



Umweltrelevante Inhaltsstoffe in Elektro- und Elektronikgeräten

Augsburg, 2002 – ISBN 3-936385-05-X

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg
Tel.: (0821) 90 71 - 0
Fax: (0821) 90 71 - 55 56
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: <http://www.bayern.de/lfu>

Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz (LfU) gehört zum Geschäftsbereich des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU).

Verfasser: Dr. Manfred Harant

Stand: April 2002

© Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2002

Gedruckt auf Recyclingpapier

Der Bericht wurde auch im Internet unter www.bayern.de/LfU/abfall/index.html veröffentlicht

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Schadstoffhaltige Bauteile in Elektrogeräten	2
2.1	Batterien	2
2.1.1	Aufbau von Batterien	2
2.1.2	Gefahrstoffe in Batterien.....	3
2.1.3	Anwendung von Batterien in Elektrokleingeräten.....	5
2.1.4	Verwertung von Batterien	5
2.2	Flüssigkristallanzeigen (LCD)	8
2.2.1	Flüssigkristalle	8
2.2.2	Anwendung von Flüssigkristallen in Flüssigkristallanzeigen (LCD)	11
2.2.3	Entsorgung der LCD	12
2.3	Ionisationsrauchmelder	13
2.3.1	Funktionsweise von Ionisationsrauchmeldern.....	13
2.3.2	Gefahrenpotenzial von Americium 241	14
2.3.3	Entsorgung der Ionisationsrauchmelder	15
2.4	Kondensatoren	16
2.4.1	Einsatzgebiete von PCB-haltigen Kondensatoren.....	16
2.4.2	Entsorgung der PCB-haltigen Kondensatoren	17
2.5	Kunststoffe	19
2.5.1	Flammschutzmittel.....	20
2.5.2	Farbmittel	24
2.5.3	Weichmacher	24
2.5.4	PVC-Stabilisatoren	25
2.6	Leuchtdioden (LED = Light emitting diode)	25
2.6.1	Funktionsweise der LED	26
2.6.2	Anwendungsgebiete von LED.....	26
2.6.3	Verwertung und Entsorgung der LED	27
2.7	Quecksilberschalter	27
2.7.1	Funktionsweise von Quecksilberschaltern	28
2.7.2	Anwendung von Quecksilberschaltern	29
2.7.3	Verwertung von Quecksilberschaltern	30

2.8	Photoleitertrommeln	31
2.8.1	Funktionsweise von Photoleitertrommeln.....	31
2.8.2	Entsorgung von Photoleitertrommeln.....	32
3	Verwendung und Toxizität ausgewählter Schadstoffe in EAG ..	33
3.1	Arsen.....	33
3.1.1	Arsen in der Elektrotechnik.....	33
3.1.2	Toxizität von Arsen	33
3.2	Barium.....	34
3.2.1	Barium in der Elektroindustrie.....	34
3.2.2	Toxizität von Barium	34
3.3	Blei	34
3.3.1	Blei in der Elektrotechnik	34
3.3.2	Toxizität von Blei.....	35
3.4	Cadmium.....	35
3.4.1	Cadmium in der Elektrotechnik.....	35
3.4.2	Toxizität von Cadmium	36
3.5	Chrom.....	36
3.5.1	Chrom in der Elektrotechnik	36
3.5.2	Toxizität von Chrom.....	37
3.6	Kobalt.....	37
3.6.1	Kobalt in der Elektrotechnik	37
3.6.2	Toxizität von Kobalt	37
3.7	Kupfer.....	38
3.7.1	Kupfer in der Elektrotechnik.....	38
3.7.2	Toxizität von Kupfer	39
3.8	Nickel	39
3.8.1	Nickel in der Elektrotechnik	39
3.8.2	Toxizität von Nickel.....	40
3.9	Quecksilber.....	40
3.9.1	Quecksilber in der Elektrotechnik	40
3.9.2	Toxizität von Quecksilber.....	41
3.10	Selen	41
3.10.1	Selen in der Elektrotechnik	41
3.10.2	Toxizität von Selen	42

3.11	Silber	42
3.11.1	Silber in der Elektrotechnik	42
3.11.2	Toxizität von Silber	42
3.12	Zink	43
3.12.1	Zink in der Elektrotechnik	43
3.12.2	Toxizität von Zink	43
3.13	Zinn	44
3.13.1	Zinn in der Elektrotechnik	44
3.13.2	Toxizität von Zinn	44
3.14	Flüssigkristalle	45
3.14.1	Flüssigkristalle in der Elektrotechnik	45
3.14.2	Toxizität der Flüssigkristalle	45
3.15	PCB	46
3.15.1	PCB in der Elektrotechnik	46
3.15.2	Toxizität von PCB	46
4	Ausblick	48

1 Einleitung

In Bayern fallen mit steigender Tendenz derzeit pro Jahr etwa 265.000 Mg (Megagramm = Tonnen) Elektro- und Elektronikaltgeräte (EAG) als Abfall an. Über die Hälfte davon stammt aus Haushalten und haushaltsähnlichen Einrichtungen. Insbesondere Kleingeräte werden häufig noch zusammen mit dem Restabfall entsorgt. Großgeräte werden vielfach ohne weitere Behandlung als Eisenschrott verwertet. Gegen diese Praxis sprechen die in Elektroaltgeräten enthaltenen schadstoffhaltigen Bauteile, wie Quecksilberschalter, PCB-haltige Kondensatoren und andere. Andererseits gehen so auch wertvolle Rohstoffe wie Kupfer, Aluminium und Eisen verloren.

Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz führt seit dem 03.01.2000 das Projekt „Schadstoffe in Elektro- und Elektronikschrott und deren umwelthygienische Aspekte“ durch. Im Rahmen dieses Projektes wurde Kontakt aufgenommen mit zahlreichen Fachbetrieben zur Entsorgung von Elektro- und Elektronikaltgeräten. Bei Ortseinsichten konnte die Schadstoffentfrachtung der Geräte in diesen Betrieben genauer betrachtet werden. Diese Informationen aus der Praxis wurden ergänzt durch die fachliche Begleitung und Auswertung einschlägiger Forschungsprojekte zur Elektroaltgeräteverwertung aus dem BayFORREST-Programm, durch den Informationsaustausch mit weiteren Forschungseinrichtungen der Industrie und der Universitäten, mit Herstellern und Verbänden sowie mit den Kommunen und den Entsorgungsbetrieben, die im Bereich der Sammlung der Altgeräte tätig sind. In den zurückliegenden zwei Jahren wurde vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz darüber hinaus zwei Fachveranstaltungen zum Thema Elektro- und Elektronikaltgeräte durchgeführt, die sowohl dem Informationsaustausch als auch dem Informationsgewinn dienen.

Mit den Vorgaben der EU-Richtlinie über Elektro- und Elektronikaltgeräte und insbesondere der EU-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten, die beide als Kommissionsvorschlag vorliegen, hat sich die Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Substitution von Schadstoffen in Elektrogeräten intensiviert. Die neuesten Ergebnisse dieser Forschungen wurden und werden im Rahmen des Projektes zusammengetragen und zusammengefasst.

Der vorliegende Bericht ist der zweite Zwischenbericht des Projektes „Schadstoffe in Elektro- und Elektronikschrott“. Er enthält im Folgenden eine Betrachtung ausgewählter schadstoffhaltiger Bauteile von Elektroaltgeräten sowie Informationen zur Toxikologie der betreffenden (Schad-) Stoffe.

2 Schadstoffhaltige Bauteile in Elektrogeräten

Im Folgenden werden die wichtigsten schadstoffhaltigen Bauteile von Elektrogeräten, wie Batterien, Flüssigkristallanzeigen, Kondensatoren, Kunststoffe, Leuchtdioden und Quecksilberschalter, näher betrachtet. Ferner werden auch Ionisationsrauchmelder, die unter Umständen vermischt mit anderen Kleingeräten bei Behandlern abgegeben werden, besprochen. Neben den Anwendungsgebieten und den Umweltrisiken, die von diesen Bauteilen ausgehen können, werden auch die Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten beschrieben.

2.1 Batterien

Eine Batterie ist eine transportable Zelle, die als elektrische Stromquelle dient. Bei Bedarf lässt sich die in den Batterien gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umwandeln.

Prinzipiell unterscheidet man Primärzellen und Sekundärzellen (Akkumulatoren). Primärzellen besitzen ihren gesamten Energieinhalt von Anfang an und lassen sich nur einmal entladen. Akkumulatoren dagegen können mehrmals aufgeladen und entladen werden.

Die Entwicklung von Batterien hat zu einer Vielzahl von Typen mit verschiedenen Stoffsystemen und Bauformen geführt. Am verbreitetsten sind Zink-Kohle-Batterien und Alkali-Mangan-Batterien. Marktführer im Bereich der Sekundärzellen ist der Nickel-Cadmium-Akkumulator, der aber in zunehmendem Maße von Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulatoren verdrängt wird.

2.1.1 Aufbau von Batterien

Batterien bestehen aus aktiven Bauteilen (zwei Elektroden und ein Elektrolyt) und inaktiven Bauteilen (Separatoren und Gehäuse). Als Elektroden werden Metalle und Metalloxide, als Elektrolyte je nach Batteriesystem verdünnte Schwefelsäure, Kalilauge oder Salzlösung verwendet. Die Separatoren für die elektrische Trennung der Anode von der Kathode bestehen aus verschiedenen, dem Batteriesystem angepassten Kunststoffen, Papier oder Pappe [Hiller et al. 1998]. Als Gehäusewerkstoffe werden in Abhängigkeit vom Elektrolyt Kunststoffe (vorzugsweise Polypropylen) oder Stahlblech verwendet.

In Abbildung 2.1 ist als Beispiel der Aufbau einer Alkali-Mangan-Batterie dargestellt. Die Zink-Anode ist als Pulver in dem Elektrolyten Kaliumhydroxid enthalten, um die Leistungsdichte und die Effektivität zu steigern. Die Kathode ist eine hoch komprimierte Mischung aus sehr reinem Mangandioxid und Graphit [Falbe & Regitz 1995].

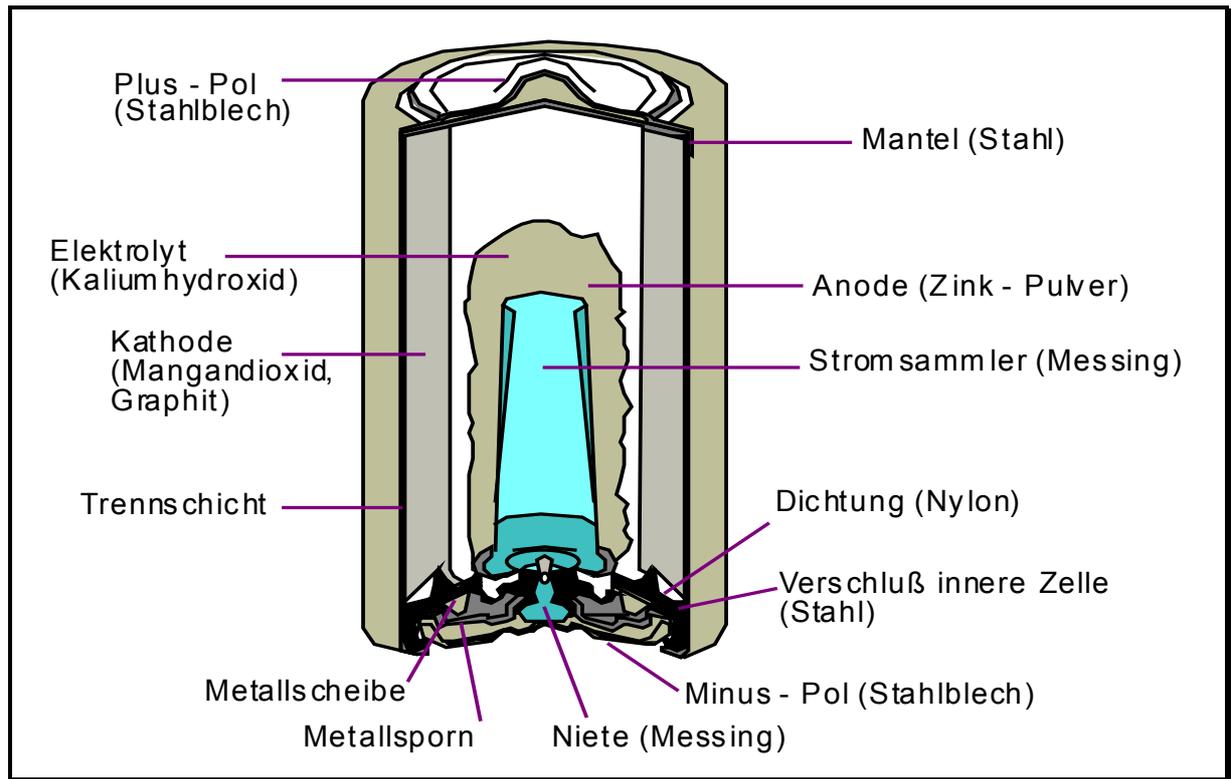


Abbildung 2.1: Aufbau einer Alkalibatterie [Falbe, Regitz 1995]

2.1.2 Gefahrstoffe in Batterien

Wesentliche Bestandteile von Batterien sind Metalle und Schwermetalle, deren Art und Anteil abhängig ist vom Batterietyp. In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Metallanteile für die einzelnen Batterietypen aufgelistet. Davon gelten Blei, Quecksilber und Cadmium als typische Umweltgifte.

Tabelle 2.1: Batteriezusammensetzung (Angabe in Massen-%) [Hiller et al. 1998]

	Pb	Ni	Cd	Zn	Mn	Ag	Hg	Li	Fe
Blei-Akku	65	-	-	-	-	-	-	-	-
NiCd-Akku	-	20	15	-	-	-	-	-	45
NiMeH-Akku	-	20	-	-	5	-	-	-	35
Zink-Kohle	-	-	-	15	30	-	0	-	20
Alkali-Mangan	-	-	-	15	25	-	0 - 0,025	-	35
Zink / Silber	-	-	-	10	-	30	0,8	-	40
Zink / Quecksilber	-	-	-	10	-	-	30	-	40
Zink / Luft	-	-	-	30	-	-	0-0,8	-	45
Lithium / Mangan	-	-	-	-	25	-	-	2	50

Im Mittelpunkt der Diskussion zur Entsorgung der verschiedenen Batteriesysteme steht das Schwermetall Quecksilber. Quecksilber wurde beispielsweise zur Amalgamierung des Zinkpulvers bei Alkali-Mangan-Batterien eingesetzt, um die Wasserstoffentwicklung und damit die Selbstentladung möglichst klein zu halten. Da im Zuge der Schadstoffdiskussion die Verwendung von Quecksilber in die Kritik geriet, beschlossen die Primärbatteriehersteller 1984 den Hg-Gehalt der Alkali-Mangan-Zellen bis Ende 1990 stufenweise auf 0,15 % zu reduzieren. Heutige Batteriesysteme unterliegen der Batterieverordnung vom 27. März 1998 in der Fassung vom 2. Juli 2001 und dürfen als schadstoffarme Batterien maximal 0,0005 Gewichtsprozent Quecksilber enthalten, Alkali-Mangan-Batterien maximal 0,025 Gewichtsprozent.

Die Zn/HgO-Knopfzellen, die als einzige Batterie als Kathode Quecksilber enthält (siehe Abbildung 2.2), werden allmählich durch weniger oder nicht umweltrelevante Systeme (Zn/O₂, Zn/Ag₂O und Lithium-Systeme) verdrängt [Hiller et al. 1998]. Trotz des starken Rückgangs von Quecksilber in der Produktion von Batterien sinkt der Quecksilbergehalt in den nach Gebrauch zurückgegebenen Batterien nur langsam ab. Abbildung 2.3 zeigt die Prognose der Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien für den Quecksilbergehalt der zurückgegebenen Batterien. Der bisher hohe Quecksilbergehalt der Rücklaufbatterien verursacht bei der Verwertung hohe Kosten, daher wird der Großteil der getrennt eingesammelten Batterien derzeit noch deponiert.

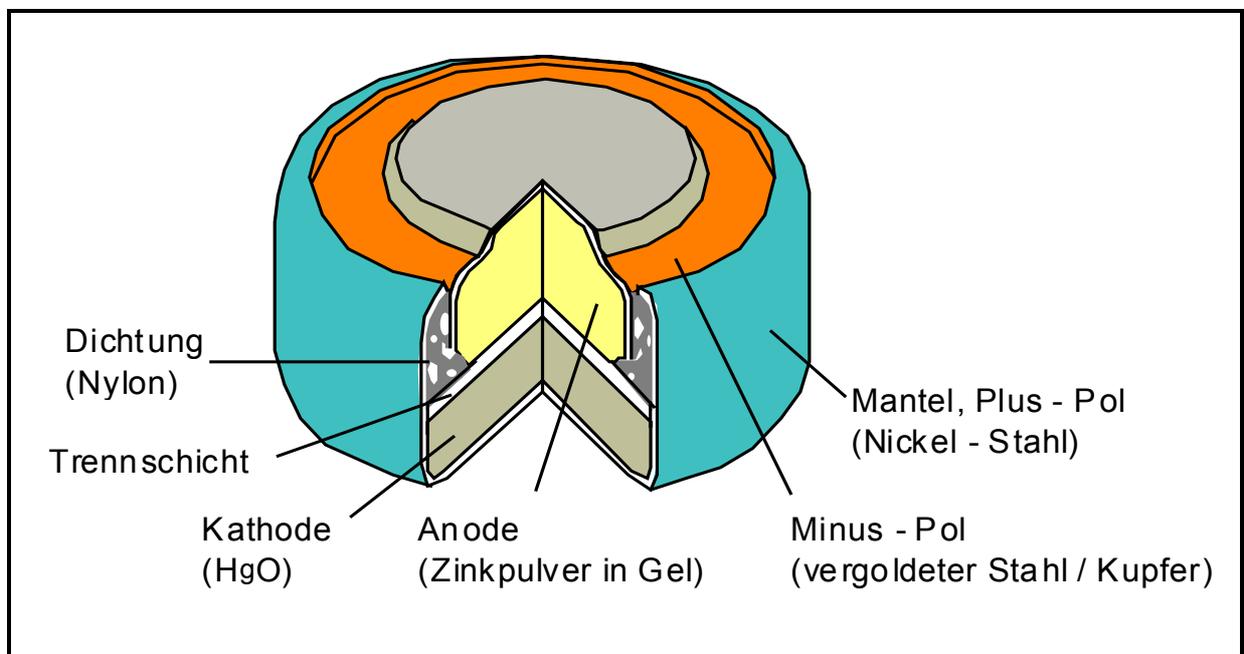
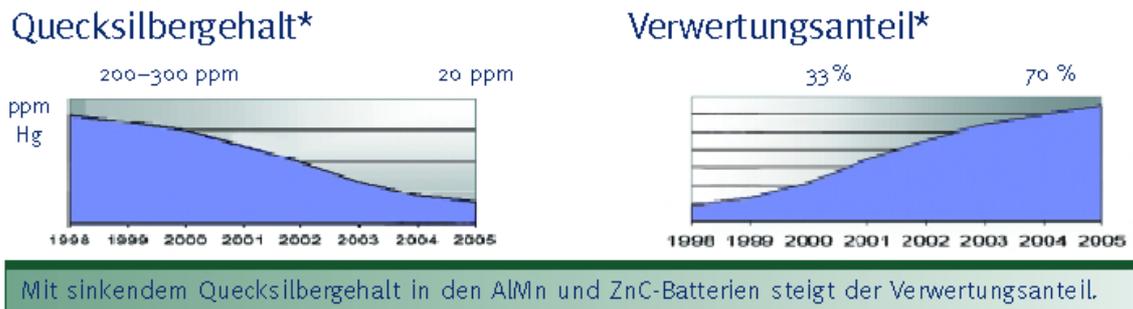


Abbildung 2.2: Aufbau einer Zn/HgO-Knopfzelle [Falbe, Regitz 1995]



* Prognose bis 2005.

