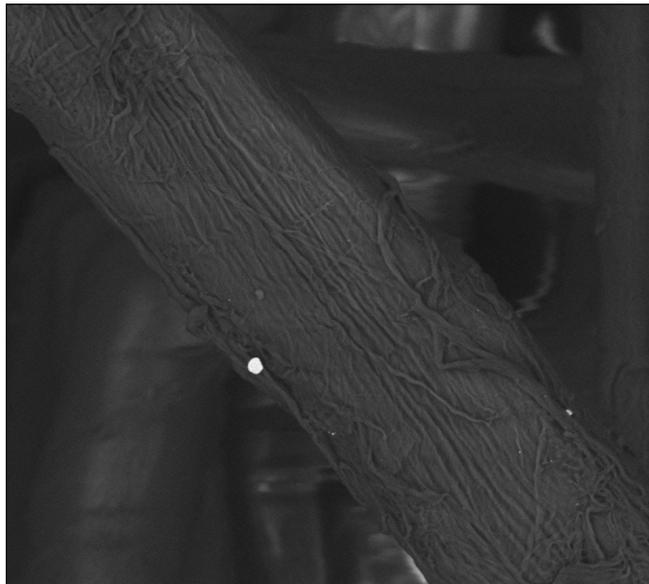


Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie - Massenflüsse und Behandlungsverfahren -



Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU), Bern

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Abteilung Abfall, Stoffe, Biotechnologie

3003 Bern

Schweiz

Ansprechpartner: André Hauser (andre.hauser@bafu.admin.ch)

Autoren

Michael Burkhardt, Alexander Englert, Rico Iten, Sandro Schärer

HSR Hochschule für Technik Rapperswil, Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC)

8640 Rapperswil, Schweiz

Kontakt: michael.burkhardt@hsr.ch

Begleitung

Mathias Tellenbach, Terra Consult, Bern, Schweiz.

Kontakt: mtellenbach@bluewin.ch.

Dieser Bericht wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zitiervorschlag: Burkhardt, M., Englert, M., Iten, R., Schärer, S. (2011): Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie - Massenflüsse und Behandlungsverfahren. Forschungsbericht, HSR Hochschule für Technik, Rapperswil, Schweiz.

Foto auf Titelblatt: Ralf Kägi, Eawag

Vorwort

Das Konzeptpapier „Umweltverträgliche und sichere Entsorgung von Abfällen aus Herstellung sowie industrieller und gewerblicher Verarbeitung von synthetischen Nanomaterialien“ des Schweizer Bundesamts für Umwelt (BAFU) zielt auf den sachgerechten und ressourcenschonenden Umgang mit Nanoabfällen.

Mit vorliegender Fallstudie zur Entsorgung von silberhaltigen Abfällen, welche über die Wertschöpfungskette von Textilien anfallen, sollte der Handlungsbedarf für eine spezifische Nano-Anwendung abgeschätzt werden. Art und Menge des Silbers in bestimmten Produktlinien und Abfallströmen wurden soweit erfasst, dass die Materialflüsse grob bilanziert und erste Abklärungen zur Abfallentsorgung getroffen werden konnten. Aufgrund der Vertraulichkeit einzelner Herstellerinformationen liessen sich diese aber nur anonymisiert, in aggregierter Form oder als relative Mengen darstellen. Die Resultate dürften auch erste Hinweise auf andere nanomaterialhaltige Abfallströme über den Wertschöpfungsprozess geben.

Darüber hinaus wurde die Erkenntnis gewonnen, dass sich die in Berichten und der wissenschaftlichen Literatur aufgeführten Verbrauchsmengen von Nanosilber nicht verifizieren liessen. Die recherchierten, mehrfach plausibilisierten Mengenangaben zur Silberanwendung in Textilien, liegen deutlich niedriger.

Im Zusammenhang mit der Anwendung von Silber in Textilien bleibt anzumerken, dass die Ausrüstung mit einem antimikrobiell wirksamen Schutzmittel zunächst keine Innovation darstellt. Seit Jahren werden organische Biozide eingesetzt, beispielsweise Triclosan, Permethrin und quartäre Ammoniumverbindungen, deren möglichen Umweltrisiken in der Literatur vielfach beschrieben sind.

Wir möchten uns für die konstruktive und vertrauensvolle Zusammenarbeit mit den Herstellern und Verbänden bedanken. Erst dadurch wurde ein tieferer Einblick in die Verarbeitung von Silber in Textilien gewonnen.

Rapperswil, 1. Dezember 2011

Michael Burkhardt
(Projektleiter)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1 Einleitung	7
2 Vorgehen	8
2.1 Definition der Grösse.....	8
2.2 Definition der Silberformen.....	9
2.3 Grundlagen zur Textilausrüstung mit Silber	10
2.3.1 Beschichtung mit Silber	10
2.3.2 Anlagerung von Silberpartikeln	11
2.3.3 Faserintegration von Silberpartikeln (Masterbatch-Verfahren)	11
2.4 Verbrauchsmengen von Silber	12
3 Silber für Textilien	13
3.1 Hersteller von Silberzubereitungen	13
3.2 Silberverbrauch für die Anwendung in Textilien.....	14
4 Ausrüstung von Textilien mit Silber	16
4.1 Wertschöpfungskette.....	16
4.2 Abfälle bei der Herstellung der Silberformen	17
4.3 Abfälle bei der Textilausrüstung	19
4.3.1 Anlagerung beim Waschverfahren	19
4.3.2 Anlagerung beim Foulard-Verfahren.....	20
4.3.3 Integration bei der Faserherstellung.....	21
5 Technologien zur Aufbereitung von silberhaltigen Textilabfällen	23
5.1 Silberidentifikation mit chemischen Methoden	23
5.1.1 Laborversuche	23
5.1.2 Ergebnis und Methodenbewertung	24
5.2 Silberdetektion mit spektroskopischen Methoden.....	24
5.2.1 Laborversuche	25
5.2.2 Ergebnis und Methodenbewertung	26
5.3 Technologien zur Rückgewinnung von partikulären Silberformen unter Beibehaltung der Eigenschaften.....	27
5.4 Technologien zur Rückgewinnung von Silber	28
5.4.1 Auflösung und Anreicherung von Silber	28
5.4.2 Verfahren zur Rückgewinnung von Silber aus Lösungen	28
5.4.3 Verfahren zur Rückgewinnung von Silber aus Abfällen.....	29
6 Schlussfolgerungen	30
7 Anhang	31
7.1 Test mit Silber-Lösungen	33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Silberchlorid-Mikrokomposit, bei dem Titandioxid-Weisspigment als Trägermaterial von nanopartikulärem Silberchlorid dient (JMAC Johnson Matthey Antimicrobial Composite).	10
Abbildung 2: Verfahren zur Ausrüstung von Textilfasern mit Silber. Bei der Beschichtung sind Fasern flächendeckend umhüllt, während bei der Anlagerung und Faserintegration Silberpartikel verwendet werden.	10
Abbildung 3: Silberhaltiges Polymergranulat von HeiQ Materials AG, welches metallisches Silber-Mikrokomposit enthält, und als Masterbatch bereitgestellt wird.	11
Abbildung 4: Weltweiter Silberverbrauch, dargestellt für die wichtigsten Anwendungsgebiete.	12
Abbildung 5: Prozessschritte der Wertschöpfungskette zur Herstellung von Textilien.	16
Abbildung 6: Firmen, die in der Prozesskette bis zur Anlagerung von partikulären Silberformen beteiligt sind.	16
Abbildung 7: Firmen, die von der Silberintegration in Fasern bis zu Herstellung der Textilien beteiligt sind.	17
Abbildung 8: Abfallbilanz für die Anwendung von Silberchlorid im Waschverfahren. Die Mengenangaben sind auf eine Einsatzmenge von 1 kg Silber normiert.	20
Abbildung 9: Abfallbilanz für die Anwendung von metallischen Silber-Mikrokomposit in der Textilveredelung, normiert auf 1 kg Silber.	21
Abbildung 10: Verarbeitung vom metallischen Silber-Mikrokomposit von der Faserintegration bis zum Textilprodukt.	22
Abbildung 12: Zwei Textilmuster mit einem Silbergehalt von 100 ppm (links) und 8'000 ppm (rechts). Appliziert wurde Silber-Mikrokomposit von HeiQ auf einem Mischgewebe.	25
Abbildung 13: Sensorgestützter Finder der Firma TITECH im Technikum des UMTEC.	26
Abbildung 14: Typische Silberkonzentrationen in Textilfasern im Vergleich mit den organischen Bioziden Triclosan und quartäre Ammoniumverbindungen.	31
Abbildung 15: Spektren für XRF-Messung. Das starke Rauschen bei Stoffproben verhindert vielfach selbst einen qualitativen Silber-Nachweis.	31
Abbildung 16: Testresultate mit dem Oxford-Gerät (MAX C. Meister AG, Oxford instruments). A: Funktionsunterwäsche von Odlo; B: HeiQ: Referenzprobe ohne Silber; C: 20 ppm Silber; D: 100 ppm Silber.	32
Abbildung 17: Messung der Silber-Suspensionen und Gewebe im abgeschirmten Teststand.	33
Abbildung 18: Lösungen 2B und 2C mit 50 und 100 ppm Silber; nachgewiesen wurden 30 bzw. 117 ppm.	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Marktverfügbare partikuläre Silberformen für Textilien, welche als Partikel mit Silber und metallisches Nanosilber zusammengefasst sind.	9
Tabelle 2: Einsatzmenge von Silber in Tonnen pro Jahr.	13
Tabelle 3: Hersteller von Silberformen, die für die Textilveredelung in Europa von hoher Relevanz sind.	14
Tabelle 4: Produziertes Silber für Textilien. Durch eine Befragung von Herstellern und Verbänden in Deutschland und der Schweiz wurden die Mengen für das Jahr 2009 erhoben.	15
Tabelle 5: Verfahrensübersicht zur Silberrückgewinnung und Behandlung von Abfällen.	29

Zusammenfassung

Bei der Produktion von Nanomaterialien und deren Weiterverarbeitung entstehen Abfälle. Das Risikopotential solcher Abfälle verbindet sich mit der Funktionalität und grossen spezifischen Oberfläche der Nanomaterialien, die zu hoher Reaktivität und Mobilität führen können. Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU) wurden die Massenflüsse von Silber, welches auch in Nanogrösse verfügbar ist, über den Herstellungsprozess von Textilien bilanziert und so erste Grundlagen für den Umgang mit Nanoabfällen erarbeitet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden (1) die Anwendung in Textilien erfasst und die Textilabfälle bilanziert, sowie (2) Verfahren zur Rückgewinnung von Silber geprüft. Die Anwendung von Silber wurde mittels Befragung von Herstellern innerhalb der Wertschöpfungskette recherchiert. Ausgewählte Verfahren zur Identifikation und Rückgewinnung von Silberpartikeln wurden auch experimentell getestet. Nachfolgend werden die wichtigsten Resultate vorgestellt.

Biozide Anwendungen von Silber machen weltweit 0.5% (140 t/a) des jährlichen Silberbedarfs aus. In der Schweiz liegt die Verbrauchsmenge bei 0.1 - 1.0 t Silber pro Jahr. Für Textilien wurde der Jahresverbrauch auf 28 t weltweit und 3.8 t Silber in Europa, davon weniger als 0.2 t in der Schweiz, geschätzt. Vom europäischen Silberverbrauch in Textilien stammten 70% aus Deutschland und der Schweiz. Von den heute gebräuchlichen partikulären Silberformen zählen 79% zum Silbersalz (Silberchlorid, Silberchlorid-Mikrokomposit), 13% zu metallischem Silber (Metallisches Nanosilber, metallisches Silber-Mikrokomposit) und 8% zu Silberionentauschern (Silber-Zeolith, -Polymer). In ganz Europa wird nur von einem Hersteller metallisches Nanosilber für Textilien hergestellt, im Jahr 2009 weniger als 0.2 t Silber.

Bei der Herstellung von partikulärem Silber entstehen flüssige (Suspension) und feste (Masterbatch) Abfälle, die durch hohe Silbergehalte von 0.1 - 2.5% gekennzeichnet sind. Bei den Schweizer Herstellern gelangen durchschnittlich 1% in die kommunale Abwasserreinigung und 1% als feste Abfälle (Reinigungsmaterialien, etc.) in die Kehrichtverbrennung (KVA). Auf das Produktionsvolumen übertragen werden jeweils 10 kg zur ARA und 10 kg in der Verbrennung entsorgt. In einzelnen Fällen werden Reste von reinen Suspensionen auch als Sonderabfall gesammelt und entsorgt. Freie oder freisetzbare partikuläre Silberformen sind in der Regel nicht zu erwarten, da die beste Handhabung nur in flüssiger oder fester Formulierung gegeben ist.

Zur Textilveredelung werden in 90% aller Anwendungen die partikulären Silberformen nachträglich im Waschverfahren oder Foulard-Verfahren auf die Faseroberfläche gebracht. In 10% der Anwendungen wird Silber in das Faservolumen integriert. Bei den weiteren Verarbeitungsschritten in der Wertschöpfungskette von Textilien fallen Abfälle vorwiegend in fester Form an, z.B. als Masterbatch-, Faser-, Garn-, Gewebe- oder Textilreste. Nur im Waschverfahren ist die Abwassermenge von zentraler Bedeutung.

Das Waschverfahren, z.B. mit Silberchlorid, verbindet sich mit einer relativ grosse Menge Abwasser und Abfall (Schmutz- und Faserschlamm). Durch die regelmässige erneuerte Belegung sind zwar die Konzentrationen im Textil gering (6 ppm), der zu entsorgende Silberanteil mit 70% aber hoch. Silberpartikel können einzeln, oder an Fasern und Schmutz gebunden, im Abwasser vorliegen. In der ARA wird Silber zu >95% aus dem Abwasser entfernt und im Schlamm gebunden. Dies gilt auch für die Nanogrösse. In der Schweiz ist das Waschverfahren seit 2010 nicht mehr in Anwendung.

Im Foulard-Verfahren, d.h. der nachträglichen Oberflächenmodifikation, fallen geringste Faser- und Silbermengen zur Entsorgung an. Es wurde eine Abfallmenge von 1.2% Silber, davon 1% bei dem Zuschnitt für die Textilien, abgeschätzt. Merkmal dieser Textilveredelung ist der Auftrag mit Bindern an der Oberfläche, mit der eine Silberkonzentration von 50 ppm angestrebt wird. Die Produktion erfolgt vor allem in Asien, sodass fast kein silberpartikelhaltiger Abfall in der Schweiz anfällt.

