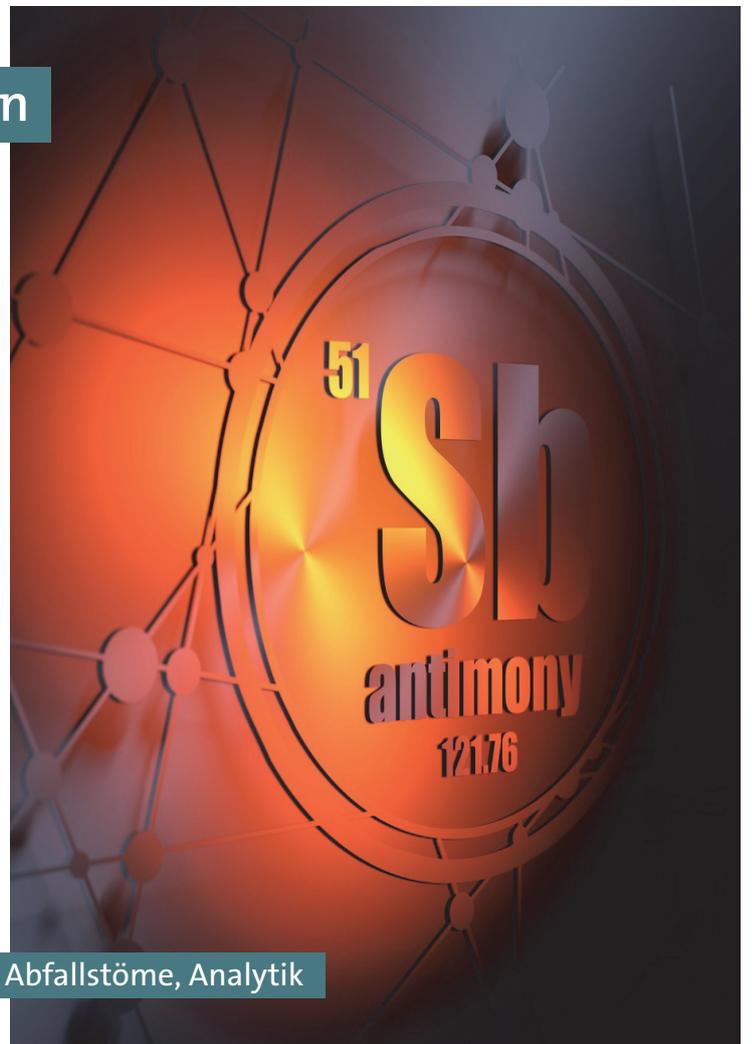


Antimon



Anwendung, Abfallstrome, Analytik

ANTIMON

Anwendung, Abfallströme, Analytik

Bettina Liebmann

Maria Tesar

Projektleitung

Bettina Liebmann

AutorInnen

Bettina Liebmann, Maria Tesar

Übersetzung

Brigitte Read

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Elisabeth Riss

Umschlagfoto

© JEGAS RA – Fotolia.com

Das Umweltbundesamt dankt den österreichischen Betreibern von Abfallverbrennungsanlagen für die Bereitstellung von Probenmaterial und Informationen für den Laborvergleichsversuch. Dem Umweltbundesamt Ringversuchsteam unter der Leitung von Monika Denner sei für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung des Laborvergleichsversuchs gedankt, ebenso wie den teilnehmenden Labors. Dank geht auch an Helga Stoiber für die Einführung in die Problemstellung und an Maria Uhl für die Hilfestellung zum chemikalienrechtlichen Aspekt.

Diese Publikation wurde im Auftrag vom Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT), Sekt. I, Abt. 5: Anlagenbezogene Wasserwirtschaft im Rahmen des Projekts „Antimon – Vorkommen, Auftreten in Abfall, Analytik (11058)“ erstellt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Das Umweltbundesamt druckt seine Publikationen auf klimafreundlichem Papier.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2019

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-509-1

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	8
1 EINLEITUNG	11
2 VERWENDUNG VON ANTIMON	12
2.1 Anwendungen	12
2.1.1 Flammenschutzmittel	13
2.1.2 Metallurgie	13
2.1.3 Kunststoffe	13
2.1.4 Glas und Keramik	14
2.2 Antimonanteil in Materialien	14
2.3 Marktentwicklung Antimon	15
2.4 Alternativen zu Antimon	16
3 ANTIMON IN ABFALLSTRÖMEN	18
3.1 Elektroaltgeräte	18
3.2 Restmüll (gemischter Siedlungsabfall)	20
3.3 Rückstände aus der mechanischen Aufbereitung	22
3.4 Klärschlamm	23
4 ANTIMON IN DER ABFALLVERBRENNUNG	24
4.1 Verhalten bei der Verbrennung	24
4.2 Minderung von Antimon im Abwasser	24
5 LABORVERGLEICHSVERSUCH ANTIMON	26
5.1 Vorerhebung Antimonemissionen in Abwasser	26
5.2 Analytik von Antimon in Wasser	26
5.3 Beschreibung des Laborvergleichsversuchs	27
5.3.1 Teilnehmer und Zeitplan	27
5.3.2 Proben für den Laborvergleichsversuch	28
5.3.3 Probenvorbereitung	28
5.3.4 Analysenverfahren	29
5.4 Ergebnisse des Laborvergleichsversuches	29
6 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	34
7 LITERATURVERZEICHNIS	35

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht zielt darauf ab, die wichtigen Eintragsquellen von Antimon in Abfallverbrennungsanlagen zu beschreiben und mögliche Ursachen für steigende Antimonfrachten zu ermitteln. Antimon gelangt über die nasse Rauchgaswäsche ins Abwasser, welches anschließend verschiedene Stufen der Abwasserreinigung durchläuft. Die Regelung für Wasseremissionen gemäß Abwasseremissionsverordnung Verbrennungsgas sieht derzeit einen Grenzwert von 0,2 mg/l Antimon vor. Wie gut geeignet verschiedene chemisch-analytische Untersuchungsverfahren sind, um diesen Grenzwert zu überprüfen bzw. mit welcher Variabilität des ermittelten Antimongehalts im Abwasser zu rechnen ist, wurde im Rahmen eines Laborvergleichsversuches untersucht.

Antimon (Sb) bzw. Antimonverbindungen wie Antimontrioxid oder Antimonsulfid sind Bestandteile vieler Produkte des täglichen Bedarfs und finden sich in unterschiedlichen Materialien. Neben der Hauptanwendung als Flammschutzmittel in Kunststoffen und Textilien wird Antimon auch im metallischen Bereich für Blei-Säurebatterien oder Bleilegierungen eingesetzt. Antimon und einige seiner Verbindungen stehen unter Verdacht gesundheitsschädlich zu sein.

In Hinblick auf den Eintrag von Antimon in Restmüllverbrennungsanlagen wurden folgende Abfallströme als relevant ermittelt:

- Elektroaltgeräte bzw. Fraktionen aus deren Aufbereitung,
- Restmüll/gemischte Siedlungsabfälle,
- Rückstände aus der mechanischen Aufbereitung und
- zu einem geringeren Teil auch kommunaler Klärschlamm.

Die Antimonfracht im derzeitigen Inlandsaufkommen an Elektroaltgeräten wird mit 85 t/a geschätzt; jene in importierten Elektroaltgerätefraktionen mit mind. 38 t/a. Es wird davon ausgegangen, dass diese Fracht zum überwiegenden Teil in Müllverbrennungsanlagen (MVA) eingebracht wird. Dies gilt auch für weitere etwa 56 t Antimonfracht aus Restmüll sowie etwa 8,5 t Antimon aus Shredderückständen von Altfahrzeugen. Die mit kommunalem Klärschlamm in Verbrennungsanlagen eingebrachte Antimonfracht wird mit 1,7 t/a geschätzt.

Die zusätzlichen Antimonfrachten über Rückstände aus der mechanischen Aufbereitung von Kabeln, von Sperr- und Gewerbemüll sowie aus der Produktion von Ersatzbrennstoffen konnten mangels Daten zu durchschnittlichen Antimonkonzentrationen derartiger Abfälle/Fraktionen nicht ermittelt werden.

Folgende Entwicklungen der letzten Jahre könnten zu einem steigenden Eintrag an Antimon in österreichische Müllverbrennungsanlagen geführt haben:

- Kontinuierlich steigendes Aufkommen an Elektroaltgeräten, insbesondere den mit Antimon besonders belasteten Kleingeräten¹,
- zusätzliche Importe von Elektroaltgerätefraktionen, welche in Österreich behandelt werden,

Ziele und Inhalt

Antimon-Anwendungen

Antimoneintrag in Müllverbrennungsanlagen

Ursachen für steigende Sb-Frachten in MVAs

¹ 2016: + 80 % im Vergleich zu 2008

- verschärfte gesetzliche Vorschriften² betreffend Verbot des Recyclings von flammgeschützten Kunststoffen aus Elektroaltgeräten und damit Umleitung dieser Fraktionen in die Verbrennung,
- steigende Anteile an Kunststoffen³ und Textilien⁴ im Restmüll.

**Antimon im
Abwasser**

Es wird prognostiziert, dass der Verbrauch von Antimon in den kommenden Jahren auf einem stabilen bis leicht ansteigenden Niveau bleibt. Unter dieser Voraussetzung, aber auch im Fall einer Absenkung des Grenzwertes, wären spezifisch auf die Minderung von Antimon abzielende Technologien der Abwasserreinigung wichtig. Der Einsatz von eisenbasierten Adsorptionsmitteln erscheint vielversprechend.

Sollte es hingegen, wie im Jahr 2011, erneut zu einem Anstieg des Rohstoffpreises kommen oder sollten etwaige chemikalienrechtliche Beschränkungen auf EU-Ebene eingeführt werden, könnten die Antimon-Verbrauchsmengen zurückgehen. Damit würde der Umstieg auf alternative Stoffe begünstigt und die Antimonfrachten in den Einsatzfraktionen der Abfallverbrennungsanlagen würden mittel- bis langfristig zurückgehen.

**vergleichende Sb-
Untersuchung**

In einem Laborvergleichsversuch wurden verschiedene chemisch-analytische Untersuchungsverfahren angewendet, um die Variabilität des ermittelten Antimongehalts in Abwasser zu vergleichen und die erzielbaren Bestimmungsgrenzen zu beurteilen. Dazu wurden acht Wasserproben – überwiegend reale Abwasserproben nach der Abwasserreinigung – unter vielfältigen, praxisnahen Bedingungen untersucht. Die acht teilnehmenden Labors wandten unterschiedliche Probenvorbereitungsverfahren an und analysierten mit Atomabsorption-, Atomemission- bzw. Massenspektrometrie (AAS, ICP-OES, ICP-MS).

**Grenzwertüber-
prüfung durch AAS,
ICP-OES, ICP-MS**

Die in der Praxis erzielbaren Bestimmungsgrenzen jeder der Analysemethoden AAS, ICP-OES und ICP-MS reichen aus, um den Grenzwert von 0,2 mg/l Antimon zu überprüfen. Im Fall einer Absenkung des Abwassergrenzwertes wäre die Bestimmung mittels ICP-MS zu bevorzugen.

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse trotz der großen Vielfalt an Untersuchungsverfahren. In Konzentrationsbereichen, die für die Grenzwertüberprüfung relevant sind (über 0,05 mg/l Sb), lag die relative Vergleichsstandardabweichung der Labormittelwerte von zehn unterschiedlich ermittelten Antimongehalten bei 12–16 %. Der vorliegende Laborvergleichsversuch weist darauf hin, dass der Einfluss der Probenvorbereitung oder der eingesetzten Analysemethode auf das Untersuchungsergebnis der untersuchten Abwasserproben gering ist bzw. dass es keinen systematischen Mehr- oder Minderbefund von Antimon gibt.

