

# Rückgewinnung und Wiedereinsatz von Antimontrioxid und Titandioxid aus Kunststofffraktionen der Elektroaltgeräteverwertung (Add Resources)

Martin Schlummer und Fabian Wolff

1.	Wirtschaftsstrategische Rohstoffe und Schadstoffe in Kunststofffraktionen der Elektroaltgeräteaufbereitung.....	274
1.1.	Kunststoffe.....	275
1.2.	Kritische Metalle .....	275
1.3.	Schadstoffe .....	276
2.	Gesetzliche und normative Rahmenbedingungen der Verwertung flammenschutzhaltiger Kunststoffe aus EAG.....	276
2.1.	Abfallrahmenrichtlinie.....	276
2.2.	WEEE Richtlinie .....	277
2.3.	RoHS Richtlinie.....	277
2.4.	REACH Verordnung.....	277
2.5.	POP Verordnung.....	278
2.6.	CENELEC Standard TS 50625-3-1 .....	278
3.	Marktbetrachtungen .....	279
3.1.	Hemmnisse des Kunststoffrecyclings .....	279
3.2.	Treiber des Recyclings .....	279
4.	Laborversuche .....	280
5.	Technisches Verfahrenskonzept.....	281
6.	Aufbereitung der Sekundäradditive.....	281
7.	Eigenschaften der Sekundäradditive .....	283
8.	Diskussion und Ausblick.....	284
9.	Literatur.....	284

In Deutschland hängt die Wertschöpfung der verarbeitenden Industrie in besonderem Maße von der stabilen und sicheren Versorgung mit metallischen und mineralischen Rohstoffen ab. Von besonderer Bedeutung sind die versorgungskritischen Metalle, die für die Produktion vieler technischer Produkte erforderlich sind. Zu diesen kritischen Metallen zählen sowohl Antimon als auch Titan. Beide sind unter anderem in Additiven für Kunststoffgehäuse von Elektrogeräten enthalten, Antimontrioxid als Flammenschutzmittel, Titandioxid als Weißpigment. So könnte die Wiedergewinnung dieser beiden Rohstoffe durch das Recycling von Elektroaltgeräten (EAG) eine Alternative zur Versorgung aus natürlichen Rohstoffquellen darstellen.

Dieses Ziel verfolgt das vom BMBF geförderte Forschungsprojekt Add Resources, in dem technische Verfahren für die Rückgewinnung der Wertstoffe Titan und Antimon aus EAG entwickelt werden, um marktfähige Sekundäradditive für den Wiedereinsatz bereitzustellen. Diese Zielstellung des Projekts bedarf allerdings einer umfassenden Innovation. Zum einen ist Antimontrioxid in niedriger Konzentration vielfältig im Abfallstrom verteilt. Zum anderen dürfen nach geltendem Recht die entsprechenden Kunststoffe nur unter bestimmten Voraussetzungen verwertet werden. Alte bromierte Flammenschutzmittelsysteme, wie Polybromierte Diphenylether (PBDE), unterliegen als sogenannte POP (Persistent Organic Pollutants) strengen Regelungen und müssen sicher separiert und zerstört werden. Daraus lässt sich ableiten, dass nicht nur mineralische Additive aus der Abfallfraktion gewonnen, sondern auch bromierte Flammenschutzmittel aus der Kunststoffmatrix abgetrennt und zerstört werden müssen, um so das Verfahren durch die Vermarktung von Sekundärkunststoffen finanzieren zu können.

Das Projekt wird vom Fraunhofer Institut IVV koordiniert und gemeinsam mit den Partnern Flottweg SE, uve GmbH und Argus Additive Plastics GmbH bearbeitet. Der technologische Ansatz beruht auf dem lösungsmittelbasierten CreaSolv-Prozess, mit dem Zielkunststoffe wie Acrylnitrilbutadienstyrol (ABS) und Polystyrol (PS) aus EAG-Kunststoffabfällen gelöst werden, um diese nach Eliminierung bromierter Flammenschutzmittel zu hochwertigen Kunststoffrecyclaten zu verarbeiten. Im Rahmen von Add Resources wird der Prozess um ein neues Modul erweitert, das in der Lage ist, Titan- und Antimon-reiche Additivpartikel abzuscheiden und zu Sekundäradditiven aufzuarbeiten.

## 1. Wirtschaftsstrategische Rohstoffe und Schadstoffe in Kunststofffraktionen der Elektroaltgeräteaufbereitung

Aufgrund der rapiden Entwicklung im Sektor der Informationstechnologie haben Elektrogeräte eine zunehmend kurze Lebensdauer. Dies führt zu einem immensen Abfallstrom: Die Europäische Kommission berichtet für 2014 eine europäische EAG-Menge von 9,5 Millionen Tonnen (Deutschland 1,8 Millionen Tonnen) und prognostiziert für 2024 eine Größenordnung von 10,4 Millionen Tonnen (Deutschland 1,9 Millionen Tonnen) [3]. Die tatsächlich erfassten Mengen liegen allerdings deutlich niedriger. 2013 wurden in Deutschland z.B. nur 722.000 Tonnen gesammelt.

Neben den bekannten und weitgehend gut explorierten hochwertigen Wertstoffen wie Gold, Silber und Kupfer gibt es weniger beachtete Abfallbestandteile, die wirtschaftsstrategisch von besonderer Bedeutung sind.