Abbildung 2.3: Quecksilbergehalt und Verwertungsanteil von Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien für die Jahre 1998 bis 2005 [GRS 2001a]

Neben den quecksilberhaltigen Batterien sind auch die Ni-Cd-Batterien von der Umweldiskussion betroffen. Ein Verbot von cadmiumhaltigen Akkumulatoren wird von der Kommission der Europäischen Union bereits erwogen. Konkrete Vorschläge der Kommission zu dem Thema Cadmiumverbot in Batterien liegen bislang jedoch noch nicht vor.

2.1.3 Anwendung von Batterien in Elektrokleingeräten

Batterien finden in zahlreichen Kleingeräten für Haushalt, Büro und Unterhaltung Anwendung. Etwa ein Drittel aller Kleingeräte im Haushalt lässt sich mit Batterien betreiben. Als Beispiele können Kinderspielzeug, Kameras, Taschenlampen, Radios und Taschenrechner genannt werden. Einige Kleingeräte, wie Zahnbürsten und Rasierapparate besitzen fest eingebaute Akkumulatoren, die kaum zu erkennen und schwer demontierbar sind. Durch den Wunsch nach Mobilität wird die Anzahl der batteriebetriebenen Kleingeräte steigen. Diese Tendenz zeigt sich insbesondere bei Elektrowerkzeugen und bei Geräten der Kommunikationstechnik.

2.1.4 Verwertung von Batterien

Zink-Kohle und Alkali-Mangan-Batterien

Die Industrie nutzt heute verschiedene metallurgische Verfahren zur Verwertung von Alkali-Mangan-, Zink-Kohle- und Zink-Luft-Batterien. Aus diesen Varianten sind im Folgenden zwei Verfahren beschrieben, das Imperial-Smelting-Verfahren und die Verwertung im Elektrostahlofen. Gegenwärtig laufen Versuche, Batterien auch nach anderen metallurgischen Verfahren zu verwerten, beispielsweise im Blasstahlofen oder im Wälzofen.

Mit dem Imperial-Smelting-Verfahren lässt sich aus zinkhaltigen Vorstoffen Zink zurückgewinnen. Die unzerkleinerten Batterien gelangen direkt in den Schachtofen. Hier werden aus den unterschiedlichsten in den Prozess eingebrachten Materialien in einem Schritt gleichzeitig Zink und Blei als Metalle erzeugt. Während Blei und die bei dem Prozess anfallende Schlacke gemeinsam flüssig abgestochen und erst später getrennt werden, liegt das Zink gasförmig vor und wird mit dem Gichtgas ausgetragen. Im anschließenden Kondensator wird das zinkbeladene Gichtgas durch fein versprühtes Blei abgekühlt. Das Zink kondensiert an den Bleitropfen. Dieses Blei wird aus dem Kondensator gepumpt und in einer Kühlrinne abgekühlt. Am Ende dieser Kühlstrecke liegen beide Metalle, Zink und Blei, flüssig nebeneinander vor. Anschließend fließt das Blei zurück in den Kondensator und kann erneut Zink aufnehmen. Das Zink wird flüssig abgestochen und der Raffination zugeführt.

Im Elektrostahl-ofen lässt sich das Zink als Zinkstaub zurückgewinnen. Im Wälzofen erfolgt die Weiterverarbeitung zu reinem Zink. Die elektrische Beheizung erfolgt durch einen zwischen zwei Kohleelektroden gebildeten Lichtbogen oder durch Widerstandsheizung. Verunreinigungen durch Brennstoffe und Feuerungsgase können nicht auftreten. Deshalb zeichnet sich der aus Elektroöfen gewonnene flüssige Stahl, Flusstahl genannt, durch große Reinheit aus [GRS, 2001b].

Knopfzellen

Gegenwärtig existieren in Deutschland mehrere Anlagen zur Aufbereitung quecksilberhaltiger Knopfzellen. Einige davon arbeiten nach dem Verfahren der Firma ALD, Hanau, das im folgenden Abschnitt über Nickel-Cadmium-Akkumulatoren näher beschrieben wird. Diese Technik wird vorzugsweise eingesetzt, um Quecksilber aus quecksilberhaltigen Bauteilen zurückzugewinnen.

Nickel-Cadmium-Akkumulatoren

Für das Recycling verbrauchter Nickel-Cadmium-Akkumulatoren (NiCd) sind bislang nur thermische Verfahren von Bedeutung.

Das RVD-Verfahren (Recycling durch Vakuumdestillation) ist bei der Firma Accurec Recycling GmbH in Mülheim an der Ruhr für die Rückgewinnung von Cadmium realisiert. Bei der Firma Accurec werden die Akkumulatoren nach Anlieferung kontrolliert und zu einer Charge zusammengestellt. Anschließend wird der befüllte Chargenbehälter mit etwa 0,5 Mg Akkumulatoren in den Vakuumdestillationsofen mit Hilfe einer Kranvorrichtung eingesetzt. Der schematische Aufbau des Vakuumdestillationsofens ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Ofen selbst ist aus einer Quarzröhre gebaut.

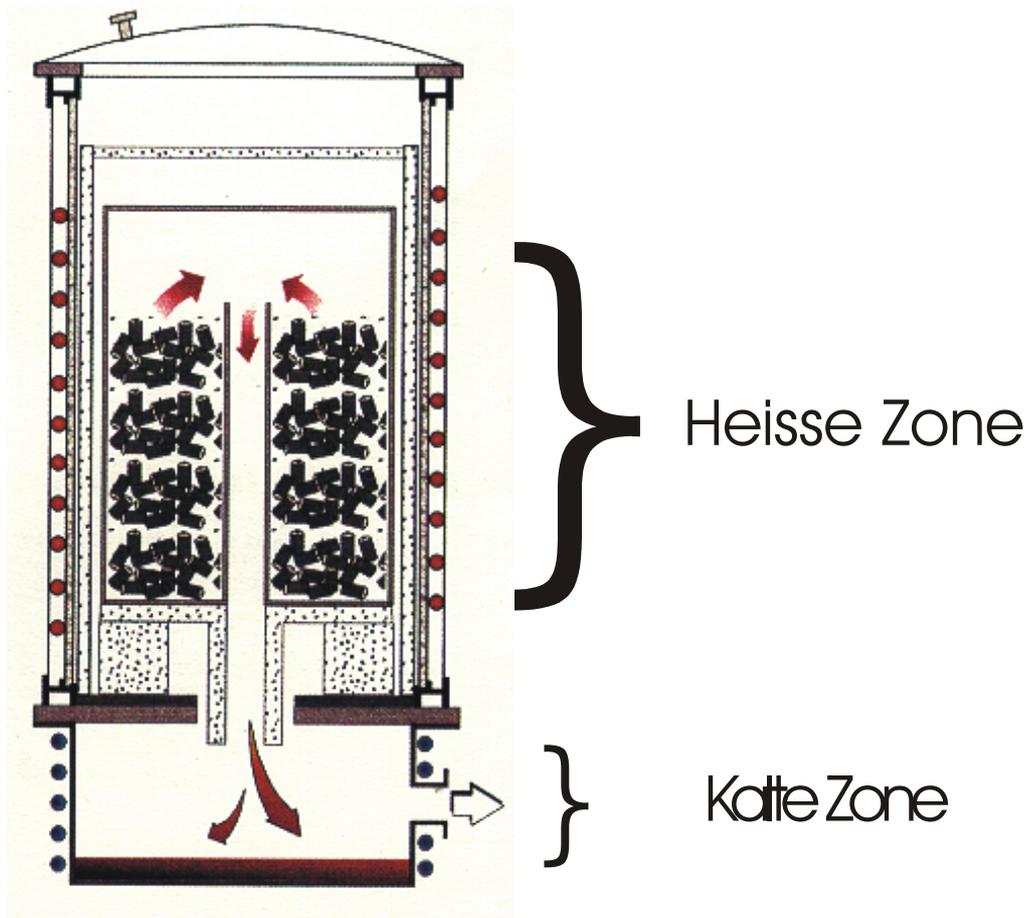


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Vakuumdestillationsofens [verändert nach Accurec]

Nach der Befüllung des Ofens wird das Quarzrohr vakuumdicht verschlossen und auf etwa 0,1 mbar evakuiert. Eine die Quarzröhre umgebende Induktionsspule heizt die Akkumulatoren berührungslos auf bis zur einer Temperatur von 100-150 °C. Bei dieser Temperatur entweichen Wasser und eventuell leicht flüchtige organische Bestandteile aus den Akkumulatoren. Nachdem das Wasser verdampft ist, kann die Charge laut Firmenangaben in einer weiteren Stunde auf die Betriebstemperatur von ca. 750 °C aufgeheizt werden. Das in den Akkumulatoren enthaltene CdO wird durch den Zusatz verschiedener Prozessmittel reduziert. Das metallische Cadmium verdampft bei dem angelegten Vakuum von 0,1 mbar bereits bei 310 °C. Der Metaldampf kondensiert und erstarrt an der kältesten Stelle im System, in der Abbildung 2.4 als kalte Zone bezeichnet. Dieser Vorgang hält das Vakuum aufrecht. Man erhält ein sehr reines Cadmiumprodukt (ca. 99,9-99,99 % Cd), ein cadmiumarmes Nickel-Eisen-Gemisch (Cd-Gehalt ca. 50-250 ppm) und geringe Mengen eines Öl-Wasser-Gemisches. Das Öl-Wasser-Gemisch (pro Jahr ca. 30 m³) wird an eine chemisch-physikalische Behandlungsanlage abgegeben, Cadmium und Nickel-Eisen können verwertet werden. Ein Zyklus in diesem Chargenbetrieb von der Befüllung über Aufheizen, Abkühlen bis hin zur Entleerung dauert ca. 10-12 Stunden, pro

Tag können in der Anlage der Firma Accurec daher 2 Chargen gefahren werden.

Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren

Der Schwerpunkt beim Verfahren der Verwertung von NiMH-Akkus liegt bei der Rückgewinnung von Nickel. Hier ist es möglich, dass sich Wasserstoff beim Zerkleinern der NiMH-Batterien freisetzt. Deshalb muss die Verarbeitung im Vakuum stattfinden. Über eine Vakuumschleuse kommen die Batterien in eine Schneidkammer. Messer öffnen das Gehäuse, der gespeicherte Wasserstoff entweicht und wird kontinuierlich abgeführt. Anschließend gelangen die zerkleinerten Batterien in einen Sammelbehälter. Ein Sensor überwacht die "Beruhigungszeit". Es folgt dann die Belüftung mit Inertgas. Nach Trennung der enthaltenen Kunststoffe entsteht ein nickelhaltiges Produkt. Dies ist ein wichtiger Legierungsbestandteil in der Stahlproduktion [GRS, 2001b].

Lithium-Batterien

Die Wiederverwertung von Batterien, die dieses sehr reaktive Metall enthalten, erfolgt durch vakuumdestillative Verfahren. Wichtig ist hierbei die Wiedergewinnung der Metalle wie Nickel und Eisen. Das Lithium dient bei dem Verwertungsprozess als Reduktionsmittel. Das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt heute noch im Pilotverfahren. Die metallischen Elektrodenträger und der kobalthaltige Feinanteil werden getrennt und an die Metall produzierende Industrie als Rohstoff verkauft [GRS, 2001b].

2.2 Flüssigkristallanzeigen (LCD)

LCD (Liquid Crystal Displays) gewinnen im Bereich der Informationstechnik und der Unterhaltungselektronik immer mehr an Bedeutung. Sie werden unter anderem in Uhren, Handys, Taschenrechnern, elektronischen Spielen und Notebooks verwendet. In den USA wurden im zweiten Quartal 2001 etwa 652.000 Flachbildschirme ausgeliefert [NN 2001]. Im Bildschirmbereich wird sogar damit gerechnet, dass LCD-basierte Systeme die Kathodenstrahlröhre bereits vor 2005 beim Umsatz überflügeln werden [Becker et al.].

2.2.1 Flüssigkristalle

Die Bezeichnung Flüssigkristalle wurde 1889 vom Physiker Lehmann geprägt. Aus der Begriffsbildung geht hervor, dass die Eigenschaften der Flüssigkristalle teilweise denen eines Festkörpers und teilweise denen einer Flüssigkeit entsprechen [Dörfler 1994].

Die Phänomene der Flüssigkristalle wurden 1888 von dem österreichischen Botaniker

Reinitzer am Cholesterinbenzoat beobachtet, das am Schmelzpunkt (145,5 °C) zwar schmolz, aber wolkig trübe blieb. Erst bei 178,5 °C, dem heute Klärpunkt genannten zweiten Umwandlungspunkt, wurde die Schmelze schlagartig klar [Falbe, Regitz 1995]. Abbildung 2.5 zeigt diesen Effekt am Beispiel der flüssigkristallinen Substanz MBBA (4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin).

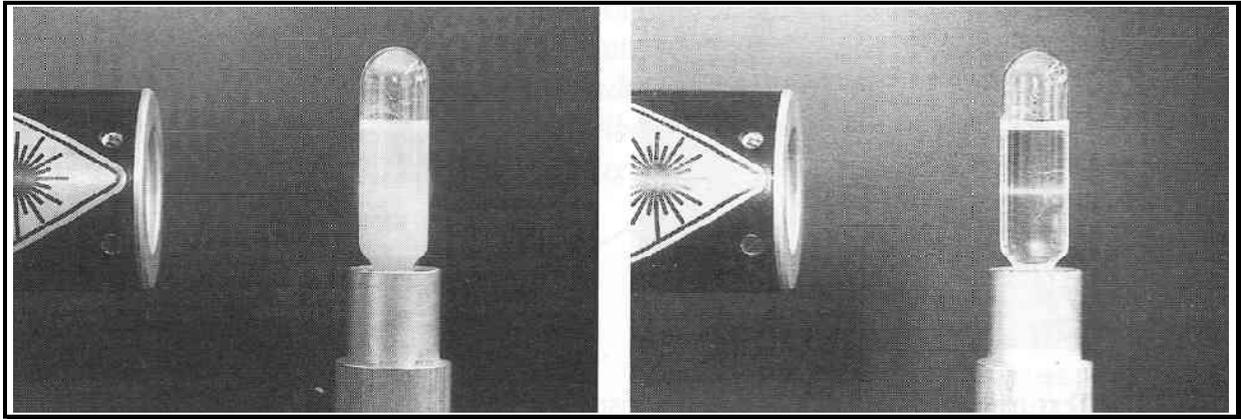
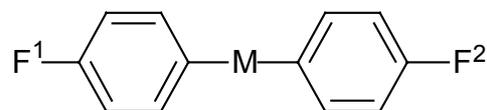


Abbildung 2.5: Lichtstreuung von MBBA bei 25 °C (links) im Vergleich zur isotropen Phase von MBBA bei 50 °C (rechts) [Bahr et al. 1992]

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen (einphasigen) thermotropen Flüssigkristallen und (zweiphasigen) lyotropen Flüssigkristallen. Für LCD werden die thermotropen Flüssigkristalle verwendet.

Thermotrope Flüssigkristalle weisen Eigenschaften auf, die zwischen denen des flüssigen und denen des festen Zustandes liegen. Ihr molekularer Ordnungszustand ist wesentlich höher als in Flüssigkeiten, dagegen niedriger als in Kristallen.

Thermotrope Flüssigkristalle sind im allgemeinen Verbindungen mit langgestreckten, planaren, starren Molekülen [Koswig 1990]. Sie lassen sich im wesentlichen auf das folgende Konstitutionsschema zurückführen:



Das Mittelstück M trägt beiderseits die aromatischen Ringe, die ihrerseits in p-Stellung die Flügelgruppen F tragen; statt der Phenyl- können auch Cyclohexyl-Ringe vorliegen [Falbe, Regitz 1995].

Beispiele für die Mittelgruppe sind:

- Azo-Verbindungen: $-\text{N}=\text{N}-$
- Azoxy-Verbindungen: $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$
- Aromatische Ester: $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$
- Schiffsche Basen: $-\text{CH}=\text{N}-$

Flügelgruppen können zum Beispiel folgende Verbindungen sein:

- Alkyl-: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$
- Alkoxy-: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$
- Alkoxy-alkylen-oxy-: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$
- Hydroxy-: $-\text{OH}$
- Cyano-: $-\text{CN}$
- Nitro-: $-\text{NO}_2$

Die beiden Flügelgruppen müssen nicht symmetrisch und chemisch gleichartig sein [Dörfler 1994].

Für die Eigenschaften der Flüssigkristalle sind jedoch nicht nur die Konstitutionen der Einzelverbindungen von Bedeutung, sondern vor allem deren räumliche Anordnung innerhalb des Flüssigkristalls. Hier unterscheidet man 3 Phasen: die nematische (von griech.: nema = Gespinst), die smektische (von griech.: smegma = Seife, Schmiere) und die cholester(in)ische (von Cholesterylester).

Die **nematischen Strukturen** sind fadenartig, wobei die Moleküle hinsichtlich ihrer langen Achsen parallel zueinander verschiebbar (siehe Abbildung 2.6 a) sind, was ihre niedrige Viskosität bedingt.

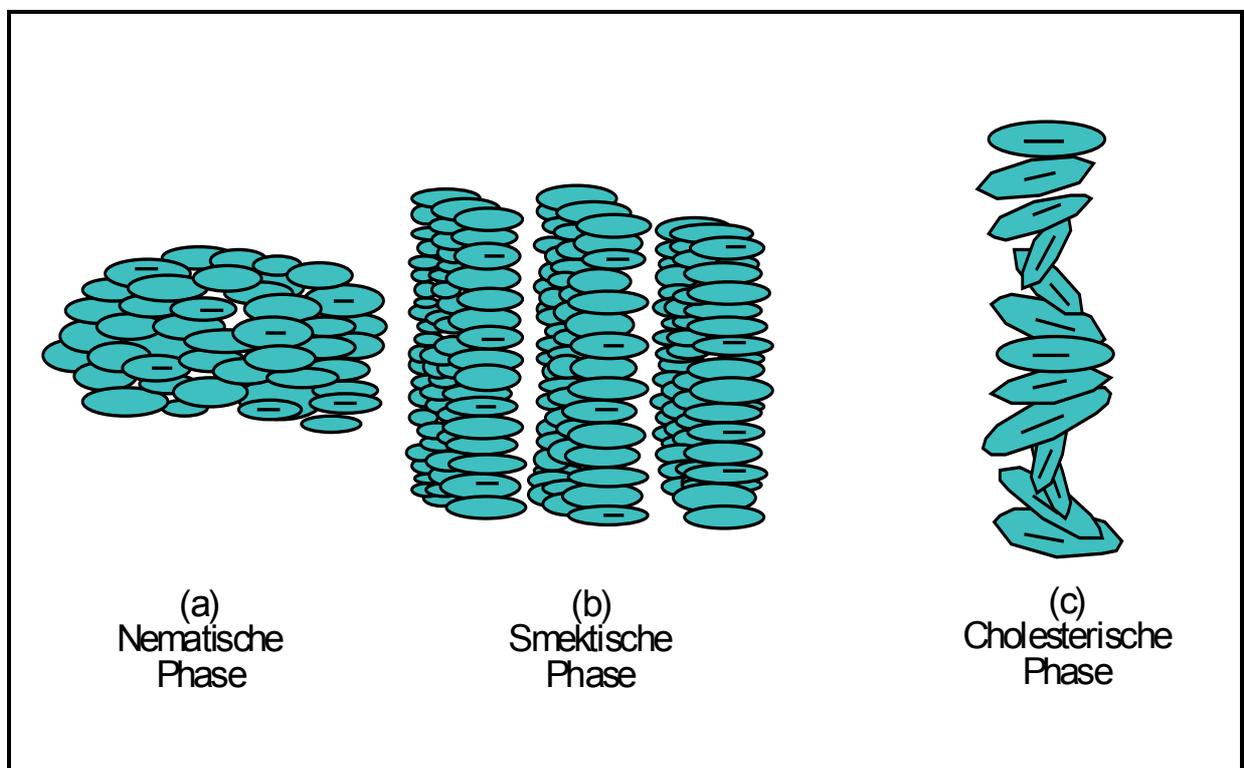


Abbildung 2.6: Nematische, smektische und cholesterische Phase [Falbe, Regitz 1995]

Bei der **smektischen Struktur** liegen die langgestreckten Moleküle ebenfalls parallel zueinander, doch sind sie in Schichten angeordnet (siehe Abbildung 2.6 b). Sie können sich parallel zueinander bewegen, die Schichtebene jedoch nicht verlassen (zweidimensionale kristalline Anordnung), was eine erhöhte Viskosität zur Folge hat. Das Charakteristikum der **cholesterischen Struktur** liegt in einer schraubenförmigen Anordnung (Helix, vgl. Abbildung 2.6 c). Das augenfälligste Merkmal einer mechanisch stabilen Form der cholesterischen Schmelze sind die herrlichen, metallisch schillernden Reflexionsfarben. Die Farbe hängt von Einfallswinkel, von der Temperatur und von der chemischen Beschaffenheit der Schmelze ab, was die Verwendung der cholesterischen Flüssigkristalle als Temperaturindikatoren ermöglicht.