Fazit

Als Flammschutzmittel und Hilfsstoff in der Kunststoffherstellung ist Antimon Bestandteil vieler Materialien, die am Ende ihres Lebenszyklus den Weg in die Abfallverbrennung finden. Schätzungen zufolge gelangen jährlich mehr als 190 t

² Vorgaben zum Umgang mit Kunststoffen aus Elektroaltgeräten gemäß Abfallbehandlungspflichtenverordnung

³ In der Steiermark stieg der Kunststoffanteil von 1998 bis 2013 um 24 %, in Wien von 1991 bis 2015 um 75 %

⁴ In der Steiermark stieg der Anteil an Textilien von 1998 bis 2013 um 46 %.

Antimon in österreichische Abfallverbrennungsanlagen, mit stabiler bis leicht steigender Tendenz. Über die nasse Rauchgaswäsche wird Antimon im Abwasser gelöst. Um die Antimonemission über das Wasser zu reduzieren, bieten sich insbesondere eisenbasierte Adsorptionsmittel in der Abwasserreinigung an. Zur Überprüfung des Grenzwertes von 0,2 mg/l Antimon im Abwasser sind alle gängigen Untersuchungsverfahren gleichermaßen gut geeignet. Bei weiterhin steigenden Antimonfrachten in den Einsatzmaterialien der Abfallverbrennung oder aber im Fall einer Absenkung des Emissionsgrenzwertes sollte bei Anlagen mit nasser Rauchgaswäsche besonderes Augenmerk auf die optimale Abwasserreinigung gelegt werden. Zur Überprüfung eines tieferen Grenzwertes sind Untersuchungsmethoden mit niedriger Bestimmungsgrenze nötig, hierfür steht die ICP-MS zur Verfügung.

SUMMARY

- Aims and content*** The aim of this report is to describe the main sources of antimony concentrations in inputs to waste incineration plants and to identify possible causes of rising loads of antimony. Antimony enters wastewater through wet flue gas cleaning systems. The wastewater is then passed through various stages of wastewater treatment. Current regulations according to the Wastewater Emissions Ordinance for flue gas specify a maximum concentration of 0.2 mg/l for antimony in wastewater. How well suited different chemical-analytical test methods are for verifying this concentration limit, and how much variability can be expected in antimony concentrations determined in wastewater has been examined within the scope of an inter-laboratory comparison testing exercise.
- Uses of antimony*** Antimony (Sb) and antimony compounds (such as antimony trioxide and antimony sulphide) are contained in many everyday products and can be found in a variety of materials. In addition to its main use as a flame retardant in plastics and textiles, antimony is also used in the metal industry for lead-acid batteries or lead alloys.
- Antimony inputs to waste incinerators*** The following waste flows have been identified as relevant for inputs of antimony to residual waste incinerators:
- waste electrical and electronic equipment (WEEE) or fractions from WEEE treatment,
 - residual waste / mixed municipal waste,
 - residues from mechanical treatment and,
 - to a lesser extent, municipal sewage sludge.
- The antimony load generated by current domestic amounts of waste electrical and electronic equipment is estimated at 85 t/a, the antimony load generated by imported WEEE fractions at a minimum of 38 t/a. It is assumed that most of this load finds its way into waste incineration plants (WIPs). This is also true for another 56 t (approximately) of antimony from residual waste and for approximately 8.5 t of antimony in shredder residues from end-of-life vehicles. The Sb load which enters waste incinerators with municipal sewage sludge is estimated at 1.7 t/a.
- It has not been possible to determine any additional antimony loads generated by residues from mechanical treatment of cable, bulky and commercial waste, or from secondary fuel production, due to a lack of data on the average antimony concentrations of these wastes/fractions.
- Causes of rising Sb loads in WIPs*** The last few years have seen an increase in inputs of antimony to Austrian waste incineration plants. This may be due to the following developments:
- continual increase in the volumes of waste electrical and electronic equipment, especially antimony-contaminated small devices
 - additional imports of WEEE fractions which are treated in Austria
 - stricter legal regulations prohibiting the recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment; as a consequence, these plastics are now sent to incinerators
 - increasing proportions of plastics and textiles in residual waste

Antimony consumption is projected to remain stable or to increase slightly in the next few years. In this case, but also in the event of a decrease in the concentration limit, wastewater treatment technologies aimed specifically at a reduction of antimony concentrations would be essential. The use of iron-based adsorbents appears to be a promising technique.

However, if raw material prices were to rise again, as in 2011, or if any legal restrictions on chemicals were to be introduced at EU level, there could also be a decline in antimony consumption. This would encourage a switch to alternative materials and reduce antimony loads in input fractions to waste incineration plants.

In an inter-laboratory comparison exercise, different chemical-analytical test methods were applied to compare the variability of antimony concentrations determined in wastewater, and to assess achievable limits of quantitation. For this purpose, eight water samples (mainly real wastewater samples, after wastewater treatment) were analysed under a variety of practical conditions. Different sample preparation procedures were applied by the eight participating laboratories, and atomic absorption, atomic emission and mass spectrometry (AAS, ICP-AES, ICP-MS) were used to perform the analyses.

The limits of quantitation of each of these analytical methods (AAS, ICP-AES und ICP-MS) that are achievable in practice are sufficient to verify the concentration limit for antimony of 0.2 mg/l. In the event of a decrease in the wastewater limit value, the ICP-MS technique would be preferable.

What is remarkable is the good agreement between the results despite the wide variety of the test methods. In the concentration ranges that are relevant for limit value verification (Sb above 0.05 mg/l), the relative reproducibility standard deviation of the averages of ten Sb concentrations (determined using different methods) was 12-16%. The inter-laboratory comparison thus shows that the influence of sample preparation, or of the chosen analytical method, on the test result is low for the tested wastewater samples, and that there is no systematic increase or decrease in the levels of antimony.

As a flame retardant and auxiliary material in the production of plastics, antimony is used as a component in a number of materials that find their way into waste incineration at the end of their life cycle. It is estimated that more than 190 tonnes of antimony end up in Austrian waste incineration plants each year. The trend is stable or slightly rising. Antimony is released to wastewater through wet flue gas cleaning. In order to reduce emissions of antimony to water, iron-based adsorbents are particularly suitable in waste water treatment. All analytical procedures routinely applied are equally well suited to verify the limit value for antimony in wastewater (0.2 mg/l). Should the antimony loads in the input materials for waste incineration plants continue to rise, or if there were to be a decrease in the emission limit value, special attention should be paid to optimal wastewater treatment at plants with wet flue gas cleaning systems. In case of a lower concentration limit, testing methods with a lower quantification limit would be necessary for verification. ICP-MS is available for this purpose.

Antimony in wastewater: developments

A comparative study of Sb

Verifying the concentration limit using AAS, ICP-OES, ICP-MS

Conclusion

1 EINLEITUNG

Seit einigen Jahren beobachten die Betreiber von österreichischen Abfallverbrennungsanlagen einen Anstieg des Antimongehaltes im Abwasser aus der Rauchgasreinigung. Die Ursachen hierfür sind nicht geklärt. Bei der Verbrennung von antimonhaltigem Abfall können die Schadstoffe über eine nasse Rauchgaswäsche in das Abwasser gelangen. In Österreich greift hier die spezifische Abwasseremissionsverordnung (AEV Verbrennungsgas) mit einem Grenzwert von 0,2 mg/l Antimon. Die überwiegende Mehrzahl der österreichischen Abfallverbrennungsanlagen verfügt über Nasswäscher zur Rauchgasreinigung.

Die entsprechenden Vorgaben auf EU-Ebene sind im Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (BREF WI)⁵ zusammengefasst, in diesem Dokument sind auch die Beobachtungen über den steigenden Antimongehalt seitens Österreich dokumentiert. Als vorrangige Eintragsquellen wurden PET-Abfälle (Antimon als Katalysator bei der Polymerherstellung), Textilien (Antimon als Flammschutzmittel) oder auch Bremsbeläge genannt. Es wurde vermerkt, dass Abfallverbrennungsanlagen, welche einen Adsorptionsprozess in der Abwasserreinigung einsetzen, geringere Antimonemissionen aufwiesen.

Im vorliegenden Bericht werden die Ursachen für den seit Jahren ansteigenden Antimongehalt in Abwässern von Abfallverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgaswäsche eingegrenzt. Der Fokus wird dabei auf die Einsatzstoffe in der Verbrennung gelegt, wie z. B. gemischter Siedlungsabfall. Zur Abschätzung der Antimonfrachten werden die Anwendungen von Antimon beleuchtet und in weiterer Folge ausgewählte Abfallströme und deren Entwicklung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sowie die in Verbrennungsanlagen eingebrachten Mengen in den letzten Jahren betrachtet.

Als Ergänzung zur Literaturerhebung wurde ein Laborvergleichsversuch durchgeführt, um den möglichen Einfluss der chemisch-analytischen Untersuchungsmethode auf das Antimonmessergebnis in realen Abwasserproben zu bewerten. Es wurde darauf geachtet, eine möglichst große Vielfalt an Verfahren der Probenvorbereitung (z. B. Filtration, Säureaufschluss) und der Bestimmungsverfahren von Antimon mittel Atomabsorptions-, Atomemissions- bzw. Massenspektrometrie zu vergleichen.

Ursachen für steigende Sb-Gehalte im Abwasser

Laborvergleichsversuch Sb-Analytik

⁵ <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/wi.html>

2 VERWENDUNG VON ANTIMON

Aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften ist Antimon Bestandteil vieler Produkte des täglichen Bedarfs.

In den folgenden Kapiteln werden die Anwendungsgebiete und Konzentrationsbereiche von Antimon und Antimonverbindungen, wo verfügbar, zusammenfasst. Diese Erkenntnisse dienen als Basis für die Abschätzung von Antimonfrachten für ausgewählte Abfallströme in Österreich.

2.1 Anwendungen

relevante Antimonverbindungen

Über eine Datenbank⁶ der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) sind die Mengen der im Europäischen Wirtschaftsraum produzierten bzw. importierten Antimonverbindungen zugänglich. In der EU ist neben Antimon vor allem Antimontrioxid (ATO) relevant. In geringeren Mengen als ATO sind neben Antimonsulfid (< 1.000 t/a) noch Natriumantimonat (< 100 t/a) und Antimontrichlorid (< 10 t/a) zu nennen, welche in den Bereichen Reib- und Bremsbeläge, Pyrotechnik und Glasherstellung eingesetzt werden.

Hauptanwendung Flammenschutzmittel

Tabelle 1 zeigt einen Überblick der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzen. Die beiden Hauptanwendungen von Antimon und seinen Verbindungen sind der Einsatz als Flammenschutzmittel sowie in Blei-Säurebatterien, gefolgt von Bleilegierungen, Anwendungen in der Kunststoffindustrie sowie in der Herstellung von Glas und Keramik (BAUA 2018, EURAR 2008, KARLSSON 2017, SCHMIDT 2013a; siehe Abbildung 1).

Tabelle 1: Einsatzgebiete von Antimon und mengenmäßig relevanten Antimonverbindungen in der EU
(Quelle: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>).

Substanz	Anwendungen
Antimon	Industrielle Verwendung zur Herstellung von Antimontrioxid/Antimonsulfid; Härtung von Blei- und Zinnlegierungen, Legierungsbestandteil im Präzisionsguss (Gussindustrie), Munition, Batterien, Rohre, Bleche, Kabelummantelungen, Kohlenstoffgraphitwerkstoffe, Pumpen und Dichtungen, Explosivstoffe
Antimontrioxid (ATO)	Industrielle Verwendung zur Herstellung von Glas, Glasuren, funktionellen Keramiken und Halbleitern. Feste Pigmente, Farben, Beschichtungen, Keramik, Bremsbeläge und Feinchemikalien. Verwendung in der Kunststoff- und Gummiindustrie, für die Herstellung von flammfesten und flammhemmenden Textilien und Kunststoffen Konsumprodukte: Textilrückenbeschichtungen, Erzeugnisse aus feuerbeständigen Polyester/PET-Textilien
Antimonsulfid	Herstellung von Reib- und Bremsbelägen, Pigmenten; Pyrotechnische Rezepturen
Natriumantimonat	Industrielle Anwendung in der Entfärbung und Läuterung von speziellen Gläsern (Monitore, Flachglas, optische Gläser); Flammenschutzmittel

⁶ <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>

2.1.1 Flammschutzmittel

Das Haupteinsatzgebiet von Antimon im nicht-metallischen Bereich ist die Kunststoffindustrie. In bestimmten flammfesten oder flammhemmenden Kunststoffen werden Antimonverbindungen in Kombination mit halogenierten Flammschutzmitteln eingesetzt, um deren Effizienz zu steigern (z. B. PE, PP, PU).