### 1.1. Kunststoffe

Etwa 21 Ma.-% der Elektroaltgeräte bestehen aus Kunststoffen, von denen etwa 60 Prozent auf die Polymere PS, ABS oder Polypropylen (PP) fallen. Allerdings liegen die Kunststoffanteile in den Gerätekategorien Haushaltskleingeräte oder IT und Telekommunikation zum Teil auch deutlich höher (bis zu 58 Prozent) [3]. Wilts et al. [28] schätzen das Kunststoffaufkommen aus der deutschen Elektroaltgerätesammlung auf 193.000 t/a, mit 73.000 t/a an flammgeschützten Polymeren.

Das Wertstoffpotential ist immens. Allein durch die Verwertung von PS, ABS und PP könnten in Deutschland bei guter Recyclatqualität jährlich 100 Millionen Euro Umsatz generiert werden. Dies entspricht etwa einem Drittel des Umsatzes, der durch das Recycling von Kupfer aus EAG prognostiziert wird.



Bild 1: Elektroaltgeräte

### 1.2. Kritische Metalle

In einer grundlegenden Studie [17] wurden 13 kritische Metalle identifiziert, für die in Deutschland Risiken für eine sichere, wirtschaftliche und umweltverträgliche Versorgung mit mineralischen Rohstoffen gesehen wurden und/oder die für die deutsche Wirtschaft von besonderer technischer Bedeutung sind. Laut dieser Studie gehört Antimon neben Germanium und Rhenium zu den drei kritischsten Metallen für die deutsche Wirtschaft [17]. Antimon ist ein seltenes Element der Erdkruste. Wichtigstes Förderland von Antimon ist China (etwa 90 Prozent der Weltproduktion im Jahr 2010), die mit Abstand wichtigste Nutzungsform mit etwa 75 Prozent ist Antimontrioxid [4]. Dieses wird vorwiegend als Synergist halogenhaltiger Flammenschutzmittel in Kunststoffen, Gummi, Textilien und anderen brennbaren Materialien eingesetzt [1]. Laut der *Rohstoffrisikobewertung – Antimon* der Deutschen Rohstoffagentur (2013) entfallen 52,4 Prozent der in 2011 verwendeten 206.600 Tonnen auf die Applikation Flammenschutz. Untergeordnet wird Antimon zur Härtung von Bleikomponenten in Starterbatterien angewendet, für diese Applikation existiert aber eine funktionierende Kreislaufwirtschaft [4]. Elsner et al. [7] kalkulierten für Antimon bis zum Jahr 2030 – bezogen auf das Jahr 2006 – eine Erhöhung der globalen Bedarfssumme um Faktor 2,5.

Für Antimon wird nach Angaben der EU eine Recyclingquote von 28 Prozent erreicht [18]. Derzeit findet ein Antimonrecycling aber aus Bleilegerungen statt, nicht jedoch aus der Hauptanwendung des Metalls, aus flammgeschützten Kunststoffen.

Der Rohstoff Titan wird deutlich weniger kritisch eingestuft. Die geogene Versorgungslage mit Titan ist günstig, da es sehr häufig in der Erdkruste vorkommt, allerdings nur in sehr geringen Konzentrationen. Elsner et al. [7] berechnen für das Jahr 2030 für Titan eine Erhöhung der globalen Bedarfssumme um Faktor 3,4 – bezogen auf 2006. Damit wird auch für dieses Element, das vor allem als Mikrolegierungsbestandteil für Stahl aber auch als Weißpigment (Titandioxid,  $\text{TiO}_2$ ) Verwendung findet, in Zukunft ein Preisanstieg erwartet, der die betroffenen Industriezweige (Stahl- und Kunststoffbranche) belasten wird.

### 1.3. Schadstoffe

Kunststoffe in Elektroaltgeräten enthalten als vorsorgende Maßnahme zum Verbraucherschutz und zur Brandvorsorge häufig Flammenschutzmittel. In der Vergangenheit wurden dabei auch bromierte Flammenschutzmittel eingesetzt, die inzwischen als besonders besorgniserregende Substanzen bewertet werden. Neben den polybromierten Biphenylen (PBB) und Diphenylethern (PBDE, inklusive der Tetra-Hepta-BDE, OctaBDE und DekaBDE), die als Dioxinvorläufersubstanzen bereits in den 1990er Jahren kritisch diskutiert wurden, unterliegen inzwischen auch viele bromierte Flammenschutzmittel selbst, wie z.B. PBB, PBDE, Tetrabrombisphenol A (TBBP A) und Hexabromcyclododecan (HBCD), Sanktionen auf europäischer und globaler Ebene.

Weiterhin werden häufig auch Schwermetallverbindungen (Cadmium und Blei) und Phthalate (Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diisobutylphthalat (DIBP), Benzylbutylphthalat (BBP) und Dibutylphthalat (DBP)) in Kunststofffraktionen der EAG-Aufbereitung nachgewiesen [6, 23].

## 2. Gesetzliche und normative Rahmenbedingungen der Verwertung flammenschutzhaltiger Kunststoffe aus EAG

Kunststoffe in Elektrogeräten werden zur Verbesserung der Eigenschaften (z.B. Thermostabilität) und/oder aus sicherheitsrelevanten Gründen (z.B. Reduktion der Entflammbarkeit) mit Additiven ausgerüstet. Dazu wurden in der Vergangenheit zum Teil Substanzen eingesetzt, die inzwischen als besonders besorgniserregende Verbindungen (substances of very high concern, SVHC) oder als persistente organische Verbindungen (POP) gelistet wurden und gesetzlichen Richtlinien unterliegen.

