte Partikelgemisch vor der Flotationsbehandlung mindestens etwa fünf Stunden, vorzugsweise mehrere Tage gelagert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lagern des plasmabehandelten Partikelgemisches in freier Atmosphäre in einer losen Schüttung erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Trennen des Gemisches der konditionierten Kunststoffpartikel durch Flotieren das Flotationsbad angesäuert, vorzugsweise auf pH-Werte von weniger als 4 angesäuert wird, wobei durch Plasmabehandlung nur kurzzeitig hydrophilisierbare Kunststoffe z.B. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) und durch Plasmabehandlung mittellang hydrophilisierbare Kunststoffe, z.B. Polycarbonate (PC) aufschweben und durch Plasmabe-

handlung zeit-stabil hydrophil konditionierbare Kunststoffe, z.B. Polyphenylenoxide (PPO) absinken.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Trennen des Gemisches der konditionierten Kunststoffpartikel durch Flotieren das Flotationsbad alkalisiert, vorzugsweise auf pH-Werte von über 10 alkalisiert wird, wobei durch Plasmabehandlung nur kurzzeitig hydrophilisierbare Kunststoffe z.B. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) aufschweben und durch Plasmabehandlung zeit-stabil hydrophil konditionierbare Kunststoffe, z.B. Polyphenylenoxide (PPO) und durch Plasmabehandlung mittellang hydrophilisierbare Kunststoffe, z.B. Polycarbonate (PC) absinken.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Flotationsbad auf eine gemisch-spezifisch optimale Temperatur eingestellt und konstant auf dieser Temperatur gehalten wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7