Kunststoffindustrie

Im Fall von PVC wird Antimon ohne zusätzliches Flammschutzmittel zugesetzt, da das Halogen (Chlor) bereits im Kunststoff vorliegt. Antimonhaltige Kunststoffe sind unter anderem im Elektronik- und Elektrogerätebereich, in Baumaterialien und in Spielzeug enthalten.

Bedeutende Einsatzgebiete für flammhemmende/flammgeschützte Textilien sind der Fahrzeugbau (Autoteppich, Autositzbezug), der Wohnbau (Vorhänge, Teppiche, Möbel, Matratzen), der Elektrobereich (Kabelumhüllungen) oder auch Kindertextilien. Die flammhemmende Eigenschaft von Antimon wird auch in Farben genutzt.

2.1.2 Metallurgie

Im metallurgischen Bereich wird Antimon als Bestandteil in Blei- und Zinnlegierungen verwendet. Es findet sich zum überwiegenden Teil in Blei-Säure-Batterien, aber auch in Ummantelungen von Erdkabeln, in Lötzinnen und Weichloten und in der Halbleiterindustrie. Die zuletzt genannten Anwendungsbereiche können – neben flammgeschützten Kunststoffen – zu den hohen Antimonkonzentrationen in Elektronikschrott-Fractionen beitragen (KREINDL 2007).

Blei- und Zinnlegierungen

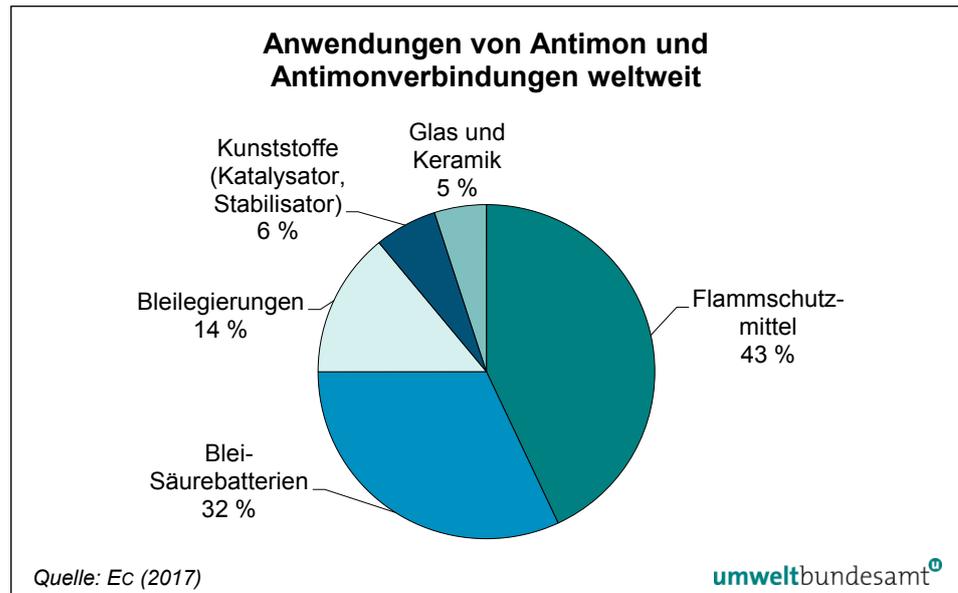
2.1.3 Kunststoffe

Die Antimonverbindungen dienen als Katalysator in der PET- und Polyester-Herstellung oder als Vulkanisiermittel in der Gummiindustrie. Mit antimonhaltigen Weißpigmenten werden z. B. Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen gefärbt.

2.1.4 Glas und Keramik

Die weiteren Einsatzgebiete liegen in der Glasherstellung zum Entfärben und Läutern von Gläsern wie TFT⁷-Glas für LCD-Monitore oder für optische Gläser. Ein kleinerer Teil der Antimonverbindungen wird als Pigment (weiß, schwarz, zinnober, gelb, orange), zur verbesserten Deckkraft von bleifreien Glasuren, in Emaille oder Spezialkeramik eingesetzt.

Abbildung 1:
Anwendungen von
Antimon und
Antimonverbindungen
weltweit (Stand: 2014).



2.2 Antimonanteil in Materialien

Daten zu mittleren Antimonkonzentrationen je Material oder Produkttypus konnten nicht erhoben werden. Stattdessen werden einzelne Antimonkonzentrationen, die in Materialien oder Produkten festgestellt wurden, aus unterschiedlichen Datenquellen exemplarisch zusammengestellt.

bis zu 25 % Sb in Kunststoffen

Weltweit steigender Verbrauch

- Kunststoffe mit antimonhaltigen Flammenschutzmitteln sind in Elektro- und elektronischen Geräten, in Kabeln, in Automobilteilen, in Baumaterialien und Verpackungsmaterialien zu finden. Der Konzentrationsbereich von Antimontrioxid im Polymer wird mit bis zu 8 % angegeben, in Einzelfällen bis zu 25 % (EURAR 2008).
- PET-Kunststoffe enthalten etwa 150–300 mg/kg Antimon (EURAR 2008, KARLSSON 2017).
- Schätzungen der Industrie zufolge sind bei Elektrogeräten zwischen 12 % (210.000 t, Wert aus 2001) und 30 % (450.000 t, Wert aus 2002) der eingesetzten Kunststoffe mit Flammenschutzmitteln versehen (beispielsweise in Computern, Monitoren, Druckern, Kopierern, TV-Geräten und diversen Haushaltsgeräten; EURAR 2008). Der Anteil von Antimon im Endprodukt liegt bei 1–7 % (ÖKOINSTITUT 2018).

⁷ Thin film transistor

- Textilien mit antimonhaltigen Flammenschutzmitteln enthalten üblicherweise 4–6 % Antimontrioxid. In flammhemmenden Beschichtungen (Rückseitenbeschichtungen) liegt der Anteil mit bis zu 24 % bedeutend höher (EURAR 2008).
- Bei Einsatz von Antimon in der Glasherstellung beträgt der Gesamtgehalt im Endprodukt üblicherweise 0,8 % (EURAR 2008).
- Der Gehalt von Antimon in Bremsbelägen hat sich im Zeitraum 2003–2011 laut einer Studie des LfU Bayern drastisch reduziert. In willkürlich ausgewählten Bremsbelägen verschiedener Fabrikate betrug der mittlere Elementgehalt 2003 noch 20.000 mg/kg Sb (2 %), im Jahr 2015 war er auf etwa 2.500 mg/kg Sb (0,25 %) abgesunken (BLFU 2017).

Bremsbeläge als Sb-Quelle vernachlässigbar

2.3 Marktentwicklung Antimon

Der globale Antimonverbrauch ist zwischen 2001 und 2011 stetig angestiegen (siehe Abbildung 2). Die Europäische Kommission listet Antimon als kritischen Rohstoff von hoher ökonomischer Relevanz. Wegen der großen Abhängigkeit von Importen (v. a. aus China) wird das Versorgungsrisiko für die EU als beträchtlich bewertet. Die weltweiten Produktionsmengen von Antimon werden mit 175.500 t/a beziffert, wobei China mit einem Anteil von 80 % der Hauptproduzent ist. Der EU-Rohstoffverbrauch von Antimon lag bei 18.200 t/a (Mittelwerte 2011–2014, Ec 2017). Die EU ist zu 100 % von Importen abhängig. Es wird eine weiterhin stabile Nachfrage bei Antimon als Flammenschutzmittel prognostiziert, wohingegen die Verwendung als Katalysator in der PET-Herstellung wahrscheinlich zunehmen wird (Ec 2017).

weltweit steigender Sb-Verbrauch

Das Recycling von Antimon beschränkt sich hauptsächlich auf die Rückgewinnung antimonhaltiger Bleilegierungen (Blei-Säure-Batterien). Die Rückgewinnung von Antimon aus Kunststoffen bzw. den darin verwendeten Flammenschutzmitteln ist aufgrund der dissipativen Verteilung derzeit nicht wirtschaftlich (SCHMIDT 2013a).

wenig Sb-Recycling

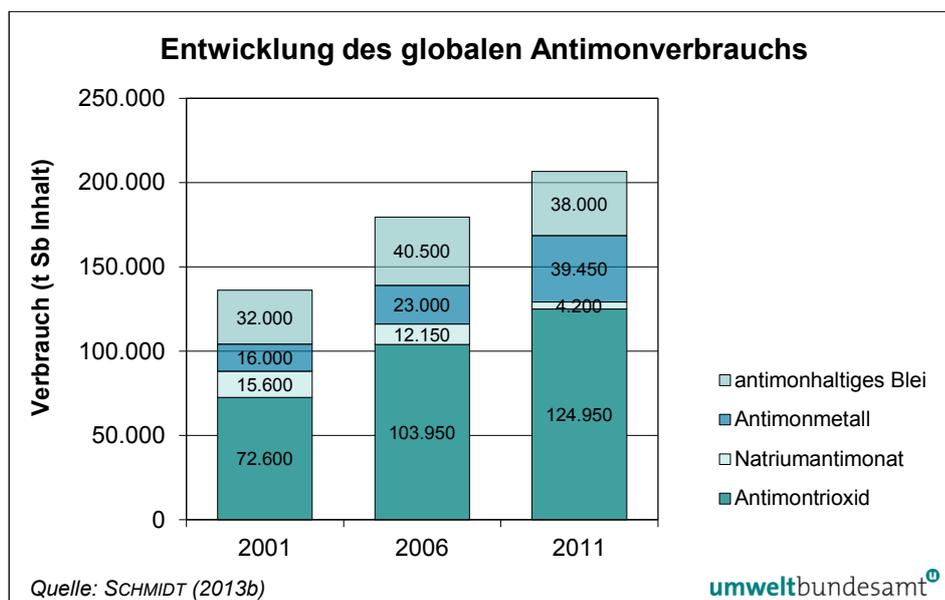


Abbildung 2:
Entwicklung des globalen Antimonverbrauchs nach Hauptverbindungen und den enthaltenen Tonnen Antimon.

**wichtigste
Verbindung
Antimontrioxid**

Der Hauptanteil von Antimon in der EU wird für die Herstellung von Antimontrioxid (ATO, Antimon(III)-oxid, Sb_2O_3) verwendet. ATO ist mit Abstand die bedeutsamste Antimonverbindung im nicht-metallischen Bereich und wird überwiegend in halogenierten Flammschutzmitteln eingesetzt, wo es in Kombination mit Halogenen wirkt. Über 70 % des ATO wird in flammhemmenden Kunststoffen (PVC sowie nicht-PVC) verwendet (EURAR 2008). Eine weitere wichtige Anwendung betrifft die Herstellung von PET und Polyesterfasern. In Tabelle 2 sind die unterschiedlichen Anwendungen von ATO mit absoluten und relativen Mengen für 2000 und 2005 ersichtlich.

Tabelle 2:
Anwendung von
Antimontrioxid (ATO) in
Produkten in
Jahrestonnen bzw.
Prozentanteilen in
Europa (EU15) (Quelle:
ECHA 2009).

