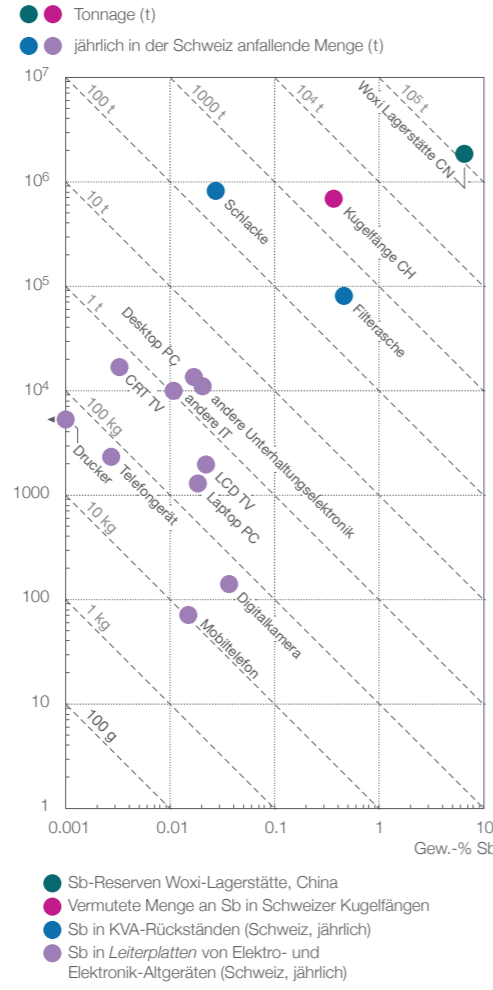


3. Primär-/Sekundärrohstoffe

Antimon kommt in der Schweiz nur selten und spärlich vor.³⁰ Antimonmineralisationen kennt man aus dem Vorder- und Hinterrheintal sowie aus dem St. Gallischen Murgtal, die meisten und bekanntesten Vorkommen aber liegen im Malscantone.⁴³ Dort, am Monte Pellegrino bei Miglieglia wurde einst Antimon abgebaut; die vermutlich einzige (ehemalige) Abbaustelle in der Schweiz.⁴³ Denn für alle aus der Schweiz bekannten Antimonvorkommen gilt: sie enthalten zu wenig des Halbmetalls, um sie gewinnbringend auszubeuten.

Allerdings gibt es in der Schweiz substantielle Mengen an sekundärem, also schon einmal verwendetem, Antimon. So lagerten 2001 schätzungsweise 1200 t Antimon in Schweizer Kugelfängen (Abb. 4) und über 1500 t in Rückständen von Kehrlichtverbrennungsanlagen auf Deponien.³³ Wäre 2001 in der Schweiz alles Antimon aus KVA-Rückständen (172 t) zurückgewonnen worden, hätten 93 % (116 t) Antimon weniger deponiert und keine Rückstände ins Ausland exportiert (56 t) werden müssen.³³ Diese Menge, wäre sie erneut der Produktion zugeführt worden, hätte ca. 28 % des schweizerischen Netto-Antimonbedarfs (Bedarf abzüglich Handels-Exporte) betragen;



dies hätte die Antimon-Recyclingrate von 2001 mehr als verdoppelt (von 19³³ auf 47 %). Die theoretische vollständige Rückgewinnung von Antimon aus Filterasche, macht davon die Hälfte, also 14 %, aus.

Eine weitere mögliche Quelle sekundären Antimons sind Elektro- und Elektronik-Altgeräte (Abb. 4). Die Leiterplatten dieser Geräte enthalten eine Fülle an kritischen Metallen: nebst Eisen, Aluminium, Kupfer und Zink auch Antimon.¹⁰ Im Gegensatz zu den genannten Metallen wird Antimon zur Zeit jedoch nicht zurückgewonnen, da eine industrielle Rückgewinnungsmethode entweder nicht existiert oder noch nicht umgesetzt ist.¹⁰ Wären andererseits im Jahre 2012 aus allen in der Schweiz anfallenden Elektro- und Elektronik Altgeräten sämtliches Antimon zurückgewonnen worden, hätten knappe 7 t sekundäres Sb erneut der Produktion zugeführt werden können;^{37,44} dies entspricht 0.45 % des Jahresbedarfs der Schweiz von 2001.³³

Abb. 4 Gehalte (Gew.-%) von und Mengen an Antimon in primären und sekundären Rohstoffquellen. Die primäre Quelle (grün) repräsentiert die Erze der Woxi-Lagerstätte in China (39), die restlichen Angaben beziehen sich auf sekundäre Ressourcen in der Schweiz (34,37,44). Die Ordinate hat je nach Kategorie eine leicht unterschiedliche Bedeutung. Diagonale Linien zeigen einheitliche Gesamt-mengen an.