2.2.2 Anwendung von Flüssigkristallen in Flüssigkristallanzeigen (LCD)

Für die Anwendungen der Flüssigkristalle in der Technik benötigt man Verbindungen, deren Schmelzpunkte bei oder unterhalb der Raumtemperatur liegen [Falbe, Regitz 1995]. Es sind aber nur wenige Substanzen bekannt, die bei Raumtemperatur im flüssig-kristallinen Zustand vorliegen. Einen Ausweg bietet hier die Schmelzpunktniedrigung durch Herstellung von Mischungen mit anderen Stoffen. In der industriellen Produktion von LCD werden daher in der Regel Mischungen aus 8 bis 10 unterschiedlichen Flüssigkristallsubstanzen eingesetzt, um den erwünschten Temperaturbereich von -30 bis etwa 70 bis 80 °C zu erreichen [Koswig 1990]. Von den über 20.000 bekannten Substanzen mit flüssigkristallinen Eigenschaften [Lueder 2001] wurden im Jahr 2000 von der Firma Merck nur 341 Substanzen hergestellt, 187 davon in einer Menge über 10 kg [Becker et al. 2001].

Im Gegensatz zu Leuchtdioden, die selbst Licht aussenden (aktives Display) sind LCD passive Bauelemente, die ihre optischen Eigenschaften unter dem Einfluß einer elektrischen Größe ändern können. Im Laufe der Zeit sind verschiedene Zelltypen entwickelt worden, deren physikalisches Grundprinzip auf jenes der TN-Zelle (twisted nematic, also verdrillt nematisch) zurückzuführen ist.

Eine TN-Zelle besteht aus einer 5 bis 10 µm dicken flüssigen Schicht des Flüssigkristalls zwischen zwei ebenen Glasplatten. Der Kristall ist um 90° in sich verdreht und bildet eine Art Spirale. Auf die Glasplatten ist jeweils eine transparente, elektrische Schicht aus Zinnoxid oder Indium-Zinnoxid als Elektrode aufgedampft. Zwischen diesen Filmen und der flüssigkristallinen Schicht liegt noch eine transparente Orientierungsschicht aus Kunststoff. Die Aufgabe dieser Kunststoffschicht ist es, durch Oberflächenkräfte die Längsachsen der benachbarten Flüssigkristallmoleküle in eine Vorzugsrichtung zu bringen.

Kleine Kunststoffkügelchen oder Bruchstücke von Glasfasern, die vor dem Verkleben zwischen die beiden Glasplatten gegeben werden, halten diese auf einem vorher fixierten

Abstand.

Bei Zellen für einen Farbbildschirm dienen kleinste Farbfilter dazu, aus roten, grünen und blauen Farbpunkten, ähnlich wie bei einer Kathodenstrahlröhre, ein buntes Bild aufzubauen [Dörfler 1994]. Auf der Außenseite des Displays werden zum Schluß zwei Polarisationsfolien so aufgeklebt, dass sie um 90° gegeneinander verdreht sind.

Da Flüssigkristallanzeigen kein Licht aussenden, müssen sie mit einer Hilfslichtquelle (LED, Glühlampe) oder reflektiv mit Hilfe des Umgebungslichtes betrieben werden.

Das Licht wird durch den hinteren Polarisator linear polarisiert und durch die Orientierungsschraube des Flüssigkristalls um 90° gedreht, so dass es den vorderen Polarisator passieren kann. Diese Stelle erscheint daher hell. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung ordnen sich die Moleküle parallel zum Feld um. Die Schwingungsebene des polarisierten Lichts wird dadurch nicht gedreht und kann den vorderen Polarisator nicht passieren. Diese Stelle ist daher dunkel.

Weiterentwicklungen der TN-Zelle sind das STN- (super twisted nematic), das DSTN- (double super twisted nematic) und das TSTN-LCD (triple super twisted nematic). Die modernsten zur Zeit auf dem Markt erhältlichen Flüssigkristallanzeigen sind TFT-LCD (thin film transistor).

2.2.3 Entsorgung der LCD

Zur Verwertung von LCD ist von der Berliner Fa. Vicor ein Verfahren entwickelt worden, das aus folgenden Verfahrensschritten besteht:

1. Demontage
2. Brechen
3. LC-Entfernung
4. Katalytische LC-Vernichtung und
5. Glasrückgewinnung.

Auf Demontageplätzen werden die LCD von allen Elektronikbauteilen befreit. Die Polarisationsfolien verbleiben am Glas der LCD. Um die LC (Flüssigkristalle) aus den Displays entfernen zu können, müssen diese zertrümmert werden. Die hierfür entwickelte Vorrichtung ist vollständig gekapselt, so dass die demontierende Arbeitskraft nicht mit dem LC und dem Glasbruch in Berührung kommt. Die Entfernung der LC erfolgt in einem Spezialbehälter durch thermische Behandlung. Das LCD-Material wird in Schüttgutschichten im Ofenraum plaziert. Infolge des unterschiedlichen thermischen Verhaltens von Glas und Polarisationsfolie erfolgt eine Auflockerung der Schichten, wodurch die LC-Entfernung erleichtert wird. Die LC-Vernichtung erfolgt anschließend durch flammfreie, katalytische Verbrennung. Durch entsprechende Sicherheitsschaltungen ist garantiert, dass LC nur dann dem Katalysator zugeführt werden, wenn dieser sich innerhalb des optimalen

Temperaturbereichs befindet, in dem eine quantitative Zersetzung zu Wasser und Kohlendioxid gewährleistet ist. Anorganische Verbrennungsprodukte werden mit einer regenerierbaren Absorberwabe aus der Abluft entfernt. Nach erfolgter thermischer Umsetzung der LC-Substanzen und Abkühlung des verbliebenen Glas-Polarisationsfolie-Verbundes wird dieser nochmals gebrochen. Die Polarisationsfolie ist infolge der thermischen Behandlung soweit versprödet, dass durch den erneuten Zerkleinerungsvorgang eine weitgehende Trennung zwischen Glas und Folie erzielt wird. Das so gewonnene Glas kann einer Wiederverwertung in der glasverarbeitenden Industrie zugeführt werden. Die teilweise mit Glas versehene Polarisationsfolie ist zu deponieren oder einer thermischen Verwertung zuzuführen [Blechsmidt 1997].

Die Firma Merck hält das Verfahren der Firma Vicor für zu aufwändig, empfiehlt aber aus Vorsorgegründen als Entsorgungsweg eine Verbrennung der LCD-Anzeigen in Müllverbrennungsanlagen, obwohl die toxikologischen Untersuchungen der Firma Merck eine Entsorgung auf Deponien zulassen würden.

2.3 Ionisationsrauchmelder

Ionisationsrauchmelder können unter Umständen vermischt mit Elektroaltgeräten bei Behandlern von EAG abgegeben werden. Aufgrund ihrer radioaktiven Inhaltsstoffe unterliegen sie allerdings dem Strahlenschutzgesetz und der Strahlenschutzverordnung.

2.3.1 Funktionsweise von Ionisationsrauchmeldern

Ionisationsrauchmelder nutzen häufig die Alphastrahlung von Americium 241. Die Alpha-Teilchen bewirken dabei durch die Ionisation der Luft zwischen zwei Elektroden einen festgelegten Stromfluß in einem Meßsystem. Durch Rauchgase wird nun die Ionisation und damit der Meßstrom verändert, so dass eine Alarmmeldung ausgelöst wird [Kiefer; Koelzer 1992].

Das früher in Rauchmeldern verwendete Radium 226 ist in neueren Geräten durch Americium 241 ersetzt worden, weil dieses Radionuklid im Gegensatz zu Radium keine flüchtigen radioaktiven Folgeprodukte abgibt und nur eine energiearme γ -Strahlung emittiert. Trotz der Umstellung der Radionuklide sind jedoch noch zahlreiche Geräte mit Radium 226 im Einsatz. Ein Rauchmelder auf der Basis von Americium 241 enthielt früher bis zu etwa $2,6 \cdot 10^6$ Bq Americium 241, Geräte die derzeit noch im Umlauf sind, enthalten maximal $5,55 \cdot 10^5$ Bq. Es gibt auch Ionisationsrauchmelder, die weniger als $3,7 \cdot 10^4$ Bq Americium 241 enthalten. Diese haben aber den Nachteil, dass sie eines größeren Aufwandes an Elektronik bedürfen. Komponentendrift, Verstaubung und feuchte Luft können bei diesen Geräten zu Fehlalarmen führen [Sauter 1983].

2.3.2 Gefahrenpotenzial von Americium 241

Americium 241 zerfällt unter Aussendung von Alphastrahlung der Energie von etwa 5,5 MeV und von Gammastrahlung von 60 keV.

Die mittlere Reichweite der Alphastrahlung an Luft läßt sich leicht berechnen:

$$R_L = 0,323 \cdot E^{3/2}$$

R_L ...Reichweite in Luft in cm

E Alphaenergie in MeV

Daraus folgt, dass die Reichweite der Alphastrahlung trotz des hohen Energieinhaltes in der Luft nur etwa 4 cm beträgt. Die Begründung dafür liegt in der hohen Ionisationsdichte der Alphastrahler. Bei jeder Bildung eines Ionisationspaares durch Zusammenstoß mit Luftteilchen werden 34 eV an Energie übertragen. Je Zentimeter Luft entstehen dabei etwa 30.000 - 40.000 Ionenpaare. Die Reichweite im Körpergewebe liegt im Bereich von Bruchteilen von Millimetern d.h. die äußeren Schichten der Haut können nicht durchdrungen werden. Es besteht also keine Gefahr durch die Bestrahlung mit α -Teilchen von außen.

Unbedingt vermieden werden muß jedoch eine Inkorporation aufgrund des Umgangs mit beschädigten Ionisationsrauchmeldern. Alphastrahlung hat bei Bestrahlung von innen nur eine kurze Reichweite, überträgt deshalb auf engstem Raum die gesamte hohe Energie auf die umliegenden Zellen. Deshalb kommt es in diesen Bereichen zu hohen spezifischen Schäden, die große Folgewirkung zeigen [Fibi o.J.]. Americium wird meistens auf der Knochenoberfläche abgelagert, wo sich die meisten blutbildenden, also risikoreichen Organe, befinden. Diese werden daher von der Strahlung voll getroffen und geschädigt. Eine Gefahr besteht daher, wenn man mit verletzter Haut an mechanisch beschädigten Ionisationsrauchmeldern hantiert und so Americium 241 über die Wunde in die Blutbahn gelangt [Steger o.J.].

Aber auch wenn man keine Verletzungen hat, besteht die Gefahr einer Inkorporation durch Nahrungsaufnahme. Daher muß man sich unbedingt vor dem Essen die Hände waschen, wenn man zuvor mit unter Umständen mechanisch beschädigten Ionisationsrauchmeldern in Berührung gekommen ist, um zu verhindern, dass der Alphastrahler von den Händen auf die Nahrung übertragen wird und so in den Magen-Darmtrakt gelangt.

Da Ionisationsrauchmelder mit Elektronikschrott vermischt angeliefert werden können, ist es wichtig, dass das Personal eines Verwertungsbetriebes diese sofort erkennt und sich der Gefahr bewußt ist, die von den Ionisationsrauchmeldern ausgehen kann. Ein Beispiel für einen Ionisationsrauchmelder ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Ionisationsrauchmelder können grundsätzlich am Zeichen für radioaktive Stoffe erkannt werden, das auf der Rückseite des Rauchmelders angebracht sein muss. Dieses Zeichen ist zu erkennen am schwarzen Flügelrad auf gelbem Grund (siehe Abbildung 2.8). Das Flügelrad kann aber auch in den Kunststoff eingegossen oder eingepreßt sein und dann, wie auch der Hintergrund, die Farbe

des Kunststoffes aufweisen. Sollte dieses Zeichen entfernt worden sein, können Ionisationsrauchmelder nur anhand der genauen Typenbezeichnung oder aufgrund einer Strahlungsmessung sicher von optischen Rauchmeldern unterschieden werden.



Abbildung 2.7: Ionisationsrauchmelder s601



Abbildung 2.8: Strahlenzeichen

2.3.3 Entsorgung der Ionisationsrauchmelder

Gemäß § 7 der Strahlenschutzverordnung bedarf der Umgang mit sonstigen radioaktiven Stoffen einer Genehmigung durch die zuständige Behörde, dazu gehört auch der Ausbau von Ionisationsrauchmeldern aus Gebäuden. Bayerische Betriebe, die über eine Genehmigung zum Ausbau von Ionisationsrauchmelder haben, leiten die zu entsorgenden Geräte entweder direkt an den Hersteller oder an die Landessammelstelle Bayern für radioaktive Abfälle (GRB), Birkigt 5, 95666 Mitterteich, bzw. an deren Annahmestelle Süd bei der GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg, weiter. Prinzipiell ist der Entsorgungspfad für diese Geräte genau vorgeschrieben. Dennoch tauchen Ionisationsrauchmelder gelegentlich vermischt zusammen mit Elektroaltgeräten bei Behandlern von EAG auf. Sollte dies einmal bei einem

bayerischen Entsorgungsunternehmen vorkommen, ist das LfU (Referat 4/5, Tel.-Nr. 0821/9071-5312 oder -5313) unverzüglich zu benachrichtigen, um die Entsorgung mit den zuständigen Bearbeitern zu erörtern. Bis zur Klärung der weiteren Vorgangsweise sind die zu entsorgenden Ionisationsrauchmelder verschlossen an einem sicheren Ort aufzubewahren.

2.4 Kondensatoren

Kondensatoren sind Bauteile, die für sehr viele elektrische Gebrauchsgüter in vielfältiger Funktion benötigt werden. Ein Kondensator im physikalischen Sinn besteht aus einem beliebig gestalteten System von elektrischen Leiterpaaren. Seine Kapazität ist abhängig von der Fläche der Platten und von ihrem Abstand sowie von den Eigenschaften des zwischen ihnen befindlichen Isoliermaterials, das als Dielektrikum bezeichnet wird. Die Aufgabe der Kondensatoren besteht grundsätzlich darin, elektrische Ladungen zu speichern und diese bei Bedarf wieder abzugeben. Von zahlreichen verschiedenen Bauarten sind vor allem die PCB-haltigen Kondensatoren und die Elektrolytkondensatoren von Interesse.

PCB (Polychlorierte Biphenyle) sind mehrfach chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die nicht natürlich vorkommen. Aufgrund ihrer guten Lösungseigenschaften, niedrigen Dampfdrücke, thermischen Stabilität, Chemikalienresistenz, hohen Dielektrizitätskonstanten und flammhemmenden Wirkung wurden sie vielfach in der Elektronikindustrie eingesetzt [Falbe, Regitz 1995]. So kamen PCB z.B. auch als Tränkmittel in Papierkondensatoren zum Einsatz.

2.4.1 Einsatzgebiete von PCB-haltigen Kondensatoren

- Leistungskondensatoren kompensieren induktive Blindleistung, entlasten dadurch das Stromnetz und steigern den Wirkungsgrad. Eine spezielle Anwendung stellen Kondensatoren für Leuchtstofflampen dar.
- Glättungskondensatoren werden in Gleichrichteranlagen zur Herabsetzung des Wechselstromanteils eingesetzt.
- Motor-kondensatoren ermöglichen ein selbstständiges Anlaufen eines Wechselstrom-elektromotors. Es sind dies Kondensatoren, die unter anderem in langlebigen Haushaltsgeräten wie Waschmaschinen und Geschirrspülern benötigt werden, wenn Wechselstrommotoren eingebaut werden.

In einer Studie aus dem Jahr 1988 von der Arbeitsgruppe Umweltstatistik (ARGUS) an der TU Berlin wurden in folgenden EAG PCB-deklarierte bzw. PCB-Verdachts-Kondensatoren gefunden:

Büromaschinen, Dunst-Abzugshauben, Fernseher, Geschirrspüler, Kühlgeräte, Kopierer, Ölbrenner, Radios, Rasenmäher, Staubsauger, Trockenhauben und Waschmaschinen [Barghoorn 1988]

In einem Forschungsprojekt in Österreich wurden an 100 Kondensatoren PCB-Analysen durchgeführt. Von 71 aus Waschmaschinen ausgebauten Kondensatoren waren 10 PCB-haltig. Die restlichen 29 wurden aus Geschirrspülern entfernt. Von diesen enthielt nur einer PCB [Lorber et al. 1996].

2.4.2 Entsorgung der PCB-haltigen Kondensatoren

Gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz und den dazugehörigen Rechtsverordnungen muss der Besitzer/Betreiber von PCB-haltigen Materialien/Geräten deren ordnungsgemäße Entsorgung veranlassen. PCB-kontaminierte Feststoffe werden in der Untertage-Deponie Herfa-Neurode (PCB-Abfallverordnung) abgelagert. Es ist allerdings schwierig, PCB-Kondensatoren als solche zu identifizieren, da viele PCB-Kondensatoren nicht deklariert wurden oder aber die Aufschrift auf den Kondensatoren im Laufe der Zeit unleserlich wurde. Daher werden in der Regel alle Kleinkondensatormischungen, die PCB-haltige Kondensatoren enthalten können, von den Recyclingbetrieben als PCB-haltige Kondensatoren entsorgt.

Mit Hilfe von Schwimm-Sink-Anlagen gäbe es jedoch eine Möglichkeit, unbeschädigte PCB-Kondensatoren von PCB-freien Kondensatoren abzutrennen. Wegen des hohen spezifischen Gewichts von PCB-haltigen Tränkmitteln (durchschnittlich $1,39 \text{ g/cm}^3$) im Vergleich zu anderen Tränkmitteln ($0,80 - 0,98 \text{ g/cm}^3$) weisen PCB-Kondensatoren eine deutlich höhere Dichte auf. In einer Studie, angefertigt 1993 an der TU Berlin, wurde als deutlicher Hinweis auf PCB eine Kondensatordichte von über $1,567 \text{ g/cm}^3$ ermittelt. Eine Dichte von weniger als $1,532 \text{ g/cm}^3$ spricht dagegen stark gegen das Vorhandensein von PCB [Lorber et al. 1996].

Eine Versuchsanordnung zu dieser Problematik wurde 1995 von der Ikosta GmbH i. L., der Dr. Böhme Recycling GmbH und der Lepkojus Innovations-Gesellschaft vorgestellt. Die Trennung des Kondensatormischungs erfolgte unter Nutzung des magnetohydrostatischen Auftriebs in einer kolloidchemisch stabilen supermagnetischen Dispersion (siehe Abbildung 2.9).