Anwendung Antimontrioxid	Tonnen/Jahr (Anteil Gesamtmenge)	
	2000	2005
Flammschutzmittel in Kunststoffen (ohne PVC)	12.800 (51 %)	9.200 (38 %)
Flammschutzmittel in PVC	9.000 (36 %)	8.800 (36 %)
Flammschutzmittel in Gummi	k.A.	2.200 (9 %)
Flammschutzmittel in Textilien	1.800 (7 %)	1.750 (7 %)
Katalysator in PET-Produktion	650 (3 %)	950 (4 %)
Additiva bei Glasherstellung	250 (1 %)	250 (1 %)
In Pigmenten für Farben und Keramiken	500 (2 %)	1.100 (5 %)
gesamt	25.000 (100 %)	24.250 (100 %)

2.4 Alternativen zu Antimon

**Rohstoffpreis und
Beschränkungen**

Der Umstieg auf Alternativen wird einerseits durch den Rohstoffpreis von Antimon beeinflusst, andererseits sind die Entwicklungen des EU-Chemikalienrechts in Bezug auf Antimon und diverse Antimonverbindungen (Antimontrioxid, Antimonsulfid, Antimontrichlorid) zu berücksichtigen (ANDERSON 2019).

Der Rohstoffpreis für Antimon erreichte 2011 aufgrund von hoher Nachfrage und Angebotsknappheit aus China einen Höchststand (ca. 17.000 US\$/t) (SCHMIDT 2013b) und ist seitdem wieder im Absinken (Anfang 2019: ca. 9.000 US\$/t⁸).

**Sb-Alternativen sind
vorhanden**

Die Substitution von Antimon im Bereich Flammschutzmittel ist prinzipiell möglich (SCHMIDT 2013a, b): Alternativsubstanzen sind Aluminium- bzw. Magnesiumhydroxid oder Zinkborat (EC 2017). Die Halbleiterindustrie gab 2014 bekannt, dass Antimontrioxid als Flammschutzmittel zunehmend reduziert wird und vermehrt auf halogenfreie Alternativen im Elektrobereich und in elektronischen Anwendungen gesetzt wird (ÖKOINSTITUT 2018).

In Batterien wäre ein Ersatz durch Kalzium oder Kupfer möglich, beim Härten von Blei könnte stattdessen Zinn eingesetzt werden (BGR 2013).

⁸ <https://www.boersennews.de/markt/rohstoffe/antimon-99-65-t-ny/>

Bei der Kunststoffherstellung ließe sich Antimon (als Stabilisator oder Katalysator) durch verschiedene Kombinationen aus Cadmium, Barium, Kalzium, Blei, Zinn, Zink und Germanium ersetzen (Ec 2017). Allerdings ist der Einsatz von gefährlichem und giftigem Cadmium bzw. Blei keine sinnvolle Alternative.

In der Herstellung von Pigmenten und Glas kann Antimon durch Verbindungen aus Chrom, Zinn, Titan, Zink und Zirkonium ersetzt werden (Ec 2017).

3 ANTIMON IN ABFALLSTRÖMEN

Basierend auf den im obigen Kapitel dargestellten Informationen zur Verwendung von Antimon in bestimmten Materialien/Produkten können insbesondere folgende Abfallströme als relevant in Hinblick auf den Eintrag von Antimon in Restmüllverbrennungsanlagen betrachtet werden:

- Elektroaltgeräte bzw. Fraktionen aus deren Aufbereitung,
- Restmüll/gemischte Siedlungsabfälle,
- Rückstände aus der mechanischen Aufbereitung.

In den folgenden Kapiteln sind Literaturinformationen zu Antimonkonzentrationen relevanter Abfallströme und Informationen zur Entwicklung des Aufkommens dieser Abfallströme, ihrer Zusammensetzung und der verbrannten Mengen zusammengestellt.

3.1 Elektroaltgeräte

Herkunft Sb in Elektroaltgeräten

Hauptgrund für die hohen Antimongehalte in Elektroaltgeräten sind Flammschutzmittel-haltige Kunststoffe, insbesondere Gehäusekunststoffe, aber auch das Trägermaterial von Leiterplatten. Des Weiteren werden Antimon-haltige Legierungen auch als Lötzinne und Weichlote sowie in der Halbleiterindustrie eingesetzt.

Sb-Gehalte von EAG & Fraktionen daraus

Zur Antimonkonzentration von Elektroaltgeräten (EAG) und Fraktionen aus deren Behandlung konnten die folgenden Literaturangaben identifiziert werden.

Tabelle 3: Antimongehalte in Elektroaltgeräten, Teilen von Elektrogeräten und von Fraktionen aus der Elektroaltgerätebehandlung (Literaturangaben).

Abfallart	Sb-Gehalt (mg/kg)	Quelle
Schweizer Kleingeräte EAG-Mix des Jahres 2011	1.000	TAVERNA et al. (2017)
Shredder aus gemischten EAG	1.700	MATHYS et al. (2007)
Kunststoffteile aus Shreddermaterial von gemischten EAG	100–10.000	UMWELTBUNDESAMT DE (2017)
nicht-metallische Restfraktion aus gemischten EAG*	162–551	UMWELTBUNDESAMT DE (2017)
Gläser aus Photovoltaikmodulen	200–300	UMWELTBUNDESAMT DE (2018)
Gehäuse von Bildröhrengeräten	100–10.000	UMWELTBUNDESAMT DE (2018)
PS aus LCD-Fernseher-Rückwänden	391	UMWELTBUNDESAMT DE (2017)
ABS aus LCD-Fernseher-Rückwänden	1.080	UMWELTBUNDESAMT DE (2017)
Mix aus Bildschirmgerätegehäusen 2011**	2.600	TAVERNA et al. (2017)
feinkörnige Kunststofffraktion aus der Aufarbeitung von Schweizer Kleingeräten (inkl. Bildschirmgeräte) aus 2011	1.400	TAVERNA et al. (2017)
Leiterplattenmix Schweizer Kleingeräten (inkl. Bildschirmgeräte) aus 2011	320	TAVERNA et al. (2017)

* Wobei große Rahmentteile von Fernsehgeräten oder Monitoren aus der Aufgabefraktion vor der Zerkleinerung entfernt worden waren, sodass sich diese nicht in der nicht-metallischen Restfraktion wiederfinden. Auch Leiterplattenreste wurden durch eine optische Sortierung aus der nicht-metallischen Restfraktion entfernt.

** rund 40 % LCD-TV-Gehäuse, 25 % CRT-TVs, 13 % LCD-PC Gehäuse, 13 % CRT-PC-Gehäuse, 7 % fallen auf die Notebookgehäuse

Das Aufkommen von Elektroaltgeräten in Österreich stieg in den letzten 8 Jahren kontinuierlich. Ausschlaggebend dafür sind insbesondere ein steigendes Aufkommen an Groß- und Kleingeräten (siehe Tabelle 4). Im Jahr 2016 betrug das Aufkommen an EAG rd. 85.000 t. Bei Annahme eines durchschnittlichen Antimongehalts in Elektroaltgeräten von 1.000 mg/kg ergibt sich für 2016 eine Antimonfracht von 85 t (BMNT 2018).

Sb-Fracht in Elektroaltgeräten

Tabelle 4: Entwicklung Elektroaltgeräteaufkommen seit 2008 (Quelle: BMNT 2018).

Elektroaltgeräteaufkommen in Österreich (in t)										
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	%
Großgeräte	16.530	20.526	19.838	19.104	18.605	19.190	19.194	20.283	24.309	29
Kühl- und Gefriergeräte	14.290	14.761	12.966	13.123	12.617	12.342	11.831	12.773	12.847	15
Bildschirmgeräte einschließlich Bildröhrengeräte	16.390	19.019	18.737	18.553	18.537	16.832	15.415	15.295	15.583	18
Elektro- Kleingeräte	17.330	20.393	21.844	23.789	26.691	27.478	30.393	30.978	31.107	37
Lampen	920	863	870	895	952	993	892	917	931	1
Gesamt	65.460	75.562	74.255	75.464	77.402	76.835	77.725	80.246	84.777	100

Die %-Angaben beziehen sich auf das Jahr 2016.

Im Jahr 2014 wurden mindestens 38.000 t Shredderfraktion aus gemischten EAG (überwiegend Kleingeräte) nach Österreich importiert.⁹ Bei Annahme einer Antimonkonzentration in dieser Fraktion von mindestens 1.000 mg/kg gelangten durch diese Importmengen mindestens weitere 38 t Antimon in die österreichische Abfallwirtschaft.

Sb-Fracht in importierten Elektroaltgeräten

Bei der Behandlung von Elektroaltgeräten fallen kunststoffreiche Fraktionen entweder bei der händischen Demontage – z. B. von Bildschirmgeräten – oder aus maschinellen Zerkleinerungs- und Sortierprozessen – insbesondere von Kleingeräten – an. Gemäß Abfallbehandlungspflichtenverordnung (BGBl. II Nr. 102/2017) sind Kunststofffraktionen mit Gesamtbromgehalten größer oder gleich 2.000 mg/kg abzutrennen und einer Behandlung zuzuführen, die den Gehalt an persistenten organischen Schadstoffen (POP) ausreichend zerstört. Die abgetrennten Kunststofffraktionen werden dann üblicherweise in Müllverbrennungsanlagen (MVA) eingesetzt. Da Antimon häufig zusammen mit bromierten Flammhemmern in den Kunststoffen enthalten ist, ist davon auszugehen, dass mit der Ausschleusung der bromierten Kunststoffe auch ein großer Teil des Antimons in Richtung Verbrennung gelenkt wird. Der Anteil der Bildschirmgehäuse, welche aufgrund ihres Bromgehalts einer thermischen Behandlung zugeführt werden, liegt zwischen 17–25 %.¹⁰ Für Kunststofffraktionen aus Kleingeräten beträgt – nach Angaben der einzigen Recyclinganlage für Kunststoffe aus Elektroaltgeräten – der Anteil, welcher zu Recyclaten verarbeitet wird, maximal 50 %. Der Rest wird verbrannt.

Behandlung von Elektroaltgeräten

⁹ Informationen Anlagenbetreiber, 2015

¹⁰ Informationen Anlagenbetreiber, 2015

Hochwertige Leiterplatten und ähnliche elektronische Bestandteile werden entweder in Österreich oder im Ausland direkt zur metallurgischen Rückgewinnung der Metalle eingesetzt oder sie werden einer mechanischen Behandlung zugeführt. Dabei fallen neben metallangereicherten Fraktionen auch Restfraktionen an, welche einer MVA zugeführt werden müssen. Niederwertige bzw. entstückte Leiterplatten werden ebenfalls in Müllverbrennungsanlagen eingebracht.

Fazit Aufgrund der hohen Konzentrationen an Antimon in Elektrogeräten kann davon ausgegangen werden, dass diese einen relevanten Eintragspfad für Sb in die Verbrennung darstellen.

Folgende Entwicklungen der letzten Jahre könnten zu einem steigenden Eintrag an Antimon in österreichische Müllverbrennungsanlagen geführt haben:

- Kontinuierlich steigendes Aufkommen an Elektroaltgeräten, insbesondere an den besonders belasteten Kleingeräten,
- zusätzliche Importe von Elektroaltgerätefraktionen, welche in Österreich behandelt werden,
- verschärfte gesetzliche Vorschriften betreffend Ausschleusung von Flammschutzmittel-haltigen Kunststoffen vor einem Recycling → Verbrennung,
- verschärfte gesetzliche Vorschriften betreffend Verbot des Recyclings von flammgeschützten Kunststoffen aus Elektroaltgeräten und damit Umleitung dieser Fraktionen in die Verbrennung.