### 2.1. Abfallrahmenrichtlinie

Die europäische Abfallrahmenrichtlinie [9] klärt generell den Umgang mit Abfällen zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit. Im Zusammenhang mit schadstoffhaltigen Kunststoffen aus EAG ist hier das Vermischungsverbot von

gefährlichen Abfällen zu nennen sowie die Listung zugelassener Beseitigungs- und Recyclingverfahren sowie die Festlegung gefahrenrelevante Eigenschaften der Abfälle [16]. Die Verordnung (EU) 2017/997 des Rates ändert 2008/98/EG hinsichtlich der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 *ökotoxisch*. Seitdem sind auch Abfälle als gefährlich einzustufen, die mindestens 0,25 Prozent des stark wassergefährdenden Tetrabrombisphenols enthalten [13]. Diese Substanz wurde in einer Flammschutzmittel-Screeningstudie mit 382 Monitor- und TV-Gehäusen als das bei weitem am häufigsten verwendete Flammschutzmittel in Monitorgehäusen identifiziert [24].

## 2.2. WEEE Richtlinie

In der WEEE Richtlinie [14] werden EAG definiert und kategorisiert. Darunter zählen z.B. Kühlschränke, Waschmaschinen, Staubsauger, Mobiltelefone und insbesondere auch die bekanntermaßen häufig flammgeschützten Geräte wie Großdrucker und Kopierer (Kategorie 4 Großgeräte) oder TV-Geräte und Computermonitore (Geräte-kategorie 2 Bildschirmgeräte). Die Richtlinie verpflichtet Hersteller und Importeure dazu, ausgediente Ware zurückzunehmen und dieser einer umweltfreundlichen Methode zur Verwertung zu unterziehen. Für die Kategorien 2 und 4 gilt dabei eine Verwertungsquote von 70 Prozent und eine Recyclingquote von 50 Prozent.

## 2.3. RoHS Richtlinie

Die RoHS II-Richtlinie [12] dient der Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. Sie regelt die Verwendung und das Inverkehrbringen von Gefahrstoffen in Elektrogeräten und elektronischen Bauelementen. Die Richtlinie regelt die Verwendung gefährlicher Additive in Elektrogeräten. Zu diesen Additiven zählen Substanzen wie Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether. Am 31. März 2015 wurden zusätzlich die Weichmacher DEHP, BBP, DBP und DIBP gelistet.

Entsprechend der RoHS Richtlinie ist Inverkehrbringen von Elektrogeräten, die mehr als 0,1 Ma.-% dieser Substanzen beinhalten, verboten. Für Cadmium-Verbindungen gilt ein Grenzwert von 0,01 Ma.-%. Damit ist auch der Einsatz von Sekundärkunststoffen für neue Elektrogeräte auf RoHS konforme Recyclate beschränkt.

## 2.4. REACH Verordnung

Mit der REACH-Verordnung [11] wird das Inverkehrbringen von Chemikalien innerhalb der EU geregelt. Inhalte sind die Registrierung, Evaluierung, Genehmigung und die Einschränkung von Chemikalien. Demnach müssen Substanzen mit mehr als einer Tonne Jahresproduktion bzw. jährlichen Handelsvolumen mit einem Datensatz zu physikochemischer, toxikologischer und ökotoxikologischer Bewertung registriert werden [27]. Dies geschieht durch die Erstellung eines Dossiers, in den Informationen zur Gesundheit und Sicherheit, Umweltrisiken sowie Risikobewältigungsmaßnahmen angegeben werden. Zuständig für die Einhaltung der Bestimmungen von Produzenten,

Händlern und Mitgliedsstaaten ist die European Chemicals Agency (ECHA). Diese überprüft die Dossiers in einem zweistufigen Verfahren, ob und inwieweit Risiken für Mensch und Umwelt bestehen [16]. Besonders besorgniserregende Stoffe (CMR-Stoffe (Carcinogenic, Mutagenic and toxic to Reproduction) und persistente, bioakkumulierend und toxische (PBT) Stoffe) setzt die ECHA zunächst auf die Kandidatenliste. REACH verpflichtet Unternehmen, ihre gewerblichen Kunden zu informieren, falls in ihren Erzeugnissen mindestens einer der in dieser Liste aufgeführten Stoffe in einer Konzentration von mehr als 0,1 Prozent enthalten ist. Die Kommission entscheidet dann über die Aufnahme einer Kandidatensubstanz in den Annex XIV (Genehmigungsliste). Die Verwendung von Substanzen der Genehmigungsliste kann erst nach einem Nachweis des Antragstellers über das Fehlen einer sichereren Alternative und der Ausführung von allen möglichen Kontrollen genehmigt werden. Bei Nichteinhaltung kann der Produzent bzw. Händler in der gesamten EU vom Markt ausgeschlossen werden [27].

Dekabromdiphenylether, eines der am häufigsten verwendeten bromierten Flamm- schutzmittel [24], wurde 2012 auf die Kandidatenliste gesetzt.

## 2.5. POP Verordnung

Die POP-Verordnung [10] regelt das Verbot und die Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von persistenten organischen Schadstoffen (POP). Ferner geht es um die Beschränkung der Freisetzungen solcher Stoffe und die Festlegung von Bestimmungen zur Entsorgung von Abfällen, die aus solchen Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch diese verunreinigt sind. POP-haltige Abfälle müssen so entsorgt werden, dass die darin enthaltenen persistenten organischen Schadstoffe zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden.