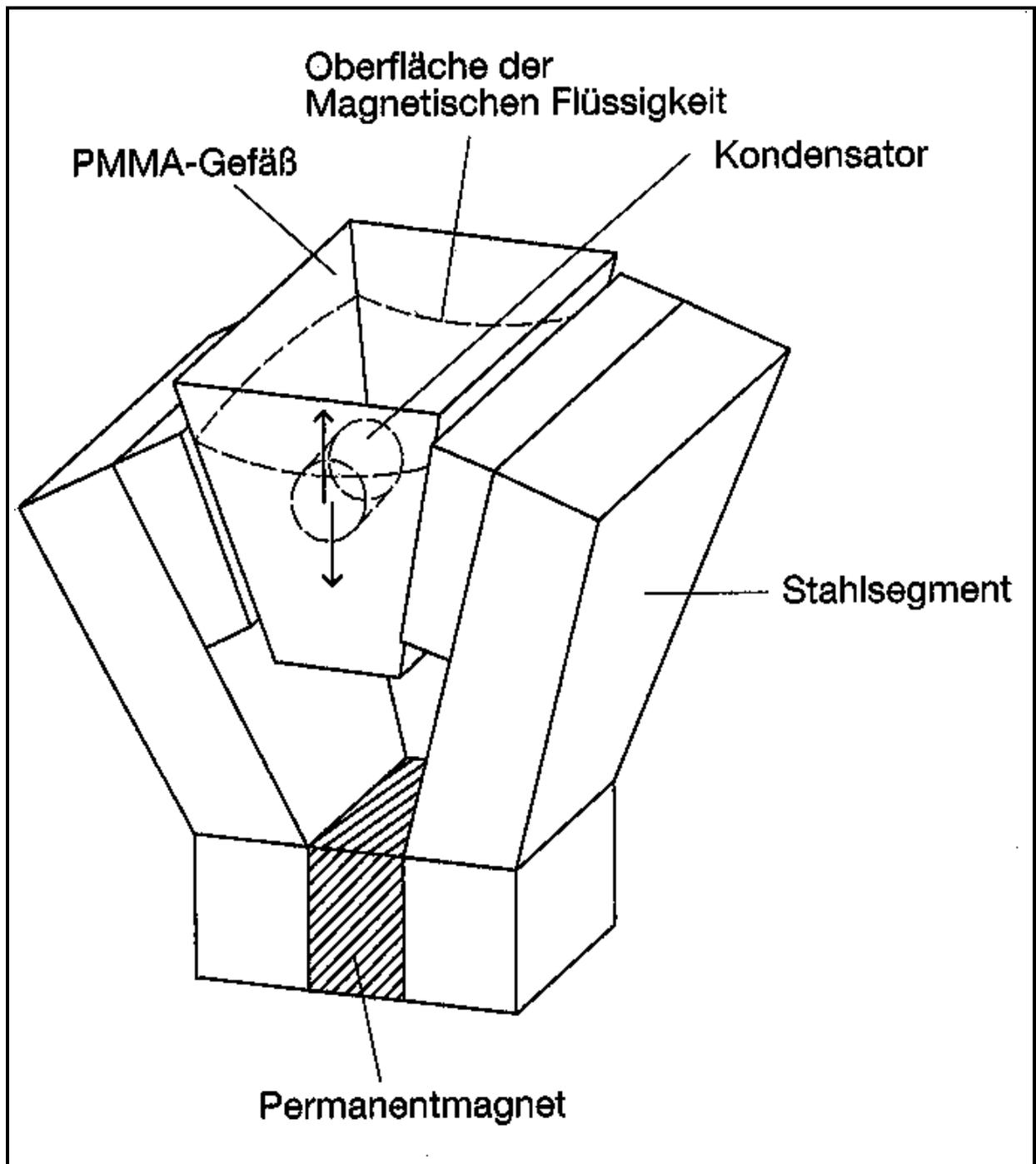


Abbildung 2.9: Anordnung zur magnetohydrostatischen Trennung [Günther, Giesel 1996]

Die Trenndichte wurde auf $1,525 \text{ g/cm}^3$ eingestellt und mit zwei Probekörpern überwacht, deren Dichte $1,516$ bzw. $1,528$ betrug. Es erfolgte eine Trennung in eine Leicht- und Schwerfraktion, was aber noch nicht gleichbedeutend mit einer Trennung in PCB-haltige und PCB-freie Kondensatoren ist. Indem man die Trenndichte relativ niedrig ansetzt, wird jedoch die Sicherheit erhöht, dass das Leichtgut PCB-frei ist. Als problematisch muß die Gefahr der Kontamination des Trennmediums durch Aufgabe mechanisch zerstörter PCB-haltiger Kondensatoren angesehen werden. Aus diesen könnte PCB austreten und sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Trennmediums in diesem verhältnismäßig gut lösen

[Günther, Giesel 1996].

Eine Pilotanlage zur Trennung PCB-haltiger von PCB-freien Kleinkondensatoren wurde bei der Enretec Polychemie GmbH, Velten (Brandenburg) 1997/1998 aufgebaut und Ende 1998 in Betrieb genommen. Die Jahreskapazität lag bei 800 Tonnen. Mittlerweile ist die Anlage jedoch stillgelegt und die Betreiberfirma im Insolvenzverfahren (seit 1.7.2001).

2.5 Kunststoffe

Kunststoffe sind für die Elektro- und Elektronikindustrie zu selbstverständlichen und unentbehrlichen Werkstoffen geworden. Während es anfangs vor allem die isolierenden Eigenschaften waren, die sie für Leitungen und Geräte zu interessanten Materialien werden ließen, wird heute eine Fülle spezieller Eigenschaften genutzt.

Um die gewünschten Eigenschaften für die jeweiligen Anwendungen zu erzielen, müssen den Polymeren in der Regel Additive zugesetzt werden. Dabei liegt der Additivgehalt keineswegs im Spurenbereich, sondern variiert, je nach Produkt, von < 1 % bis > 50 %, d.h. er übersteigt in speziellen Fällen sogar den reinen Kunststoffanteil. Deshalb darf bei der Diskussion des Umweltverhaltens von Kunststoffen nicht ausschließlich der Polymeranteil berücksichtigt werden, sondern es müssen auch die Eigenschaften der Additive diskutiert werden. Diese sind im Gegensatz zu Makromolekülen bedingt wasserlöslich und besitzen einen meßbaren Dampfdruck, so dass sie über Ausgasung und Auswaschung zur Schadstoffbelastung der Umwelt beitragen können. Während des Recyclingprozesses bzw. bei ihrer Verbrennung als Abfall sowie im Brandfall wird die Schadstoffemission und das Toxizitätspotential der Rauchgase zum Teil erheblich erhöht.

Die Vielzahl der Kunststoffadditive läßt sich grob in folgende Gruppen unterteilen:

Flammschutzmittel	Schlagzähmodifikatoren
Farbmittel	Füllstoffe/Verstärkungsmittel
Weichmacher	Antistatika
PVC-Stabilisatoren	Aufheller
Antioxidantien	Biostabilisatoren
Metalldesaktivatoren	Treibmittel
UV-Stabilisatoren	Vernetzer
Verarbeitungshilfsstoffe	Keimbildner

Davon sind aufgrund ihrer Herstellungsmenge und Umweltrelevanz die Gruppen der Flammschutzmittel, Farbmittel, Weichmacher und PVC-Stabilisatoren besonders interessant.

2.5.1 Flammenschutzmittel

Angesichts der zunehmenden Verwendung von Kunststoffen in Elektro- und Elektronikgeräten kommt der Flammfestigkeit erhöhte Bedeutung zu. Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen unterhalten eine einmal gestartete Verbrennung von selbst, während Polycarbonate und insbesondere Polymere mit höherem Halogen-Gehalt wie PVC und PTFE selbstverlöschend sind. Zur Erzielung flammwidrigen Verhaltens fügt man brennbaren Polymeren bereits bei der Herstellung Flammenschutzmittel bei, wobei diese Additive natürlich mit den sonstigen Eigenschaften des Kunststoffs (Polymerisation, Härtung, optische und toxikologische Eigenschaften etc.) vereinbar sein müssen; in geeigneten Fällen versucht man auch, flammhemmende Verbindungen als Monomere in die Makromoleküle einzubauen (reaktive Flammenschutzmittel). Die breite Palette der in Kunststoffen eingesetzten Flammenschutzmittel kann man 4 Gruppen zuordnen:

1. **Spezielle anorganische Verbindungen**, wie Aluminiumoxidhydrate, Zinkborate, Ammoniumphosphate sowie Antimontrioxid (meist zusammen mit organischen Halogen-Verbindungen).
2. **Halogenierte organische Verbindungen**, wie z.B. Chlorparaffine, Hexabrombenzol, bromierte Diphenylether u.a. Brom-Verbindungen. Als reaktive Flammenschutzmittel werden z.B. Tetrabrombisphenol A (in Epoxidharzen), Tetrabromphthalsäureanhydrid (in Polyesterharzen), Dibromneopentylglykol (in PU-Schäumen) eingesetzt.
3. **Organische Phosphor-Verbindungen**, vor allem Phosphate, Phosphite und Phosphonate, überwiegend mit Weichmacher-Wirkung, wie z.B. Tris-kresylphosphat, Triaryl- und Triaryl/alkylphosphate u.a.
4. **Halogenierte organische Phosphor-Verbindungen** wie z.B. Tri-(2,3-dibrompropyl)-phosphat oder Tris-(2-brom-4-methylphenyl)-phosphat.

Die Wirkung der in Kunststoffen meist verwendeten **Halogen-Verbindungen** beruht darauf, dass die bei erhöhter Temperatur freigesetzten Halogenatome durch Abfangen der die Verbrennung unterhaltenden Radikale die Kettenreaktionen abbrechen (Radikal-Fänger) [Falbe, Regitz 1995]. Sofern der pigmentartige Charakter des **Antimonoxids** nicht stört, wird es zur Unterstützung der Flammenschutzmittel auf Halogenbasis eingesetzt.

Phosphorsäureester reagieren wie die halogenhaltigen Flammenschutzmittel, wobei monomeres Phosphoroxid als Radikalfänger wirkt. Sie werden hauptsächlich in weichgemachtem PVC eingesetzt, wenn besondere Ansprüche an den Flammenschutz gestellt werden [Ficht 1994].

Die flammhemmende Wirkung von **Aluminiumtrihydroxid** beruht auf der Abgabe von Wasser, wodurch die Brennzone gekühlt wird. Dabei bildet es keine toxischen oder aggressiven Rauchgase. Ab Temperaturen von 230 °C zersetzt sich Aluminiumtrihydroxid und gibt 34,5 % seines Gewichtes in Form von Wasser ab [Zweifel 2000]. Seine Verwendung wird durch die niedrige Dehydratisierungstemperatur auf jene Kunststoffe

eingeschränkt, die keine hohen Einarbeitungstemperaturen verlangen. Diesbezüglich ist der Einsatz von **Magnesiumhydroxid** vorteilhafter, da es bis 280 °C beständig ist und die flammhemmende Wirkung ebenfalls auf der Abspaltung von Wasser beruht [Batzner 1984].

Tabelle 2.2: Flammenschutzmittelverbrauch in Deutschland für das Jahr 1997 (Schätzung) [Leisewitz et al. 2001]

Flammenschutzmittel Typ	Tonnen	Prozent
Halogenbasierte Flammenschutzmittel	14.500 - 18.500	18
PBDO (Polybromierte Diphenylether)	1.000 - 1.500	
TBBA (Tetrabrombisphenol A)	3.500 - 4.500	
HBCD (Hexabromcyclododecan)	2.000 - 2.500	
andere Bromverbindungen (bromierte Polyole; Tetrabromphthalat-Verbindungen; bromiertes Polystyrol u.a.)	4.000 - 5.000	
Chlorverbindungen (Chlorparaffine; Dechlorane; HET-Säure)	4.000 - 5.000	
Organische phosphorbasierte Flammenschutzmittel	13.500 - 16.000	15
Halogenierte organische Phosphorverbindungen	5.500 - 7.000	6
TCPP (Tris-chlorpropyl-phosphat)	5.000 - 6.000	
TCEP (Tris-chlorethyl-phosphat)	500 - 1.000	
halogenfreie organische Phosphorverbindungen -Trialkylphosphate (DMMP, DEEP, Triethylphosphat [TEP]) -Triarylphosphate (Triarylphosphat, Triphenylphosphat [TPP], Trikresylphosphat [TCP], Diphenylkresylphosphat [DPK] u.a.) -Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat RDP	8.000 - 9.000	9
Anorganische Phosphorverbindungen	2.000 - 3.000	3
Roter Phosphor	1.000 - 1.500	
AP/APP Ammoniumphosphat/Ammoniumpolyphosphat	1.000 - 1.500	
Sonstige Flammenschutzmittel		65
Melamin/Melaminderivate	1.000 - 2.000	
ATH (Aluminiumtrihydroxid)	45.000 - 47.000	49
Mg(OH) ₂ (Magnesiumhydroxid)	1.000 - 1.500	
Borverbindungen (Borsäure, Borax, u.a.)	3.000 - 4.000	
Zink-Verbindungen	500 - 1.000	
Antimonoxide	7.000 - 8.000	8
Gesamt	87.500 - 101.000	100

In Deutschland wurden 1999 ca. 100.000 Mg Flammenschutzmittel verbraucht. Circa 50 % der Flammenschutzmittel waren mineralische Systeme, 30 % halogenierte bzw. Antimon-Halogen-Systeme und rund 20 % halogenfreie Phosphor- und sonstige Verbindungen [Leisewitz et al. 2001]. 83 % aller Flammenschutzmittel werden allein in der Elektrotechnik eingesetzt [Bittner et al. 1995]. Die Verbrauchsmengen der Flammenschutzmittel in Deutschland (eingesetzte bzw. verarbeitete Menge) wurden für 1997 von LEISEWITZ ET AL. abgeschätzt und sind in Tabelle 2.2 wiedergegeben.

Der Anteil der flammgeschützten Kunststoffe in Elektrogeräten ist jedoch sehr unterschiedlich. Sehr hohe Gehalte findet man in Elektrowerkzeugen (80 %) und in Geräten der Kommunikationstechnik (77 %). Die Kunststoffe von Geräten der Unterhaltungselektronik und von Geräten der Informationselektronik sind zu 54 bzw. 40 % flammgeschützt. Hingegen enthalten nur 6 % der Kunststoffe von Haushalts- und Küchengeräten Flammenschutzmittel [Seddigh et al. 1996]. Der Anteil an flammgeschützten Kunststoffen bei Fernsehrückwänden und Gehäusen von Datenverarbeitungsgeräten wurde bei Untersuchungen an der Universität Erlangen-Nürnberg mit jeweils über 50 % bestimmt [van Eldik et al. 2001].

Bromierte Biphenyle und Phenylether sind zwar wirksame Flammhemmer, aber sie sind schon von der Produktion her stark mit polybromierten Dioxinen (PBDD) und Furanen (PBDF) kontaminiert; bis zu 1000 Nanogramm PBDF pro Kilogramm flammgehemmtem Kunststoff konnten bereits nachgewiesen werden [N.N. 1992].

Untersuchungen zur Freisetzung von PBDD/F beim Brand von mit polybromierten Diphenylethern (PBDPE) flammgeschützten Kunststoffen ergaben Bildungsraten im Prozentbereich in den Verbrennungsrückständen bezogen auf den Flammschutzmittelanteil im Kunststoff. Dagegen wurden für andere bromierte Flammenschutzmittel deutlich niedrigere PBDD/F-Gehalte beobachtet (vgl. Tabelle 2.3).

Die Untersuchung zeigt deutlich, dass mit PBDPE flammgeschützte Kunststoffe stark zur Bildung bromierter Dioxine und Furane beitragen, sei es im Brandfall oder bei der thermischen Abfallbehandlung.

Auch die Verwertung von flammgeschützten Kunststoffen aus Elektroaltgeräten wird durch das Vorhandensein bzw. die Bildung von bromierten Dioxinen und Furanen erschwert. Laut Chemikalien-Verbotsverordnung dürfen Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn die Summe der Gehalte von bestimmten polybromierten Dioxinen und Furanen über 1 µg/kg bzw. 5 µg/kg liegt. Diese Summengrenzwerte können beim Schmelzen und Extrudieren von Kunststoffen aus EAG überschritten werden.

Tabelle 2.3: PBDF-Bildung bei der Verbrennung verschiedener Kunststoff/Flammschutzmittel-Systeme im DIN-Ofen bei 600 °C (**Angaben in ppm bezogen auf Flammschutzmittelanteil**) (DBDPE: Dekabromdiphenylether, OBDPE: Oktabromdiphenylether, BTBE: Bis-(tribromphenoxy)-ethan, TBBA: Tetrabrombisphenol A) [Ficht 1994]

	PS/ 10 % DBDPE	ABS/ 15 % ODPE	ABS/ 18 % BTBE	ABS/ 24 % TBBA
MBDF [ppm]	2.340	8.745	239	-
DiBDF [ppm]	14.430	28.582	195	3,3
TriBDF [ppm]	52.260	57.805	25	3,3
TeBDF [ppm]	108.360	118.724	13	2,1
PeBDF [ppm]	25.680	31.209	-	-
HxBDF [ppm]	4.330	8.578	-	-
HpBDF [ppm]	410	214	-	-
OBDF [ppm]	-	-	-	-
Σ PBDF [ppm]	207.810	253.797	472	8,8

Bei Phosphaten konnten akute und chronische toxische Wirkungen wie Acetylcholinesterase-Hemmung und verzögerte Neurotoxizität (auch Triarylphosphat-Lähmung genannt) eindeutig nachgewiesen werden. Verbindungen wie ortho-Trikresylphosphat (OTCP) können je nach Dosis beide Effekte entfalten. Deshalb werden OTCP und Phosphate, die OTCP als Verunreinigung enthalten, nicht mehr als Flammschutzmittel oder als Weichmacher eingesetzt. Dagegen werden Verbindungen, die ebenfalls im Verdacht stehen, als Acetylcholinesterase-Hemmer zu wirken, noch als Flammschutzmittel und Weichmacher eingesetzt, z.B. Tributylphosphat, Triphenylphosphat, 6-Ethylhexyldiphenylphosphat etc. Neben den akut toxischen Effekten ist bei vielen Phosphaten teratogene, mutagene oder cancerogene Wirkung nachgewiesen worden, z.B. bei Trimethylphosphat und Tributylphosphat [Ficht 1994].

Antimontrioxid (Sb_2O_3) ist in der MAK-Werte-Liste 2001 als im Tierversuch krebserzeugender Stoff (Krebserzeugend Kategorie 2) aufgeführt. Die Toxizität von Chlorparaffinen ist von der Kettenlänge und dem Chlorierungsgrad abhängig. Kurzkettige Vertreter mit 10 - 13 C-Atomen, die zu 58 % chloriert sind, könnten als Tumorpromotor wirken.

Der Einsatz von Flammschutzmitteln ist also nicht in allen Fällen ohne Gefahren. An der Entwicklung weniger umweltgefährdender Flammschutzmittel wird daher intensiv gearbeitet [Falbe, Regitz 1995].

2.5.2 Farbmittel

Bei Farbmitteln unterscheidet man zwischen Farbstoffen und Pigmenten. Pigmente sind im Gegensatz zu Farbstoffen im jeweiligen Medium praktisch unlöslich und besitzen daher im Kunststoffbereich die weitaus größere Bedeutung.

Zu den klassischen Farbpigmenten zählen die Cadmium-Pigmente. Ausgehend vom reinen Cadmiumsulfid, dem Cadmiumgelb, erhält man durch Zusatz anderer Stoffe wie CdSe, ZnS, BaSO₄, HgS usw., Cadmiumpigmente mit verschiedener Nuancierung von zitronengelb über orange bis bläulich rot. Durch verschiedenartige Vorbehandlung oder Beimischung von Zinksulfid und Cadmiumselenid entstehen z.B. Cadmiumorange und Cadmiumrot [Falbe, Regitz 1995].

Neben den Cadmiumpigmenten findet man in Kunststoffen noch andere schwermetallhaltige Farbpigmente wie Bleichromate, -molybdate, -sulfate und Chromoxide (Cr₂O₃).

Aufgrund ihrer absoluten Unlöslichkeit in Kunststoffen sind anorganische Pigmente normalerweise fest inkorporiert und können im Normalfall nicht freigesetzt werden (auch nicht durch Migration). Sehr wohl können aber Farbpigmente aus Kunststoffen durch Verbrennungsvorgänge in die Umwelt gelangen [Ficht 1994].

2.5.3 Weichmacher

Weichmacher-Additive können die mechanischen Materialeigenschaften eines Werkstoffs soweit verändern, dass aus hartem, sprödem Material je nach Weichmacher und Anteil ein weicher, flexibler Kunststoff entsteht. In der Praxis werden Verbindungen wie Ester der Phthalsäure (Phthalate) und Phosphorsäure (Phosphate) eingesetzt, deren Eigenschaftsprofil ein Kompromiss zwischen effektiver Weichmacherwirkung und relativ niedrigem Dampfdruck darstellt.