3.2 Restmüll (gemischter Siedlungsabfall)

Herkunft Sb im Restmüll	Antimonfrachten im Restmüll resultieren überwiegend aus (flammgeschützten) Kunststofffraktionen und Textilien sowie aus Elektro- und Elektronikaltgeräten (PAOLETTI 2002).
durchschnittlicher Sb-Gehalt im Restmüll	Literaturangaben zur Antimonkonzentration im Restmüll schwanken zwischen 10 mg/kg und 60 mg/kg (PAOLETTI 2002, MATHYS et al. 2007, KARLSSON 2017).
Sb-Fracht im Restmüll	Das Restmüllaufkommen stagniert seit etwa 2004 und betrug 2017 etwa 1,4 Mio. t (BMNT 2018). Bei Annahme eines durchschnittlichen Antimongehalts von 40 mg/kg ergibt sich eine jährliche Antimonfracht von 56 t im österreichischen Restmüllaufkommen. 1,25 t davon wurden entweder unbehandelt oder in Form einer heizwertreichen Fraktion aus der Vorbehandlung in eine Verbrennung eingebracht. Der Rest wird biologisch behandelt oder wurde stofflich verwertet (z. B. Metalle). Es ist davon auszugehen, dass die Antimon-haltigen Anteile nicht einer biologischen Behandlung oder stofflichen Verwertung zugeführt werden, sondern überwiegend in der thermischen Behandlung landen.
Entwicklung der Verbrennung von Restmüll	Die verbrannten Mengen an Restmüll sind, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, in den letzten Jahren weitgehend konstant bzw. leicht zunehmend. Allerdings stieg im selben Zeitraum auch die insgesamt in österreichischen MVAs verbrannte Abfallmenge leicht an.

Tabelle 5: Verbrannte Mengen an Restmüll (unbehandelt oder in Form einer heizwertreichen Fraktion aus der Vorbehandlung) (Quelle: Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich, jährliche Statusberichte).

Verbrennung von Restmüll (in Mio. t)							
2009	2010	2012	2013	2014	2015	2016	2017
1,27	1,10	1,02	1,03	1,05	1,16	1,17	1,25

Am Beispiel der Restmüllanalysen der Steiermark (siehe Tabelle 6) und Wiens (siehe Tabelle 7) ist ersichtlich, dass die Anteile bestimmter Fraktionen, welche relevant für den Antimongehalt von Restmüll sind, in den letzten Jahren zugenommen haben.

In der Steiermark stieg der Kunststoff-Anteil von 1998 bis 2013 um 24 %. Der Anteil an Textilien stieg im gleichen Zeitraum um 46 %.

In Wien stieg der Anteil an Kunststoffen (Kunststoff-Formkörper, Kunststoff-Folien und sonstige Kunststoffe) im Zeitraum 1991 bis 2015 um 75 %. Der Anteil an Textilien blieb unverändert.

Elektroaltgeräte sind weitgehend unverändert zu max. 1 % im Restmüll enthalten.

Veränderung der Restmüllzusammensetzung

Restmüllzusammensetzung in der Steiermark (in Masse%)				
Fraktion	1998	2003	2008	2013
Organik	35,0	37,6	40,1	35,0
Papier	10,0	9,6	10,5	8,3
Karton	2,0	2,1	1,9	1,9
Verbundmaterial	8,0	8,1	9,5	8,4
Kunststoffe	9,0	9,9	9,7	11,2
Metall	3,0	3,6	2,9	3,3
Glas	5,0	4,5	4,3	3,8
Hygieneartikel	10,0	8,8	8,2	9,5
Inertstoffe	8,0	5,4	3,4	4,5
Textilien	6,0	6,5	5,8	8,8
Problemstoffe	2,0	1,5	1,2	0,6
Sonstiges	2,0	2,3	2,5	3,5
Holz	k.A.	k.A.	k.A.	1,2
Gesamt	100	100	100	100

Tabelle 6: Veränderung der Restmüllzusammensetzung in der Steiermark 1998 bis 2013, Anteile der Fraktionen (Quelle: Land Steiermark).

Tabelle 7:
Veränderung der
Restmüllzusammen-
setzung in Wien
1991 bis 2015,
Anteile der Fraktionen
(Quelle: Stadt Wien).

Restmüllzusammensetzung in Wien (in Masse%)					
Hauptstoffgruppen	1991	1997	2003	2009	2015
Papier und Pappe	20	16	16	17	18
Verbundstoffe	11	8	10	9	7
Glas	5	5	6	5	7
Kunststoff-Formkörper	4	3	4	5	6
Kunststoff-Folien	4	4	3	5	7
Sonstige Kunststoffe	0	2	1	0	1
Metalle	4	3	3	4	3
Holz, Leder, Gummi	3	4	3	3	3
Textilien	4	3	3	3	4
Mineralische Bestandteile	7	12	13	7	7
Biomaterial	37	38	36	40	35
Problemstoffe	1	1	1	1	1
Elektro-/Elektronikschrott	0	1	1	1	1
Summe	100	100	100	100	100

Beitrag einzelner Fraktionen zur Sb-Fracht

Im Folgenden wird beispielhaft für Elektroaltgeräte und PET geschätzt, wie stark diese Fraktionen zur Antimon-Gesamtfracht im Restmüll beitragen.

Bei Annahme eines Anteils von max. 1 % Elektroaltgeräte im Restmüll und eines durchschnittlichen Antimongehalts von 1.000 mg/kg (siehe Kapitel 3.1) bedeutet dies, dass 14 t der im österreichischen Restmüll enthaltenen Antimonfracht auf Elektroaltgeräte zurückzuführen sind.

Für PET kann von einem relativ einheitlichen Antimongehalt von ca. 250 mg/kg (vergleiche Literaturangaben in Kapitel 2.2) ausgegangen werden. Gemäß einer Schätzung für das Jahr 2015 sind im österreichischen Restmüll 16.500 t PET enthalten (UMWELTBUNDESAMT 2017). Daraus ergibt sich eine Antimonfracht von 4,1 t.

Fazit

Während die in MVAs eingesetzten Mengen an Restmüll in den letzten Jahren weitgehend gleich blieben, ist davon auszugehen, dass steigende Anteile an Kunststoffen und Textilien im Restmüll zu höheren Antimonkonzentrationen im Restmüll und somit zu höheren Antimonfrachten in die Verbrennungsanlagen führten.

3.3 Rückstände aus der mechanischen Aufbereitung

Nach einer Schätzung für 2015 werden mit unterschiedlichsten Rückständen aus der mechanischen Aufbereitung in Summe insgesamt mehr Kunststoffe (186.000 t) in die thermische Behandlung eingetragen als mit Restmüll (158.000 t) (UMWELTBUNDESAMT 2017). Unter derartige Rückstände fallen diverse Shredderrückstände aus der Behandlung von Altfahrzeugen, Elektroaltgeräten, Kabeln, Sperrmüll, Rückstände aus der Aufbereitung von Ersatzbrennstoffen (für die es Antimongrenzwerte gibt) etc.

Es kann angenommen werden, dass mit diesen Rückständen aus der mechanischen Aufbereitung ebenfalls nennenswerte Antimonfrachten in die Verbrennung eingetragen werden, z. B. aus beschichteten Textilien im Sperrmüll und aus Altfahrzeugen, aus Kabelresten, aus flammgeschützten Kunststoffen, die bei der Ersatzbrennstoffproduktion anfallen, oder bei der Behandlung von Elektroaltgeräten.

Eine Schätzung zur gesamten Antimonfracht, welche mit derartigen Rückständen zusätzlich zu den Fraktionen aus der Elektroaltgerätebehandlung in Verbrennungsanlagen eingebracht wird, ist im Rahmen des gegenständlichen Projekts nicht möglich. Informationen zu durchschnittlichen Antimongehalten, z. B. in Sperrmüll, Gewerbeabfällen etc., konnten nicht eruiert werden.

Antimonfrachten durch Elektroaltgeräte wurden bereits in Kapitel 3.1 beschrieben.

Beispielhaft werden nachstehend die mit Shredderrückständen aus der Aufbereitung von Altfahrzeugen in die Verbrennung eingebrachten Antimonfrachten geschätzt.

Folgende Literaturangaben wurden zur Antimonkonzentration in Shredderrückständen aus Altfahrzeugen eruiert:

- 330 mg/kg (MATHYS et al. 2007),
- 34–4.565 mg/kg (OKKENHAUG et al. 2015).

Im Jahr 2017 wurden etwa 57.000 t Altfahrzeuge in österreichischen Shreddern behandelt. Dies war nach Jahren des Rückgangs erstmals wieder ein Anstieg der Menge an behandelten Altfahrzeugen.

Der Anteil der Shredderrestfraktion (Leichtfraktion) am Gesamtgewicht der Altfahrzeuge beträgt etwa 15 %. Bei Annahme eines Antimongehalts von 1.000 mg/kg ergibt sich eine jährliche Antimonfracht von 8,5 t in den Shredderrückständen aus AFZ. Es ist davon auszugehen, dass diese Shredderrückstände überwiegend in MVAs eingebracht werden.

Shredderrückstände aus AFZ

Sb-Fracht in der Shredderleichtfraktion

3.4 Klärschlamm

Klärschlamm wird in der Literatur teilweise als relevanter Eintragungspfad von Antimon in die Verbrennung genannt.

Die Literaturangaben zur Antimonkonzentration in kommunalem Klärschlamm schwanken zwischen 3,5 mg/kg und 30 mg/kg (UMWELTBUNDESAMT 2001, UMWELTBUNDESAMT DE 2013, MATHYS et al. 2007).

durchschnittlicher Sb-Gehalt im Klärschlamm

Das Klärschlammaufkommen geht seit 2012 leicht zurück und betrug 2017 etwa 238.000 t. Bei Annahme eines durchschnittlichen Antimongehalts von 15 mg/kg ergibt sich eine jährliche Antimonfracht von 3,6 t/a im österreichischen Klärschlamm.

Sb-Fracht im Klärschlamm

Etwa 55 % des österreichischen Klärschlammes werden thermisch genutzt (BMNT 2018). Somit kann der Antimoneintrag in Verbrennungsanlagen mit 1,7 t/a abgeschätzt werden.

55 % thermisch genutzt

Im Vergleich zu den anderen betrachteten Abfallströmen ist der geschätzte Antimoneintrag durch kommunalen Klärschlamm gering.

Fazit

4 ANTIMON IN DER ABFALLVERBRENNUNG

4.1 Verhalten bei der Verbrennung

Eintragsmengen Typische Antimonergehalte in Restmüll werden in der Literatur mit 10–60 mg/kg (ppm) beziffert (siehe Kapitel 3.2). Als Durchschnittswert für den Abfallinput in eine Restmüllverbrennungsanlage wird in der Literatur z. B. mit 40 mg Antimon je Kilogramm Trockenmasse des Abfalls gerechnet (EURAR 2008). Mit zunehmenden Anteilen von Elektroaltgeräten im Abfall können die Werte mehrere hundert bis tausende ppm erreichen.

Es wird angenommen, dass der Hauptanteil des Antimons in Form von Antimontrioxid im Abfallstrom in die MVA eingebracht wird. Ausschlaggebend sind hierfür die eingeschränkten Recyclingmöglichkeiten für flammgeschützte Kunststoffe und Textilien.

Sb-Rückstände in Asche und Schlacke Im Zuge der Verbrennung bleibt das Antimon zum überwiegenden Teil in den Aschen gebunden, die Verteilung zwischen Rostasche und Flugasche erfolgt im Mittel zu ungefähr gleichen Teilen (NAKAMURA et al. 1996), ist aber je nach Anlagentyp, Prozessbedingungen und Einsatzstoffen größeren Variationen unterworfen (PAOLETTI et al. 2001, WATANABE et al. 1999).

Beispielhaft seien die Aschekonzentrationen aus einer Untersuchung von zwei skandinavischen Wirbelschichtanlagen genannt, die Industrie- bzw. Haushaltsabfälle mit Antimongehalten im Bereich von 19–40 mg/kg TM einsetzten. In den Flugaschen lagen die Antimonkonzentrationen mit 390 mg/kg TM bzw. 538 mg/kg TM jeweils über den Konzentrationen in den Schlacken mit 120 mg/kg TM bzw. 321 mg/kg TM (SAQIB & BÄCKSTRÖM 2015). Eine andere Quelle berichtet von Flugaschenkonzentrationen im Bereich von 100–1.300 mg/kg Sb (KARLSSON 2017).