Für die Gruppe der polybromierten Diphenylether, die zum Teil als bromierte Flamm- schutzmittel in Elektrogeräten eingesetzt wurden, wird für tetra- bis hexabromierte PBDE ein Summengrenzwert von 0,1 Prozent angegeben.

## 2.6. CENELEC Standard TS 50625-3-1

Cenelec, das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung (franz. Comité Européen de Normalisation Électrotechnique), legt auf freiwilliger Basis europäi- sche Standards (EN) und technische Spezifikationen (TS) für bestimmte Bereiche der Elektronikbranche fest. Für das Recycling von Kunststoffen aus EAG empfiehlt CENELEC Sortierverfahren, die es ermöglichen, flammgeschutzarme Fraktionen zu erzeugen, die einen Richtwert von 2.000 mg/kg Gesamtbrom einhalten (TS 50625-3-1) [5]. Der Bromgehalt wird mittels Röntgenfluoreszenz-spektroskopie ermittelt [25] und garantiert auf Basis empirischer Validierungsdaten die Unterschreitung der in der RoHS-Direktive genannten Grenzwerte. Dieser Wert lässt sich nicht rechnerisch aus den vorgenannten Normen ableiten.

## 3. Marktbetrachtungen

### 3.1. Hemmnisse des Kunststoffrecyclings

Die Hauptprobleme des Kunststoffrecyclings aus EAG-Fractionen liegen in der Sortierung der unterschiedlichen Kunststoffe, der Abtrennung von inzwischen reglementierten Flammschutzadditiven und den geringen Erlösen, die durch Recyclate erzielt werden können. Gerade kleine und mittelständische Betriebe scheuen daher die hohen Investitionskosten für aufwändige Sortiertechnik in einem sich ständig ändernden Marktumfeld.

Zudem bestehen auch Markteintrittshürden aufgrund der hohen Qualitätsansprüche der kunststoffverarbeitenden Industrie an Sekundärkunststoffe. Daher wird das Wertstoffpotential der EAG-Kunststoffe derzeit nur selten genutzt und der Abfall meist kostenpflichtig thermisch verwertet oder mit sehr geringen Erlösen exportiert. Nur wenige Akteure in Deutschland nutzen EAG zum Kunststoffrecycling wie die bage plastics GmbH (früher WERSAG), allerdings mit begrenzter Kapazität (etwa 10.000 Jahrestonnen). In Europa werden insgesamt nur etwa 30 Prozent der Kunststoffe recycelt, während die anderen 70 Prozent entweder thermisch verwertet oder deponiert werden. [12]

### 3.2. Treiber des Recyclings

Allerdings steigt derzeit der Druck auf die Recyclingbetriebe die Kunststoffabfälle besser zu verwerten, da einerseits erhöhte Recyclingquoten gefordert werden (Quelle: Sitzung UBA2017) und andererseits China, der bislang größte Absatzmarkt für Kunststoffabfälle, für 2018 angekündigt hat, keine Altkunststoffe mehr anzukaufen [13].

Nach unserer Erfahrung wäre eine Vielzahl der Hersteller bereit, recycelten Kunststoff in ihren Produkten zu verwenden, sofern die Qualität und Versorgungssicherheit gegeben ist und der Preis nicht über dem der Kunststoffneuware liegt. Praktisch scheitert dieses Vorhaben aber häufig an der mangelnden Qualität der Recyclate.

Zudem hat das Konzept der *Circular Economy* in den letzten Jahren in Forschung, Politik, Wirtschaft und öffentlicher Wahrnehmung deutlichen Zuspruch erfahren. Angetrieben durch Kampagnen der McArthur Stiftung, die von Global Players der Industrie unterstützt wird (Unilever, Nike, Philips, Google, Renault), steigt die Nachfrage des produzierenden Gewerbes nach Kunststoffrohstoffen mit signifikanten Anteilen an post-consumer-Recyclaten. Dabei übersteigt der Kunststoffbedarf der Branche die Mengenpotentiale der EAG erheblich. Für die EU werden hier 47,8 Millionen Tonnen veranschlagt, davon 24,9 Millionen Tonnen für Deutschland. Die europäischen Bedarfe an PP, PS und ABS wurden von Consultic (2015) mit 8,6, 1,9 und 0,8 Millionen Tonnen pro Jahr abgeschätzt.

Neben vielfältigen Innovationen in der mechanischen Aufbereitungstechnik, der optischen Sortierung von Mahlgütern und im Bereich der Schmelzefiltration spielen lösungsmittelbasierte Konzepte eine zunehmend wichtige Rolle im Bereich des Kunststoffrecyclings, da sie sich für Herausforderungen eignen, die mechanische Ansätze nicht lösen können. Hier sind insbesondere die Trennung fest gefügter Verbunde oder die Entfrachtung von Altadditiven zu nennen. Während lösemittelbasierte Konzepte bereits erfolgreich in vielen kleintechnischen Studien getestet wurden, fehlte bislang

eine kommerzielle Umsetzung. In 2018 werden nun zwei industrielle CreaSolv-Anlagen gebaut, die künftig post-consumer Verbundverpackungen und post-consumer Dämmmaterialien (EPS mit bromiertem Flammenschutz) flammgeschützhaltigem zu reinen Polymeren aufbereiten werden [22, 26].

Ein weiterer Treiber für die Aufbereitung von kunststoffhaltigen Abfällen besteht in dem Bestreben, versorgungskritische Rohstoffe wie Antimon, Germanium unter anderem aus Sekundärrohstoffen zurückzugewinnen.