Ein Großteil der eingesetzten Weichmacher sind Phthalate, davon etwa die Hälfte Bis-(6-diethylhexyl)-phthalat (DEHP). Phthalate wie das am häufigsten eingesetzte DEHP besitzen hervorragende Weichmacher-Wirkung, haben aber einen relativ hohen Dampfdruck und sind als einfache organische Verbindungen leicht entflammbar. Der Einsatz von DEHP als Weichmacher-Additiv ist also meist verbunden mit der Zugabe flammhemmender Zusätze.

Die akute Toxizität von DEHP ist extrem gering, die Karzinogenität wurde im Tierversuch bei sehr hohen Dosierungen nachgewiesen. Epidemiologische Untersuchungen an beruflich exponierten Personen konnten die krebserzeugende Wirkung dieser Weichmacher bisher nicht bestätigen.

Der erhöhte Anspruch an umweltrelevante Eigenschaften führt zu einer Verdrängung relativ leicht flüchtiger Weichmacher zugunsten schwerflüchtiger wie Trimellitsäureester, Phthalate längerer Alkohole und polymere Weichmacher. Aus Kostengründen wird aber auch in Zukunft DEHP als Weichmacher eine Rolle spielen.

2.5.4 PVC-Stabilisatoren

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von PVC beginnt schon bei relativ niedrigen Temperaturen ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) eine Freisetzung von HCl. Durch Verwendung von PVC-Stabilisatoren zur Verzögerung der Dehydrochlorierung kann sowohl die Einsatztemperatur von PVC als auch die Haltbarkeit bei Normaltemperatur deutlich erhöht werden. Als PVC-Stabilisatoren werden vor allem Organozinnverbindungen, Metallseifen (Cadmium-, Barium- und Zink-Fettsäuresalze) und Bleisalze verwendet, alles Verbindungen mit mehr oder weniger großem toxischen Potential. Bleisalze beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit von PVC wenig und werden deshalb bevorzugt als Stabilisatoren in Kabelmänteln eingesetzt [Ficht 1994].

2.6 Leuchtdioden (LED = Light emitting diode)

Neben den passiven Flüssigkristallanzeigen gibt es auch aktive Displays, die Licht abgeben. Die als LED bezeichneten Bauelemente (siehe Abbildung 2.10) können in diese Kategorie eingeordnet werden. Da sie toxische Verbindungen wie Galliumarsenid und Galliumarsenidphosphid enthalten können, liegt eine Eingruppierung zu den schadstoffhaltigen Bauteilen in EAG nahe.

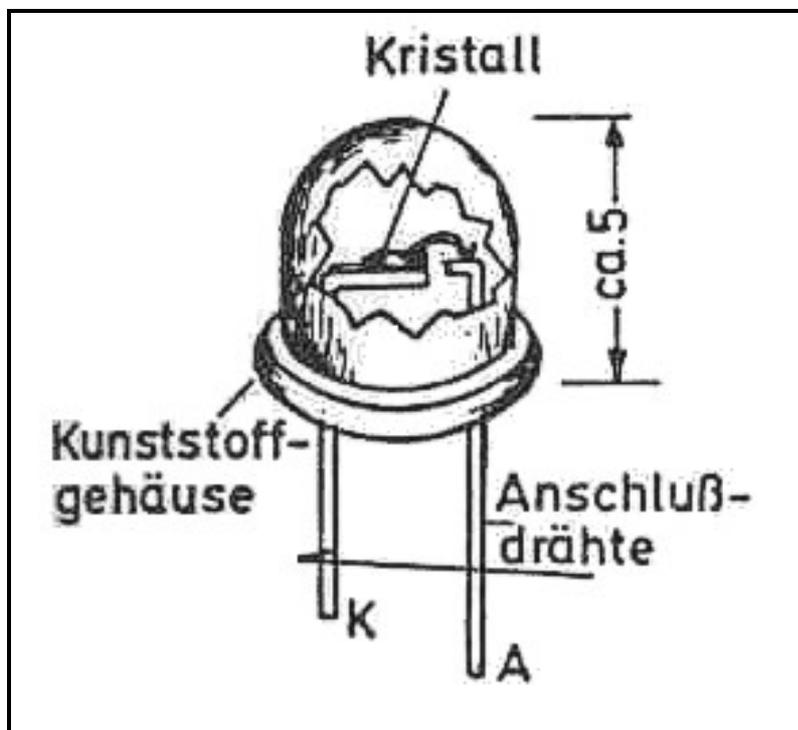


Abbildung 2.10: Aufbau einer Leuchtdiode [Böhmer 1994]

2.6.1 Funktionsweise der LED

Grundlage des Lichterzeugungsprozesses ist ein pn-Übergang auf Basis einer Halbleiterverbindung. Bei der sogenannten strahlenden Rekombination springt dabei ein Elektron nach der Bändermodellvorstellung aus dem energetisch höher liegenden Leitungsband in das energetisch tiefer liegende Valenzband und gibt Energie in Form eines Photons ab. Die Größe der Bandlücke dieses Halbleiters bestimmt in etwa die Wellenlänge und damit die Farbe des Lichtes. Infrarotes, rotes, oranges, gelbes, grünes und blaues Licht lassen sich mit folgenden Verbindung herstellen:

- **Infrarotes Licht:**
 - Blei-Salze (PbSe u.a.)
 - InP/InGaAs
 - Si dotiertes GaAs
- **Rotes bis orangefarbenes Licht:**
 - Verbindungen des Typs $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
- **Gelbes Licht:**
 - N dotiertes GaAsP
- **Grünes Licht:**
 - N dotiertes GaP
- **Blaues Licht:**
 - SiC
 - GaN
 - $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [Falbe, Regitz 1995]

2.6.2 Anwendungsgebiete von LED

Hauptanwendungsgebiet für LED sind Anzeigen. So dienen LED in vielen netzabhängigen Elektrogeräten als Einschaltkontrolle. Um verschiedene Betriebszustände anzuzeigen, können mehrere LED aneinander gereiht werden und so eine Leuchtbalkenanzeige bilden. Abbildung 2.11 zeigt eine Sieben-Segment-Anzeige mit Dezimalpunkt. Jedes Segment wird in der Regel durch eine LED gebildet. Infrarot-LED werden in Infrarot-Fernsteuerungen eingesetzt [Böhmer 1994].

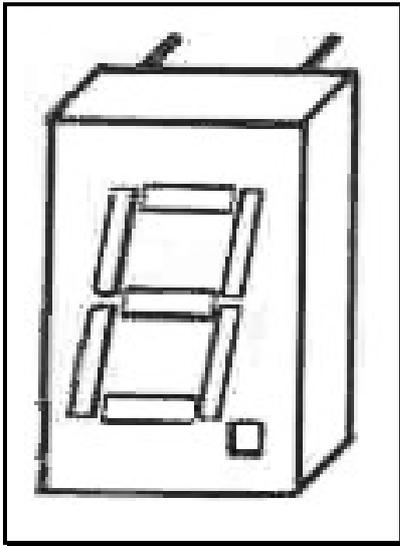


Abbildung 2.11: Sieben-Segment-Anzeige [Böhmer 1994]

2.6.3 Verwertung und Entsorgung der LED

Prinzipiell ist bei der Entsorgung von LED aufgrund ihres möglichen Gehaltes an Arsenverbindungen Vorsicht geboten. Bei unsachgemäßem Umgang mit diesen Bauteilen könnte Arsin oder Arsenik entstehen. Da die eingesetzten Mengen an Halbleitern jedoch sehr gering ist (ca. 30 – 100 µg pro LED), gehen von diesen Bauteilen unter normalen Umständen keine Gefahren aus.

Die eingesetzten Halbleiterkristalle haben eine sehr kleine Abmessung (ca. 300x500x200 µm), daher erscheint eine Verwertung nicht sinnvoll oder möglich. Die Bauteile bleiben zumeist auf den Leiterplatten und werden zusammen mit den meisten anderen Bauteilen in den Verwertungsprozess bei der Kupferverhüttung eingebracht.

2.7 Quecksilberschalter

Quecksilber ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Es zeigt lebhaften Silberglanz und zeichnet sich durch sehr gute elektrische Leitfähigkeit aus. Man nützt daher diese Eigenschaften für verschleißloses Schalten bei geringen Kontaktwiderständen [Fischer 1978].

2.7.1 Funktionsweise von Quecksilberschaltern

Grundsätzlich kann man folgende Anwendungsformen unterscheiden:

1. In einem geschlossenen Federkörper befindet sich Quecksilber im Gleichgewicht mit seinem Dampf. Mit steigender Temperatur nimmt der Sättigungsdampfdruck zu, drückt auf den Federkörper, wodurch z.B. ein Ventil im Kühlkreislauf oder ein Zeiger bewegt wird [Ehrentraut 1987]. Diese Schalter sind z.B. in älteren Boilern eingebaut und dort leicht anhand der sichtbaren Glasampulle mit flüssigem, metallisch glänzendem Inhalt zu erkennen.
2. Das Ein- und Ausschalten des elektrischen Stromes erfolgt durch Kippen der Quecksilber-Schaltröhre und Verlagerung der darin luftdicht eingeschmolzenen Quecksilbermasse [Ehrentraut 1987].
3. Mit Hilfe eines Verdrängungskörpers wird ein elektrischer Kontakt geschlossen. Eine Bauform eines solchen Quecksilberrelais ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Wird die Spule des Relais erregt, so wird das eiserne Gleitstück nach unten gezogen. Durch die Volumenverdrängung steigt der Quecksilberspiegel und stellt die leitende Verbindung zwischen den beiden Kontaktstiften her [Rumpf 1974].

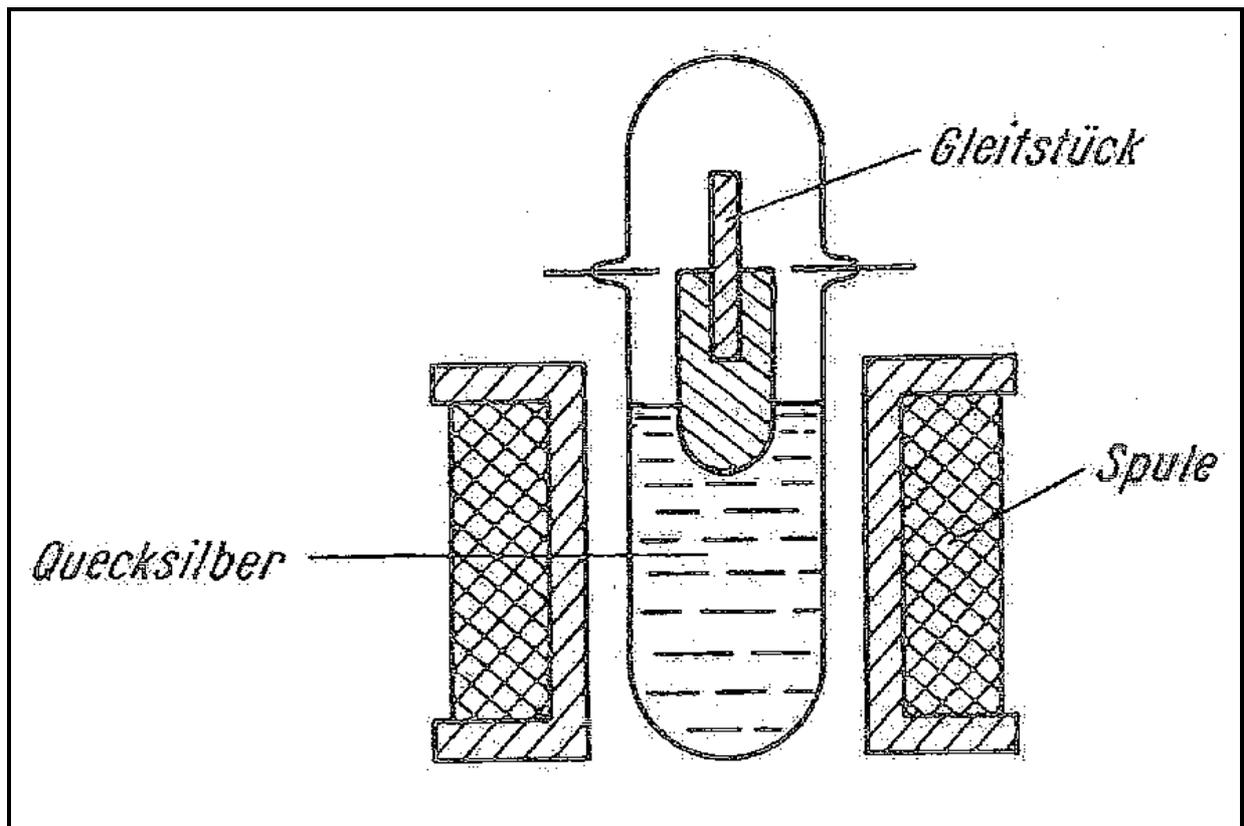


Abbildung 2.12: Quecksilberrelais mit Verdrängungskörper [Rumpf 1974]

4. Quecksilberbenetzte Reedrelais (mercury wetted relays) bestehen aus zwei elektrisch und magnetisch leitenden, mit Quecksilber benetzten Kontaktzungen. Diese werden von

einem Glasrohr mit Schutzgasfüllung gegen Umwelteinflüsse geschützt (siehe Abbildung 2.13). Ein äußeres Leitblech dient zur magnetischen Abschirmung gegen Störfelder, erschwert allerdings die Erkennung dieser Bauteile. Die Besonderheit dieser Reedrelais ist, dass sie meistens lageabhängig sind [Böhmer 1994] und oft mit einem Richtungspfeil versehen sind. In Abbildung 2.14 sind drei quecksilberbenetzte Reedrelais dargestellt, wobei nur das rechte Relais lageabhängig ist.

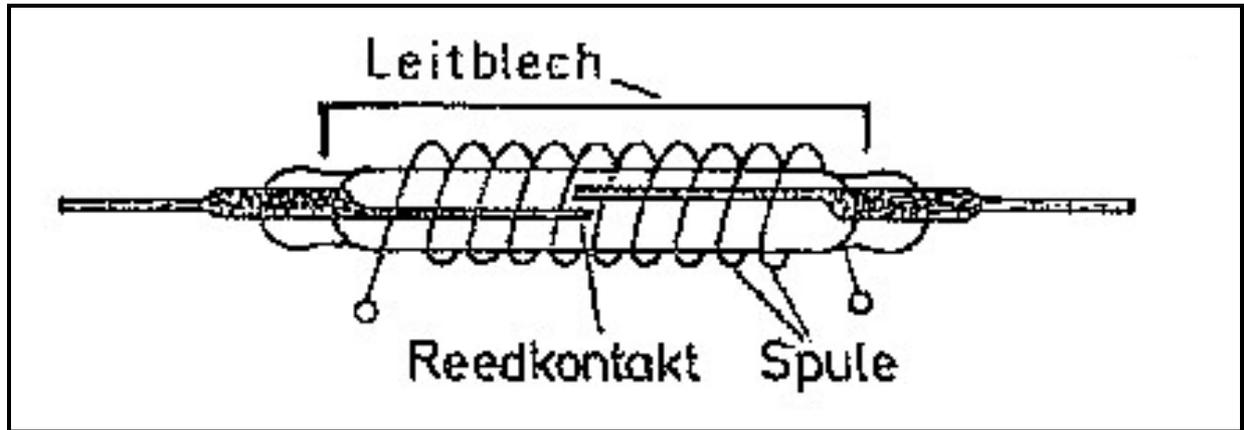


Abbildung 2.13: Prinzipskizze eines Reedrelais [Böhmer 1994]



Abbildung 2.14: Quecksilberbenetzte Reedrelais [Sauer 1985]

2.7.2 Anwendung von Quecksilberschaltern

Prinzipiell ist die Anwendung von Quecksilber in elektrischen Schaltern nicht mehr Stand der Technik. In ausgemusterten älteren Elektrogeräten findet man jedoch immer wieder Quecksilberschalter [Seddigh et al. 1996]. Typische Beispiele hierfür sind Faxgeräte, hochwertige Hi-Fi Geräte, Analogrechner und Geräte der Hochleistungsmeßtechnik. Quecksilberkippschalter wurden bis in die achtziger Jahre in Bügeleisen eingesetzt. Auch bei Heißwassergeräten, wie z.B. Boilern und in Kaffeemaschinen einer bestimmten Marke wurden Quecksilberschalter zeitweise verwendet [Seddigh et al. 1996]. In Haushaltsgeräten findet man sie in Backrohren und eventuell in 25 Jahre alten Waschmaschinen, wo sie als sogenannte Wendeschalter zum Ändern der Drehrichtung verwendet wurden. In Tiefkühltruhen wurden Quecksilberschalter zum Ein- und Ausschalten der Innenbeleuchtung

verwendet [Ehrentraut 1987].

Daneben findet man quecksilberhaltige Schalter in alten Telefonvermittlungsanlagen, in Treppenlichtautomaten und in Stromzählern. Zum Einsatz kommen Quecksilberschalter auch in Schwimmschaltern zur Pumpensteuerung und in Hauswasserwerken in Form von Quecksilberdruckschaltern.

Quecksilberdampfgleichrichter wurden für große Leistungen (Spannung bis 20 kV, Leistungen bis 450 kW) eingesetzt und sind mittlerweile durch Siliciumgleichrichter ersetzt worden [Ehrentraut 1997].

In EAG findet man also die unterschiedlichsten Ausführungen von Quecksilberschaltern. Problematisch ist vor allem die Identifizierung der quecksilberhaltigen Reedrelais. Diese können eventuell anhand ihrer Beschriftung oder aufgrund eines aufgedruckten Richtungspfeils entdeckt werden. Da Erkennung und Entfernung dieser Bauteile wesentlich für die weitere Aufarbeitung von Geräten und Fraktionen sind, ist eine intensive Schulung der Recyclingarbeiter erforderlich.

Ausgebaute Quecksilberschalter stellen bei intaktem Gehäuse keine unmittelbare Gefährdung dar. Allerdings müssen für den Fall beschädigter oder zerbrochener Glasampullen geeignete Vorkehrungen getroffen werden [Schlögl 1995].

2.7.3 Verwertung von Quecksilberschaltern

In Deutschland werden Quecksilberschalter von der Fa. Nordische Quecksilber Rückgewinnung GmbH verwertet. Dort werden die Schalter manuell vorzerlegt und in kontaminierte und unbelastete Bauteile sortiert. Die mit Quecksilber kontaminierten Komponenten werden anschließend mittels Vakuumdestillation nach dem VTR-Verfahren (vakuumthermisches Recycling) behandelt, wobei das enthaltene Quecksilber vollständig zurückgewonnen wird.

Beim VTR-Verfahren wird das quecksilberhaltige Material in einem speziellen Behälter evakuiert, mittels elektrischer Beheizung erhitzt und das entstehende Pyrolysegas zusammen mit den Quecksilberdämpfen in eine Nachbrennkammer geleitet. Dort werden bei Temperaturen von mindestens 800 °C die organischen Bestandteile unter Sauerstoffzugabe vollständig oxidiert. Der Gasstrom mit dem Quecksilberdampf wird anschließend flüssigkeitsgekühlten Kondensatoren zugeführt, in denen das verdampfte Quecksilber auskondensiert. Das Quecksilber wird in Behältern aufgefangen und nach einer Reinstdestillation vermarktet.

2.8 Photoleitertrommeln

Photoleitertrommeln werden bei der sogenannten Xerografie benötigt, um Kopien einer Vorlage zu erstellen. Die Xerografie ist ein Verfahren, bei dem ein Bild erzeugt wird, indem ein thermoplastisches Pulver - der Toner - von einem lichtempfindlichen Fotorezeptor (die Photoleitertrommel) angezogen wird. Dieser Toner wird wiederum auf ein Papier übertragen und das Tonerbild anschließend mit Hitze und Druck fixiert.

