

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).

Grenzwertüberprüfung 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 Analysemethoden 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