## 4. Laborversuche

Basierend auf umfangreichen Vorarbeiten [2] wurden im Labormaßstab Parametersätze erarbeitet, mit denen 1 bis 10 µm große mineralische Partikel effektiv aus Lösungen typischer EAG-Kunststoffe wie PS oder ABS abgetrennt werden können. Dazu wurden flammgeschützte Gehäusekunststoffe von EAG-Erstannahmestellen akquiriert und in geeigneten Flüssigkeiten gelöst. Bei guter Vorauswahl und Vorkonditionierung des Inputmaterials konnten 91 Prozent der Kunststoffe und über 95 Prozent des Antimons in Lösung genommen werden. Im gestuften Löseprozess wurden 70 Prozent ABS und 21 Prozent PS extrahiert. Aus den Extrakten wurden Labormuster erzeugt, die mittels FTIR auf Polymerreinheit geprüft wurden und sehr reine ABS und PS Qualitäten bescheinigten.

Aus den Polymerlösungen (ABS und PS getrennt) wurden in Laborzentrifugen Parameter herausgearbeitet, mit denen über das Sediment 80 bis 94 Prozent des Antimons aus der Lösung abgetrennt werden konnten. Exemplarisch ist in Bild 2 eine Versuchsreihe mit verschiedenen Zentrifugationsbeschleunigungen, Temperaturen und Kunststoffbeladungen dargestellt. Die umfangreichen Laborversuche ergaben schließlich, dass sich die Antimonabreicherung mit steigender Zentrifugalbeschleunigung, sinkender Lösungsviskosität und steigender Temperatur erhöht.

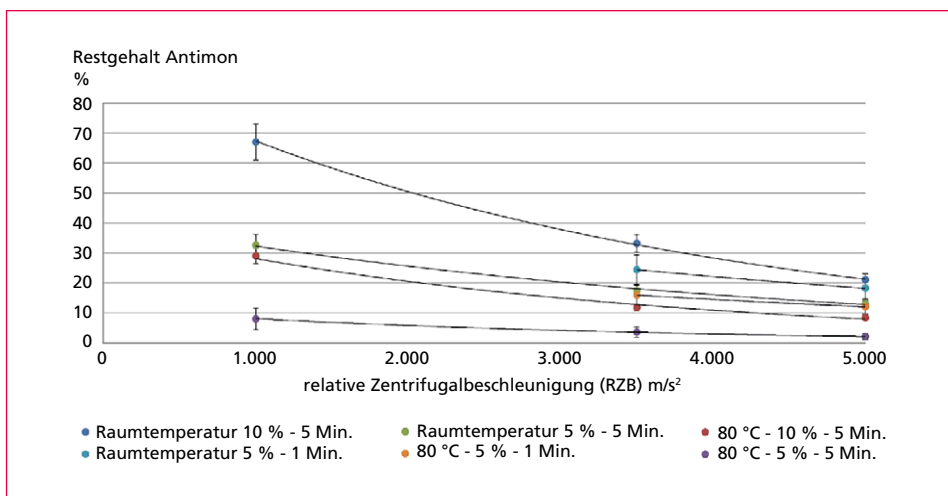


Bild 2: Zentrifugenversuche zur Bestimmung der Antimon-Restgehalte zum Zwecke der Festlegung geeigneter Verfahrensparameter



## 5. Technisches Verfahrenskonzept

Zur Rückgewinnung von Antimontrioxid und Titandioxid aus Kunststoffen der EAG Aufbereitung wurde am Fraunhofer IVV ein komplexes Verfahrenskonzept entwickelt, dass sich in bestehende Recyclingstrukturen integriert, die halogenhaltige Kunststoffe von halogenfreien separieren. Bild 3 zeigt das Konzept, beginnend mit der Behandlung bromhaltiger Kunststoffabfälle.

Der Prozess beginnt mit der Herstellung einer Suspension. Dazu werden die Zielkunststoffe ABS und PS in einem speziell formulierten Lösungsmittel spezifisch gelöst. Nicht lösliche Kunststoffe und andere Störstoffe wie Holz oder Gummi werden durch eine Filtration abgetrennt. Da das Lösungsmittel die Kunststoffmatrix der Zielkunststoffe auflöst, werden partikuläre Additive wie Titandioxid und Antimontrioxid freigesetzt. Diese können durch Anlegen einer Zentrifugalkraft aus der Polymerlösung abgetrennt werden. Im kleintechnischen Maßstab wurde dies durch eine Dekanterzentrifuge der Fa. Flottweg SE bewerkstelligt, welche in der Lage ist Partikel größer als 1,3 µm abzuscheiden.

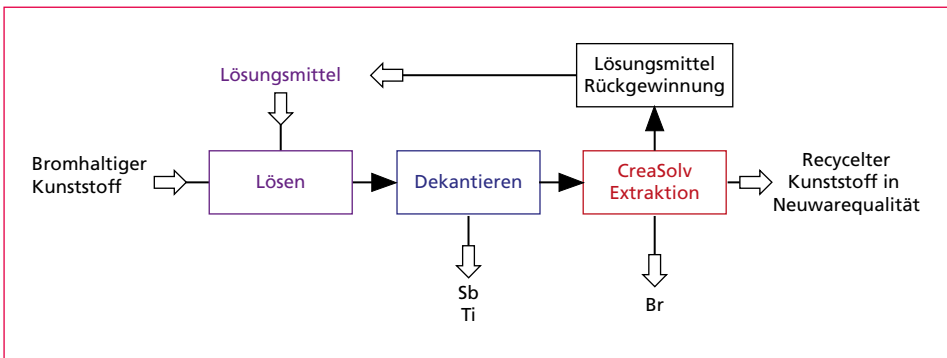


Bild 3: Verfahrenskonzept zur Rückgewinnung von Antimontrioxid und Titandioxid aus Kunststoffen der EAG Aufbereitung