2.8.1 Funktionsweise von Photoleitertrommeln

Photoleitertrommeln finden sich in Druckern oder Kopieren als bildgebende Einheit. Zu Beginn des Kopier-/Druckvorganges muss die Photoleitertrommel positiv aufgeladen werden, dazu wird ein Draht (der sogenannte Korotron-Draht) stark positiv geladen. Die Elektronen in der Umgebung des Drahtes wandern zum Draht und die positiven Teilchen laden die Photoleitertrommel auf. Eine Photoleitertrommel kann bei Dunkelheit diese Ladung lange aufrecht erhalten, wird die Photoleitertrommel jedoch belichtet, verliert sie die positive Ladung. Dieser Umstand wird für den Kopierprozess genutzt.

Durch ein System optischer Linsen wird beim Kopiervorgang das Bild des Originals spiegelverkehrt auf die Photoleitertrommel geworfen. Die hellen Stellen des Originals reflektieren Licht, die dunklen Stellen nicht. Überall dort, wo das Original hell ist, verliert die Photoleitertrommel die positive Ladung. Nicht belichtete Stellen bleiben weiterhin positiv geladen. Es entsteht eine Kopie des Originals als imaginäres (nicht sichtbares) Bild in Form von positiver Ladung, das erst mit Hilfe des Toners sichtbar gemacht werden kann.

Der Entwickler, ein Gemisch aus Toner und Träger (z.B. Quarzsand oder auch Glas- oder Stahlkügelchen), wird dazu gleichmäßig über die Photoleitertrommel geschüttet (Kaskadieren). Der Toner haftet auf der Photoleitertrommel überall dort, wo sie positiv geladen ist. Das Bild ist nun zwar schon sichtbar, aber auch noch verwischbar, der Toner sitzt nur locker auf der Trommel.

Um eine Kopie des Originals zu erhalten, muss das Staub-Bild von der Photoleitertrommel auf das Papier übertragen werden. Das Papier wird dazu ebenfalls durch den Korotrondraht positiv aufgeladen, und zwar so stark, dass es den Toner von der Selentrommel abziehen kann. Das stärker positiv geladene Papier hält nun den Toner-Staub. Das Bild ist jetzt wieder seitenrichtig, aber noch verwischbar.

Der Toner liegt nur lose auf dem Papier und muss fixiert werden. Der Toner besteht aus einem tiefschwarz eingefärbten thermoplastischen Material. Wird nun das Papier erhitzt, wird der Toner weich und verschmilzt mit dem Papier. Das Papier kühlt sich schnell wieder ab und zeigt die fertige Kopie des Originals.

Beim Übertragen des Staub-Bildes von der Photoleitertrommel auf das Papier bleiben einige Toner-Partikelchen an der Photoleitertrommel hängen. Sie müssen entfernt werden, bevor eine neue Kopie gemacht werden kann. Die Photoleitertrommel wird mit Hilfe eines negativ geladenen Korotron-Draht entladen und der Toner anschließend abgestreift. Zum Abschluss wird die Trommel durch eine Lichtquelle vollständig neutralisiert und der nächste Kopiervorgang kann beginnen.

2.8.2 Entsorgung von Photoleitertrommeln

Die Entsorgung von Photoleitertrommeln mit organischem Photoleiter (OPC-Trommeln) kann mit dem Restmüll erfolgen. Photoleitertrommeln, die mit Selen beschichtet sind, müssen getrennt von OPC-Trommeln unter der AVV-Nummer 160215* als gefährlicher Abfall entsorgt werden. Früher vorhandene Verwertungspfade sind aufgrund des stark gefallen Rohstoffpreises für Selen aufgegeben worden, so dass die Selentrommeln nunmehr auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert werden müssen, sofern sie nicht an Hersteller abgegeben werden können, die für ihre eigenen Fabrikate zumeist noch über Verwertungsmöglichkeiten verfügen.

Die Unterscheidung der Selentrommeln von OPC-Trommeln erfolgt aufgrund des Aussehens ihrer Oberflächenbeschichtung. OPC-Trommeln sind mit Farbstoffen beschichtet, die meist dunkelgrün oder dunkelrot erscheinen. Selentrommeln dagegen haben im Neuzustand eine metallisch glänzende Oberfläche, die mit zunehmender Benutzungsdauer matt silberschwarz und nur noch leicht glänzend wirkt. Selentrommeln sollten möglichst dunkel gelagert werden (z.B. verschließbare Fässer), da die Selenschicht bei längerer Lichteinwirkung abzublättern beginnt.

Die Hinweise zur Lagerung und Entsorgung von Selentrommeln gelten im Übrigen auch für andere selenhaltige Bauteile, die aus EAG entfernt werden, wie z.B. Selengleichrichter.

3 Verwendung und Toxizität ausgewählter Schadstoffe in EAG

3.1 Arsen

3.1.1 Arsen in der Elektrotechnik

Galliumarsenid gehört, ebenso wie andere Verbindungen mit 5-wertigen Elementen, z.B. Galliumnitrid (GaN), Galliumphosphid (GaP), Galliumantimonid (GaSb), zur Gruppe der A^{III}B^V-Halbleiter. Sie werden in der Elektronikindustrie, besonders in der Optoelektronik, vielseitig verwendet, z.B. für Dioden, Transistoren im GHz-Bereich, Mikrowellengeräte, Photoelemente, Solarzellen, LED, Infrarotfenster und Feststofflaser.

3.1.2 Toxizität von Arsen

Die Toxizität von Arsen und seinen Verbindungen ist sehr unterschiedlich. Sind metallisches Arsen und die schwerlöslichen Sulfide nahezu ungiftig, so sind die leicht resorbierbaren Verbindungen insbesondere des 3-wertigen Arsens hoch toxisch. Die Toxizität 5-wertiger Arsenverbindungen ist im allgemeinen geringer, da diese im Organismus erst in die 3-wertigen überführt werden müssen. Für den Menschen sind 0,01 bis 0,03 g Arsenik (As₂O₃) toxisch, 0,3 g tödlich [Reichl, 1997]

Zu den Symptomen der chronischen Arsenexposition zählen Hautveränderungen, Schädigungen der Schleimhäute und der Atemwege, neurologische Störungen und Leberschäden. Die mutagene (erbgutverändernde) und teratogene (fruchtschädigende) Wirkung des Arsens ist unbestritten. Durch zahlreiche epidemiologische Studien konnte die Kanzerogenität von Arsenverbindungen im Menschen nachgewiesen werden. Der berufliche Umgang mit Arsenverbindungen kann Lungen- und Hautkrebs verursachen [Dekant, Vamvakas 1994]. Für Arsen und seine Verbindungen ist daher kein MAK-Wert, sondern ein TRK-Wert von 0,1 mg/m³ festgesetzt worden [Falbe, Regitz 1995].

Für Galliumarsenid ist keine akut toxische Wirkung bekannt, ebensowenig wie chronische Wirkungen auf den Menschen. Die LD₅₀ bei Ratten liegt bei 10 g/kg (oral). Galliumarsenid bildet jedoch an der Oberfläche unter Vorhandensein von Luftsauerstoff und Wasser eine hauchdünne As₂O₃-Schicht ($d \leq 1 \times 10^{-9}$ m), die stark toxisch wirkt. Bei Wärmeeinwirkung (ab 300 °C) zersetzt sich Galliumarsenid und es entsteht Arsen. Im Kontakt mit Säuren kann sich aus Galliumarsenid auch Arsin (AsH₃) bilden, das ebenfalls stark toxisch wirkt. Diese Eigenschaften sind beim Umgang mit Galliumarsenid zu beachten, auch wenn die Substanz

selbst nicht gefährlich ist.

3.2 Barium

3.2.1 Barium in der Elektroindustrie

Reines oder mit Aluminium und/oder Magnesium legiertes Barium dient als Getter in Elektronenröhren und zur Aktivierung von Elektroden. Bariumcarbonat und Bariumnitrat kommen in Fernsehröhren zur Absorption der Röntgenstrahlung zum Einsatz.

Hart-Ferrite ((Ba, Sr)OFe₂O₃) werden z.B. in Kühlschrankdichtungen, als Rotoren für Gleichstrommotoren, Klebe- oder Spielzeugmagnete verwendet. Bariumsulfat hat als Weißpigment ebenso wie Lithopone (ca. 70 % BaSO₄ + 30 % ZnS) stark an Bedeutung zugunsten von Titandioxid verloren. Die Hauptmenge wird als Füllstoff für Kunststoffe und Kautschuk verwendet. Barium-organische Verbindungen dienen als Schmiermitteladditive und – ggf. kombiniert mit entsprechenden Cadmium-Salzen – als PVC-Stabilisatoren.

3.2.2 Toxizität von Barium

Die wasserlöslichen Verbindungen des Bariums sind giftig (MAK 0,5 mg/m³) und verursachen Muskelkrämpfe und Herzstörungen. Als Antidot (Gegenmittel) kommt Na₂SO₄ in Frage, das Barium in unlösliches Bariumsulfat überführt. Barium-organische Verbindungen gelten je nach Wasserlöslichkeit als giftig.

3.3 Blei

3.3.1 Blei in der Elektrotechnik

Blei und Bleiverbindungen werden in der Elektrotechnik in vielfältiger Weise eingesetzt. Der größte Teil wird für die Erzeugung von Bleiakkumulatoren benötigt. Daneben findet man Blei-Legierungen in den umgangssprachlich auch Lötzinn oder Schnelllot genannten Weichloten (meist 63Sn37Pb). Bleioxid dient zur Strahlungsabschirmung in Kathodenstrahlröhren. Bleiglanz (PbS) wird in Photoleitfähigkeitszellen, in IR-Detektoren, Transistoren, Feuchtigkeitssensoren und Li-Batterien verwendet. Bleisulfate werden als PVC-Stabilisatoren eingesetzt. Bleitellurid findet in thermoelektrischen Elementen, Pyrometern, Bolometern, als Kontakt in Vakuumschaltern, in Blei-ionenselektiven Elektroden, Lasern und Thermistoren Anwendung. Bleizirkonat und das analog herstellbare Bleititanat (PbTiO₃) sind Ferroelektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante, die in der Optoelektronik und in sogenannten PLZT-Keramiken in optischen Datenspeichern Verwendung finden. Infrarot

Fernbedienungen können LED mit PbSe enthalten.

Im Vorschlag der EU-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten wird ein generelles Bleiverbot ab 2007 für Elektrogeräte gefordert (Stand: gemeinsamer Standpunkt des Rates vom 4.12.2001). Für die Verwendung von Blei nach diesem Zeitpunkt gibt es jedoch eine Reihe von Ausnahmen, wie z.B. bei Kathodenstrahlröhren, Leuchtstoffröhren und keramischen Elektronikbauteilen.

3.3.2 Toxizität von Blei

Sowohl metallisches Blei als auch seine Verbindungen sind giftig (MAK für Blei: $0,1 \text{ mg/m}^3$). Sie können durch Einnahme, Inhalation oder Hautresorption in den Körper gelangen. Akute Bleivergiftungen sind allerdings wegen der geringen Resorption relativ selten und nur bei Aufnahme sehr hoher Dosen zu erwarten. Sie äußern sich in Erbrechen, Koliken und Kollaps und können zum Tode führen.

Weitaus gefährlicher ist die fortgesetzte Aufnahme kleiner Pb-Mengen. Dabei wird das Blei nur zum kleinen Teil im Harn ausgeschieden [Falbe, Regitz 1995]. Etwa 95 % des resorbierten Bleis werden in den Knochen abgelagert, wo es Calcium ersetzen kann. In den Knochen abgelagertes Blei kann wieder remobilisiert werden [Dreyhaupt 1994]. Die resultierende sogenannte Bleikrankheit äußert sich in Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, schmerzhaften Koliken, Blässe der Haut, Anämie, Muskelschwäche und ggf. in dem sogenannten Bleisaum, d.h. Ablagerungen von Bleisulfid am Zahnfleischrand [Falbe, Regitz 1995].

3.4 Cadmium

3.4.1 Cadmium in der Elektrotechnik

Rund 35 % des Cadmium-Verbrauchs der wichtigsten Industrieländer werden für die Produktion von Batterien (Ni-Cd und Ag-Cd) verwendet. 25–30 % der jährlichen Cd-Produktion werden für Cadmium-Pigmente und Cadmiumseifen als Stabilisatoren für PVC (meist zusätzlich mit entsprechenden Barium-Verbindung) verwendet [Falbe, Regitz 1995]. Die EG-Richtlinie 91/338/EWG begrenzt den Gehalt von Cadmium in bestimmten Kunststoffen allerdings auf 100 ppm [Dreyhaupt 1994]. Rund 5 % werden für Cadmium-Legierungen eingesetzt, die Anwendung als Lagerwerkstoffe, Lote und niedrig schmelzende Legierungen (Schmelzlegierungen) finden. Daneben wird Cadmium auch als Korrosionsschutz für Eisen u.ä. Metalle verwendet.

CdS wird als Pigment (Cadmiumgelb) sowie als Bestandteil anderer Cadmium-Pigmente, als Halbleiter, Photowiderstand und Leuchtstoff in Kathodenstrahlröhren (vorwiegend Schwarz-Weiß-Bildröhren) verwendet. Die rote Modifikation von Cadmiumselenid (CdSe) wird (meist

im Gemisch mit CdS) als Cadmium-Pigment verwendet. Kristallisches CdSe eignet sich als Halbleiter in Photozellen und Gleichrichtern. Cadmiumtellurid (CdTe) findet in der Halbleitertechnik zur Herstellung von Leuchtstoffen und Cadmium-Pigmenten Anwendung.

Der Vorschlag der EU-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräte sieht ein Cadmiumverbot ab 2007 für Elektrogeräte vor, ausgenommen davon sollen Cadmiumbeschichtungen sein.

3.4.2 Toxizität von Cadmium

Die orale Aufnahme von löslichen Cadmium-Salzen kann Erbrechen und Störungen im Gastrointestinaltrakt, Leberschädigungen und Krämpfe, die Inhalation von Cadmium-Dämpfen Reizung der Luftwege und Kopfschmerzen verursachen. Chronische Vergiftungen geben sich durch Anosmie (Verlust des Geruchssinnes), Gelbfärbung der Zahnhöhle, Anämie und Wirbelschmerzen, in fortgeschrittenem Stadium durch Knochenmarkschädigungen und Osteoporose zu erkennen. Vermehrt ist Cadmium in Verruf gekommen seit dem Auftreten der – mit schweren Skelettveränderungen einhergehenden und oft letal endenden – Itai Itai-Krankheit in Japan. Besonders bedenklich ist die Kumulation des Cadmiums in Leber und Nieren [Falbe, Regitz 1995]. Wegen seiner im Tierversuch nachgewiesenen krebserzeugenden Wirkung bei inhalativer Aufnahme in Form von Aerosolen existiert in Deutschland kein MAK-Wert für die Cd-Belastung der Atemluft am Arbeitsplatz. Die Technische Richtkonzentration für Cadmium und seine Verbindungen in Form von Stäuben/Aerosolen liegt bei 0,015 mg/m³. In einigen Branchen, bei denen Cadmium direkt verarbeitet wird (z.B. Batterieherstellung), liegt die TRK bei 0,03 mg/m³.

3.5 Chrom

3.5.1 Chrom in der Elektrotechnik

Verwendung findet Chrom unter anderem in Farbstoffen und Pigmenten. Neben den ungiftigen Chromoxidpigmenten sind vor allem Chromatpigmente wie z.B. Bleichromat zu beachten. Wegen der physiologischen Bedenklichkeit von Chromatpigmenten – bei einigen sind carcinogene Eigenschaften nachgewiesen, bei anderen werden sie vermutet – ist man bemüht, sie durch Chromat-freie Pigmente zu ersetzen.

Ein wichtiges Einsatzgebiet von Chrom ist die Oberflächenveredelung von Metallen und Kunststoffen durch Verchromen und Chromatieren [Falbe, Regitz 1995]. Daneben findet man Chrom in Tonbändern und magnetischen Datenträgern für Computer (kristallines Chrom(IV)-oxid). Chrom ist Legierungsbestandteil von Heizleiterwerkstoffen, Loten und Stahl. Mit Chrom legiertes Kupfer wird in Leistungsschaltern eingesetzt. Desweiteren können Dehnungsmeßstreifen und Solarzellen Chrom enthalten [Blum 1996].

Die Verwendung von sechswertigem Chrom in Elektrogeräten soll laut Vorschlag der EU - Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten ab 2007 verboten werden. Ausnahmen der Verwendung nach diesem Zeitpunkt sind für die Anwendung als Korrosionsschutzmittel im Kohlenstoffstahl-Kühlsystem von Absorptionskühlschränken vorgesehen.

3.5.2 Toxizität von Chrom

Für Chrom ist die Spanne zwischen notwendiger und toxischer Konzentration besonders groß. Säugetiere tolerieren ohne Schäden das 100–200 fache ihres normalen Chrom-Gehaltes im Körper. Als Spurenelement ist Chrom essentiell und von Bedeutung für den Glucose-Stoffwechsel.

Von toxikologischer Bedeutung sind nur die 6-wertigen Chrom-Verbindungen. Besonders Chrom(VI)-oxid („Chromsäure“) und Alkalimetallchromate sind giftig, wirken als starke Oxidationsmittel ätzend auf Haut und Schleimhäute und können schlecht heilende Geschwüre sowie – bei oraler Aufnahme – Magen-Darm-Entzündungen, Durchfälle, Kollaps, Leber- und Nierenschäden verursachen [Falbe, Regitz 1995]. Die karzinogene Wirkung von Chrom(VI)-Verbindungen ist sowohl im Tierexperiment nachgewiesen als auch durch Ergebnisse epidemiologischer Studien an beruflich exponierten Bevölkerungsgruppen belegt. Die entsprechenden Latenzzeiten werden mit 10 bis 27 Jahren angegeben [Dreyhaupt 1994].

Metallisches Chrom und 3-wertige Verbindungen sind weder hautreizend noch mutagen oder cancerogen [Falbe, Regitz 1995].

3.6 Kobalt

3.6.1 Kobalt in der Elektrotechnik

Kobalt wird zur Herstellung von hochwarmfesten Kobalt-Legierungen für Maschinenbauteile, Hart- und Schneidmetalle, zur Herstellung von Magnetlegierungen, zur Verfestigung von Wolframcarbid für Schneidwerkzeuge, zur Herstellung von Pigmenten in der Glas-, Email- und Keramikindustrie verwendet. Kobalthaltige ferromagnetische Ferrite (CoFe_2O_4 oder CoOFe_2O_3) haben große technische Bedeutung als elektrische Isolatoren gewonnen [Falbe, Regitz 1995]. Kobaltoxide findet man in Thermistoren und Solarkollektoren [Blum 1996].

3.6.2 Toxizität von Kobalt

Bedeutung besitzt Kobalt als essentielles Spurenelement. Es ist Zentralatom im Vitamin

B12, das hauptsächlich zur Bildung der roten Blutkörperchen benötigt wird. Kobalt besitzt bei oraler Aufnahme für den Menschen eine relativ geringe Giftigkeit. Erst bei Dosierungen von 25–30 mg pro Tag tritt eine toxische Wirkung auf, die zu Haut- und Lungenerkrankungen, Magenbeschwerden, Leber-, Herz- und Nierenschäden führt. Der MAK-Wert wurde 1980 ausgesetzt, da Kobalt-Stäube und -Aerosole, auch die der schwerlöslichen Salze, sich im Tierversuch als carcinogen erwiesen haben. Die TRK in der Kobalt-verarbeitenden Industrie beträgt $0,5 \text{ mg/m}^3$, sonst $0,1 \text{ mg/m}^3$ [Falbe, Regitz 1995].

3.7 Kupfer

3.7.1 Kupfer in der Elektrotechnik

Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit ist Kupfer **der** Werkstoff für die Elektrotechnik. Etwa die Hälfte der jährlich erzeugten Kupfer-Menge wird in der Elektrotechnik verbraucht [Falbe, Regitz 1995]. Kupfer wird in Form von Drähten, blank oder isoliert, als Einzelleiter, Litze oder Kabel verwendet, aber auch in Form von Blechen, Bändern, Folien, Rohren, Stangen, in Wicklungen elektrischer Maschinen und Spulen, Generatoren, Transformatoren, in Schaltgeräten und anderen elektrischen Installationen verschiedenster Art eingesetzt. Mehr als 50 % des Kupferbedarfs wird für die Herstellung von Elektrokabeln verwendet. Darüber hinaus wird eine beträchtliche Kupfermenge zur Herstellung von Kupfer-Legierungen benötigt. Die wichtigste Legierungsgruppe sind **Kupfer-Zink-Legierungen** (Messing und Sondermessing), die bei mindestens 50 % Kupfer als Hauptlegierungszusatz Zink (5 bis 40 %) enthalten. Kupfer-Zink-Legierungen werden für Schrauben, Federn, Buchsen, Hülsen, Installationsteile, Kontaktstücke, Schleifringe für elektrische Maschinen, Kabelschuhe, Schnecken- und Zahnräder, Gehäuse u.a. verwendet [Racho et al. 1987].