Die Masterbatch-Integration von Silber in der Textilfaser ist produktionstechnisch anspruchsvoll und verbindet sich mit der grössten Abfallmenge unter allen Ausrüstungsverfahren. Freie oder freisetzbare Partikel in der festen Abfallfraktion sind durch den Polymerisationsprozess via Extruder ausgeschlossen. Von der eingesetzten Silbermenge gelangen 3.9% zur Entsorgung. Die Faserproduktion ist in der Schweiz beheimatet, sodass auch die Abfälle in der Schweiz anfallen. Die Faserreste werden aber zunächst als Füllmaterial für Verpackungen genutzt. Der weitere Weg lässt daher nicht genau verfolgen. Bei der gelegentlichen Anlagenreinigung entstehen geringe Abwassermengen, welche in der ARA behandelt werden.

Verfahren zur Detektion von Silber in Textilgeweben, mit Schwerpunkt auf schnelle und einfache Methoden, wurden evaluiert und getestet. Alle recherchierten Methoden verlangen eine aufwändige Probenvorbereitung, oder die Methode zeigt sich beim Silbernachweis zu unempfindlich. Nur eine sensitivere XRF-Detektion würde den gestellten Anforderungen hinreichend gerecht.

Silberhaltige Abfälle aus der Textilindustrie lassen aufgrund der Silberverarbeitung kaum freie oder freisetzbare Nanosilberpartikel oder andere Silberformen erwarten. Physikalische und chemische Verfahren zur Extraktion des eingesetzten Silbers, d.h. der Rückgewinnung unter Beibehaltung ihrer Funktionalität und Morphologie, die den höheren Wert des Silbers gegenüber metallischem Silber ausmachen, sind nicht verfügbar. Neue Verfahren befinden sich auch nicht in der Entwicklung, denn die technologischen Hürden sind durch die verschiedenen Silberformen und Verfahren der Applikation zu hoch. Ausserdem sind die Silbermengen in den Textilabfällen so gering, vor allem vom metallischen Nanosilber, dass eine wirtschaftlich tragfähige Rückgewinnung fehlt. Aus heutiger Sicht ist daher die Entsorgung von silberhaltigen Abfällen der Textilindustrie in Kehrichtverbrennungsanlagen der geeignetste Weg.

Abschliessen bleibt anzumerken, dass wesentliche Wertschöpfungsprozesse der Textilherstellung ausserhalb der Schweiz angesiedelt sind und der Umgang mit Abfall und Abwasser, auch solchen mit Nanomaterialien, eine zunehmend internationale Herausforderung darstellt.

1 Einleitung

Bei der Produktion von Nanomaterialien und deren Weiterverarbeitung entstehen Abfälle. Solche Abfälle kommen z.B. bei der Herstellung von Stoffen, Zubereitungen oder Produkten, bei der Bearbeitung und Reparatur von Produkten oder bei der Entsorgung von Produkten am Ende ihres Lebenszyklus in fester und flüssiger Form vor. Das Expositions- und Risikopotential solcher Abfälle verbindet sich mit der Funktionalität und grossen spezifischen Oberfläche der Nanomaterialien, die zu einer hohen Reaktivität und Mobilität führen können.

Der Forderung nach einem sachgerechten und ressourcenschonenden Umgang mit Nanoabfällen wird mit einem BAFU-Konzeptpapier entsprochen¹. Nanoabfälle mit ungebundenen Partikeln sind gemäss Entwurf als Sonderabfall zu behandeln, wenn sich eine Gefährdung der Umwelt und Gesundheit nicht ausschliessen lässt. Vor diesem Hintergrund sollten Verfahren zur Verwertung oder Beseitigung von Nanoabfällen auf deren Eignung hin geprüft werden. Jedoch sind sowohl die Kenntnisse zum Vorkommen von Nanomaterialien in Abfällen als auch zu möglichen Behandlungsverfahren lückenhaft.

Unter den heute verfügbaren Nanomaterialien wird Nanosilber als das Material eingestuft, welches sehr vielfältig und in bedeutenden Mengen eingesetzt wird. Insbesondere die Anwendung in Textilien, wie Socken, Sport- und Funktionsbekleidung, gilt dabei als herausragend unter allen Nanomaterialien². Silber, das in Konzentrationen von rund 10 ppm in Textilien appliziert wird, setzt in Kontakt mit Feuchtigkeit, laut Hersteller, in ausreichenden Mengen Silberionen zur antimikrobiellen Wirkung frei³. Ziel ist es, Bakterien zu kontrollieren, beispielsweise die den Schweissgeruch verursachenden⁴. Dabei setzen sehr kleine Partikel mehr Silberionen frei als grosse. Genau dieser Oberflächeneffekt wird in der öffentlichen Diskussion um das Risiko von Silberpartikeln in verbrauchernahen Produkten für Mensch und Umwelt als potentiell problematisch betrachtet.

Zur Auswaschung aus Textilien und dem Verhalten von Nanosilber in Abwasserreinigungsanlagen liegen mittlerweile verlässliche Beurteilungen vor^{5,6,7}. Selbst der Lebenszyklus von ausgerüsteten T-Shirts wurde umfassend bilanziert⁸. Zum Vorkommen von Nanosilber in den Produktionsabfällen, welche über die gesamte Wertschöpfungskette anfallen, fehlen dagegen Wissensgrundlagen. Ergänzend wird abgeklärt, welche Aufbereitungsverfahren zur Rückgewinnung von Nanosilber verfügbar sind. Die Anwendung von Nanosilber in Textilien dient insofern als Fallbeispiel, das Konzeptpapier des BAFU praxisnah zu prüfen.

¹ Tellenbach-Sommer (2010): Umweltverträgliche und sichere Entsorgung von Abfällen aus Herstellung sowie industrieller und gewerblicher Verarbeitung von synthetischen Nanomaterialien. Vorversion für den Praxistest in Industrie-, Gewerbe- und Entsorgungsbetrieben im Sommer 2010.

² Hund-Rinke, K., et al. (2008): Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten. Forschungsbericht 360 04 020, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

³ Ratte, H.T. (1999): Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology Chemistry* 18, 89-108.

⁴ Gorenek et al. (2007): Nanosilver Functionalized Cotton Fabric. *Textile Research Journal*, 77, 138-141.

⁵ Benn, T. M. und P. Westerhoff (2008): Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environmental Science & Technology* 42, 4133–4139.

⁶ Burkhardt, M., et al. (2010): Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung (UWSF)* 22, 529–540.

⁷ Kägi, R., et al. (2011): Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology* 45, 3902-3908.

⁸ Walser, T. et al. (2011): Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. *Environmental Science & Technology* 45, 4570–4578.

2 Vorgehen

Im Zusammenhang mit Silberpartikeln in Abfällen der Textilindustrie sollten folgende zwei Abklärungen getroffen werden:

- Das Vorkommen von Silber im Abfall von Betrieben der textilen Wertschöpfungskette bilanzieren. Dafür wurden der Silbermarkt und Art und Menge der Abfälle (Fehlchargen, Halbprodukte, Reinigungsgeräte, Textilfasern, etc.), unter besonderer Berücksichtigung der Schweiz, erfasst.
- Prüfen von technischen Verfahren für die Rückgewinnung und Entsorgung von Silberpartikeln unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit. Darüber hinaus wurden Methoden zur Silberdetektion evaluiert und in Labortests experimentell getestet.

Die berücksichtigten Informationen stammen aus der Literatur, wurden aber vor allem durch persönliche Befragungen erarbeitet. Ausgewählte Hersteller der textilen Wertschöpfungskette, von der Herstellung des Silbers bis zum Endprodukt, wurden besucht und die Art und Menge der Abfälle in den einzelnen Produktionsschritten abgeklärt. Der Schwerpunkt der Abklärung lag auf Prozessschritten, bei denen Silberabfälle, insbesondere in der Schweiz, anfallen. Durch die Bilanzierung der Massenflüsse und die Beurteilung der Aufbereitungstechnologien lässt sich der Handlungsbedarf einschätzen. Einzelne Erfahrungen und Folgerungen dürften auch für Abfälle mit anderen Nanomaterialien belangvoll sein.

Zur Vergleichbarkeit der Verfahrensschritte, aber auch aus Gründen der Vertraulichkeit von Herstellerangaben, wurden die von den Herstellern erfassten Mengenangaben jeweils auf eine Ausgangsmenge von 1 kg Silber normiert. Diese Mengenangabe stellt die Basis für die Abschätzung von der Weiterverarbeitung bis zum Endprodukt dar.

2.1 Definition der Grösse

Die verwendete Definition "Nanomaterialien" orientiert sich am Vorschlag der „International Organization for Standardization“ (ISO), wobei solche Materialien eine externe oder interne Struktur, oder eine Oberflächenstruktur, im Nanobereich aufweisen können⁹. Der Nanobereich erstreckt sich in wenigstens einer Dimension von ungefähr 1 bis 100 nm Grösse. Im Konzeptpapier des BAFU zur Entsorgung von nanomaterialhaltigen Abfällen, und auch in vorliegender Studie, wird auf solche Nanomaterialien fokussiert. Bei anderen Materialien oder Kompositionen ist zu erwarten, dass keine klare Abgrenzung möglich ist. So lassen sich Nanopartikel, die in einer Matrix eingebettet sind, nanostrukturierten Materialien nicht immer klar zuordnen.

Nanomaterialien werden in einem aktuellen Vorschlag der Europäischen Kommission wie folgt definiert¹⁰: „Ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50% der Partikel in der Anzahlgrössenverteilung ein oder mehrere Aussenmasse im Bereich von 1 bis 100 nm haben.“ Entgegen der ISO gehören interne und Oberflächenstrukturen im Nanobereich, beispielsweise nanoporöse und nanokomposite Materialien, nicht dazu.

⁹ <http://cdb.iso.org>

¹⁰ <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index.htm#definition>

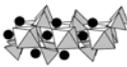
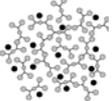
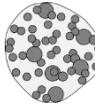
2.2 Definition der Silberformen

Zur antimikrobiellen Veredelung von Textilien stehen verschiedene Silberformen bereit, die sich drei Gruppen zuordnen lassen (Tabelle 1):

- **Partikuläre Silberformen:** Alle Silberprodukte, die als Silberionentauscher, Silbersalz und metallisches Silber vorliegen können.
- **Partikel mit Silber:** Silberionentauscher, Silbersalz und metallisches Silber-Mikrokomposit mit bis zu 10'000 nm Partikelgrösse, jedoch ohne metallisches Nanosilber.
- **Nanosilber:** metallisches Nanosilber mit einer Grösse von 1-100 nm in drei Dimensionen, welches in der Zubereitung monodispers vorliegt.

Bei zahlreichen Silberformen sind metallisches Silber (Ag^0) oder Silberionen (Ag^+) in Partikeln fixiert (Tabelle 1). Die Matrixmaterialien als Träger von Nanosilber oder Silberionen erreichen bis zu einigen Zehner Mikrometern Grösse (Abbildung 1). Die Materialien sind als Suspension oder Pulver verfügbar. Nur Silberchlorid und metallisches Nanosilber liegen als monodisperse Partikel mit bis zu einigen Hundert Nanometern Grösse vor und werden in Suspension zur Textilverarbeitung bereitgestellt.

Tabelle 1: Marktverfügbare partikuläre Silberformen für Textilien, welche als Partikel mit Silber und metallisches Nanosilber zusammengefasst sind.

	Silberionentauscher				Silbersalz		Metallisches Silber	
Silberform	Silberzirkonium-Phosphat	Silber-Zeolith	Silber-glas	Silber-Polymer	Silberchlorid-Mikrokomposit	Silber-chlorid	Metallisches Silber-Mikrokomposit	Metallisches Nanosilber
Grösse (nm)	Ion	Ion	Ion	Ion	20 - 500	20 - 500	5 - 25	5 - 25
Trägermatrix	Austauscher-harz	Alumo-silikate	Phosphat-glas	Polymer	Titandioxid, Zeolith	keine	Amorphes Silikat	Keine
Grösse (nm)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	keine	>1000	Keine
Silberanteil (%)	1 - 5	1 - 5	1 - 5	3	10 - 20	1 - 5	5 - 30	99
Struktur								
Darreichungsform	granular	granular	flüssig	flüssig	granular	flüssig	flüssig, granular	flüssig
CAS	422-570-3 (EINECS)	130328-18-6	398477-47-9	7761-88-8	7783-90-6	7783-90-6	7440-22-4	7440-22-4

Aufgrund der Grössenverteilung und Morphologie entsprechen Silberionentauscher, partikuläres Silberchlorid und die Mikrokomposite mit eingebettetem Silber vermutlich nicht der ISO-Definition von Nanomaterialien. In jedem Fall gehören sie nicht zu den Nanopartikeln gemäss der EU-Definition (Kapitel 2.1). Daraus folgt, dass nur das metallische Nanosilber eindeutig Nanopartikeln zuzuordnen ist. In der wissenschaftlichen Literatur werden die dargestellten Silberformen dennoch häufig nicht differenziert und unter dem Begriff „Silbernanopartikel“ oder „Nanosilber“ zusammengefasst.

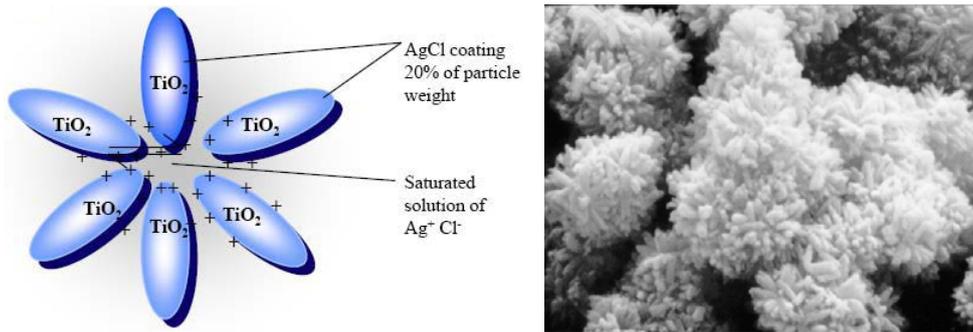


Abbildung 1: Silberchlorid-Mikrokomposit, bei dem Titandioxid-Weisspigment als Trägermaterial von nanopartikulärem Silberchlorid dient (JMAC Johnson Matthey Antimicrobial Composite). Bildquelle: ¹¹.