Im anschließenden Schritt werden die bromierten Flammenschutzmittel in einer Extraktionsstufe aus der Polymerlösung herausgelöst und können einer sicheren Verwertung als RoHS-konformes Regranulat zugeführt werden. Dabei werden die nun füllstoff- und flammenschutzmittelfreien Polymere in einem letzten Schritt vom Lösungsmittel getrennt und granuliert. Das Lösungsmittel wird dabei zurückgewonnen, aufbereitet und steht für einen weiteren Recyclingzyklus zur Verfügung. Diese Verfahrensstufen wurden bereits in vorangegangenen Forschungsaktivitäten entwickelt und werden aktuell im europäischen CloseWEEE Projekt für spezifische EAG-Abfallströme optimiert.

## 6. Aufbereitung der Sekundäradditive

Vor einer Verwendung als Sekundäradditiv muss das durch den Dekanter abgetrennte Antimontrioxid- und Titandioxid-reiche Sediment weiter aufgereinigt werden, da es

noch Reste an Lösemitteln und Kunststoffen enthält. Das dazu verwendete Konzept ist in Bild 4 dargestellt.

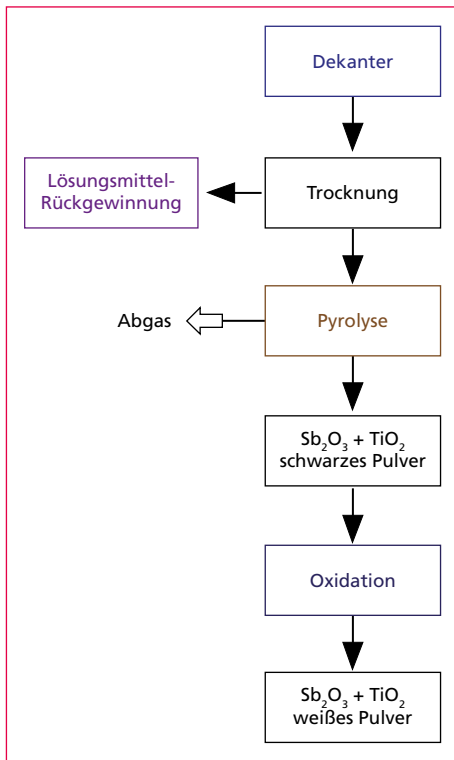


Bild 4: Verfahrenskonzept zur Aufreinigung des Antimontrioxid- und Titandioxid-reichen Sediments zum Sekundäradditiv

Nach der Abtrennung durch die Dekanterzentrifuge erhält man zunächst eine hochviskose Masse mit bis zu 70 Prozent Lösemittel, welches zunächst in einem Trocknungsschritt von dem Sekundäradditiv getrennt wird. Der Trocknungsrückstand enthält bis zu 65 Prozent Kunststoffe, die in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut Umsicht im iCycle Prozess thermo-chemisch entfernt wurden. Nach einer Feinvermahlung erhält man ein schwarzes Pulver, welches bereits als Sekundäradditiv verwendet werden kann.

Die schwarze Farbe resultiert aus den Fremdkunststoffen, welche bei der thermo-chemischen Behandlung zu Kohlenstoff umgewandelt wurde. Um ein weißes Sekundäradditiv zu gewinnen, wurde dieser in einem thermo-oxidativen Reaktionsschritt zu Kohlenstoffdioxid oxidiert.

Beide Produkte (Bild 5) wurden in der Folge eingehend analysiert und die Wiederverwendung als Sekundäradditiv geprüft.



Bild 5: Antimon- und Titanreiche Produkte vor und nach der thermo-oxidativen Reinigung

## 7. Eigenschaften der Sekundäradditive

Die Zusammensetzungen des schwarzen und des weißen Pulvers wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und sind in Bild 6 dargestellt. Das schwarze Pulver enthält im Gegensatz zum weißen Pulver 23 Prozent Kohlenstoff. Folglich ist der Gehalt des Hauptbestandteils Antimontrioxid im weißen Pulver mit 70 Prozent um 14 Prozent höher als im schwarzen Material. Entsprechend beinhaltet das weiße Pulver 18 Prozent Titandioxid während im schwarzen Pulver nur 14 Prozent zu finden sind. Des Weiteren wurden typische Kunststoff-Füllstoffe identifiziert wie Siliziumoxid und Kalziumverbindungen. Der hier nicht näher aufgeführte Rest besteht unter anderem aus Eisen, Kalium, Kupfer und Zinn und liegt bei unter 2 Prozent im schwarzen und bei etwa 3 Prozent im weißen Pulver. Der Bromgehalt liegt bei 0,5 Prozent für das schwarze Pulver und bei 0,01 Prozent für das weiße Pulver.