Bei den als **Neusilber** bekannten Werkstoffen handelt es sich um Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit Nickel und Zink als Hauptlegierungszusätze zum Kupfer. Für die Elektrotechnik und Elektronik sind diese Werkstoffe vor allem wegen ihrer Festigkeit und Zähigkeit, der ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit, der besseren Anlaufbeständigkeit sowie der Korrosionsbeständigkeit interessant. Die **Kupfer-Zinn-Legierungen** (Zinnbronzen) zeichnen sich durch gute Festigkeitseigenschaften, häufig noch ausreichende Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität sowie durch hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Sie finden in der Elektroindustrie als hochwertige Federbänder, Bänder für Systemträger [Strnad, Tiltmann 1992], Schrauben, Elektroden, Kontakte, Schnecken- und Zahnräder Verwendung.

Kupfer-Mangan- und Kupfer-Nickel-Legierungen werden als technische Widerstände, Anlaß- und Stellwiderstände, sowie als Präzisionswiderstände eingesetzt. Niedriglegiertes Leitkupfer enthält maximal 2,5 % Legierungselemente wie Silber, Magnesium, Cadmium, Chrom, Zirkon und Beryllium. Es wird für Kabel, Stromschienen, stromführende Federn, Kontakte u.ä. eingesetzt [Racho et al. 1987].

Kupfer-Verbindungen dienen auch als Pigmente, Katalysatoren und Stabilisatoren [Falbe,

Regitz 1995].

3.7.2 Toxizität von Kupfer

Kupfer-Ionen (Cu^{2+}) wirken auf niedere Pflanzen (Algen, Kleinpilze, Bakterien) schon in sehr geringen Mengen als starkes Gift. Vom tierischen Organismus werden im allgemeinen verhältnismäßig große Mengen Kupfer-Verbindungen ohne besondere Nachteile vertragen. So hat man z.B. herausgefunden, dass der Mensch mit der Nahrung täglich bis zu 1 – 5 mg Kupfer aufnimmt, wovon aber nur ein Teil (0,5 – 2 mg) resorbiert wird. Ein Erwachsener von 70 kg Gewicht enthält 80 – 120 mg Kupfer, und eine tägliche Aufnahme von 0,05 – 0,5 mg pro kg Körpergewicht wird als vertretbar angesehen.

Kupfer ist für den Menschen und höhere Tiere und auch für zahlreiche Pflanzen ein essentielles Spurenelement, und zwar als Bestandteil von Kupfer-Proteinen mit Enzym-Funktion [Falbe, Regitz 1995]. Beim Menschen sind zwei vererbte, unbehandelt tödliche Störungen des Kupferstoffwechsels bekannt: das Menkens-Syndrom und die Wilsonsche Krankheit. Bei letzterer ist aufgrund eines stark verringerten Gehaltes des Transportproteins (Coeruloplasmin) im Blut die Verteilung des Kupfers im Organismus gestört [Bahadir 1995]. Die Inhalation von Kupferdämpfen und -rauch kann sogenanntes Metall-Fieber verursachen. Der MAK-Wert für Kupfer-Rauch beträgt $0,1 \text{ mg/m}^3$ und für Kupfer-Staub 1 mg/m^3 .

3.8 Nickel

3.8.1 Nickel in der Elektrotechnik

Der größte Teil der Nickel-Produktion wird zur Stahlveredlung und für Nickel-Basislegierungen verwendet, in geringerem Maße auch für Superlegierungen, zur Elektroplattierung. Nickel-Legierungen mit Kupfer, Chrom, Eisen, Kobalt haben wegen ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften, ihrer Korrosionsbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Hitze technische Bedeutung. Nickel dient ferner als Elektrodenmaterial, zur Herstellung von Ni-Cd-Batterien, zur Beschichtung von Bändern aus unlegierten und niedriglegierten Stählen [Falbe, Regitz 1995]. Desweiteren findet man Nickel in Federkontakten, Magnetköpfen, Dehnungsmeßstreifen und in Reed-Relais-Kontakten [Blum 1996]. Nickeloxide werden für elektronische Speichersysteme und wegen ihrer Halbleitereigenschaften auch in der Elektrotechnik eingesetzt. Ni(II)-oxid gilt allerdings als krebserzeugender Arbeitsstoff. Nickel-Pigmente sind eine Gruppe von anorganischen Pigmenten auf Basis von Nickel-Salzen. Das wichtigste Nickel-Pigment ist Nickeltitangelb (Nickelrutitgelb, Lichtgelb). Im Gegensatz zu anderen Nickel-Verbindungen besitzt Nickel-

titangelb kein krebserzeugendes Potential. Hinweise auf sonstige gesundheitsschädigende Wirkungen bestehen nicht. Nickel-Pigmente werden in Lacken und als Nuancierpigment für Kunststoffe, insbesondere in PVC, eingesetzt.

3.8.2 Toxizität von Nickel

Nickel zählt zu den Spurenelementen, der menschliche Körper enthält davon ca. 10 mg. Zur biologischen Rolle ist noch wenig bekannt, doch scheint es am Kohlenhydrat-Stoffwechsel beteiligt zu sein. Atembare Stäube oder Aerosole von Nickel-Metall, NiS, sulfidischen Nickel-Erzen, NiO und NiCO₃, wie sie bei der Herstellung und Weiterverarbeitung auftreten können, gelten als gefährliche Arbeitsstoffe und als eindeutig krebserzeugend. Mit Ausnahme von Nickeltetracarbonyl wurde für Nickel und seine Verbindungen in Form atembarer Stäube und Rauche ein TRK-Wert von 0,5 mg/m³ festgelegt, in Form atembarer Tröpfchen gilt ein Wert von 0,05 mg/m³. Bei vielen Nickel-Verbindungen ist ein toxisches, allergenes und/oder mutagenes Potential nachgewiesen worden, Nickeltetracarbonyl ist die giftigste aller bekannten Nickelverbindung. Nickel kann sensibilisierend wirken und bei empfindlichen Personen Dermatitis auslösen. Lösliche Nickel-Verbindungen sind beim Verschlucken magen- und darmreizend und können bei lokaler Exposition zu Haut-, Augen- und Atemwegsreizungen führen [Falbe, Regitz 1995].

3.9 Quecksilber

3.9.1 Quecksilber in der Elektrotechnik

Quecksilber wird in Blutdruckmessern, in Neonröhren, Quecksilberdampf lampen, Gleichrichtern, Tropfelektroden und zur Herstellung von Amalgamen für Trockenbatterien verwendet. Wie bereits in Kapitel 2.7 besprochen findet man Hg auch in sogenannten Quecksilberschaltern oder Quecksilberrelais. (Hg,Cd)- und (Hg,Zn)-Telluride sind neue Materialien für Infrarot-Detektoren. Quecksilberiodid (HgI₂) diente als rotes Pigment (Iodzinnober) [Falbe, Regitz 1995].

Die Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Entwurf) sieht ein Verwendungsverbot für Quecksilber in Elektronischen Geräten ab 2007 vor, lediglich Quecksilber in Lampen wird für unverzichtbar erachtet und teilweise mit Mengenbeschränkungen vom Verwendungsverbot ausgenommen.

3.9.2 Toxizität von Quecksilber

Quecksilberdämpfe wirken im Gegensatz zu flüssigem Quecksilber stark toxisch, da gasförmiges Quecksilber zu 80 % in der Lunge retiniert, also eine gewisse Zeit zurückgehalten wird und von dort zu einem Großteil ins Blut übertritt. Toxisch wirken auch zahlreiche Hg-Verbindungen, wobei Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers generell giftiger sind als die des einwertigen. Die Giftigkeit von anorganischen Hg-Verbindungen nimmt mit zunehmender Löslichkeit der Substanz zu, bleibt jedoch unter der von organischen Verbindungen im besonderen unter der von Methylquecksilber-Verbindungen.

Akute Vergiftungen äußern sich in schweren Magen- und Darmkoliken, lokalen Schleimhautverätzungen, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch (ähnlich dem Bleisaum) und gegebenenfalls in Nierenversagen.

Chronische Quecksilber-Vergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, leichte Erregbarkeit und feines Zittern der Hände (sogenanntes Quecksilber-Zittern) und führen zu Gedächtnisschwäche oder sogar zu Verblödung und Tod durch Gewebserkrankungen.

Auf dem Wege über die natürliche Nahrungskette kann vor allem organisches Quecksilber auch in die menschlichen Nahrungsmittel und damit in den Organismus gelangen. Zu besonders spektakulären Fällen von chronischen Vergiftungen durch Hg-Verbindungen kam es bisher in Japan (Minamata 1953 bis 1960, Niigata 1965) durch Fische mit extrem hohen Hg-Konzentrationen [Falbe, Regitz 1995] und im Irak durch Backwaren aus Getreide, das mit Methylquecksilber-Fungiziden gebeizt war [Bahadir 1995].

3.10 Selen

3.10.1 Selen in der Elektrotechnik

Selen wird aufgrund seiner Halbleitereigenschaften als photoleitende Schicht in der Xerographie verwendet. Weitere Anwendungen finden sich in Selen-Gleichrichtern und -Photozellen, photoelektrischen Belichtungsmessern, beim Radar, in Kolorimetern (Geräte zur Bestimmung von Farbtönen), Pyrometern, Photometern, als Magnetverstärker und beim Bau von Lasern. In Form von Verbindungen kann Selen zur Herstellung von Pigmenten (Cadmiumrot und -orange) dienen. In der Elektrotechnik werden ca. 45 % der gesamten Selenproduktion verarbeitet, für die Herstellung von Pigmenten sind es ca. 20 %.

3.10.2 Toxizität von Selen

Selen ist zwar ein essentielles Spurenelement für den Menschen, seine Verbindungen wirken aber in größeren Mengen aufgenommen stark toxisch. Die toxische Wirkung von Selen bzw. seinen Verbindungen beginnt beim Menschen bereits ab einer Aufnahmemenge von 5 mg pro Tag über den Nahrungspfad, vergleichbar etwa mit Arsen und Cadmium [Alloway, Ayres 1996]. Insbesondere Selendioxid weist diese stark toxischen Eigenschaften auf, das reine Metall dagegen wirkt wenig toxisch. Der MAK-Wert für Selen und seine anorganischen Verbindungen (als Selen berechnet) liegt bei 0,05 mg/m³. Bei längerer Einwirkung von Selen auf den Organismus können Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane, Schleimhäute und der Außenhaut auftreten.

3.11 Silber

3.11.1 Silber in der Elektrotechnik

Silber ist wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit in Verbindung mit mechanischer Festigkeit und guter Legierbarkeit mit zahlreichen Metallen ein wichtiger Kontaktwerkstoff in der Elektroindustrie. Silber-Präparate werden zur Herstellung metallischer Oberflächenbereiche in elektrischen Bauelementen benutzt. Die wichtigsten Anwendungsgebiete sind Innen- und Außenmetallisierung von keramischen Kondensatoren, Glimmerkondensatoren, Heißeleitern, Kaltleitern, Varistoren sowie Solarzellen. Silberhaltige Leitlacke werden in Potentiometern, Tantalkondensatoren und Folienschaltern (in Geräten der Datenverarbeitung, der Telekommunikation und der Konsumelektronik) benutzt. Eine weitere wichtige Produktgruppe sind Ag-Legierungshartlote als Verbindungsmaterialien von hoher Festigkeit, hohem Schmelzpunkt und guter elektrischer Leitfähigkeit [Gliem, Schlamp 1987]. Desweiteren wird Silber in der Elektrotechnik in Silber-Zink- und Silber-Cadmium-Batterien, in Widerständen, Schmelzsicherungen, zur Aktivierung von Leuchtstoffen in Oszilloskopen und als Legierungsbestandteil von Loten verwendet [Blum 1996].

3.11.2 Toxizität von Silber

Silber (MAK 0,1 mg/m³ für das Metall und 0,01 mg/m³ für seine Salze) wirkt (auch gebunden) stark antiseptisch, da die in der Oxid-Schicht der Metalloberfläche enthaltenen Ag-Ionen in den Mikroorganismen eine blockierende Wirkung auf die Thiol-Enzyme ausüben. Besonders Ag-Ionen wirken stark fungizid und bakterizid und werden daher auch bei der (dezentralen) Wasserentkeimung eingesetzt. Dünne, bakterientötende Silberfolien wurden als Wundverbandmaterial verwendet, desgleichen Silber-Aerosole und Silber-Lösungen. Silberhaltige Salben, Tabletten und dgl. dienen als Antiseptika und Antimykotika. Eine

Schwärzung wird beobachtet, wenn Silbernitrat auf die menschliche Haut kommt. Nach dem auf längere Zeiträume verteilten Einnehmen von Silbernitrat oder anderen Silber-Präparaten kann sich schließlich die ganze Körperhaut dauerhaft schwärzlich färben. Diese Erscheinung bezeichnet man als Argyrie oder Argyrose. Das Silber-Salz wird langsam vom Darm ins Blut aufgenommen und besonders an Licht-exponierten Hautstellen (aber auch in der Leber, den Nieren und Blutgefäßen) zu schwarzem Silbersulfid umgewandelt. Diese Schwärzung läßt sich nicht mehr entfernen, weil die Farbkörnchen tief in der Haut sitzen. Vergiftungserscheinungen werden nicht beobachtet [Falbe, Regitz 1995].

3.12 Zink

3.12.1 Zink in der Elektrotechnik

Die Hauptmenge des erzeugten Zink wird zum Verzinken von Stahl gebraucht. Große Mengen Zink dienen ferner zur Erzeugung von Messing, Rotguß (Mehrstoff Zinn-Bronze), Neusilber (Cu-Ni-Zn-Legierung) und anderen Zinklegierungen. Zink ist Bestandteil von Silber-Zink-Akkus [Falbe, Regitz 1995], Zink-Brom-Batterien, Zink-Luft-Batterien und von Zink-Quecksilberoxid-Batterien. Zink-Quecksilberoxid-Batterien werden vor allem wegen ihren hohen Energiedichten im technischen Bereich für Steuersysteme und im zivilen Bereich für Hörgeräte, Herzschrittmacher, Taschenrechner, Belichtungsmesser und Armbanduhren verwendet [Bahadir 1995].

Zinkchromate werden als korrosionsschützende Anstriche verwendet. Diese sind giftig und sensibilisieren die Haut (Chromat-Allergie). Zinkchromate in Form atembare Stäube sind als eindeutig krebserzeugend eingestuft. Für sie gilt im Allgemeinen ein TRK-Wert von $0,05 \text{ mg/m}^3$, lediglich bei der Herstellung von löslichen Chrom(VI)-Verbindungen und beim Lichtbogenhandschweißen mit umhüllten Stabelektroden gilt ein TRK-Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$. Zinkborate werden als Flammschutzmittel für Kunststoffe, besonders für PVC, halogenierte Polyester und Nylon eingesetzt. Zinkorthosilicat (Zn_2SiO_4) wird als Leuchtstoff in Fernsehbildschirmen verwendet. Zinkstearat ($(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Zn}$) findet als Gleitmittel für Kunststoffe und als PVC-Stabilisator Anwendung. Zinksulfid (ZnS) wird wegen des hohen Brechungsindex ($n \sim 2,37$) in Weißpigmenten, z.B. Lithopone, verwendet. In Cadmium-Pigmenten dient ZnS zur Variation der Farbtöne.

3.12.2 Toxizität von Zink

Zink ist ein für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen lebensnotwendiges Spurenelement. Größere Mengen von Zink-Salzen (z.B. Zinkchlorid) rufen jedoch äußerlich Verätzungen, innerlich stark schmerzhafte Entzündungen der Verdauungsorgane hervor. Außerdem ist die Einnahme mit Metallgeschmack, Erbrechen usw. verbunden. Die toxischen Grenzen von metallischem Zink und Zink-Salzen liegen weit höher als bei anderen essen-

tiellen Spurenelementen, wie z.B. Kupfer. Die orale Aufnahme von 1 bis 2 g Zink-Salzen wie Zinkchlorid oder Zinksulfat (entsprechend 275 bzw. 550 mg Zink) führt beim Menschen zu einer akuten, aber vorübergehenden Übelkeit wenige Minuten nach der Aufnahme. Die Symptome können Unpäßlichkeit, Schwindel, zugeschnürter Hals, Erbrechen, Kolik und Durchfall einschließen. Einmaliges Einatmen von Zink(oxid)-Dämpfen verursacht das sogenannte Gießfieber, das jedoch nach ca. 24 Stunden ohne bleibende Schäden zurückgeht. Chronische Zink-Vergiftungen sind außer im Fall des Zinkchromats und der Zinkoxid-Stäube nicht sicher bekannt.

Zink spielt eine wichtige Rolle in der Wundheilung: Man nimmt an, dass Vitamin A als wesentlicher Faktor der Gewebeheilung nur in Gegenwart ausreichender Zink-Mengen verwertet werden kann. Verringerte Zink-Aufnahme mit der Nahrung oder Zink-Ausschwemmung ruft bei Menschen und Versuchstieren auch einen Verlust der Geschmacksempfindung (Hypogeusie) und Appetitmangel hervor, bei Kindern Störungen des Immunsystems. Die Mehrzahl der physiologischen Wirkungen des Zinks dürfte auf dessen Funktion im Enzymsystem zurückgehen: Zink ist nämlich metallischer Bestandteil von über 200 Enzymen.

3.13 Zinn

3.13.1 Zinn in der Elektrotechnik

Zinn wird in der Elektroindustrie in Form von Weichloten (Lötzinn: 63 % Sn, 37 % Pb mit einem Schmelzpunkt von 181 °), Schmelzlegierungen, Bronzen und anderen Zinn-Legierungen eingesetzt. Zinn-Chemikalien werden als Flammschutzmittel für synthetische Polymere verwendet, ferner in Form von hochreinen Einkristallen für elektronische Bauteile. Zinn-organische Verbindungen finden in der Kunststoff-Industrie als Stabilisatoren Anwendung.

Vom gesamten Zinn-Verbrauch dürften fast 40 % auf Weißblech, etwa 30 % auf Lötlegierungen (davon allein 3/4 für die Elektronik-Industrie) und etwa 15 % auf Zinn-Chemikalien entfallen.

3.13.2 Toxizität von Zinn

Metallisches Zinn wird im allgemeinen als ungiftig betrachtet, weshalb man es seit dem Mittelalter für sogenanntes Zinngeschirr (Teller, Krüge, Becher) verwendet. Selbst größere Mengen von Zinn-Salzen rufen im Verdauungskanal nur vorübergehende Störungen hervor; offenbar kann Zinn nur sehr schwer durch die Darmwände ins Blut wandern.

Von bemerkenswerter Giftigkeit sind lediglich das gasförmige Stannan (Zinnwasserstoff,

SnH_4) und eine Reihe von zinnorganischen Verbindungen. Der (auf Sn bezogene) MAK-Wert für organische Zinn-Verbindungen wurde auf $0,1 \text{ mg/m}^3$ festgesetzt. Dagegen sind für Zinn und seine anorganischen Verbindungen keine MAK-Werte festgelegt.

Seit einigen Jahren gilt Zinn für den Menschen als essentielles Spurenelement, dessen Mangel Appetitlosigkeit, Haarausfall und Akne hervorrufen kann.