2.3 Grundlagen zur Textilausrüstung mit Silber

Bei der Silberanwendung von Fasern unterscheidet man zwei Verfahren: (1) Veredelung durch Beschichtung oder Anlagerung und (2) Faserintegration (Abbildung 2)¹². In 90% aller Anwendungen werden Textilien mit Silber veredelt und in 10% Silber ins Faservolumen eingebettet. Dabei können synthetische (z.B. Polyester, Polyamid) oder natürliche Materialien (z.B. Baumwolle) als einzelne Fasern, Garne oder ganze textile Flächen ausgerüstet werden.

2.3.1 Beschichtung mit Silber

Bei diesem Verfahren werden einzelne Fasern flächendeckend mit Silber umhüllt (z.B. Faser X-Static von Nobelfiber, USA), sodass die Gewebe bis 10'000 ppm Silber aufweisen können (Abbildung 2). Dafür kommt kein partikuläres Nanosilber zum Einsatz. Von X-Bionic (I) wird eine solche Faser zur Linderung von Krankheitssymptomen (Neurodermitis, Schuppenflechte, Pilzbefall) angeboten. Aufgrund der Nischenanwendung wurde auf die Abfallbilanz verzichtet.

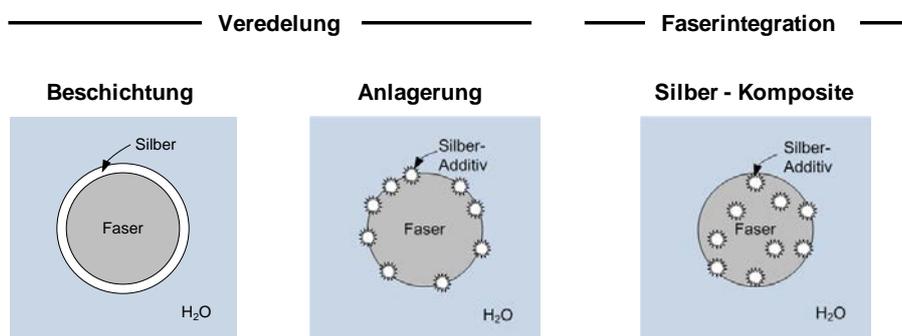


Abbildung 2: Verfahren zur Ausrüstung von Textilfasern mit Silber. Bei der Beschichtung sind Fasern flächendeckend umhüllt, während bei der Anlagerung und Faserintegration Silberpartikel verwendet werden.

¹¹ Clariant AG (2009): Industrial Biocides – Your choice for Product Preservation.

¹² Som et al. (2009): Integration von Nanopartikeln in Textilien Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus. Empa St. Gallen.

2.3.2 Anlagerung von Silberpartikeln

Die häufigste Form der Veredelung von Textilien erfolgt durch die Anlagerung von Silberpartikeln an die Faseroberfläche im Auszieh- oder Foulard-Verfahren (Abbildung 2). Beim Auszieh-Verfahren wird Silber (Silberchlorid-Flotte) mit oder ohne Haftvermittler (Binder) auf das Gewebe aufgebracht. Beim Foulard-Verfahren wird das Textil durch ein Tauchbecken gezogen, in dem sich eine silberhaltige Flotte (z.B. metallisches Silber-Mikrokomposit, Silber-Polymer) befindet. Die Silbermenge kann 20-100 ppm Silber betragen, bei speziellen Produkten gelegentlich auch mehr. Das Textil wird über mehrere Walzenpaare geführt und die überschüssige Flotte auf eine definierte Auftragsmenge abgequetscht. Zuletzt wird das Textil in einem Spannrahmen getrocknet. Dadurch werden die Silberpartikel und der Binder fixiert¹³.

2.3.3 Faserintegration von Silberpartikeln (Masterbatch-Verfahren)

Bei der synthetischen Faserherstellung werden Silberionenaustauscher, metallisches Nanosilber oder Mikrokomposite vom Silberlieferanten in eine Polymerschmelze dosiert und zu Granulaten, einem sogenannten „Masterbatch“, verarbeitet (Abbildung 3). Vom Faserhersteller wird beim Schmelzspinnen der Masterbatch mit einem Silberanteil von 1-10% den Fasern beigemischt. Damit sich die Partikel gleichmässig im Faservolumen verteilen (Abbildung 2), werden diese beschichtet oder chemische Gruppen zur Funktionalisierung angehängt. Die Funktionalisierung minimiert die Agglomeration der Partikel während der Prozessführung. Für diese Anwendung wird mit einer Silbermenge von 20-300 ppm Silber gearbeitet.



Abbildung 3: Silberhaltiges Polymergranulat von HeiQ Materials AG, welches metallisches Silber-Mikrokomposit enthält, und als Masterbatch bereitgestellt wird.

¹³ Giessmann, A. (2010): Substrat- und Textilbeschichtung: Praxiswissen für Beschichtungs- und Kaschieretechnologien. Springer-Verlag.

2.4 Verbrauchsmengen von Silber

Der weltweite Silberverbrauch lag im Jahr 2009 bei etwa 28'000 t¹⁴. Davon wurden 38.2% bzw. 11'000 t für industrielle Anwendungen eingesetzt, gefolgt von 32.5% bzw. 8'990 t für Schmuck- und Silberwaren (Abbildung 4)¹⁵. Die wichtigsten industriellen Anwendungen umfassen die Elektronik und Elektrotechnik. Bis heute hat auch der Bedarf in der Fotografie eine grosse Bedeutung (23.8% bzw. 6580 t). Biozide Silberapplikationen umfassten weltweit <0.5% bzw. 140 t des Silberverbrauchs. Von diesen wiederum entfielen 75% (105 t) auf Desinfektionsmittel für die Wasserbehandlung, 20% (28 t) auf die Textilveredelung, und 5% (7 t) auf Polymere und Dispersionen.

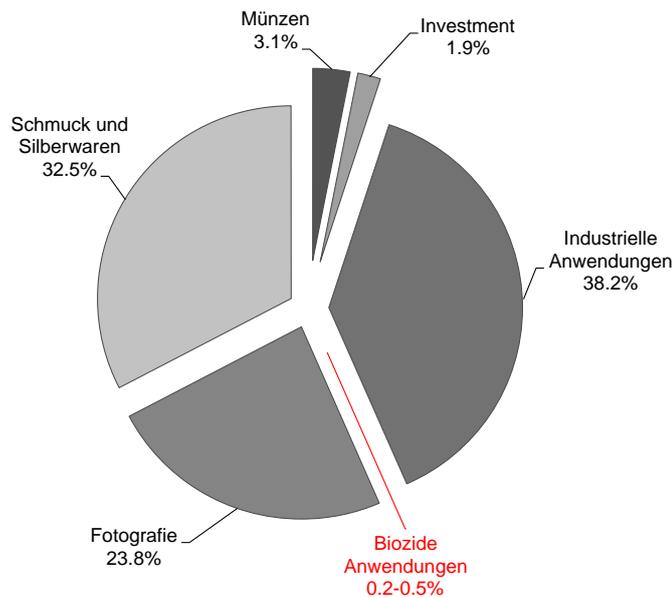


Abbildung 4: Weltweiter Silberverbrauch, dargestellt für die wichtigsten Anwendungsgebiete.

Zur Ermittlung regionaler Verbrauchsmengen sind die weltweiten Mengen auf Europa, Deutschland und die Schweiz skaliert worden („top-down“)¹⁶. Daraus resultierte ein Europäischer Gesamtverbrauch von 9'600 t Silber im Jahr 2009, davon 1'580 t in Deutschland und 192 t in der Schweiz (Tabelle 2). Für biozide Anwendungen in Europa sind darin 48 t Silber enthalten, davon 7.9 t in Deutschland und 0.8 t in der Schweiz.

In einer anderen Mengenabschätzung wurden für biozide Anwendungen in Europa 110 t Silber Verbrauch angenommen¹⁷. Daraus lässt sich, auf die Einwohnerzahl bezogen, eine Verbrauchsmenge von 13.8 t für Deutschland und 1.5 t für die Schweiz ableiten. In einer weiteren Publikation, die auf einer Herstellerbefragung basierte, wurde der Jahresverbrauch in Deutschland auf 8.2 t Silber geschätzt; davon alleine 6.6 t für die Wasserbehandlung¹⁸.

¹⁴ The Silver Institute (2010): World Silver Survey 2010 - A Summary. Retrieved July 27, 2010.

¹⁵ Kemper, M. (2008): Umweltexposition von biozidem Silber aus Produkten. Diplomarbeit, Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung (ISI).

¹⁶ Zu Grunde gelegt wurden folgende Bevölkerungszahlen: Europa 500 Mio., Deutschland 80 Mio. und Schweiz 8 Mio.

¹⁷ Blaser, S.A. (2006): Environmental Risk Analysis for Silver-Containing Nanofunctionalized Products. Diplomarbeit, ETHZ, Zürich.

¹⁸ Kemper, M. (2008): Umweltexposition von biozidem Silber aus Produkten. Diplomarbeit, Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung (ISI).

Tabelle 2: Einsatzmenge von Silber in Tonnen pro Jahr.

	Anteil am Verbrauch (%)	Europa (t/a)	Deutschland (t/a)	Schweiz (t/a)
Silberverbrauch	100	9'600	1'580	192
- davon biozide Anwendungen	0.5	48	7.9	0.8
- davon 75% für Wasserdesinfektion	0.38	36	5.9	0.6
- davon 25% für andere Konsumgüter	0.12	12	2.0	0.2

Alle verfügbaren partikulären Silberformen werden auch als antimikrobielle Schutzmittel eingesetzt. In Europa ist diese Anwendung von Silber anmelde- bzw. zulassungspflichtig gemäss Europäischer Biozidrichtlinie (98/8/EG) und Schweizer Biozidprodukteverordnung¹⁹. Die industrielle Anwendung in der Medizintechnik dagegen unterliegt nicht der Biozidrichtlinie, sondern ist in der Medizinprodukteverordnung geregelt.

Folgerungen zum bioziden Silbermarkt:

- Die Verbrauchszahlen für biozide Anwendungen schwanken um einen Faktor 10.
- Die publizierten Verbrauchsmengenentwicklungen sind ausserordentlich optimistisch abgeschätzt worden mit jährlichen Steigerungen von 20-50%.
- In der Schweiz liegt die Verbrauchsmenge für biozide Anwendungen, welche auch Textilanwendungen umfasst, bei 0.1 - 1.0 t Gesamtsilber pro Jahr.
- Biozide Silberanwendungen weisen, verglichen zu den etablierten organischen Bioziden, um einen Faktor 10-100 geringere Einsatzmenge auf (Anhang: Abbildung 14).

3 Silber für Textilien

3.1 Hersteller von Silberzubereitungen

Für die Anwendung in Textilien bieten in Europa rund 15 Hersteller verschiedene Silberprodukte an. Die mengenmässig bedeutendsten Produzenten sind in Tabelle 3 dargestellt. In Deutschland befinden sich die wichtigsten Produktionsstandorte für metallisches Nanosilber und Silberchlorid und in der Schweiz für Mikrokomposite mit metallischem Nanosilber und Silberchlorid²⁰. Auch die Herstellung der Masterbatches konzentriert sich wiederum vor allem auf Deutschland und die Schweiz. Insofern sind Produktionsabfälle aus der Herstellung von Silberpartikeln auf die beiden deutschsprachigen Länder konzentriert.

HeiQ Materials produziert unter anderem ein metallisches Silber-Mikrokomposit, in dem Nanosilber in Mikrometer grossen Silikatpartikeln eingebunden ist (Tabelle 3). Das Produkt kann in Fasern integriert oder zur Oberflächenveredelung eingesetzt werden. In der Schweiz hat auch der grösste Hersteller von Silberchlorid-Mikrokomposit, die Firma Clariant, ihren Produktionsstandort. Bei diesem Produkt ist nanopartikuläres Silberchlorid auf Mikrometer grossen Titandioxid-Weisspigmenten fixiert (Abbildung 1). Clariant beliefert andere Verarbeiter von Silber, wie Sanitized

¹⁹ Richtlinie 98/8/EG des europäischen Parlaments und des Rates, 16. Februar 1998.

²⁰ Gemäss C. Centonze, HeiQ Materials AG, Bad Zurzach/CH.

(Schweiz) und Rudolf Chemie (Deutschland), vertreibt aber auch die Silberprodukte von Sanitized. Partikuläres Nanosilberchlorid kommt in der Regel von CHT R. Beitlich (Deutschland) und Rudolf Chemie, sowie Kodak Eastman (USA) und Thomson Research Associates (Kanada). Die Firma Ras Materials (Deutschland) produziert als einziges europäisches Unternehmen metallisches Nanosilber für die Textilindustrie.

Tabelle 3: Hersteller von Silberformen, die für die Textilveredelung in Europa von hoher Relevanz sind.

Hersteller	Land	Silberform	Produkt
Rudolf Chemie GmbH	Deutschland	Silberchlorid Silberchlorid-Mikrokomposit	Ruco-Bac AGP Ruco-Bac EPA
Thor GmbH	Deutschland	Silberchlorid-Mikrokomposit	ACTICIDE AGT 2
CHT R. Beitlich GmbH	Deutschland	Silberchlorid	iSys AG und Beisoft AG + SH
Clariant AG *	Schweiz	Silberchlorid-Mikrokomposit	Jmac LP-10
Sanitized AG (Clariant AG)	Schweiz	Silberchlorid, Silberchlorid-Mikrokomposit	Sanitized T 25-25 Sanitized T 27-22
HeiQ Materials AG	Schweiz	Metallisches Silber-Mikrokomposit	HeiQ AGS-20 TF HeiQ AGS-20 MB
Ras Materials GmbH	Deutschland	Metallisches Nanosilber	AgPURE WS10

* Clariant tritt nicht selber im Markt auf, sondern via Partnern.

Geringere Marktbedeutung für Textilien haben in Europa Ciba Specialty Chemicals (Schweiz; Silberglas), Dow Chemicals (Schweiz; Silber-Polymer), Thor (Deutschland; Silberchlorid-Mikrokomposit), Taminco (Belgien; Silberchlorid), Nanohorizon (USA; metallisches Nanosilber), AgION Technologies (USA; Silber-Zeolith) als Distributor von Sinanen Zeomic (Japan), Milliken (USA; Silberzirkonium-Phosphat) als Distributor von Toagosei (Japan), und Ishizuka Glass (Japan; Silberglas).