Einflussfaktoren auf Sb-Transfer Untersuchungen zeigen bei erhöhten Konzentrationen von Chlor einen bevorzugten Übergang von Antimon in die Gasphase, woraus ein höherer Antimonanteil in der Flugasche resultiert (HERRMANN 2004, WATANABE et al. 2000). Neben dem Chlorgehalt beeinflusst auch die Verbrennungstemperatur die Bildung von gasförmigen Antimonverbindungen. Der Antimon-Transfer in die Rostasche wird durch Bildung von Antimonaten oder Wechselwirkungen mit Kalziumoxid begünstigt (SAQIB & BÄCKSTRÖM 2015).

Nach der Verbrennung von antimonhaltigem Abfall können die Schadstoffe über eine nasse Rauchgaswäsche in das Abwasser gelangen. Die Antimonemissionen über das Rauchgas werden als vernachlässigbar beschrieben (EURAR 2008).

4.2 Minderung von Antimon im Abwasser

Das Verhalten von Antimon in Abwässern ist wenig untersucht. Aus Oberflächengewässern ist dokumentiert, dass Antimon zu 90 % in der gelösten Phase (< 0,45 µm) vorliegt. Es wird davon ausgegangen, dass Antimon im Abwasser ein ähnliches Verhalten zeigt (HARGREAVES et al. 2016).

Die Methoden zur Minderung von Antimon im Abwasser sind laut Literatur vielfältig und umfassen Fällung, biologische Systeme, Ionentauscher, Membrantrennverfahren, Adsorption, Oxidation und elektrochemische Methoden.

Methoden zur Minderung

Bei der Fällung reagiert Antimon mit zugesetzten Chemikalien und bildet schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen. In Kombination mit einem Flockungsprozess ist es möglich, etwa 60 % des vorliegenden Antimons aus dem Abwasser zu entfernen (VAN VELZEN & LANGENKAMP 1996). Um optimale Fällungsergebnisse zu erzielen, muss der pH-Wert an die Fällungschemikalien angepasst sein. Die direkte Hydroxidfällung mit Natronlauge ist erst im pH-Bereich über 9,5 optimal realisierbar, mit Kalziumhydroxid erst bei einem pH-Wert von 12. Bei Einsatz von schwefelhaltigen Fällmitteln liegt der optimale pH-Wert im sauren Bereich: bei der Sulfidfällung mit z. B. Natriumsulfid (Na_2S) bei einem pH-Wert von 5, bei Einsatz von Polysulfiden bei einem pH-Wert von 3–5 (DIETRICH 2017).

Fällung

Durch Adsorption lassen sich in der Praxis gute Ergebnisse erzielen. Für Antimon wird insbesondere auf Eisen-basierte Adsorptionsmittel verwiesen (z. B. Eisenhydroxide oder Eisenchloride), welche sich bei korrekter pH-Wert-Einstellung durch eine hohe Reinigungsleistung auszeichnen (DENG et al. 2017). Diese Einschätzung stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass Abfallverbrennungsanlagen mit einer Adsorptionsstufe im Allgemeinen geringe Antimonemissionen im Wasser aufweisen.¹¹

Eisen-basierte Adsorptionsmittel empfohlen

¹¹ <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/wi.html>

5 LABORVERGLEICHSVERSUCH ANTIMON

5.1 Vorerhebung Antimonemissionen in Abwasser

Die überwiegende Mehrzahl der österreichischen Abfallverbrennungsanlagen verfügt über Nasswäscher zur Rauchgasreinigung. Entsprechend der Abwasseremissionsverordnung (AEV) Verbrennungsgas ist eine Emissionsbegrenzung von 0,2 mg/l Antimon festgelegt. Zur Bewertung der Einhaltung der Grenzwerte gelangt die sogenannte „4 von 5 Regel“ zu Anwendung: Der Grenzwert gilt als eingehalten, wenn bei fünf aufeinander folgenden Messungen vier Messwerte nicht größer sind als der Grenzwert und lediglich ein Messwert den Grenzwert um nicht mehr als 50 % überschreitet.

Sb-Grenzwerte werden eingehalten

Eine Datenauswertung durch den Auftraggeber BMNT, Abteilung I/5 aus dem elektronischen Emissionsregister (EMREG-OW) für die Berichtsjahre 2009–2017 weist darauf hin, dass der Antimon-Grenzwert im Jahresdurchschnitt von den Abfallverbrennungsanlagen eingehalten wird.¹² Dieser fiktive Jahresdurchschnitt der Antimonkonzentration wurde aus den gemeldeten Antimon-Jahresfrachten und den Jahresabwassermengen berechnet, der höchste dokumentierte Wert liegt bei 72 % des Grenzwertes.

Als Vorbereitung für den Laborvergleichsversuch wurden einzelne Betreiber von österreichischen Abfallverbrennungsanlagen zur in der Praxis üblichen Vorgehensweise bei der Antimonbestimmung in gereinigten Abwässern befragt. Die Informationen beziehen sich auf den Zeitraum von 2007–2018 und ergeben folgendes Bild:

Antimonbestimmung in gereinigten Abwässern

- Die nicht abgesetzten homogenisierten Tagesmischproben wurden nach der Probenahme überwiegend mit Salpetersäure (HNO₃) säurestabilisiert.
- Es erfolgten keine Filtration und kein Säureaufschluss.
- Die gängigste Analysenmethode war Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).
- Die angeführte Bestimmungsgrenze für AAS lag bei maximal 0,1 mg/l, im Median bei 0,01 mg/l Antimon.

5.2 Analytik von Antimon in Wasser

Die Methodenverordnung Wasser (MWW)¹³ wird Methoden und technische Normen festlegen, die unter anderem im Rahmen der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (AAEV) und der branchenspezifischen Abwasseremissionsverordnungen (AEV) sowie der Emissionsregisterverordnung Oberflächenwasserkörper (EmRegV-OW) anzuwenden sind.

¹² EMREG-OW Abfrage vom 31.08.2018 über Antimon (berechnet als Sb),

Abfallverbrennungsanlage gemäß § 2 Abs. 1 Zi. 4 EmRegV-OW (BGBl. II Nr. 29/2009), Anlage gemäß § 2 Abs. 2 Zi. 1 EmRegV-OW 2017 (BGBl. II Nr. 207/2017)

¹³ Entwurf in Begutachtung

Für die Untersuchung von Antimon in Wasserproben finden sich in der MVW folgende Angaben:

**analytische
Vorgaben der MVW**

- Die Konzentration und Fracht des Abwasserparameters Antimon ist anhand einer mengenproportionalen, nicht abgesetzten homogenisierten Tagesmischprobe zu bestimmen (vgl. § 4 Abs. 3, 1. Abkürzung „M“).
- Der Abwasserparameter ist aus der unfiltrierten Probe nach Aufschluss (Gesamtgehalt) zu bestimmen (§ 4 Abs. 5, 2., Abkürzung „G“).
- Probenkonservierung gemäß ÖNORM EN ISO 5667-3 (2013-04-15), d. h. bei Antimon ansäuern auf einen pH-Wert von 1–2 (mit HCl oder HNO₃).
- Der Aufschluss ist gemäß ÖNORM EN ISO 15587-1 „Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 1: Königswasser-Aufschluss (ISO 15587-1:2002)“ vom 1. Juli 2002 durchzuführen. Eine andere Aufschlussmethode ist zulässig, wenn gezeigt wird, dass für das untersuchte Abwasser kein Minderbefund im Vergleich zum Königswasseraufschluss auftritt.

Die angeführten Analysennormen umfassen die Untersuchungsverfahren Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), ICP-OES und ICP-MS wie folgt:

**empfohlene
Analysemethoden**

- ÖNORM EN ISO 15586 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren (Ausgabe 2004-02-01).
- ÖNORM EN ISO 11885 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (Ausgabe 2009-11-01).
- ÖNORM EN ISO 17294-2 – Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (Ausgabe 2017-01-15).

5.3 Beschreibung des Laborvergleichsversuchs

Ein Laborvergleichsversuch (LVV) zu Antimon in Abwasser wurde unter Beteiligung der Prüfstelle für Umwelt-, GVO- und Treibstoffanalytik des Umweltbundesamtes und sieben weiteren Labors durchgeführt. Die Analytik sollte den Gehalt von Antimon in Abwasserproben nach den in der Praxis gängigen Methoden ermitteln. Ziel des Laborvergleichsversuches war es festzustellen, ob unterschiedliche Untersuchungsmethoden zu unterschiedlichen Messergebnissen für Antimon führen.

**praxisnaher
Laborvergleich**

5.3.1 Teilnehmer und Zeitplan

- Anzahl der teilnehmenden Labors: 8,
- Anzahl der übermittelten Datensätze: 10,
- Probenversand: 14.11.2018,
- Einsendeschluss der Daten: 05.12.2018.

Zur Anonymisierung der Ergebnisse wurde jedem Labor willkürlich ein Laborcode zugeteilt. Zwei teilnehmende Labors haben Ergebnisse für zwei unterschiedliche Messmethoden abgegeben, daher ist die Zahl der übermittelten Datensätze höher als jene der teilnehmenden Labors.

5.3.2 Proben für den Laborvergleichsversuch

Das Probenmaterial umfasste sieben Realproben von gereinigten Abwässern, die bei thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit nasser Rauchgaswäsche gezogen wurden, sowie eine Qualitätskontrollprobe:

Sb in Realproben

- 7 Proben gereinigtes Abwasser (SB01 A-G),
- 1 Probe Leitungswasser mit Antimon dotiert (SB01 H).

Probenahme und -vorbereitung

Die Probenahmen erfolgten an verschiedenen Standorten im Zeitraum vom 04.–06.11.2018. Es wurden sowohl Tagesmischproben als auch Einzelstichproben gezogen. Die nicht filtrierten Proben wurden vor Ort mit Salpetersäure stabilisiert (25 ml konzentrierte HNO₃ auf 2 Liter Wasserprobe; pH-Wert < 2). Die Proben langten im Zeitraum vom 05.–08.11.2018 beim Umweltbundesamt ein und wurden bis zur weiteren Verarbeitung bei Raumtemperatur gelagert.

Das Abfüllen der Proben erfolgte am 14.11.2018 nach Homogenisierung durch Schütteln der Probe. Für die Qualitätskontrollprobe wurde Leitungswasser mit Antimon-Standardlösung auf eine Endkonzentration von 0,2 mg/l Antimon (Sb) dotiert. Die Proben wurden am selben Tag (14.11.2018) verschickt.

Jedes Teilnehmerlabor erhielt acht Proben zu je 100 ml, abgefüllt in 100 ml Kunststoffflaschen.

5.3.3 Probenvorbereitung

Säureaufschluss bei 50 % der Teilnehmer

Es wurde den teilnehmenden acht Labors überlassen, die angemessene Probenvorbereitung für die übermittelten nichtfiltrierten, säurestabilisierten Wasserproben zu wählen. Ein Viertel der Labors analysierte ohne zusätzliche Probenvorbereitung, ein weiteres Viertel filtrierte die Proben bei 0,45 µm und die Hälfte der Labors wählte einen Säureaufschluss (siehe Tabelle 8). Neben dem laut Methodenverordnung Wasser (MVW) empfohlenen Säureaufschluss mit Königswasser (offen bzw. geschlossen) kamen auch der geschlossene Salpetersäureaufschluss zur Anwendung sowie eine Reaktion mit Kaliumiodid und Salzsäure.