3.14 Flüssigkristalle

3.14.1 Flüssigkristalle in der Elektrotechnik

Flüssigkristalle werden in Flüssigkristallanzeigen überall dort angewendet, wo man kleine, flache Anzeigen mit geringem Leistungsbedarf benötigt. Typische Beispiele sind Anzeigen von Uhren, Taschenrechner, Videorecordern, Handys etc. Auf diesen Gebieten haben sie andere Anzeigesysteme, wie lichtemittierende Dioden (light emitting diode = LED) fast vollständig verdrängt. Auch die Ausdehnung auf größere Formate ist heute ohne wesentliche Schwierigkeiten möglich und führt zu Anzeigen für die unterschiedlichsten Einsatzzwecke. So kommen LCD zum Beispiel in Notebooks als großflächige Anzeigen zur Anwendung. Der flache Fernseh Bildschirm, den man sich an die Wand hängt, ist aufgrund der Flüssigkristallanzeigen auch keine Utopie mehr und wird zur Zeit bereits ab 1.500 € angeboten. Außer in LCD findet man Flüssigkristalle auch in LCD-Projektoren und in LCD-Auflagegeräten für Overheadprojektoren [Grau 1994]. Cholesterische Flüssigkristalle kommen in Flüssigkristall-Thermometern zum Einsatz. Geeignet sind sie auf diesem Gebiet vor allem als einfache Grenzwertmelder: z.B. Normaltemperatur - Fieber [Koswig 1990].

3.14.2 Toxizität der Flüssigkristalle

Den umweltrelevanten Stoff der LCD stellt die flüssigkristalline Substanz selber dar. Lange Zeit waren die in den Displays hermetisch eingeschlossenen Flüssigkristallsubstanzen im Verdacht, krebserregend oder zumindest krebserfördernd zu sein. Die Hersteller hielten sich bei Daten zur Toxizität von LC-Substanzen bzw. LC-Substanzgemischen lange Zeit bedeckt und sagten dazu, dass ihnen Daten zur Toxizität dieser Zubereitungen nicht vorliegen und gefährliche Eigenschaften bei sachgemäßem Umgang wenig wahrscheinlich sind, aber nicht ausgeschlossen werden können [Schmidtmann, Glatzel, Blechschmidt 1996].

Erst in jüngerer Zeit wurden von der Firma Merck Untersuchungen publiziert, welche die Toxizität und Ökotoxizität von Flüssigkristallen zum Gegenstand hatten. Die Ergebnisse dieser Studien belegen, dass der Großteil der von der Firma Merck eingesetzten Substanzen toxikologisch und ökotoxikologisch unbedenklich sind. Einige Substanzen weisen zwar toxikologisch relevante Eigenschaften auf (reizend, ätzend oder sensibilisieren), werden aber in Mischungen so stark verdünnt, dass diese Effekte bei den Mischungen nicht

auftreten können. Die Ergebnisse der Studien von Merck lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

1. Flüssigkristalle sind akut nicht giftig.
2. Einige wenige können reizend, ätzend oder sensibilisierend sein, aber Effekte können durch Begrenzung der Konzentrationen dieser Substanzen in Mischungen vermieden werden.
3. Flüssigkristalle sind nicht erbgutverändernd in Bakterien (Ames-Test) und in Säugerzellen (MLA-Screening; Test mit Maus-Lymphom-Zellen).
4. Flüssigkristalle stehen nicht im Verdacht, krebserzeugend zu sein.
5. Sie sind nicht schädlich für aquatische Organismen (Bakterien, Algen, Daphnien, Fische).
6. Einige sind nicht leicht biologisch abbaubar.

Die drei großen Hersteller von Flüssigkristallen, Merck KgaA, Chisso Corporation und Dainippon Ink und Chemicals haben in einer gemeinsamen Erklärung versichert, dass sie die Toxizität ihrer Produkte intensiv untersuchen und keine toxischen oder mutagenen Flüssigkristalle auf den Markt bringen [N.N., 2002].

Diese 3 Hersteller decken weit über 90 % des Flüssigkristall-Weltmarktes ab. Die restlichen, überwiegend in China hergestellten Flüssigkristalle sind ältere patentfreie Substanzen der 3 großen Hersteller und durch deren Untersuchungen mit abgedeckt und können aus Sicht der Firma Merck als ebenso ungiftig betrachtet werden.

3.15 PCB

3.15.1 PCB in der Elektrotechnik

Aufgrund ihrer Lösungseigenschaften, niedriger Dampfdrücke, hoher Viskosität und thermischer Stabilität, Chemikalienresistenz, hoher Dielektrizitätskonstanten und flammhemmender Wirkung sind sie als Kühl- und Isolierflüssigkeiten in Transformatoren, als Weichmacher für Lacke, Klebstoffe und Kunststoffe, als Dielektrikum in Kondensatoren sowie als hydraulische Flüssigkeiten, Wärmeüberträgeröle usw. besonders geeignet [Falbe, Regitz 1995].

3.15.2 Toxizität von PCB

Die akute Toxizität der PCB – die Aufnahme erfolgt vorwiegend über die Haut und über die Nahrung, Inhalation ist selten – ist abhängig vom Chlorierungsgrad, im Allgemeinen aber

gering. Bei Vergiftungen werden u.a. Chlorakne, Schäden an der Leber und dem Nervensystem und Veränderungen im Blutbild beobachtet. Diese Effekte sind auch auf Verunreinigungen der technischen Produkte z.B. mit den hochtoxischen Polychlordibenzofuranen (PCDF) und -dioxinen (PCDD) zurückzuführen. Beispielhaft kann die im Zeitraum von 1968–1975 in Japan aufgetretene Yusho-Krankheit angeführt werden, die durch mit PCB kontaminiertes Reisöl verursacht wurde. Ähnlich wie bei DDT findet eine Aufnahme aus der Umwelt und eine Akkumulation im Körperfett statt.

Problematisch ist die Persistenz von PCB. Diskutiert werden Halbwertszeiten zwischen 10 und 100 Jahren [Falbe, Regitz 1995].

4 Ausblick

Im vorliegenden Bericht wurden Probleme mit Stoffen beschrieben, die bei der Herstellung von Elektrogeräten eingesetzt wurden. Die Verwendung einzelner Stoffe wurde bereits vor längerer Zeit verboten (PCB), da man ihre Gefährlichkeit erkannt hat. Andere Stoffe werden nur noch in beschränktem Umfang verwendet (Quecksilber). Dennoch bereiten diese Stoffe bis heute Probleme bei der Entsorgung von Elektro- und Elektronikaltgeräten, da die Nutzungsdauer von Elektrogeräten sehr lang sein kann. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist es ratsam, sich bereits jetzt mit den derzeit und künftig eingesetzten Substanzen in Elektrogeräten intensiv auseinanderzusetzen.

Die von der Kommission der Europäischen Union im Bereich der elektrischen und elektronischen Geräte vorgesehenen Stoffverbote werden auch bei den künftigen Altgeräten grundlegende Veränderungen nach sich ziehen. Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom sowie die bromierten Flammschutzmittel PBB und PBDE sollen soweit wie möglich bei der Herstellung von Elektrogeräten vermieden werden. Diese Stoffverbote stellen die Industrie vor große Probleme, vor allem im Bereich der Löttechnik, wo Bleilegierungen seit vielen Jahren bekannt und erprobt sind, aber auch Flammschutzmittel mit den spezifischen Eigenschaften von PBDE und PBB müssen gefunden und getestet werden. Der Markt der Ersatzstoffe beginnt sich rapide zu entwickeln, auch wenn die toxikologischen Untersuchungen für diese Ersatzstoffe nicht abgeschlossen sind.

Die im Projekt „Schadstoffe in Elektro- und Elektronikschrott und deren umwelthygienische Aspekte“ weiter vorgesehenen Untersuchungen sollen speziell auf die Ersatzstoffe ausgerichtet werden, die aufgrund der genannten EU-Bestrebungen auf den Markt kommen werden. Dies gilt für neuartige Flammschutzmittel gleichermaßen wie für die Ersatzstoffe der bisherigen Bleilote. Zu klären ist, ob und gegebenenfalls welche Probleme die Substitute bei der Entsorgung der künftigen Altgeräte erwarten lassen. Diese und weitere Fragen sollen im abschließenden Projektbericht behandelt werden.

ANHANG

Quellen- und Literaturverzeichnis

- Alloway**, Brian J.; **Ayres**, David C.: „Schadstoffe in der Umwelt: chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford 1996
- Bahadir**, Müfit (Hrsg.): „Springer Umweltlexikon“, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1995
- Bahr**, Christian et al.: „Lehrbuch der Experimentalphysik“, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1992
- Barghoorn**, Martin; Arbeitsgruppe Umweltstatistik an der TU Berlin (ARGUS): „PCB-Kleinkondensatoren“, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben im Auftrag des Senators für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin 1988
- Batzer**, Hans (Hrsg.): „Polymere Werkstoffe“, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- Becker**, Werner; **Simon-Hettich**, Brigitte; **Hönicke**, Petra: „Toxicological and Ecotoxicological Investigations of Liquid Crystals; Disposal of Liquid Crystal Displays“, Vortragsunterlagen zur LfU-Fachveranstaltung „Umweltrelevante Inhaltsstoffe elektrischer und elektronischer Altgeräte und Bauteile und Hinweise zu deren fachgerechten Entsorgung“, Augsburg September 2001
- Bittner**, Muna et al.: „Die Wiederverwertung von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1995
- Blehschmidt**, Petra; Fa. Vicor (Berlin): Firmeninformation 1997
- Blum**, Bernhard: „Schadstoffe in elektrischen und elektronischen Geräten“, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1996
- Böhmer**, Erwin: „Elemente der angewandten Elektronik“, 9. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1994
- Chemikalien-Verbotsverordnung**: Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (ChemVerbotsV) in der Fassung vom 19. Juli 1996, BGBl. I 1996 S. 1151, 1498

Dabrowski, Günther: „Bauelemente der Elektronik,, 2. Auflage, Fachschriftenverlag Aargauer Tagblatt AG, Aarau 1974

Dekant, Wolfgang; **Vamvakas**, Spiros: „Toxikologie für Chemiker und Biologen,, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford 1994

Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): MAK- und BAT-Werte-Liste 2001, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2001

Dörfler, Hans-Dieter: „Grenzflächen und Kolloidchemie,, VCH Verlagsgesellschaft mbH., Weinheim 1994

Dreyhaupt, Franz Joseph (Hrsg.): „VDI-Lexikon Umwelttechnik,, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994

Ehrentraut, Erich: „Problemstoff Quecksilber - Umweltbelastung, Verwendung und Entsorgung,, Diplomarbeit, Wien 1987

Falbe, Jürgen; **Regitz**, Manfred (Hrsg.): „CD Römpp - Chemie Lexikon,, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1995

Fibi, Johann: „Grundausbildung für Strahlenschutzbeauftragte: Grundlagen der Kernphysik,, Forschungszentrum Seibersdorf ohne Jahr

Ficht, Klaus: „Umweltverträglichkeit von Kunststoffen und Kunststoffadditiven“ in Ecoinforma '94: 5.-9. September 1994, Band 9 Abfallwirtschaft, Polymere und Umwelt, Textilien - Umwelt und Gesundheit, Umwelttoxikologie und Umwelthygiene, Karzinogenese durch Umweltchemikalien, flüchtige organische Luftschadstoffe, Seite 155ff, Wien 1994

Fischer, Hans: „Werkstoffe in der Elektronik,, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1978

GRS, Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.): Erfolgskontrolle 2000, Hamburg 2001a

GRS, Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Hrsg.): „Die Welt der Batterien – Funktion, Systeme, Entsorgung“, Hamburg 2001b

- Gliem**, Ralf; **Schlamp**, Günther: „Edelmetalle in der Elektronik“, Metall, Heft 1, 1. Januar 1987, Seite 34-41
- Grau**, Wolfgang: „Begriffe der photographischen Aufnahme und Wiedergabetechnik einschließlich Video- und LCD-Projektion“, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Wien, Zürich, Beuth 1994
- Günther**, Dirk; **Giesel**, Frank: „Einsparung von Deponiekosten durch Dichtentrennung PCB-haltiger von PCB-freien Kondensatoren“, Abfallwirtschafts Journal, Heft Nr. 10 1996, Seite 45-47
- Hiller**, Fritz; **Giercke**, Ralf; **Kiehne**, Heinz-Albert: „Entsorgung von Gerätebatterien: Primärbatterien und Kleinakkumulatoren“, expert-Verlag Renningen-Malmsheim 1998
- Kiefer**, Hans; **Kölzer**, Winfried: „Strahlen und Strahlenschutz: Vom verantwortungsbewußten Umgang mit dem Unsichtbaren“, 3. Auflage, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg 1992
- Kim**, Young-Ju; **Thomanetz**, Erwin: „Grundlegende Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Aluminium-Elektrolytkondensatoren mittels Pyrolyse“, Müll und Abfall, Heft 1/95, Seite 5-11
- Koswig**, Hans Dieter: „Flüssige Kristalle“, 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990
- Leisewitz**, André, **Kruse**, Hermann; **Schramm**, Engelbert: „Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel“, UBA-Texte 25/2001, Berlin 2001
- Lueder**, Ernst: “Liquid Crystal Displays – Addressing Schemes and Elektro-Optical Effects”, Wiley VCH, Chichester 2001
- Lorber**, Karl, E. et al: „Elektronikschrottopjekt Weiz“, Informationsreihe Abfallwirtschaft des Landes Steiermarks, Graz 1996
- N.N.:** Homepage der Firma Merck, URL: http://www.merck.de/english/services/specialchemie/s_liquidcrystal/index.htm, 2002

N.N.: „Elektronikschrott - allgegenwärtiger Sondermüll,, Umweltnachrichten, Informationsbrief des Umweltinstituts München e.V., Heft 47/92, 6. Jahrgang, Seite 28 - 29

N.N.: Studie: „Umsätze mit CRT-Monitoren gehen zurück“, Artikel aus der Zeitschrift Computerwoche vom 25.09.2001 (<http://www1.computerwoche.de/index.cfm?pageid=254&artid=24702>)

Racho, Rudi et al.: „Werkstoffe für Elektrotechnik und Elektronik,, 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987

Reichl, Franz-Xaver (Hrsg.): Taschenatlas der Toxikologie – Substanzen, Wirkungen, Umwelt; Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1997

Rumpf, Monika: „Bauelemente der Elektronik,, VEB Verlag Technik, Berlin 1974

Sauer, Hans: „Relais-Lexikon,, 2. Auflage, Hüthig Verlag, Heidelberg 1985

Sauter, Eugen: „Grundlagen des Strahlenschutzes,, 2. Auflage, Karl Thiemig AG, München 1983

Schlögl, Markus: „Recycling von Elektro- und Elektronikschrott,, 1. Auflage, Vogel Verlag, Würzburg 1995

Schmidtmann, Reinhard; **Glatzel,** Hans-Georg; **Blechschiidt,** Petra: „Technologien zur Entsorgung von optoelektronischen Anzeigen,, Waste Reports, Heft 1, 1996

Seddigh, Fardin et al; Arbeitsgruppe Umweltstatistik an der Technischen Universität Berlin (ARGUS): „Stand der Entsorgung von elektrischen und elektronischen Kleingeräten in der Bundesrepublik Deutschland,, Berlin April 1996

Steger, Ferdinand: „Strahlenschutz Ausbildung: Inkorporationsüberwachung - Grundlagen über das biokinetische Verhalten von radioaktiven Stoffen nach Inkorporation,, Forschungszentrum Seibersdorf ohne Jahr

Strahlenschutzverordnung, Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierenden Strahlen (StrlSchV) vom 20. Juli 2001, BGBl. I Nr. 38 vom 26.07.2001, S. 1714

Strnad, Sabine; **Tiltmann,** Karl: „Recycling und Abfallbeseitigung,, Loseblattsammlung, Weka-Verlag, Wien 1992

Thomé-Kozmiensky, Karl Joachim (Hrsg.): „Materialrecycling durch Abfallaufbereitung“, EF
- Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992

van Eldik, Rudi; **Wolf**, Marion; **Müller**, Bernd, **Pöhlein**, Manfred: „Bewertung und
Optimierung von Verfahren zum Recycling flammgeschützter Kunststoffe aus der
Elektrotechnik“, Abschlussbericht zum BayFORREST-Forschungsvorhaben
F116, Erlangen 2001

Zweifel, Hans (Hrsg.): Plastic Additives Handbook, Carl Hanser Verlag, München/Cincinnati
2000

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Aufbau einer Alkalibatterie [Falbe, Regitz 1995]
- Abbildung 2.2: Aufbau einer Zn/HgO-Knopfzelle [Falbe, Regitz 1995]
- Abbildung 2.3: Quecksilbergehalt und Verwertungsanteil von Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien für die Jahre 1998 bis 2005 [GRS 2001a]
- Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Vakuumdestillationsofens [verändert nach Accurec]
- Abbildung 2.5: Lichtstreuung von MBBA bei 25 °C (links) im Vergleich zur isotropen Phase von MBBA bei 50 °C (rechts) [Bahr et al. 1992]
- Abbildung 2.6: Nematische, smektische und cholesterische Phase [Falbe, Regitz 1995]
- Abbildung 2.7: Ionisationsrauchmelder s601
- Abbildung 2.8: Strahlenzeichen
- Abbildung 2.9: Anordnung zur magnetohydrostatischen Trennung [Günther, Giesel 1996]
- Abbildung 2.10: Aufbau einer Leuchtdiode [Böhmer 1994]
- Abbildung 2.11: Sieben-Segment-Anzeige [Böhmer 1994]
- Abbildung 2.12: Quecksilberrelais mit Verdrängungskörper [Rumpf 1974]
- Abbildung 2.13: Prinzipskizze eines Reedrelais [Böhmer 1994]
- Abbildung 2.14: Quecksilberbenetzte Reedrelais [Sauer 1985]

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1: Batteriezusammensetzung (Angabe in Massen-%) [Hiller et al. 1998]
- Tabelle 2.2: Flammschutzmittelverbrauch in Deutschland für das Jahr 1997 (Schätzung) [Leisewitz et al. 2001]
- Tabelle 2.3: PBDF-Ausbeute bei der Verbrennung verschiedener Kunststoff/Flammschutzmittel-Systeme im DIN-Ofen bei 600 °C (**Angaben in ppm bezogen auf Flammschutzmittelanteil**) (DBDPE: Dekabromdiphenylether, OBDPE: Oktabromdiphenylether, BTBE: Bis-(tribromphenoxy)-ethan, TBBA: Tetrabrombisphenol A) [Ficht 1994]

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
Ag	Silber
Al	Aluminium
As	Arsen
Ba	Barium
Bq	Becquerel
BTBE	Bistribromphenoxyethan
Cd	Cadmium
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DDT	Dichlordiphenyltrichlormethylmethan
DEHP	Diethylhexylphthalat
DSTN	Double super twisted nematic
EAG	Elektro- und Elektronikaltgeräte
EG	Europäische Gemeinschaft
EU	Europäische Union
eV	Elektronenvolt = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
Fe	Eisen
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Hg	Quecksilber
Hrsg.	Herausgeber
i. L.	in Liquidation
keV	Kiloelektronenvolt = $1,6 \cdot 10^{-16}$ Joule
kg	Kilogramm
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
LC	Liquid crystal (Flüssigkristall)
LCD	Liquid Crystal Display (Flüssigkristallanzeige)
LED	Light emitting diode (Leuchtdiode)
LD ₅₀	Dosis einer Substanz, bei der 50 % der Versuchstiere nach Aufnahme sterben; die Art der Versuchstiere und der Aufnahme muss dabei angegeben werden (z.B. LD ₅₀ Ratte, oral)
m ³	Kubikmeter
MBBA	Methoxybenzylidenbutylanilin
MeV	Megaelektronenvolt = $1,6 \cdot 10^{-13}$ Joule
mg	Milligramm

Mg	Megagramm = Tonne
Mn	Mangan
µm	Mikrometer
Ni	Nickel
OTCP	Ortho-Trikresylphosphat
Pb	Blei
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDD	Polybromierte Dibenzodioxine
PBDF	Polybromierte Dibenzofurane
PBDPE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlordibenzodioxin
PCDF	Polychlordibenzofuran
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PVC	Polyvinylchlorid
Sn	Zinn
STN	Super twisted nematic
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TFT	Thin film transistor (Dünnschichttransistor)
TN	Twisted nematic (verdrillt nematisch)
TSTN	Triple super twisted nematic