Folgerungen für den Schweizer Markt:

- HeiQ Materials ist der Hauptakteur in der Schweiz, der 40% der in der Schweiz insgesamt eingesetzten partikulären Silberformen für Textilien herstellt.
- Durch 3-5 Firmen werden 60% des Markts bedient, darunter Rudolf Chemie, Sanitized / Clariant und CHT R. Beitlich.
- In der Schweiz ist kein Silberprodukt von Ras Materials auf Basis von metallischem Nanosilber zur Weiterverarbeitung auf dem Markt.

3.2 Silberverbrauch für die Anwendung in Textilien

Die mengenmässig wichtigsten Hersteller von Silber für Textilien – Rudolf Chemie, CHT R. Beitlich, Sanitized / Clariant, Ras und HeiQ – stellten 2009 rund 1.7 t Silber in Deutschland und 1.0 t in der Schweiz her. Für ganz Europa wurde die Menge auf rund 3.8 t partikuläres Silber geschätzt, sodass 70% aus Deutschland und der Schweiz stammten. Metallische Nanosilber, welches die Risikodiskussion um Nanomaterialien in Textilien dominiert, wird nur von Ras bereitgestellt.

Die durch Befragungen von Herstellern und Verarbeitern („bottom-up“) erhaltenen Anwendungsmengen wurden zunächst durch Quervergleiche auf Konsistenz geprüft und anschliessend, aufgrund der Vertraulichkeit der Informationen, in den drei Gruppen von partikulären Silberformen dargestellt (Tabelle 4). Dabei zeigt sich, dass 79% Silbersalz (Silberchlorid, Silberchlorid-Mikrokomposit), 13% metallisches Silber (Metallisches Nanosilber, metallisches Silber-Mikrokomposit) und 8% Silberionentauschers (Silber-Zeolith, -Polymer) sind.

Tabelle 4: Produziertes Silber für Textilien. Durch eine Befragung von Herstellern und Verbänden in Deutschland und der Schweiz wurden die Mengen für das Jahr 2009 erhoben.

Silberformen	Europa (t/a)	Deutschland (t/a)	Schweiz (t/a)
Silbersalz (Silberchlorid, Silberchlorid-Mikrokomposit)	3.0	1.5	0.6
Metallisches Silber	0.5	0.3	0.3
- davon Metallisches Nanosilber	0.2	0.2	-
- davon metallisches Silber-Mikrokomposit	0.3	-	0.3
Silberionentauscher (Silber-Zeolith, -Polymer)	0.3	-	0.1
Total Silber	3.8	1.7	1.0

Zur weiteren Plausibilisierung der erhobenen Mengen wurde die Abschätzung für biozide Silberanwendungen gemäss Kapitel 2.4 herangezogen („top-down“). Ausgehend von 0.1% Anteil (28 t) am weltweiten Silberverbrauch im Textilsektor resultieren, unter Berücksichtigung der Bevölkerungszahl, 8.2 t für Europa, davon 1.6 t für Deutschland und 0.2 t Silber für die Schweiz.

In der Schweiz wird im europäischen Vergleich offensichtlich überdurchschnittlich viel partikuläres Silber für Textilien produziert. Die vereinfachte Normierung auf die Bevölkerungszahl verbindet sich in diesem Fall mit einer deutlichen Differenz zur Mengenerhebung. Jedoch sind die Mengenunterschiede immer noch vergleichsweise gering, dass selbst dieses Resultat noch die hohe Plausibilität der Mengenerhebung untermauert.

Die Auslastung der Produktionskapazität der befragten Unternehmen beträgt zwischen 10-30%. Einige Unternehmen gehen von einem jährlichen Wachstum von ca. 20% aus. Dieses Wachstum dürfte jedoch nicht alle Silberformen betreffen, denn entgegen aller Erwartungen mussten einige Hersteller 2010 einen Umsatzeinbruch hinnehmen. Dies betrifft metallisches Nanosilber ebenso wie Silberchlorid. Daher dürfte das Produktionsvolumen für den textilen Anwendungsbereich im Jahr 2010 auf <3 t Silber gesunken sein.

Folgerung zu den textilen Anwendungsmengen:

- In ganz Europa wurden weniger als 0.2 t/a metallisches Nanosilber für Textilien hergestellt.
- In Europas Textilbranche dominiert partikuläres Silberchlorid im Grössenbereich von 50-500 nm, welches teilweise mit Mikrokompositen eingesetzt wird.
- Viele Verbrauchsabschätzungen gehen irrtümlicherweise davon aus, dass alle partikulären Silberformen in Textilien metallisches Nanosilber seien.
- In ganz Europa wurden mehrere 100 t/a organische Biozide für Textilien hergestellt.

4 Ausrüstung von Textilien mit Silber

4.1 Wertschöpfungskette

Die Wertschöpfungskette erstreckt sich über mehrere Produktionsstufen. Im Wesentlichen reicht sie von der Herstellung der formulierten Silberform, der Faser, über das Garn, das Gewebe, die Textilveredlung bis zum konfektionierten textilen Endprodukt (Abbildung 5). Das Endprodukt stellen in der Regel Bekleidungstextilien (z.B. T-Shirts, Unterwäsche, Socken), Haushaltstextilien (z.B. Bettwäsche, Handtücher) oder technische Textilien (z.B. Schutzanzüge, Funktionsgewebe) dar²¹.

Während die Herstellung der partikulären Silberformen in Japan und Europa, hier vor allem in Deutschland und der Schweiz, angesiedelt ist, erfolgt die weitere Verarbeitung international. Viele beteiligte Firmen arbeiten in Lohnfertigung, zu einem überwiegenden Anteil in Asien, sodass nanopartikelhaltige Abfälle weit über die Schweiz bzw. Europa hinaus anfallen. Die Auslagerung relevanter Prozessschritte erschwert die Datenerhebung und Prüfung firmenspezifischer Angaben zum Umgang mit nanohaltigen Abfällen. Die Unsicherheit der Mengenabschätzungen nimmt zu. Die Auslagerung der Kernproduktion bedeutet auch, dass die textilen Abfälle ausserhalb des rechtlichen Verantwortungsbereichs der Schweiz anfallen, allenfalls aber moralisch im Sinne eines vorsorgenden und ganzheitlichen Produktionsgedankens angesprochen werden können.



Abbildung 5: Prozessschritte der Wertschöpfungskette zur Herstellung von Textilien.

Die Textilveredlung im Wasch-, Ausziehen- und Foulard-Verfahren erfolgt nur vereinzelt in der Schweiz, beispielsweise durch CWS-boco, Johann Müller, C. Eschler, Hermann Bühler und Schoeller Textil (Abbildung 6), viel häufiger aber in Asien. Dem Kunden werden schliesslich die silberhaltigen Endprodukte durch zahlreiche Unternehmen, beispielsweise Schoeller Textil, Falke, X-Bionic, Odlo und Mammut angeboten, die aber nicht in der Schweiz produzieren lassen.

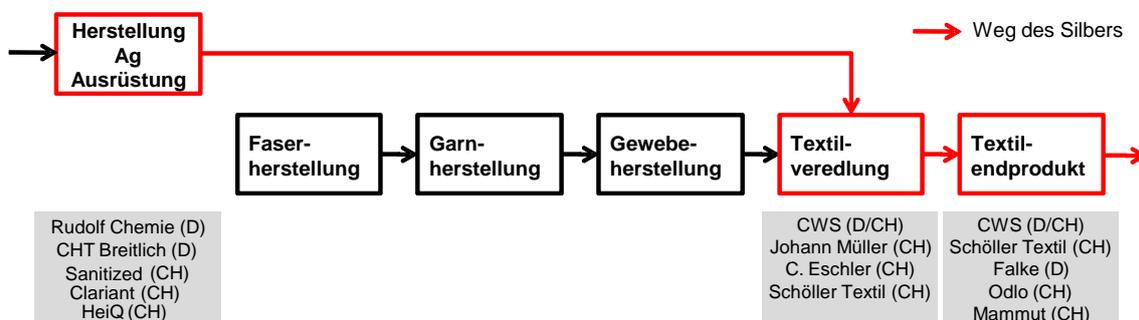


Abbildung 6: Firmen, die in der Prozesskette bis zur Anlagerung von partikulären Silberformen beteiligt sind.

²¹ Rubik, F. und M. Keil (2004): Integrierte Produktpolitik (IPP) am Beispiel der textilen Kette.

Die Integration von Silber in die Faser wird in Europa durch Unternehmen wie Trevira (D), Noyfil / Radici Group (CH/I), Antex (ES) und Sinterama (I) übernommen (Abbildung 7). Die Weiterverarbeitung zu Garn und Gewebe findet in Italien, Portugal, Osteuropa und wiederum Asien statt. Nach der Verarbeitung zum Textil kommen die Produkte nach Europa zurück und werden zum Beispiel von UVEX (D), X-Bionic (I), Freudenberg (D) und Frankenstolz (D) angeboten.

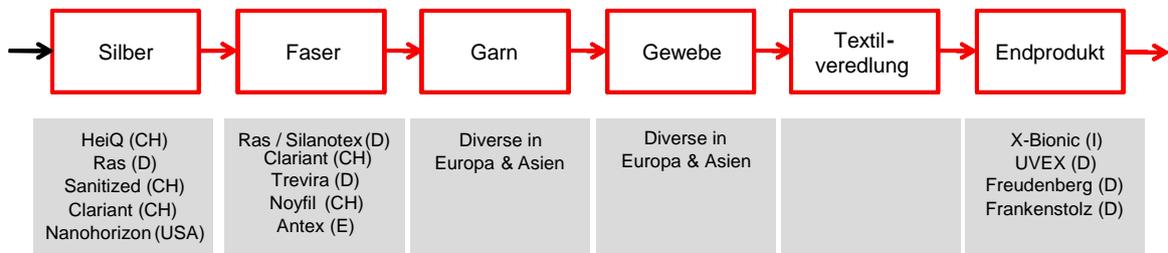


Abbildung 7: Firmen, die von der Silberintegration in Fasern bis zu Herstellung der Textilien beteiligt sind.

Die Kosten für Silberchlorid, Silberionentauscher und metallisches Nanosilber betragen 1'500 bis 3'000 Sfr pro Kilogramm. Für ein Textil, welches durchschnittlich mit 100 ppm Silber ausgerüstet ist, müssen demzufolge Zusatzkosten von 0.5 bis 1.0 Sfr pro Kilogramm verkraftet werden. Diese Zusatzkosten betragen bereits 15-30% der Kosten für ein Kilogramm reiner Polyesterfaser. Gerade weil die Textilbranche sehr preissensitiv ist, können Zusatzkosten von mehr als 1 Sfr pro Kilogramm Textil meistens nicht an den Kunden weitergegeben werden oder nur in speziellen Anwendungsfällen, wie zum Beispiel für Textilien der Medizintechnik. Ein Durchschnitt zu allen verwendeten Silberformen ergibt, dass in der Regel Zusatzkosten von 0.2 bis 0.6 Sfr pro Kilogramm Textilien zu berücksichtigen sind. Daher sind nur hochwertige Textilien mit partikulären Silberformen ausgerüstet. Diese Kostenstruktur ist noch weitgehend unabhängig von der Internationalität der Textilproduktion zu betrachten, denn die Silberproduktion ist in Europa und Japan angesiedelt. Aufgrund der hohen Silberkosten wird bei einigen Textilien bevorzugt auf organische Biozide zurückgegriffen (Anhang: Abbildung 14). Gründe für eine geringe Nachfrage nach metallischem Nanosilber für die Faserintegration sind auch in der beschränkten Einsetzbarkeit bei Mischgeweben zu sehen, denn dafür sind ausschliesslich Beschichtungen möglich. Eine weitere Einschränkung gibt es bei bestimmten Textilausrüstungen (Avivagen) und Farbtönen.

4.2 Abfälle bei der Herstellung der Silberformen

Die Abfälle aus der Produktion von Silberpartikeln fallen vor allem in flüssiger Form als Suspension an. Silberchlorid und metallisches Nanosilber, die durch Reduktion von Silbernitrat hergestellt werden, kommen direkt in Suspension vor, Ionentauscher und metallisches Silber-Mikrokomposit (Flammensprühpyrolyse) dagegen als Pulver. Das pulverförmige Ausgangsprodukt, produziert in geschlossenen Anlagen, wird anschliessend in eine wässrige Formulierung oder einen polymeren Masterbatch überführt, und damit in der für die Textilausrüstung erforderlichen Darreichungsform bereitgestellt. Beide Formulierungsschritte sind auch in der Schweiz angesiedelt. Pulverförmige Abfälle oder Zwischenprodukte können bei der Anlagenreinigung entstehen. Die Konzentrationen von formulierten Suspensionen und Masterbatches liegen zwischen 1'000 und 500'000 ppm Silber

(0.1 - 50% Silber). Metallisches Nanosilber von Ras Materials enthält beispielsweise rund 6'000 bis 20'000 ppm Silber in Polymer-Masterbatches und 100'000 bis 500'000 ppm Silber in Suspension.

In der Schweiz erfüllt der anfallende Silberabfall nicht die Definition von metallischen Nanosilber, jedoch sind teilweise in Mikrokompositen solche Silberpartikel integriert²². Nanosilber, welches als Einzelpartikel ungebunden vorliegt, wird weder in der Schweiz, noch in Deutschland hergestellt.

Die Abfallmengen liegen nahezu unabhängig von der Silberform bei <1% von der produzierten Silbermenge. Bemerkenswert ist der hohe Silberanteil, der je nach Darreichungsform wie beim Marktprodukt 0.1 - 10% Silber umfasst.

Übertragen auf reale Produktionsbedingungen werden aus 1 kg Silber (Ag) rund 670 kg Silberchlorid-Suspension für die Veredelung im Waschprozess hergestellt. Dabei enthält 1% flüssiger Abfall rund 10 g Silber. Bei der Produktion von metallischem Silber-Mikrokomposit mit 1 kg Silber entstehen rund 5 kg Silber-Mikrokomposit in Form eines Pulvers (20% Silbergehalt), aus denen 1000 kg formulierte Suspension zubereitet werden. Das Pulver wird in anderen Applikationsfällen, der Faserintegration, in 50 kg Masterbatch mit 20'000 ppm Silber weiterverarbeitet. Am Ende einer entsprechenden Produktionscharge fallen <1% (10 kg) Suspensionsrückstände an.