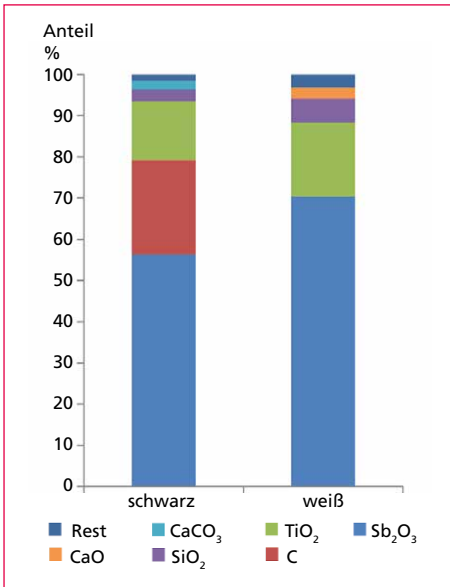


Bild 6: Mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Zusammensetzung der Sekundäradditivblends



Bild 7: Test des Sekundäradditivblends in einer mit einem bromierten Flammenschutzmittel ausgerüsteten Kunststofffolie; in der Kantenbeflammung zeigt sich anhand der geringeren Eindringtiefe im Vergleich zur Neuware (links) eine bessere Synergiewirkung durch das Sekundäradditiv (rechts)

Um die Wirksamkeit des Sekundäradditivs zu testen, wurden mit beiden Produkten, LD-PE Folien mit einer Stärke von 100  $\mu\text{m}$  hergestellt, welche typischerweise als Dampfbarrrieren in der Bauindustrie genutzt werden. Diese Folien wurden anschließend einer Kantenbeflammung nach DIN 4102 B2 unterzogen, um die Wirksamkeit der Sekundäradditive im Vergleich zu Antimontrioxid-Neuware zu prüfen. Dabei wird für eine definierte Zeit eine Flamme auf die Kante gerichtet. Anschließend wurde verglichen wie weit die Flamme in der Folie vordringen konnte.

Überraschenderweise konnte bereits durch das schwarze Sekundäradditiv Antimontrioxid-Neuware zu 100 Prozent substituiert werden, obwohl der Antimontrioxidgehalt bei lediglich 56 Prozent liegt (Bild 7). Auch mit dem weißen Sekundärmaterial konnten die guten Ergebnisse reproduziert werden. Das weiße Material war zudem optisch anspruchsvoller und kann aufgrund des geringeren Rußanteils leichter überfärbt werden.

Überraschenderweise konnte bereits durch das schwarze Sekundäradditiv Antimontrioxid-Neuware zu 100 Prozent substituiert werden, obwohl der Antimontrioxidgehalt bei lediglich 56 Prozent liegt (Bild 7). Auch mit dem weißen Sekundärmaterial konnten die guten Ergebnisse reproduziert werden. Das weiße Material war zudem optisch anspruchsvoller und kann aufgrund des geringeren Rußanteils leichter überfärbt werden.

## 8. Diskussion und Ausblick

Die Ergebnisse der durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten können belegen, dass die Aufbereitung von qualitativ hochwertigen und RoHS-, REACh- und CLP-konformen Sekundärpolymeren technisch möglich ist. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass durch die Aufbereitung eines Dekantersediments ein Sekundäradditivblend aus Antimontrioxid und Titandioxid hergestellt werden kann, das hervorragende Eigenschaften als Flammschutzmittelsynergist aufweist und primäres Antimontrioxid zu 100 Prozent substituieren kann.

Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wurde bereits von mehreren Marktteilnehmern evaluiert und kalkuliert ab Anlagengrößen von etwa 3.000 Jahrestonnen Prozesskosten (inkl. Anlagenabschreibung) von 500 bis 700 EUR pro Tonne je nach Standort und technischem Umfeld. Aufgrund der möglichen hohen Erlöse der hochwertigen Recyclate (> 1.000 EUR pro Tonne) sowie der zurzeit realisierten zuzahlungspflichtigen thermischen Entsorgung der Abfälle (aufgrund des Gehaltes besonders besorgniserregender Substanzen) ergeben sich in aller Regel positive Wirtschaftlichkeitsszenarien. Nachteilig wird bewertet, dass hohe Investitionen notwendig sind und noch keine industrielle Referenzanlage in Betrieb ist. Der letzte Aspekt wird 2018 durch den Bau der CreaSolv-Referenzanlagen für Bau-EPS (mit HBCD) und Verbundverpackungen entkräftet.

Die technisch mögliche Rückgewinnung von Antimontrioxidsubstituten wird ebenfalls wirtschaftlich positiv bewertet. Auf Basis typischer Anlagenkapazitäten für Elektroaltgeräte (3.000 bis 5.000 t/a) errechnet sich bei einem Anteil von 1,5 bis 2 Prozent Antimontrioxid im Input durch die Rückgewinnung ein zusätzlicher jährlicher Umsatz von 0,3 bis 0,7 Millionen Euro pro Anlage, wodurch sich die zusätzlichen Investitionskosten der hier beschriebenen Technologie schnell amortisieren.

Damit besteht aus Sicht der Autoren zurzeit kein Know-how-Defizit zur Verwertung von Kunststoffen und versorgungskritischen Rohstoffen aus EAG, sondern vielmehr ein Umsetzungsdefizit. Der Grund dafür liegt vielleicht in der Komplexität der notwendigen Verwertungsinfrastruktur. So besteht in Deutschland z.B. ein erheblicher Kapazitätsmangel für die Trennung flammschutzfreier und flammschutzhaltiger EAG-Kunststoffe, die erwiesenermaßen mit mechanischer Aufbereitungstechnik möglich ist und eine wirtschaftlich sinnvolle Vorstufe für die hier vorgestellte Technologie darstellt. Die entsprechenden Kapazitäten in zwei europäischen Nachbarländern (Coolrec, Niederlande und MGG Polymers, Österreich) sind gemeinsam 10-fach höher als die in Deutschland durch die bage plastics GmbH vorgehaltene Kapazität von etwa 10.000 Jahrestonnen. Allerdings schüren die aktuellen Bestrebungen zum Aufbau einer Kreislaufwirtschaft und die vom Umweltbundesamt und dem BMUB angestrebte Implementierung einer Behandlungsverordnung für Elektroaltgeräte Hoffnungen auf einen baldigen Innovationsschub in der EAG-Aufbereitungstechnik.