*Tabelle 8:
Angewandte
Probenvorbereitung der
acht Labors im
Vergleichsversuch.*

Probenvorbereitung	Anzahl	Norm bzw. Anmerkung
Keine Probenvorbereitung	2	
Filtration 0,45 µm	2	
Säureaufschluss: Salpetersäure (HNO ₃)	1	ÖNORM EN ISO 15587-2 (Mikrowellen Druckaufschluss)
Säureaufschluss: Königswasser (HCl/HNO ₃)	2	ÖNORM EN ISO 15587-1 (offen unter Rückfluss sowie Mikrowellen Druckaufschluss)
Säureaufschluss: Sonstiges	1	Reaktion Antimon mit Kaliumiodid und Salzsäure

5.3.4 Analysenverfahren

Zur Bestimmung der Antimonkonzentration wurden die drei Analysenverfahren AAS, ICP-OES sowie ICP-MS angewandt. Zwei Teilnehmerlabors führten die Analysen sowohl mit ICP-OES als auch mit ICP-MS durch, daher liegen für acht Teilnehmerlabors in Summe zehn Angaben zu Analysenverfahren bzw. zehn Teilnehmerergebnisse vor (siehe Tabelle 9).

Die Bestimmungsgrenzen (BG) und Nachweisgrenzen (NG) wurden ebenfalls erhoben. Während die Bestimmungsgrenzen für AAS und ICP-OES auf einem vergleichbaren Niveau liegen, kann mit ICP-MS eine sehr viel niedrigere BG erreicht werden:

- Für AAS und ICP-OES betragen die höchsten übermittelten Bestimmungsgrenzen 0,05 mg/l Antimon, das sind 25 % des Grenzwertes von 0,2 mg/l Sb.
- Für ICP-MS betrug die höchste übermittelte Bestimmungsgrenze 0,0022 mg/l Sb, das entspricht 1 % des Grenzwertes.

Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Für die Überprüfung des Grenzwertes von 0,2 mg/l Antimon reichen die Bestimmungsgrenzen aller drei Analysenverfahren aus. Als Anhaltspunkt dient hierfür die Richtlinie 2009/90/EG, in der eine Bestimmungsgrenze von kleiner 30 % des zu überwachenden Parameters vorgegeben ist.

Bestimmungsgrenzen sind ausreichend

Tabelle 9: Angewandte Analysenverfahren der acht Labors (inkl. Mehrfachnennungen) im Vergleichsversuch inkl. Norm, Bestimmungs- und Nachweisgrenzen (BG, NG).

Analysenverfahren und Norm	Anzahl <i>n</i>	BG (mg/l) von–bis	NG (mg/l) von–bis	keine Angabe (Anzahl <i>n</i>)
AAS, ÖNORM EN ISO 15586	3	0,002–0,05	0,0005	NG: <i>n</i> = 2
ICP-OES, ÖNORM - EN ISO 11885	3	0,002–0,05	0,0002–0,025	
ICP-MS, ÖNORM EN ISO 17294-2	4	0,000025–0,0022	0,0000125–0,0002	BG, NG: <i>n</i> = 2

5.4 Ergebnisse des Laborvergleichsversuches

In der Zusammenfassung der ausreißerbereinigten Ergebnisse des Laborvergleichsversuchs wird Antimon in sieben Realproben (Probenkennung SB01 A bis G) und in einer Qualitätskontrollprobe (SB01 H) bewertet. Aufgrund der Mehrfachnennungen zur Analysenmethode wurden pro Probe bis zu zehn Untersuchungsergebnisse abgegeben.

Für die Auswertung der Daten wurden vorab die Ausreißer mittels Ausreißertest nach Hampel ermittelt. Die weitere Auswertung erfolgte gemäß DIN ISO 5725-2. Ergebnisse kleiner der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze wurden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

statistische Auswertung

**statistische
Kenndaten**

Die statistische Auswertung erfolgte erst ab sechs numerischen Ergebnissen. Es wurden für jede Probe die folgenden statistischen Kenndaten berechnet (siehe Tabelle 10):

- Ausreißerbereinigter Mittelwert über die Teilnehmerergebnisse (MW),
- 99 % Vertrauensbereich (VB (99 %)),
- Minimalwert, Maximalwert (Min., Max.),
- Vergleichsstandardabweichung berechnet aus den ausreißerbereinigten Teilnehmerergebnissen (sR),
- relative Vergleichsstandardabweichung in %, berechnet aus den ausreißerbereinigten Teilnehmerergebnissen, bezogen auf den Mittelwert (vR).

Tabelle 10: Zusammenfassung der ausreißerbereinigten Ergebnisse des Laborvergleichsversuchs Antimon.

Probe	Anzahl Labors für Berechnung (Anzahl Ausreißer)	MW (mg/l)	± VB (99 %)	Min. (mg/l)	Max. (mg/l)	sR (mg/l)	vR (%)
SB01 A	9 (1)	0,129	± 0,0182	0,102	0,159	0,0182	14
SB01 B	6 (0)	0,0186	± 0,00564	0,0145	0,0245	0,00475	25
SB01 C	9 (1)	0,108	± 0,0131	0,0847	0,129	0,0132	12
SB01 D	9 (1)	0,0704	± 0,00802	0,0587	0,0831	0,00817	12
SB01 E	5 (0)	–	± –	0,003	0,005	–	–
SB01 F	6 (0)	0,0179	± 0,00584	0,014	0,0237	0,00504	28
SB01 G	5 (0)	–	± –	0,002	0,0035	–	–
SB01 H	10 (0)	0,216	± 0,0327	0,174	0,293	0,0346	16

Neben unterschiedlichen Schritten in der Probenvorbereitung wurden drei unterschiedlichen Analysemethoden (AAS, ICP-OES, ICP-MS) angewandt.

gute Übereinstimmung zwischen den Labors

Umso bemerkenswerter ist die gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

- Proben mit Antimonkonzentrationen über 0,05 mg/l (Konzentrationsbereich entspricht 25 % des Grenzwertes und höher): Die relative Vergleichsstandardabweichung (vR) liegt bei 12–16 % (Proben SB01 A, C, D und H). Dieser Konzentrationsbereich ist für die Grenzwertüberprüfung besonders relevant und aufgrund der üblichen Bestimmungsgrenzen von AAS, ICP-OES und ICP-MS auch gut messbar.
- Proben mit Antimonkonzentrationen unter 0,02 mg/l (Konzentrationsbereich entspricht 10 % des Grenzwertes und geringer): Zum Teil lagen die Konzentrationen damit unter der Bestimmungsgrenze der Analysemethode. Aus den sechs übermittelten Ergebnissen ergeben sich höhere relative Vergleichsstandardabweichungen von 25 % bzw. 28 % (Proben SB01 B und F).
- Proben mit Antimonkonzentrationen unter 0,005 mg/l (Konzentrationsbereich entspricht 2,5 % des Grenzwertes und geringer): Es wurden nur fünf numerische Ergebnisse abgegeben, weswegen keine statistischen Kenndaten ermittelt wurden (SB01 E und G).

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent wurde aus ausreißerbereinigten Teilnehmerergebnissen, bezogen auf den Mittelwert berechnet.

In Abbildung 3 werden die unterschiedlichen Messergebnisse für die Qualitätskontrollprobe mit einer theoretischen Probenkonzentration von 0,2 mg/l Antimon dargestellt (Probe SB01 H). Im Vergleich zur theoretischen Probenkonzentration liegt der im Laborvergleichsversuch ermittelte ausreißerbereinigte Mittelwert (Sollwert als schwarze horizontale Linie) etwas höher, befindet sich aber innerhalb des 95 % Vertrauensintervalls (grün hinterlegter Bereich).

Sb-Kontrollprobe

Die einzelnen Ergebnisse sind nach Analysenmethode gruppiert und über die Symbole farblich zuordenbar. Von den meisten Teilnehmern (anonymisierte Laborcodes LC0001 bis LC0010) wurden zwei Messergebnisse (in Abbildung: 1–2 Rauten) und eine dazugehörige Messunsicherheit (in Abbildung: umschließende Balken) abgegeben.

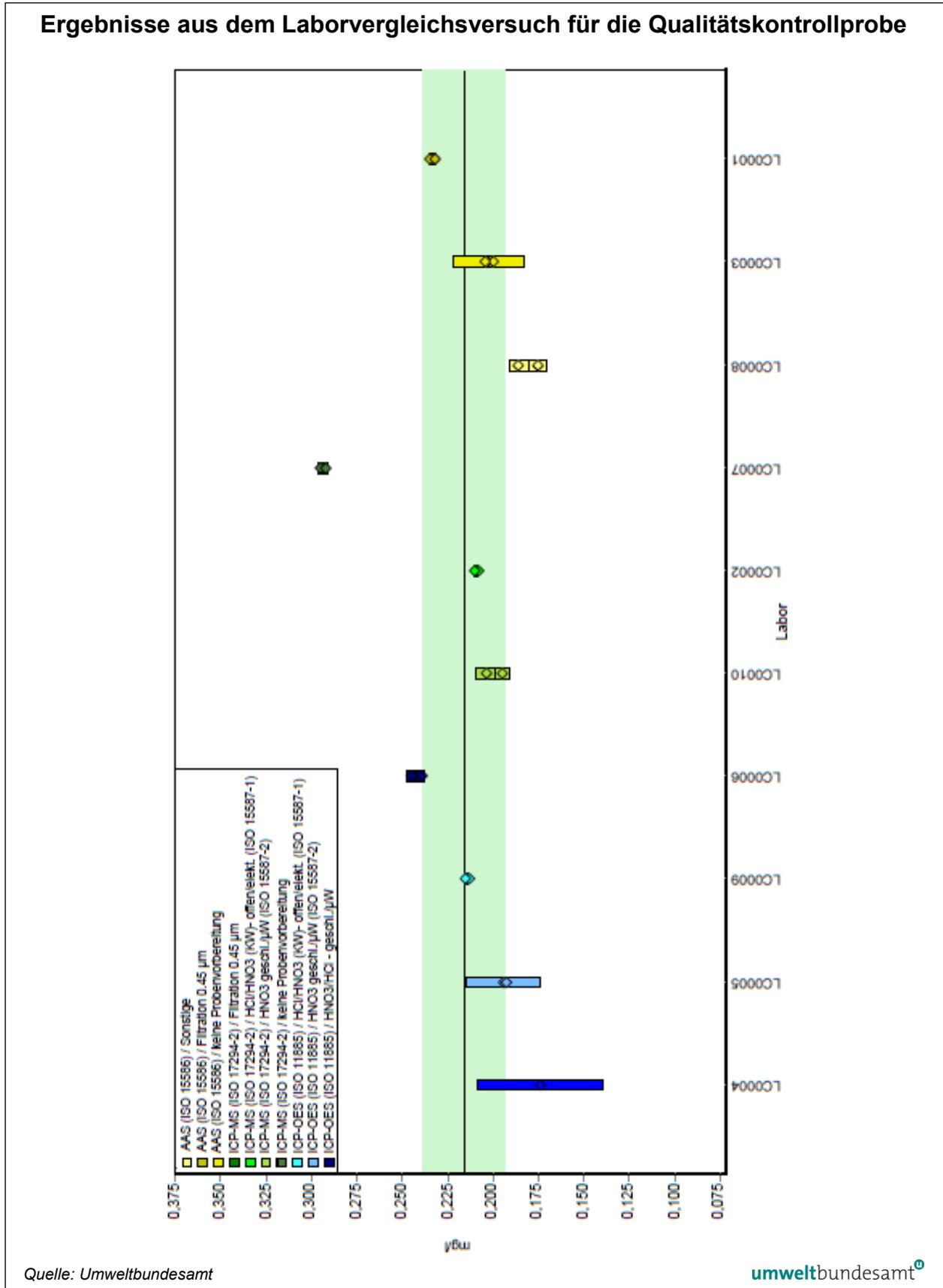


Abbildung 3: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus dem Laborvergleichsversuch für die Qualitätskontrollprobe (SB01 H: Leitungswasser mit Antimon-Standardlösung). (Quelle: Umweltbundesamt)

- Beim Laborvergleichsversuch resultierten für die Gruppe von Proben mit Antimonkonzentrationen im Bereich von über 0,05 mg/l (Konzentrationsbereich entspricht 25 % des derzeit gültigen Grenzwertes und höher) zufriedenstellend geringe relative Vergleichsstandardabweichungen (vR) der Labormittelwerte von 12–16 %.
- Anhand des vorliegenden Laborvergleichsversuchs kann keine ausgeprägte Tendenz erkannt werden, die auf einen systematischen Mehr- oder Minderbefund von Antimon in Abhängigkeit von der Art der Probenvorbereitung oder der eingesetzten Analysenmethode hindeutet.
- Die angegebenen Bestimmungsgrenzen der Messverfahren AAS, ICP-OES und ICP-MS sind ausreichend für die Grenzwertüberprüfung von 0,2 mg/l Antimon. Sollte es zu einer Absenkung des Grenzwertes kommen, stünde ICP-MS mit einer geringeren Bestimmungsgrenze als Bestimmungsverfahren zur Verfügung.