Aufgrund des hohen Preises für Silber werden Abfälle aus der Herstellung, soweit technisch möglich und sinnvoll, in den Produktionsprozess wieder zurückgeführt oder in einer Metallscheideanstalt aufgearbeitet. Von der nicht unmittelbar verwertbaren Fraktion gelangen 90% der Abfälle (Gebinde, Reinigungstücher, Gefässe usw.) in die Kehrrichtverbrennungsanlage (KVA). Mit dem Wasser, welches für die Reinigung von Gefässen, Anlagen und Oberflächen verwendet wird, werden nahezu 10% den angeschlossenen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) zugeführt. Beispielsweise gelangen bei der Herstellung eines silberpartikulären Waschzusatzes am Ende einer Produktionscharge durch die Reinigung der Anlagen <1% mit dem Abwasser in die ARA, d.h. bei einem einzelnen Hersteller <1 kg/a Silber. Abfall mit hoher Silberkonzentration, der sich nicht recyklieren lässt (Produktreste, Fehlchargen), wird als Sonderabfall entsorgt.

In der Schweiz ist, unter Berücksichtigung der relevanten Silberformen für Textilien (Mikrokomposite) und einem jährlichen Produktionsvolumen von 1 t Silber, bis zu 10 kg/a Silber in den festen und flüssigen Abfällen zu erwarten. In den internen Produktionskreislauf zurückgeführt werden vor Ort weitere rund 2 kg Silber pro Jahr. Geht man von einer Produktionsmenge von 0.3 t/a Silber für die Herstellung von Silberchlorid-Mikrokomposit aus, dürften <3 kg pro Jahr von dieser Suspension der ARA zugeleitet werden. Bei der Produktion von metallischen Silber-Mikrokomposit ist mit bis zu 1 kg/a Pulver und 10 kg/a Rückständen des Masterbatches zu rechnen, in denen 0.1 - 0.25 kg Silber enthalten sind. Die Rückstände werden bei der Reinigung von Prozessanlagen mit einem Staubsauger gesammelt und gelangen zur Entsorgung in die KVA. In den ARAs wiederum werden vom Silber >95% im Klärschlamm gebunden, welcher in der Schweiz in der KVA oder anderen Verbrennungsanlagen entsorgt wird.

Der Handlungsbedarf wird als gering eingestuft. Die Mengen von Silber, welche in die KVA oder Sonderabfallverbrennung (Laborchargen) gelangen, sind gering. Der Eintrag von Silber ins Abwasser ist ebenfalls gering, auch gegenüber anderen Silberquellen (Reinigung Silberbesteck, Fotografie usw.). Darüber hinaus stellen ARAs eine ausgezeichnete Barriere für Silber dar.

²² Die Firma Nanosys produziert zwar metallisches Nanosilber, dies wird aber nicht für Textilien verwendet.

4.3 Abfälle bei der Textilausrüstung

4.3.1 Anlagerung beim Waschverfahren

Die Anlagerung von Silber an Textilgeweben im Waschverfahren erfolgt durch Dosierung einer Silbersuspension ins Wasser. In dem vorliegenden Fallbeispiel soll durch Zugabe der Suspension auf dem Textil eine Konzentration von 6 ppm Silber erzielt werden. In der Bilanzierung wurde eine Einsatzmenge von 1 kg Silber (Ag) zu Grunde gelegt, die in 670 kg Suspension mit rund 1500 ppm Silberchlorid vorliegen (Abbildung 8). Die Dosierung der Suspension erfolgt vollautomatisch und die angelieferten Gebinde werden vom Hersteller des Silbers retour genommen. Die Herstellung des Silberchlorids ist nicht in der Schweiz angesiedelt. Silberhaltige Abfälle fallen zudem erst nach der erfolgten Textilherstellung, d.h. bei der Textilveredelung im Waschvorgang, an.

Basierend auf der Anwendungsmenge wurden der feste (Schlamm) und flüssige Abfall (Abwasser) für einen üblichen Waschprozess bilanziert. Durch die Erneuerungsbelegung im Waschvorgang wird ein hoher Anteil des Silbers ins Abwasser (60%) und damit der ARA zugeführt (Abbildung 8). Der abgesetzte Schlamm (10%) kommt in die KVA zur Verbrennung. Vom eingesetzten partikulären Silberchlorid gelangen demnach 70% mit Abwasser und Schlamm direkt in die Verbrennung und weitere fast 30% über die Textilentsorgung. In Abhängigkeit vom genauen Wasserverbrauch (Liter pro Kilogramm Wäsche), der Verfahrensführung und der Abwasservorbehandlung schwanken die ermittelten Abfallmengen um einen Faktor zwei, jedoch dürfte die relative Verteilung in die Abfallfraktionen dadurch nicht wesentlich berührt werden. Aufgrund der Kanalisierung der Abfallströme zur KVA und ARA ist eine unkontrollierte Freisetzung des partikulären Silbers in die Umwelt kaum zu erwarten.

In der Schweiz wurde 2009 durch eine einzelne Grosswäscherei mit komplexer Prozesswasserführung ein jährlicher Massenfluss von 21 kg/a Silber ins Abwasser, welches der ARA zugeleitet wird, und 3 kg/a Silber im Schlamm, der in einer KVA verbrannt wird, bilanziert. Durch die Eliminationsleistung für Silber in der angeschlossenen ARA wurden weitere rund 20 kg/a Silber mit dem Klärschlamm verbrannt.

Im Abwasser kommen die Silberpartikel adsorbiert bzw. angelagert an Faserresten und Schmutzpartikeln vor, jedoch auch als Einzelpartikel. Vom Silber im Abwasser passieren rund 60% einen Feinfilter (0.45 µm), davon wiederum lassen sich 40% mit Ultrazentrifugation abscheiden. Dieser zusätzlich abgetrennte Anteil umfasst Partikel mit 1 bis 450 nm Grösse (=0.45 µm).

Diese Art der Textilveredelung mit Silber wurde in der Schweiz Ende 2010 eingestellt. Handlungsbedarf zu einem möglichen Risiko von freigesetzten Silberpartikeln ist daher nicht unmittelbar gegeben. Angesichts der hohen Fracht ins Abwasser wäre aber eine Abwasserbehandlung beim Indirekteinleiter, d.h. der Wäscherei, möglich. Eine verfahrenstechnisch Behandlung mit Flockung und/oder Filtration reduziert die Menge freier Silberpartikel signifikant und entlastet die ARA.

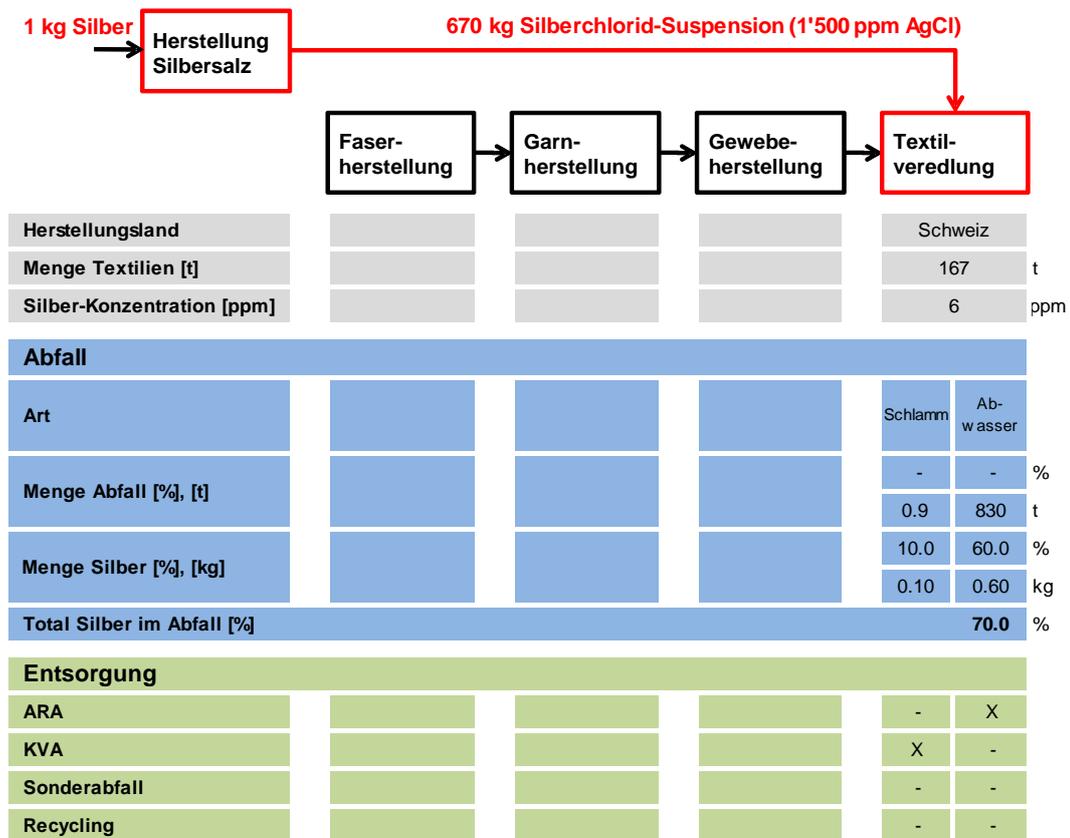


Abbildung 8: Abfallbilanz für die Anwendung von Silberchlorid im Waschverfahren. Die Mengenangaben sind auf eine Einsatzmenge von 1 kg Silber normiert.

4.3.2 Anlagerung beim Foulard-Verfahren

Bei der Veredelung von Textilien im Foulard-Verfahren werden mit 1 kg Silber, entsprechend 1000 kg Suspension mit metallischen Silber-Mikrokomposit und einer Konzentration von 1'000 ppm Silber, rund 2 t Textilien mit einem Silbergehalt von 20-50 ppm ausgerüstet (Abbildung 9). Wie im Waschverfahren, fallen bei der Herstellung vom Garn und Gewebe keine silberhaltigen Abfälle an.

Die Ausrüstung erfolgt bei der Textilveredelung, die in Europa oder zum Teil in Asien angesiedelt ist. Nach dem Auszieh-Prozess, bei dem von der Suspension und dem Reinigungsabwasser jeweils 0.1% als Abfall zu entsorgen sind, fallen beim Zuschneiden in der Konfektionierung etwa 1% Gewebereste, entsprechend rund 20 kg mit 10 g Silber, an (Abbildung 9). Das Abwasser wird in einer ARA behandelt. Zusammen mit anderen Geweberesten, die silberfrei sind, wird die feste Abfallfraktion als Verpackungsmaterial verwendet. Nach deren Verwendung gelangen die Gewebereste, in Abhängigkeit vom Entsorgungsland, in die KVA oder werden deponiert. Der exakte Entsorgungsweg ist nicht nachvollziehbar und ein Vermischen mit silberfreien Material möglich. Insgesamt gelangen 1.2% Silber in die KVA oder ARA.

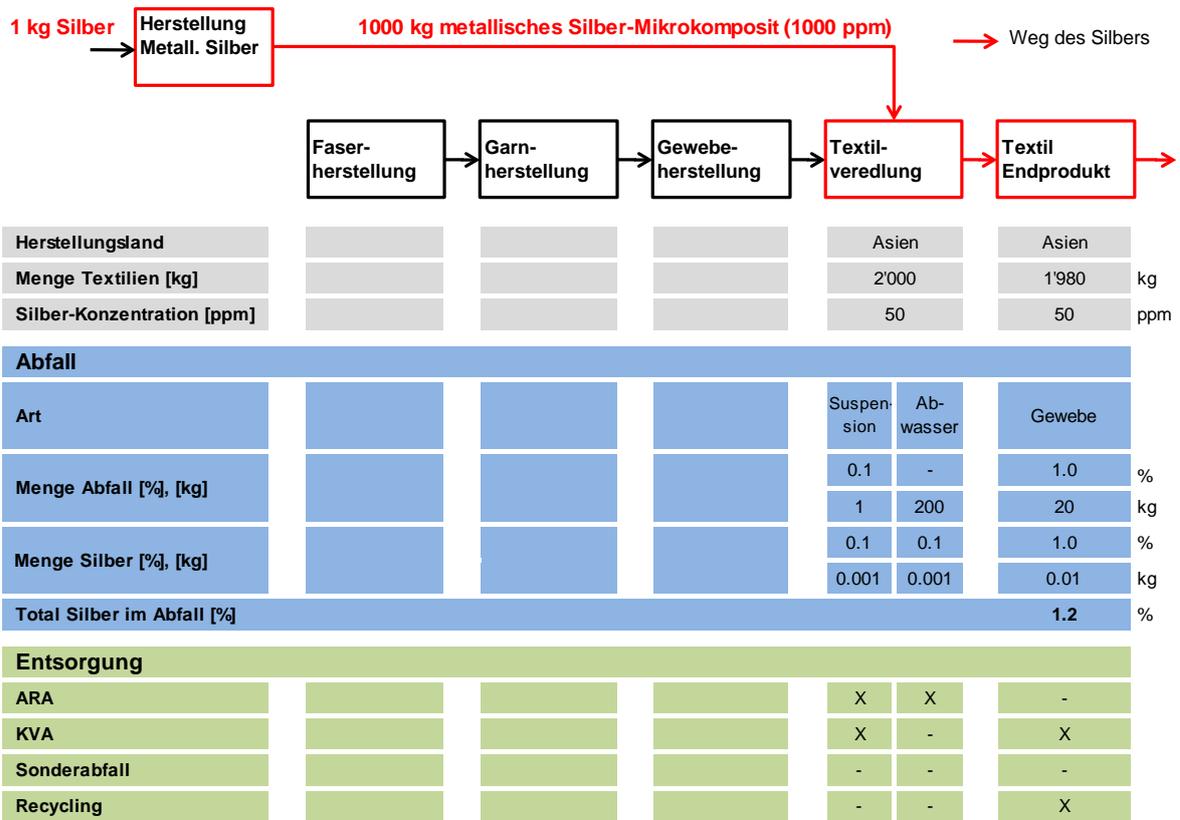


Abbildung 9: Abfallbilanz für die Anwendung von metallischen Silber-Mikrokomposit in der Textilveredelung, normiert auf 1 kg Silber.