## 9. Literatur

- [1] Angerer, G. et. al.: ISI Schriftenreihe: Innovationspotenziale: Rohstoffe für Zukunftstechnologien – Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage, Fraunhofer IRB Verlag, 2009

- [2] Arends, D.; Schlummer, M.; Mäurer, A.; Markowski, J. und Wagenknecht, U.: Characterisation and materials flow management for waste electrical and electronic equipment plastics from German dismantling centres. *Waste Manag Res*, Bd. 33, S. 775-784, 2015
- [3] Beckmann, J.: Kunststoffe mit bromierten Flammenschutzmitteln aus Elektro- und Elektronik-(Alt)geräten. Augsburg, 2015
- [4] BGR: Rohstoffliche Steckbriefe: Antimon, 2013
- [5] CENELEC, CLC/TS 50625-3-1 Collection, logistics & treatment requirements for WEEE – Part 3-1, 2015-01-01
- [6] Cleres, S.; Wolz, G.; Lastennet, G.; Schlummer, M.; Golz, G.: Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and phthalates in waste polymer samples intended for mechanical recycling. *Organohalogen compounds* 71, S. 1.184-1.186, 2009
- [7] Elsner et al.: Elektronikmetalle – zukünftig steigender Bedarf bei unzureichender Versorgungslage? *Commodity Top News* Nr. 33, 2010.
- [8] Europäische Kommission: Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss den den Ausschuss der Regionen über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017. 13.9.2017
- [9] Europäische Kommission: Abfallrahmenrichtlinie. 2008/98/EG
- [10] Europäische Kommission: POP-Verordnung. EG/850/2004
- [11] Europäische Kommission: REACH-Verordnung. (EG) Nr. 1907/2006
- [12] Europäische Kommission: RoHS II-Richtlinie. 2011/65/EU
- [13] Europäische Kommission: Verordnung EU/2017/997 des Rates zur Änderung der Abfallrahmenrichtlinie
- [14] Europäische Kommission: WEEE-Richtlinie. 2012/19/EU
- [15] Fennemann, V.; Hohaus, C.; Kopka, J.-P.: *Circular Economy Logistics: für eine Kreislaufwirtschaft 4.0.* Fraunhofer IML Schriftenreihe. 2017. DOI: 10.24406/IML-N-470090
- [16] Goodship, V. (Hrsg.): *Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook*, Bd. nr. 30. Oxford, England; Philadelphia, PA: Woodhead Publishing Limited, 2012
- [17] IZT, adelphi: *Kritische Rohstoffe für Deutschland. Abschlussbericht im Auftrag der KfW Bankengruppe*, 2011
- [18] Magalini et al. (2014): Study in collection rates of waste electrical and electronic equipment (WEEE). Online verfügbar unter: [ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Final\\_Report\\_Art7\\_publication.pdf](https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Final_Report_Art7_publication.pdf) Zugriffen: 05-Dez-2017
- [19] Martens, H.: *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*. Heidelberg: Spektrum, Akad. Verl, 2011
- [20] Peeters, J. R.; Vanegas, P.; Tange, L.; Van Houwelingen, J.; Duflou, J. R.: Closed loop recycling of plastics containing Flame Retardants. *Resources, Conservation and Recycling*, Bd. 84, S. 35–43, 2014
- [21] *Plastics Europe: Plastics-the facts 2016*, Plastic Europe, Frankfurt, Germany, 2016
- [22] *PolystyreneLoop: Newsletter Dezember 2017*. Online verfügbar unter: <https://polystyreneloop.org/news/newsletter-december-2017>. Zugriffen: 21-Dez-2017
- [23] Schlummer, M.; Gruber, L.; Mäurer, A.; Wolz, G.; van Eldik, R.: Characterisation of polymer fractions from waste electric and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* Vol. 67, S.1866-1876, 2007
- [24] Sindiku, O.; Babayemi, J.; Osibanjo, O.; Schlummer, M.; Schlupe, M.; Watson, A.; Weber, R.: Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria. *Environmental Science and Pollution Research* 22, S. 14489-14501, 2015

- [25] UNEP: Guidance on best available techniques and best environmental practices for the recycling and disposal of waste containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. S. 111, Jan. 2017
- [26] Unilever: Unilever develops new technology to tackle the global issue of plastic sachet waste, Unilever global company website. Online verfügbar unter: <https://www.unilever.com/news/Press-releases/2017/Unilever-develops-new-technology-to-tackle-the-global-issue-of-plastic-sachet-waste.html>. Zugegriffen: 05-Dez-2017
- [27] Williams, E.S.; Panko, J.; Paustenbach, D. J.: The European Union's REACH regulation: a review of its history and requirements. *Critical reviews in toxicology*, Bd. 39, S. 553–575, 2009
- [28] Wilts, H.; Gries, N.; Dehne, I.; Oentjen-Dehne, R.; Buschow, N.; Sanden, J.: Entwicklung von Instrumenten und Maßnahmen zur Steigerung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen – mit Schwerpunkt Sekundärkunststoffe. Umweltbundesamt, Texte 65/2016, Dessau-Roßlau, 2016