Fazit

6 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAEV.....	Allgemeine Abwasseremissionsverordnung
AAS.....	Atomabsorptionsspektrometrie
ABS.....	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AEV.....	Abwasseremissionsverordnung
AFZ.....	Altfahrzeuge
ATO.....	Antimontrioxid
BG.....	Bestimmungsgrenze
BREF.....	Best Available Techniques Reference Document (dt. Beste Verfügbare Technologie, BVT)
CRT.....	Cathode Ray Tube (dt. Kathodenstrahlröhre)
EAG.....	Elektroaltgeräte
EBS.....	Ersatzbrennstoffe
ECHA.....	Europäische Chemikalienagentur
EMREG-OW.....	Elektronisches Register zur Erfassung aller wesentlichen Belastungen von Oberflächenwasserkörpern durch Emissionen von Stoffen aus Punktquellen
HCl.....	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
ICP-MS.....	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
ICP-OES.....	Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
LCD.....	Liquid crystal display
MVA.....	Müllverbrennungsanlage
NG.....	Nachweisgrenze
PE.....	Polyethylen
PET.....	Polyethylenterephthalat
POP.....	Persistente organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants)
PP.....	Polypropylen
PS.....	Polystyrol
PU.....	Polyurethan
PV.....	Photovoltaik
PVC.....	Polyvinylchlorid
REACH.....	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
Sb.....	Antimon
TM.....	Trockenmasse
WEEE.....	waste electrical and electronic equipment (dt. Elektro- und Elektronik-Altgeräte)
WI.....	Waste Incineration

7 LITERATURVERZEICHNIS

- ANDERSON, C. (2019): Antimony Production and Commodities (preprint). In: SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook. 2. Ausgabe. Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- BGR – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2013): Antimon – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe.
https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/rohstoffsteckbrief_sb.pdf
- BLFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt (2017): Zeitreihen charakteristischer Elemente aus dem Bremsabrieb von Kraftfahrzeugen (1999–2015).
https://www.lfu.bayern.de/luft/schadstoffe_luft/schwermetalle/ergebnisse/doc/bremsabrieb_kfz.pdf
- BMNT – Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2018): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich. Statusbericht 2018.
<https://www.bmnt.gv.at/umwelt/abfall-ressourcen/bundes-abfallwirtschaftsplan/BAWP2017-Final.html>
- BUNDESANSTALT FÜR ARBEITSSCHUTZ UND ARBEITSMEDIZIN (BAUA) (2018): Justification document for the selection of a CoRAP Substance – Antimony trichloride EC no 233-047-2. MSCA – Germany. 20.03.2018.
- DENG, R.J.; JIN, C.S.; REN, B.Z.; HOU, B.L. & HUSTHOUSE, A.S. (2017): The Potential for the Treatment of Antimony-Containing Wastewater by Iron-Based Adsorbents. In: Water. 9, 794.
- DIETRICH, G. (2017): Hartinger Handbuch Abwasser- und Recyclingtechnik. 3. Auflage. Carl Hanser Verlag München Wien.
- EC – EUROPEAN COMMISSION (2017): Study on the review of the list of critical raw materials. Critical raw material factsheets. http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
- ECHA – European Chemicals Agency (2009): Background document to the opinion of the committee for risk assessment on a proposal for harmonising classification and labelling of – Diantimony Trioxide. Annex 1. Committee for Risk Assessment.
- EURAR – European Union Risk Assessment Report (2008): Diantimony Trioxide CAS 1309-64-4 (DRAFT). Rapporteur Sweden (Swedish Chemicals Agency).
- GROB, R.; BUNKE, D.; GENESCH, C.O.; ZANGL, S. & MANHART, A. (2008): Study on Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, Not Regulated by the RoHS Directive. Final Report. Ökoinstitut e.V.
http://hse-rohs.oeko.info/fileadmin/user_upload/Documents/RoHS_Hazardous_Substances_Final_Report.pdf
- HARGREAVES, A.J.; VALE, P.; WHELAN, J.; CONSTANTINO, C.; DOTRO, G. & CARTMELL, E. (2016): Mercury and antimony in wastewater: fate and treatment. In: Water, Air & Soil Pollution. 227: 89.
- HEALTH CANADA (2010): Screening Assessment for the Challenge Antimony trioxide CAS RN 1309-64-4. Environment Canada, September 2010.

- HERRMANN, I. (2004): Leaching of Antimony (Sb) from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) residues. Master Thesis. Universität Rostock, Lulea University of Technology.
- KARLSSON, T.Y. (2017): Studies on the Recovery of Secondary Antimony Compounds from Waste. PhD Thesis. Chalmers University, Göteborg.
- KREINDL, G. (2007): Schwermetallherkunft in den Inputfraktionen einer Alternativbrennstoffverwertungsanlage. Diplomarbeit. Montanuniversität Leoben.
- MATHYS, R.; DITTMAR, J. & JOHNSON, C.A. (2007): Antimony in Switzerland – A substance flow analysis. Environmental studies No. 0724. Federal Office for the Environment, Bern.
- NAKAMURA, K.; KINOSHITA, S. & TAKATSUKI, H. (1996): The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. In: Waste Management. 16(5–6): 509–517.
- ÖKO-INSTITUT E.V. (2018): 1st stakeholder consultation - Compilation of initial substance information for diantimony trioxide. Study to support the review of the list of restricted substances and to assess a new exemption request under RoHS 2 (Pack 15). http://rohs.exemptions.oeko.info/fileadmin/user_upload/RoHS_Pack_15/Diantimony-trioxide_Substance_info_1st_cons_Pack-15.pdf
- OKKENHAUG, G.; ALMAS, A.R.; MORIN, N.; HALE, S.E. & ARP, H.P.H. (2015): The presence and leachability of antimony in different wastes and waste handling facilities in Norway. In: Environmental Science: Processes & Impacts. 17: 1522–1530.
- PAOLETTI, F. (2002): Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6755, Forschungszentrum Karlsruhe.
- PAOLETTI, F.; SIRINI, P.; SEIFERT, H. & VEHLow, J. (2001): Fate of antimony in municipal solid waste incineration. In: Chemosphere. 42(5–7): 533–543.
- SAQIB, N. & BÄCKSTRÖM, M. (2015): Waste incineration: impact of input waste fuel composition on trace element distribution and chemical speciation in fly and bottom ashes. In: Proceedings Sardinia 2015, 15th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy. 05.–09.10.2015.
- SCHMIDT, M. (2013a): DERA Industrieworkshop zur Verfügbarkeit von Antimon für den Industriestandort Deutschland. Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Downloads/am_schmidt.pdf
- SCHMIDT, M. (2013b): DERA Rohstoffinformationen: Rohstoff-Risikobewertung Antimon. Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Berlin.
- TAVERNA, R.; GLOOR, R.; ZENNEGG, M. & BIRCHLER, E. (2017): Stoffflüsse im Schweizer Elektronikschrott. Metalle, Nichtmetalle, Flammschutzmittel und polychlorierte Biphenyle in elektrischen und elektronischen Kleingeräten. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Klärschlammitverbrennung in kalorischen Kraftwerken. Berichte, Bd. BE-0194. Umweltbundesamt, Wien. <http://www.umweltbundesamt.at>
- UMWELTBUNDESAMT (2017): Kunststoffabfälle in Österreich. Reports, Bd. REP-0650. Umweltbundesamt, Wien. <http://www.umweltbundesamt.at>

- UMWELTBUNDESAMT DE (2013): Klärschlammensorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Dessau-Roßlau. <http://www.umweltbundesamt.de>
- UMWELTBUNDESAMT DE (2017): Anforderungen an die Behandlung spezifischer Elektroaltgeräte unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten. Texte 70/2017. Dessau-Roßlau. <http://www.umweltbundesamt.de>
- UMWELTBUNDESAMT DE (2018): Behandlung von Elektroaltgeräten (EAG) unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten. Texte 31/2018. Dessau-Roßlau. <http://www.umweltbundesamt.de>
- VAN VELZEN, D. & LANGENKAMP, H. (1996): Antimony (Sb) in urban and industrial waste and in waste incineration, Joint Research Centre Environment Institute, Ispra.
- WATANABE, N.; INOUE, S. & ITO, H. (1999): Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators. In: Journal of Material Cycles and Waste Management. 1(1): 38–47.
- WATANABE, N.; INOUE, S. & ITO, H. (2000): Chlorine promotes antimony volatilization in municipal waste incineration. In: Journal of Material Cycles and Waste Management. 2(1): 10–15.

Rechtsvorschriften und Normen

- Abfallbehandlungspflichtenverordnung (BGBl. II Nr. 102/2017): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Behandlungspflichten von Abfällen (Abfallbehandlungspflichtenverordnung).
- Abwasseremissionsverordnung – AEV Verbrennungsgas (BGBl. II Nr. 271/2003): Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Reinigung von Verbrennungsgas.
- Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV; BGBl. Nr. 186/1996): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen.
- DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens.
- Emissionsregisterverordnung (EmRegV-OW; BGBl. II Nr. 29/2009): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein elektronisches Register zur Erfassung aller wesentlichen Belastungen von Oberflächenwasserkörpern durch Emissionen von Stoffen aus Punktquellen.
- Emissionsregisterverordnung 2017 (EmRegV-OW 2017, BGBl. II Nr. 207/2017 in der Fassung von BGBl. II Nr.63/2018): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein elektronisches Register zur Erfassung aller wesentlichen Belastungen von Oberflächenwasserkörpern durch Emissionen von Stoffen aus Punktquellen 2017.
- ÖNORM EN ISO 5667-3: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (ISO 5667-3:2012).
- ÖNORM EN ISO 11885 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (Ausgabe 2009-11-01).

ÖNORM EN ISO 15586 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren (Ausgabe 2004-02-01).

ÖNORM EN ISO 15587-1 Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 1: Königswasser-Aufschluss (ISO 15587-1:2002).

ÖNORM EN ISO 15587-2: Wasserbeschaffenheit - Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser - Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (ISO 15587-2: 2002).

ÖNORM EN ISO 17294-2 – Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (Ausgabe 2017-01-15).

RL 2009/90/EG: Richtlinie der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates.

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

Als Flammschutzmittel ist Antimon Bestandteil vieler Materialien, die am Ende ihres Lebenszyklus den Weg in die Abfallverbrennung finden. Im vorliegenden Report werden die Eintragsquellen und Abfallströme von Antimon in Abfallverbrennungsanlagen beschrieben und mögliche Ursachen für steigende Antimonfrachten ermittelt. Ein Teil des Antimons geht bei Verbrennung in das Rauchgas über und wird durch die Rauchgaswäsche in das Abwasser übergeführt, das stufenweise gereinigt wird. Die Regelung für Wasseremissionen gemäß Abwasseremissionsverordnung Verbrennungsgas sieht derzeit einen Grenzwert von 0,2 mg/l Antimon vor. Wie gut geeignet verschiedene chemisch-analytische Untersuchungsverfahren sind, um diesen Grenzwert zu überprüfen, wurde im Rahmen eines Laborvergleichsversuches untersucht.