4.3.3 Integration bei der Faserherstellung

Die Faserintegration mittels Masterbatch ist noch ein wenig verbreitetes Verfahren und ist nur für synthetische Fasern geeignet. Angenommen, 1 kg Silber als metallischen Silber-Mikrokomposit werden mit 50 kg Masterbatch (20'000 ppm Silber) in die Faser integriert, so können insgesamt rund 2.4 t PET-Fasern mit einer marktüblichen Ausrüstung von 125 ppm Silber hergestellt werden. Eine möglichst disperse Verteilung mit 100-300 ppm Silber wird angestrebt. Die Integration erfolgt im Extruder. Im gesamten Verarbeitungsprozess wird ohne direkten Wasserkontakt gearbeitet, sodass keine wesentlichen Abwassermengen zu behandeln sind. Das Gewebe wird unmittelbar zum Endprodukt verarbeitet (Abbildung 10). Alle Verarbeitungsstufen sind auch in der Schweiz bzw. Europa angesiedelt, also nicht nur in Asien. Dies ist typisch für eine innovative Funktionsfaser, die nicht als Massenprodukt erzeugt wird.

Bei der Produktion der Fasern entstehen rund 2.5% Abfall, oder rund 60 kg mit 8 g Silber, sodass 2340 kg Fasern für die weitere Verarbeitung bereit stehen (Abbildung 10). Mögliche Rückstände vom Masterbatch liegen im Gebinde vor. Die Faserabfälle werden als Verpackungsmaterial wiederverwendet und gelangen am Ende der Nutzungsphase, wie auch die Gebinde, mit der Haus-/ Gewerbeabfallentsorgung zur Verbrennung in die KVA. Bei der Weiterverarbeitung zum Garn fallen 1% als Abfall an. Damit reduziert sich die Fasermenge um 23 kg. Mit der Abfallentsorgung

gelangen 3 g Silber in die KVA. Das Garn wird in der nächsten Verarbeitungsstufe zu Gewebe verarbeitet. Der Abfallanteil umfasst 2% und die zu entsorgende Menge Silber erreicht 6 g. Die Verarbeitung zu einem Textilprodukt durch Zuschneiden der synthetischen PET-Gewebe führt zur grössten Abfall- und Silbermenge. Rund 7.5% vom Gewebe- und Textilmzuschritt (57 kg und 114 kg), die zusammen 21 g Silber enthalten, gehen in die KVA (Abbildung 10).

Durch alle Verarbeitungsstufen reduziert sich die mit Silber ausgerüstete Fasermenge um rund 12% auf 2100 kg verarbeitete Textilgewebe, wobei die wesentlichen Mengen im letzten Produktionsschritt entstehen. Ein Silberanteil in Höhe von 3.9% wird folglich in 300 kg Textilabfällen und einer geringen Menge Masterbatch in der KVA verbrannt.

1 kg Silber in 50 kg Masterbatch in Form von metallischem Silber-Mikrokomposit (20'000 ppm Ag)



Abbildung 10: Verarbeitung vom metallischen Silber-Mikrokomposit von der Faserintegration bis zum Textilprodukt.

5 Technologien zur Aufbereitung von silberhaltigen Textilabfällen

Falls partikuläre Silberformen aus Abfällen rezykliert oder deren Freisetzung in die Umwelt technologisch unterbunden werden sollen, sind zwei Verfahrensschritte erforderlich:

- Detektion bzw. Identifizierung der Silberform im Abfall
- Heraus- oder Ablösen von Silberpartikeln, oder des Gesamtsilbers

Für die Detektion von Silber inkl. Nanosilber in Textilien steht prinzipiell eine Vielzahl von analytischen Methoden zur Verfügung. Um jedoch silberhaltige Textilien abzutrennen, ist eine Detektionsmethode notwendig, welche ohne Probenvorbereitung auskommt und schnell ein Ergebnis liefert.

Die Methodenprüfung berücksichtigte potentiell geeignete chemische sowie zerstörungsfreie spektroskopische Verfahren. Mit beiden Methoden lässt sich die chemische Zusammensetzung zur Separation von silberhaltigen versus silberfreien Abfälle erfassen. Da bisher nicht geprüft wurde, ob eines der Verfahren auch bei realen Textilabfällen ein plausibles Ergebnis liefert, wurden orientierende Tests im Labor durchgeführt. Eine Verfahrensprüfung zum Herauslösen von Gesamtsilber und des damit verbundenen Unschädlichmachens von Silberpartikeln bzw. Nanosilber schliesst die technologische Abklärung.

5.1 Silberidentifikation mit chemischen Methoden

Einige Chemikalien reagieren mit Silberionen zu farbigen Produkten. Sofern Silberionen freigesetzt werden, könnte somit ein Silbernachweis möglich sein. Eine Freisetzung ist vor allem bei befeuchteten Materialien zu erwarten, wobei mit der Befeuchtung die Silberionenkonzentration zunimmt.

5.1.1 Laborversuche

Trotz bekannter methodischer Limitierungen wurden mit der Funktionsunterwäsche „Cool“ der Firma Odlo, bestehend aus 100% Polyester mit Silberchlorid-Beschichtung (angenommene Silberkonzentration 100 ppm), folgende vier chemischen Reaktionen untersucht:

- Farbreaktion „weiss“ durch Silberchlorid (AgCl) nach Zugabe von Salzsäure (HCl):
$$2 \text{Ag}^+ + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AgCl} + 2 \text{H}^+$$
- Farbreaktion „hellgelb“ durch Silberbromid (AgBr) nach Zugabe von Salpetersäure (HNO₃) und Kaliumbromid (KBr):
$$3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$$
$$\text{AgNO}_3 + \text{KBr} \rightarrow \text{AgBr} + \text{KNO}_3$$
- Farbreaktion „dunkelbraun“ durch Silberoxid (Ag₂O) nach Zugabe von Salpetersäure (HNO₃) und Natronlauge (NaOH):
$$3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$$
$$2 \text{AgNO}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- Farbreaktion „schwarz“ durch Silbersulfid (Ag₂S) nach Zugabe von Natriumsulfid (Na₂S):
$$2 \text{Ag}^+ + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{Na}^+$$

5.1.2 Ergebnis und Methodenbewertung

Mit den vier Reaktionen konnte keine Silberverbindung nachgewiesen werden. Die geringe Konzentration an freien Silberionen und die Art der Einlagerung des Silbers in das Textil dürften Gründe dafür sein. Selbst wenn eine Reaktion stattfindet ist es unklar, ob die Farbreaktion vor dem Hintergrund der Textilfarbe überhaupt optisch wahrnehmbar ist. Daher ist der klassische chemische Nachweis via Farbreaktion für reale Textilabfälle ungeeignet. Allenfalls wäre eine Kombination mit Spektroskopie zum Nachweis gelösten Silbers möglich.

Möglicherweise sind beschichtete Silberpartikel oder spezifische Inhaltsstoffe (Matrixbestandteile) in der Lage, mit fluoreszierenden Farbstoffen oder durch enzymatische Reaktion markiert zu werden und so das Silber indirekt nachzuweisen. Eine entsprechend etablierte Methode konnte aber nicht recherchiert werden.

5.2 Silberdetektion mit spektroskopischen Methoden

Spektroskopische Methoden ermöglichen eine schnelle und vielfach zerstörungsfreie Beurteilung der Materialzusammensetzung. Mit einigen Methoden kann sogar die vorliegende Silberspezies (AgCl , Ag^0 , Ag_2S) bestimmt werden. Jedoch sind in einem Gewebestück mit 100 ppm Silber und 2 x 2 cm Grösse (~0.1 g) die absoluten Mengen mit 10 μg Silber sehr gering und verhindern damit die Anwendung der meisten Detektionsmethoden ohne zusätzliche Probenvorbereitung.

- **Elementaranalyse (AAS, ICP-MS)**
Flammenabsorptionsspektroskopie (AAS) und Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, -OES) sind etablierte Methoden zur Spurenanalyse. Für die Anwendung zur Abfallidentifikation sind beide anwendbar, jedoch nur nach vorheriger Präparation mit chemischem Aufschluss (5.4.1, S. 28), durch welchen Silber von der Matrix befreit und die Silberformen aufgelöst werden.
- **Nahinfrarot-Spektroskopie(NIR)**
Nahinfrarotspektroskopie (NIR) wird bereits erfolgreich in industriellen Sortieranlagen (TI-TECH-Finder) eingesetzt. NIR ermöglicht vor allem die Auftrennung nach verschiedenen Kunststoffsorten. Die Wellenlänge von fein dispergiertem und nicht agglomeriertem Nanosilber liegt bei 410 nm, sodass eine Identifikation mit NIR/VIS möglich sein könnte, allfällige Störungen durch die Matrix aber zu erwarten sind.
- **Elektrische und elektromagnetische Eigenschaften - Wirbelstrommessung und NMR**
Wirbelstromverfahren (EM) werden industriell eingesetzt um leitende Nichteisenmetalle vom restlichen Abfall zu trennen. Die geringe Konzentration und Partikelgrösse der Silberformen lassen eine Anwendung für Textilabfälle fraglich erscheinen. Das NMR (nuclear magnetic resonance) ermöglicht den Nachweis von Silber und Aussagen zur Spezierung des Silbers, verbindet sich heute aber noch mit einem hohen präparativen Aufwand. Eine industrielle Routineanwendung ist nicht bekannt.
- **Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (RFS)**
Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFS, engl. XRF) ist zur Identifikation von geringen Silbermengen in verschiedenen Matrices geeignet. Die Eindringtiefe beträgt bis zu einigen Hundert Mikrometer, was bei dünnen Proben einen negativen Einfluss auf die Signalstärke und das Signal-Rausch-Verhältnis hat. Die Technologie erlaubt in-situ Messungen über

eine Distanz von einigen Millimetern. Niedrige Nachweisgrenzen erfordern lange Messzeiten. Für die XRF bestehen bereits Anwendungen in Sortieranlagen. Daneben gibt es Anbieter von mobilen XRF-Geräten. Die drei führenden Hersteller Fisher Scientific, Bruker und Oxford-Instruments geben eine gerätespezifische Nachweisgrenze von rund 50 ppm Silber an, wobei bis theoretisch bis 8 ppm Silber möglich sein sollte. Entscheidend zum Erreichen der hohen Empfindlichkeit ist, die Messung im abgeschirmten Umfeld an einer möglichst dichten Probe (z.B gepressten oder geschmolzenen) durchzuführen, um ein hohes Reflexionsvermögen der zu untersuchenden Probe zu gewährleisten.

5.2.1 Laborversuche

Zwei Verfahren, welche bereits in industriellen Sortieranlagen eingesetzt werden, wurden zur Identifizierung von Silber in Textilien und Textilabfällen getestet:

- XRF (Fisher Scientific und Oxford Instruments).
- NIR + EM („Finder-poly“, TITECH)

Zur Verfügung standen Polyester-Gewebeproben von HeiQ mit kommerziell üblichen Konzentrationen von 20 und 50 ppm Silber sowie eine silberfreie Referenzprobe. Zusätzlich wurden das metallische Silber-Mikrokomposit auf Mischgewebe mit 50, 100 und 8'000 ppm Silber (0.8% Silber-Anteil) zur Auslotung der technischen Detektionsempfindlichkeit appliziert (Abbildung 12), und wiederum die Funktionsunterwäsche „Cool“ von Odlo untersucht.

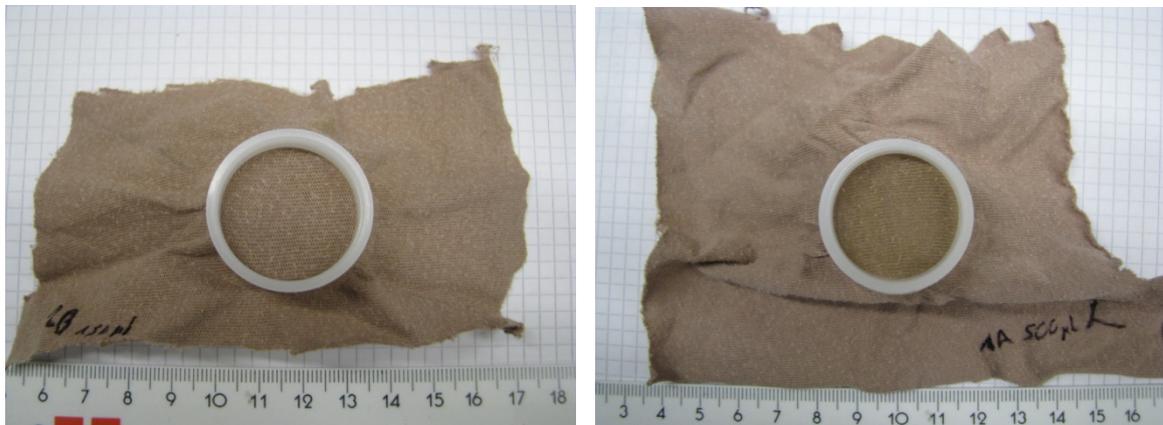


Abbildung 11: Zwei Textilmuster mit einem Silbergehalt von 100 ppm (links) und 8'000 ppm (rechts). Appliziert wurde Silber-Mikrokomposit von HeiQ auf einem Mischgewebe.

Hand-XRF

Beim Hand-XRF (NITON XI3t 600) diente ein RCRA-Standard mit 500 ppm Silbergehalt als Referenz. Vorbereitend wurden die Silbersuspensionen im XRF analysiert (Anhang: 7.1 Test mit Silber-Lösungen, S. 33). Bei keiner Textilprobe zeigte sich ein Silbersignal, mit Ausnahme der Versuchsprobe mit 8'000 ppm Silber. Im geschlossenen Teststand (Niton „smart stand“) wurde wiederum kein Silber nachgewiesen. Die Probe mit 8'000 ppm Silber ergab 500 ppm Silber (Anhang: Abbildung 15). Zur weiteren Bestätigung des Ergebnisses wurden die Gewebeproben von Odlo und HeiQ an den Gerätehersteller Oxford Instruments gesandt und dort im „Plastic mode“

analysiert (X-MET5100; Nachweisgrenze theoretisch 8 ppm Silber, Bestimmungsgrenze 27 ppm Silber). Das Gerät zeigte Silber an, es gab jedoch keine plausible Detektion bis 100 ppm Silber (Anhang: Abbildung 16). Zudem wurde selbst in der silberfreien Referenzprobe ein Silbersignal erhalten. Somit ist auch dieses Gerät nicht sensitiv genug für einen Nachweis von Silberpartikeln in Textilabfällen.

NIR+EM Finder

Mit dem Finder (TITECH AS, Norwegen) lassen sich Metalle von Nichtmetallen in Schüttgütern bei einer Bandgeschwindigkeit bis 3 m/s abtrennen (Abbildung 13). Ein Sensor erkennt Metalle anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Zusätzlich verfügt der Finder über einen NIR-Sensor. Druckluftdüsen unter dem Bandabwurf sind so gesteuert, dass Materialstücke mit den gewünschten Eigenschaften aus dem Materialstrom herausgeschossen werden. Grundsätzlich sind Partikel <4 mm sortierfähig, jedoch nimmt die Trennschärfe ab und der Durchsatz ist meistens zu gering, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten. Die Stoffprobe mit 8'000 ppm Silber wurde bei stehendem Förderband getestet. Silber konnte jedoch nicht identifiziert werden.



Abbildung 12: Sensorgestützter Finder der Firma TITECH im Technikum des UMTEC.

5.2.2 Ergebnis und Methodenbewertung

Keine der obengenannten Methoden wird aktuell in Sortierverfahren zur Silberdetektion in Textilien eingesetzt. Nur XRF weist ein hohes Potential für eine zukünftige industrielle Anwendung auf, limitiert aber durch die Höhe der Silberkonzentration und die Materialdichte. Erste konkrete Anwendungen bestehen bei Sortiermaschinen, mit denen z.B. Kupfer, Blei und Zink aus Schlacken abgetrennt werden. Die Sensorstärke und Analysegeschwindigkeit lassen aber eine Identifikation von silberhaltigen Textilien im Sortierprozess (noch) nicht zu. Ein solches XRF-Gerät liegt bezüglich Empfindlichkeit deutlich über einem Handgerät und bietet daher keine qualitative Verbesserung in der Anwendung auf Silberpartikel. Dennoch erscheint XRF unter allen eruierten Verfahren das grösste Entwicklungspotential für die Silberdetektion in Textilabfällen aufzuweisen.

Alternativ könnte eine Identifikation über das Matrixmaterial, d.h. einem charakteristischen und spezifischen Kunststoff (PET, PVC, PP, usw.) oder ein entsprechendes Additiv, angestrebt werden. Das Laserzentrum Hannover hat bereits im Rahmen der europäischen Forschungsprojekts IDENTITEX (1999-2001) ein System zur vollautomatischen Identifizierung und Sortierung von Textilien auf Basis der NIR/VIS-Spektroskopie entwickelt. Damit lassen sich Fasern und Gewebe sortieren, die in der Prozesskette anfallen (z.B. Baumwolle, Polyester, Seide, Wolle, Nylon, Viskose). Farbe, Materialdicke, Textur oder Oberflächenbehandlungen beeinflussen die Ergebnisse kaum.

5.3 Technologien zur Rückgewinnung von partikulären Silberformen unter Beibehaltung der Eigenschaften

Die Abklärung von technischen Aufbereitungsverfahren für Textilabfälle mit Nanosilber wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Nanoeigenschaften zu erhalten oder die Abfälle unschädlich zu machen. Partikuläre Silberformen sind normalerweise in der Polymermatrix eingebettet oder befinden sich an der Oberfläche der Fasern. Es ist theoretisch möglich, Partikel mit physikalischen und / oder chemischen Methoden von der Faser heraus- oder abzulösen. Bei den physikalischen Methoden ist eine hohe mechanische Beanspruchung erforderlich, um Teile der Fasern oder die Partikel zu entfernen (z.B. Mahlen, Hochenergetische Ultraschallbehandlung), jedoch dürfte eine vollständige Rückgewinnung unwahrscheinlich sein. Die chemischen Methoden könnten auf eine selektive Auflösung der Polymermatrix (z.B. für Polyester mit 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol, Phenol / Tetrachloroethan, Trichloroacetic Säure / Chloroform, starke Alkalien) zielen.

Es konnte jedoch kein praktikables Verfahren gefunden werden, welches eine Rückgewinnung von Nanosilber bzw. den partikulären Silberformen unter Beibehaltung der funktionellen Merkmale erlaubt. Alle gängigen mechanischen und chemischen Verfahren zerstören die Partikel oder sind ungeeignet, eine effiziente Ablösung herbeizuführen. Technologien zur Rückgewinnung und Entsorgung von Silber, die die Nanoeigenschaften erhalten, befinden sich nicht in der Entwicklung. Patente zu einer entsprechenden Technologie wurden im Rahmen einer Recherche nicht gefunden. Eine automatisierte Erkennung von Silberpartikeln in textilen Abfällen ist gegenwärtig technisch nicht möglich.

Die Gründe für das fehlende Interesse und die technologischen Limitierungen liegen auf der Hand. Die geringen Silbergehalte in den Abfallfraktionen (<300 ppm), die Vielzahl an Silberformen (Silberionentauscher, Silbersalze, Mikrokomposite) und verschiedenen Veredelungsverfahren (Anlagerung, Integration) verhindern eine wirtschaftlich tragfähige und technisch universell umsetzbare Rückgewinnung:

10-300 ppm Silber = 10-300 g Silber pro Tonne Textilgewebe = 10-300 Sfr.

Gemäss kontaktierter Firmen besteht auch kein Interesse an einer Verfahrensentwicklung, denn jeder heute verfügbare Rückgewinnungsprozess sei ökonomisch nicht zu betreiben.

5.4 Technologien zur Rückgewinnung von Silber

Aus ökologischer Sicht sowie im Zusammenhang mit anderen kritischen oder kostbaren Elementen könnte eine Rückgewinnung des Gesamtsilbers erstrebenswert sein. Deshalb wurde die Studie um allgemeine Prozesse der Silberrückgewinnung und ihre Anwendbarkeit auf Textilabfälle erweitert^{23,24}. Folgende Prozesse wurden nicht berücksichtigt, da sie entweder nicht auf die vorliegende Problemstellung anwendbar sind, oder die Technologie als veraltet gilt: Amalgamierung, Verhüttung, Thiosulfat-Extraktion und Cyanidation.

5.4.1 Auflösung und Anreicherung von Silber

Zur Rückgewinnung muss das Silber zunächst aus der Matrix herausgelöst werden. Dabei sind die chemischen Eigenschaften zu beachten. Elementares Silber ist beständig gegen wässrige Lösungen, organische Säuren und wässrige Alkalien sowie schmelzflüssigem Natriumhydroxid in Abwesenheit atmosphärischen Sauerstoffs und Feuchtigkeit. Silber wird hingegen angegriffen durch schmelzflüssige Salze wie Natriumperoxid, Kaliumnitrat, Natriumcarbonat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumcyanid. Es reagiert mit Salzsäure, Phosphorsäure, Bromwasser, gelösten Alkalimetallchloriden, Kupferchlorid und Eisenchlorid. Der Wirkungsgrad jeder Silberextraktion hängt von der Umgebungstemperatur und dem im System vorherrschenden Druck ab. Ebenfalls wird eine Passivierung der Oberfläche beobachtet, oder die Silberpartikel sind in einer Matrix eingebracht und somit nicht oder erschwert zugänglich.

Das Hauptziel der Silberraffination ist die Herstellung von Silber mit einer Reinheit >99.9%. Während sich Silber in Salpetersäure löst, bleiben andere Edelmetalle (z.B. Gold) ungelöst. Dabei wird elementares Silber in Silbernitrat (AgNO_3) umgewandelt unter Bildung von gasförmigem Stickstoffmonoxid (NO) und Wasser (H_2O). Die Auflösungsrate ist abhängig von der Konzentration der Salpetersäure und der Temperatur. Das Silbernitrat wird nachfolgend isoliert, sodass das Silber durch elektrochemische Prozesse wieder zurückgewonnen werden kann. Der Gesamtaufschluss verläuft aber in einer Polymermatrix mit Salpetersäure oft unvollständig ab. Daher werden zusätzlich bevorzugt der Aufschluss mit Wasserstoffperoxid und Flusssäure durchgeführt. Die Gesamtprobe sollte anschliessend mittels Mikrowellendruckaufschluss aufbereitet und nachfolgend Borsäure zur Fluoridkomplexierung hinzugefügt werden. Auch Schwefelsäure kann für den Aufschluss von Silber verwendet werden, allerdings ist trotz höherer Säurekonzentration der Aufschluss wiederum nicht erschöpfend. Die Rückgewinnung erfolgt über Filtration des sich bildenden Silbersulfids und anschliessender Zementation mit Eisen und Kupfer.

5.4.2 Verfahren zur Rückgewinnung von Silber aus Lösungen

Im Folgenden sind einige industrielle Verfahren zur Silberextraktion aufgelistet (Tabelle 5). Das Silber muss dafür immer erst in Lösung gebracht werden, womit eine Konzentrationsverdünnung verbunden ist. Bei einer Konzentration von 50 mg/kg Silber in Textilien und vollständiger Auflösung sind Konzentrationen <100 mg/L Silber zu erwarten.

²³ Brumby, A. et al. (2008): Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 77 S.

²⁴ Eastman Kodak Company (2011): The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities. Kodak Environmental Services, Publication No. J-212, 8 S.

Elektrolyse ist ein etabliertes Verfahren zur Gewinnung von Silber. Zur Kathode wandern die positiv geladenen Silberionen und bilden metallisches Silber. Das Elektron kommt üblicherweise vom Sulfid, welches entweder in Lösung vorliegt oder zugegeben werden muss. Die Reinheit vom abgeschiedenen Silber beläuft sich auf >90%. Auch durch Fällung kann Silber aus Lösungen entnommen werden. Die Ausscheidung des Silbers wird durch Bildung von schwerlöslichen Silbersulfiden und anschließender Filtration erreicht. Das Verfahren ist wenig verbreitet, denn die richtige Dosierung des Reagens und Bestimmung der Silberkonzentration in der Ausgangslösung stellt eine grosse Herausforderung dar. Zudem ist die Filtration aufwändig. Alternativ können starke Reduktionsmittel eingesetzt werden (z.B. Borhydride), um Silber direkt in metallischer Form abzuscheiden. Eine elegante und effiziente Methode stellen silberselektive Ionentauscherharze dar. Diese sind so funktionalisiert, dass nur Silberionen gebunden werden. Sobald die Beladungskapazität erreicht ist, kann das Silber ausgetauscht und damit der Harz regeneriert werden. Es ist nicht bekannt, wie verbreitet die industrielle Anwendung ist.

Tabelle 5: Verfahrensübersicht zur Silberrückgewinnung und Behandlung von Abfällen.

	Elektrolyse (div.)	Metall- austausch	Sulfid- Fällung	Fällung	Ionentausch
Ausgangs- konzentration	500-12'000 mg/L	Variabel	Variabel	>250 mg/L	< 100 mg/L
End- konzentration	50-1'000 mg/L	0.5-15 mg/L	0.1-1.0 mg/L	0.3-1.5 mg/L	0.1-1.0 mg/L
Zu behandelnde Lösungen	Hoch silberhaltige Lösungen	Hoch silberhaltige Lösungen	Hoch silberhaltige Lösungen	Hoch silberhaltige Lösungen	Waschwasser und stark verdünnte hypohaltige Lösungen
Vorteile	Silber >90% Reinheitsgrad	Relativ kostengünstige Installation	Tiefe Silber- konzentration	Tiefe Silber- konzentration	Senkt den Silbergehalt im Waschwasser
Nachteile	Erst zwei Behandlungen liefern hohe Silberausbeute	Dauer schwer abschätzbar; Abwasser- belastung	Benötigt professionelle Aufsicht; Bildung von gefährlichen Gasen; schwierige Filtrierung	Nicht für alle Prozesse anwendbar	Unterhalt ist teuer

5.4.3 Verfahren zur Rückgewinnung von Silber aus Abfällen

Zur Rückgewinnung von Edelmetallen aus Abfällen wird ein Blei-Silber-Schmelze Prozess verwendet²⁵. Er besteht aus zwei Stufen: der Auflösung der Edelmetalle in Blei in einem Hochofen, gefolgt von einer Oxidation der unedlen Bestandteile im sogenannten „Converter“. Die nichtmetallischen Verunreinigungen sammeln sich im Hochofen als Schlacke. Einige der unedlen Bestandteile setzen sich als Kupfermatte über dem schmelzflüssigen Blei ab. Die entstandenen Bleibarren werden anschliessend in einem Blei-Silber Schmelzbad bei ca. 900-1000°C oxidiert, wobei nur Edelmetalle in der Schmelze zurückbleiben. Das Blei/Metalloxid kann anschliessend in den Hochofen eingebracht werden, wo es unter CO₂-Bildung wieder reduziert wird. Das Verfahren lässt sich generell auf alle silberhaltigen Produktionsabfälle anwenden. Einschränkungen gibt es, falls Begleitstoffe die Bildung giftiger Abgase oder Flugasche zur Folge haben. Für eine rentable Ausbeute sind aber grosse Mengen silberhaltiger Abfälle notwendig.

²⁵ Brumby, A. et al. (2008): Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 77 S.

6 Schlussfolgerungen

Entsorgung von Abfällen Um den Silberanteil aus Textilabfällen zurückzuerhalten, könnte man die Abfallfraktion separat sammeln und direkt stofflich wiederverwerten, z.B. indem das Silber daraus chemisch oder mittels Blei-Silber-Schmelzprozess extrahiert wird. Beim Einschmelzen von Silber ins Polymer sind die Partikel in der Faser eingelagert, und eine Extraktion ist zwar thermisch oder chemisch theoretisch möglich, doch ökonomisch nicht sinnvoll. Die Mengen sind zu gering und die ursprüngliche Funktionalität der Partikel geht verloren. Bei der oberflächlichen Ausrüstung der Fasern mit partikulärem Silber, bei der Silber an der Faseroberfläche dispergiert vorliegt und sich deshalb prozesstechnisch im Vergleich zur Faserintegration relativ leicht freisetzen lässt, ist die Ablösung von der Faser dennoch ein zeitaufwändiger Prozess, der mit einer erheblichen Konzentrationsverdünnung verbunden ist. Angesichts der relativ geringen Mengen und des stabilen Anhaftung der Partikel an der Faser – also einem geringen Risiko von einer unkontrollierten Freisetzung - ist Voraussetzung für eine ökonomische Verwertbarkeit der Abfallfraktion generell nicht gegeben.

Eine viel grössere Menge von Rohmaterial bzw. Silber stände zur Verfügung, wenn silberhaltige Altkleider aussortiert werden und diese verarbeitet würden. Hierzu wäre es erstens notwendig eine Sortiereinrichtung zur Identifikation silberhaltiger Textilien zu entwickeln. Und zweitens müsste das Verfahren zur Extraktion des Silbers für Textilabfälle etabliert werden. Jedoch auch hier ist zu berücksichtigen, dass die Marktdurchdringung mit silberhaltigen Textilien mit <1% gering ist, d.h. jährlich maximal 1'300 t silberhaltige Textilien in der gesamten Schweiz anfallen.

Metallisches Nanosilber ist am Markt ungefähr 2-3mal mehr Wert als der gegenwärtige Metallpreis. Mit jedem chemischen und thermischen Aufschluss werden aber die Nanoeigenschaften zerstört – und damit das Material auch „unschädlich“ gemacht.

Globalisierung der Abfälle Die einzelnen Produktionsstufen die Wertschöpfungskette sind häufig nicht in der Schweiz angesiedelt sondern auf verschiedenen Ländern in Europa oder Asien verteilt. So wird z.B. silberhaltiges Garn in Italien zu Gewebe und Textilien Endprodukten verarbeitet, oder Nanosilber aus der Schweiz in Asien auf das Gewebe aufgebracht, und das textile Endprodukt in der Schweiz an den Konsumenten verkauft. Die Textilindustrie ist also geprägt durch den internationalen Handel und der Weg über mehrere Unternehmen in verschiedenen Ländern kaum zu verfolgen. Dadurch besteht die Gefahr, dass Stoffe welche in Europa unter Kritik geraten, in Zukunft nur noch in Ländern mit geringeren Umweltauflagen verarbeitet werden.

Die Textilbranche, und insbesondere die Outdoor-Hersteller, arbeiten deshalb zunehmend nach den Grundsätzen der Nachhaltigkeit über die gesamte Wertschöpfungskette. Dies erfolgt zum Beispiel in Zusammenarbeit mit Labels, wie „Oeko-Tex“ oder „Bluesign“. „Oeko-Tex“ garantiert dabei die Herstellung von humanökologisch unbedenklichen Textilprodukten aller Art und gehört in Europa zum Standard. Das Label „Bluesign“ wird heute von diversen Herstellern von Mikrokompositen mit Silber und Silberchlorid, wie HeiQ Materials, Rudolf Chemie, CHT R. Beitlich oder Sanitized, verwendet und gewinnt im Outdoor-Bereich an Bedeutung. Innerhalb der gesamten textilen Produktionskette werden Abluft, Abwasser, Arbeitsplatzsicherheit und Ressourcenmanagement berücksichtigt. Dabei wird geprüft, ob Komponenten und Verfahren dem BAT „Best Available Technology“, und somit dem Stand der Technik, entsprechen.

7 Anhang

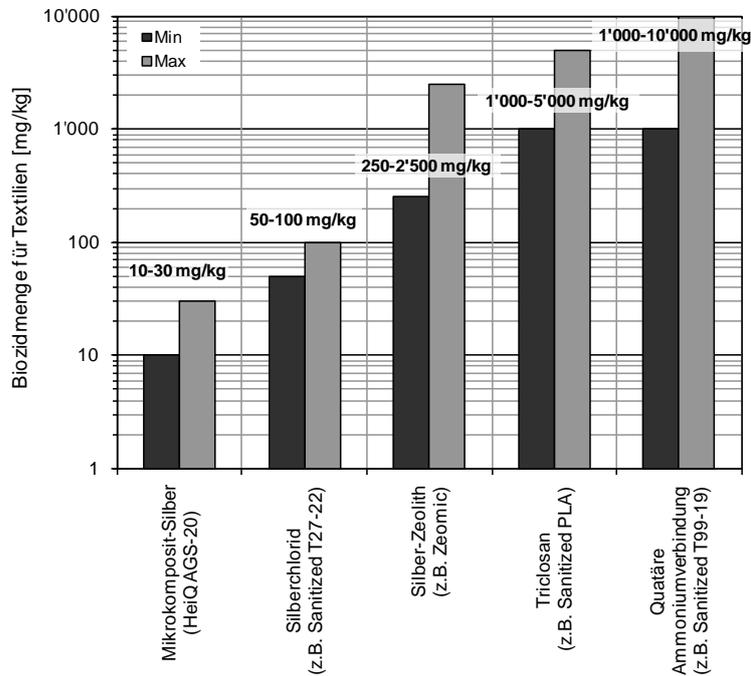


Abbildung 13: Typische Silberkonzentrationen in Textilfasern im Vergleich mit den organischen Bioziden Triclosan und quartäre Ammoniumverbindungen.

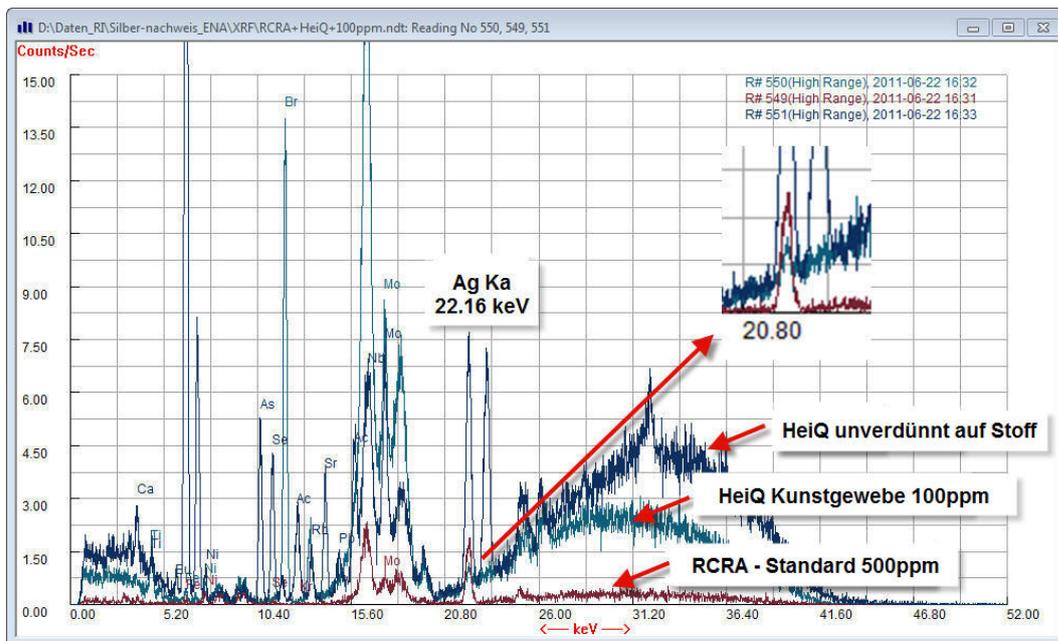


Abbildung 14: Spektren für XRF-Messung. Das starke Rauschen bei Stoffproben verhindert vielfach selbst einen qualitativen Silber-Nachweis.

Method:	plastic_fp	Sample:	musterA1	08.07.2011 18:48						
Duration:	95									
Element:	Ti	Zr	Sb	Sn	Mn	Ag	Zn	Cu		
ppm	3032	636	124	123	71	41	26	15		
STD	53	2	22	17	6	9	1	1		
Method:	plastic_fp	Sample:	musterA2	08.07.2011 18:50						
Duration:	92									
Element:	Ti	Zr	Sb	Sn	Mn	Ag	Zn	Cu	Ta	Pb
ppm	2924	620	141	125	66	38	27	15	11	4
STD	52	2	22	16	5	8	1	1	3	1
Method:	plastic_fp	Sample:	musterA3	08.07.2011 18:52						
Duration:	103									
Element:	Ti	Zr	Ca	Sb	Sn	Mn	Ag	Zn	Cu	Pb
ppm	3226	652	406	146	141	81	37	27	15	4
STD	52	2	119	22	16	6	8	1	1	1
Method:	plastic_fp	Sample:	musterB1	08.07.2011 18:55						
Duration:	112									
Element:	Ti	Ca	Sb	Mn	Ag	Zn	Cu	Ta	Pb	
ppm	3115	426	187	26	26	16	11	10	4	
STD	49	113	20	5	7	1	1	2	0	
Method:	plastic_fp	Sample:	musterB2	08.07.2011 18:57						
Duration:	111									
Element:	Ti	Ca	Sb	Ag	Cd	Mn	Zn	Ta	Cu	Pb
ppm	3239	550	216	37	34	30	20	15	7	4
STD	51	116	21	7	9	5	1	2	1	1
Method:	plastic_fp	Sample:	musterB3	08.07.2011 18:59						
Duration:	114									
Element:	Ti	Sb	Mn	Zn	Ta	Cu	Pb			
ppm	3119	199	31	22	16	8	5			
STD	49	20	4	1	2	1	0			
Method:	plastic_fp	Sample:	musterC1	08.07.2011 19:02						
Duration:	112									
Element:	Ti	Ca	Sb	Mn	Ag	Zn	Ta	Cu	Pb	
ppm	3230	512	211	34	28	22	17	7	4	
STD	51	118	20	5	8	1	3	1	1	
Method:	plastic_fp	Sample:	musterC2	08.07.2011 19:05						
Duration:	113									
Element:	Ti	Ca	Sb	Sn	Ag	Zn	Mn	Ta	Cu	Pb
ppm	3226	495	209	124	24	24	22	15	11	3
STD	51	120	21	15	8	1	5	3	1	1
Method:	plastic_fp	Sample:	musterC3	08.07.2011 19:07						
Duration:	121									
Element:	Ti	Ca	Sb	Cd	Ag	Mn	Zn	Cu	Ta	Pb
ppm	3519	533	183	29	26	25	22	14	11	5
STD	54	125	20	8	7	6	1	1	3	0
Method:	plastic_fp	Sample:	musterD1	08.07.2011 19:10						
Duration:	122									
Element:	Ti	Br	Sn	Sb	Zn	Ag	Mn	Ta	Cu	
ppm	3862	227	136	63	34	33	30	18	13	
STD	57	1	15	20	1	7	5	3	1	
Method:	plastic_fp	Sample:	musterD2	08.07.2011 19:13						
Duration:	137									
Element:	Ti	Ca	Br	Sn	Sb	Zn	Mn	Ta	Cu	Pb
ppm	3959	409	229	130	89	35	31	17	14	3
STD	53	119	1	14	19	1	5	3	1	0
Method:	plastic_fp	Sample:	musterD3	08.07.2011 19:15						
Duration:	121									
Element:	Ti	Br	Sn	Sb	Zn	Ag	Mn	Cu	Ta	
ppm	3984	231	128	67	35	34	28	16	14	
STD	58	1	15	20	1	8	5	1	3	

Abbildung 15: Testresultate mit dem Oxford-Gerät (MAX C. Meister AG, Oxford instruments). A: Funktionsunterwäsche von Odlo; B: HeiQ: Referenzprobe ohne Silber; C: 20 ppm Silber; D: 100 ppm Silber.

7.1 Test mit Silber-Lösungen

Um die Nachweisbarkeit von Silberpartikeln mittels XRF nochmals zu überprüfen, wurden die angesetzten wässrigen Lösungen zur Herstellung der Stoffproben direkt im Teststand gemessen (Abbildung 17). Silber war nachweisbar und die Resultate widerspiegeln die Silberkonzentration der angesetzten Lösungen (Abbildung 18). Der Versuch bestätigt die Nachweisbarkeit von Silber im Bereich von 50 ppm in wässriger Lösung mittels XRF. Jedoch lassen die Auflösung bzw. das Signal-Rausch-Verhältnis eine Identifikation von dünnen silberhaltigen Textilien im Bereich <1% Silberanteil nicht zu. Eine Kontroll-Messung mit deionisiertem Wasser ergab eine Anzeige von 15 ppm Silber.



Abbildung 16: Messung der Silber-Suspensionen und Gewebe im abgeschirmten Teststand.

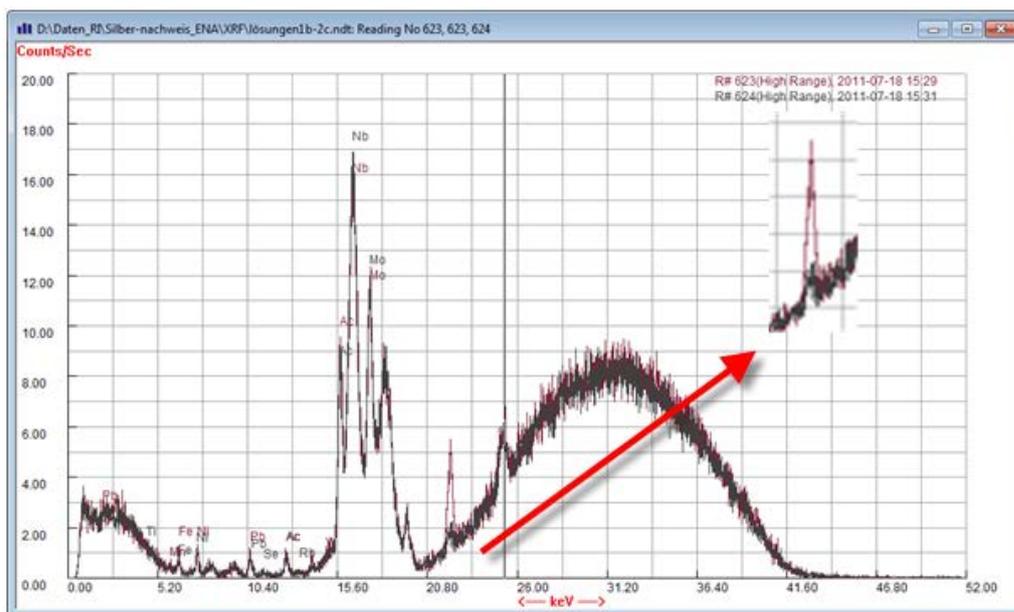


Abbildung 17: Lösungen 2B und 2C mit 50 und 100 ppm Silber; nachgewiesen wurden 30 bzw. 117 ppm.