4. Umwelt

Jährlich gelangen 34 t Antimon in die Schweizer Umwelt, während nur deren 13 sie wieder verlassen (Abb. 3).³³ Die Einträge teilen sich in beinahe gleicher Masse auf Munition in Kugelfängen (16.5 t/a) und Emissionen in die Luft (17 t/a) auf, wobei der Eintrag von Klärschlamm in Böden (0.2 t/a) und Abwässern in die Hydrosphäre (0.3 t/a) 2001 relativ gering waren.³³ Woher die atmosphärischen Emissionen von Antimon genau stammen, ist nicht bekannt; ein Grossteil dürfte jedoch auf den Abrieb von Bremsbelägen zurückgehen, da Böden um stark frequentierte Strassen deutlich mehr Antimon enthalten als entferntere, ruralere Gebiete.^{26,33} Das Antimon in der Atmosphäre setzt sich früher oder später auch wieder auf Böden ab; Schätzungen vermuten insgesamt 28 t Antimon in den obersten zwei Zentimetern landwirtschaftlicher Böden der Schweiz.^{29,33} 2001 verliess Antimon die Schweizer Umwelt entweder über den Abfluss von Wasser ins benachbarte Ausland (10.7 t/a) oder über die Sanierung von belasteten Standorten (2.7 t/a); zu über die Luft ins Ausland gelangtem Antimon existieren keine Angaben.³³

sich chemisch ähnlich dem Arsen; auch wird seine Giftigkeit häufig mit jener von Arsen verglichen;^{22,41} dies schlägt sich auch in Höchst- und Toleranzwerten der beiden Elemente nieder (Tab. 1).

Antimon wird in der Umwelt relativ rasch oxidiert: von Sb(0) über Sb(III) zu Sb(V). Der Oxidationszustand des Antimons spielt bei der Beurteilung seiner Toxizität eine grosse Rolle; so ist Sb(III) toxischer, aber weniger löslich und deshalb weniger mobil, als Sb(V).²⁸ In Gewässern gelöstes Sb(III) dürfte demnach relativ schnell als Sb(V) wieder ausfallen, v.a. gebunden an Eisen(hydr)oxiden.²⁸ Dieses umweltchemische Verhalten von Antimon

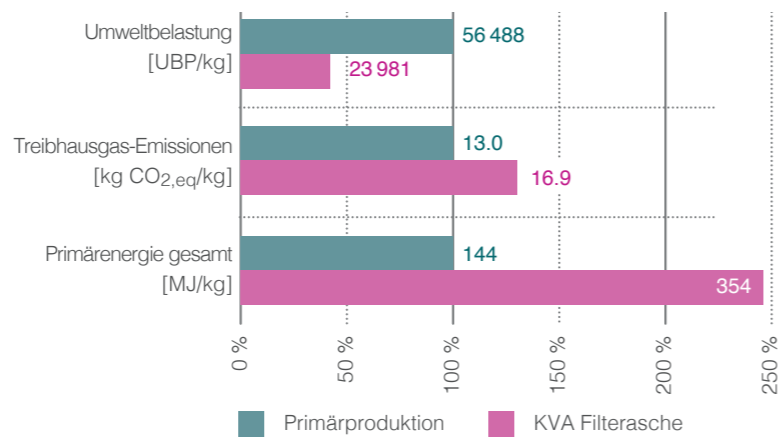


Abb. 5 Grobe Abschätzung der Ökobilanz von primärem (grün) und sekundärem Antimon aus KVA Filterasche (rosa) (48). Unsicherheiten bei der KVA Filterasche bestehen aufgrund der Skalierung einer im Labor-Massstab beschriebenen Methode auf einen industriellen Massstab, sowie das Fehlen von Daten bezüglich dem Rezyklieren der für die Sekundärproduktion benötigten Chemikalien.

wurde schon in mehreren Untersuchungen beobachtet.^{14,19,21} Antimon ist deshalb nicht unbedenklich, denn nahe Antimon-belasteten Standorten (Minen-Abraum, Kugelfänge) wurden Aufnahme und Auswirkungen von Antimon in und auf Bakterien¹² und Pflanzen festgestellt.^{6,38}

Die Rückgewinnung von Antimon aus KVA Filterasche benötigt mehr als das Doppelte der Energie der Primärproduktion (Abb. 5).⁴⁸ Dies geht auf die Herstellung der benötigten Chemikalien zurück. Trotzdem ist die Rückgewinnung umweltfreundlicher, da weniger Antimon deponiert werden muss.⁴⁸

5. Technologie

Antimon kann über mindestens sechs verschiedene Verfahren aus dem Erz extrahiert werden, abhängig von der Art des Erzes (Sulfid, Oxid, komplexes Erz) und dessen Antimongehalt (Abb. 6).¹¹ Der Grossteil dieser Prozesse ist pyrometallurgischer Art; hydrometallurgische Prozesse kommen vor allem bei komplexeren Erzen zum Einsatz, um den Verlust an darin vorhandenen Edelmetallen (v.a. Gold, Silber und Kupfer) zu minimieren.²² Die Produkte der pyrometallurgischen Prozesse müssen generell noch raffiniert werden, um die für die weitere Verwendung benötigte Reinheit des Antimons zu erhalten.¹¹ Typische Verunreinigungen in Rohantimon sind (mit abnehmender Bedeutung) Blei, Arsen, Schwefel, Eisen und Kupfer.¹¹ Antimon kann auch als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Blei und Kupfer anfallen.²²

Obwohl in der Schweiz beinahe 100 % des Hartbleis (Antimon-Blei-Legierung) in Bleiakumulatoren rezykliert wird, liegt die gesamte Antimon-Recyclingrate überraschend tief.³³ Dies liegt daran, dass 80 % des Antimons für nicht-metallische Erzeugnisse verwendet wird (Abb. 1), wofür noch keine wirtschaftlich umsetzbaren Rückgewinnungsverfahren existieren.^{10,16,33} Jedoch existieren

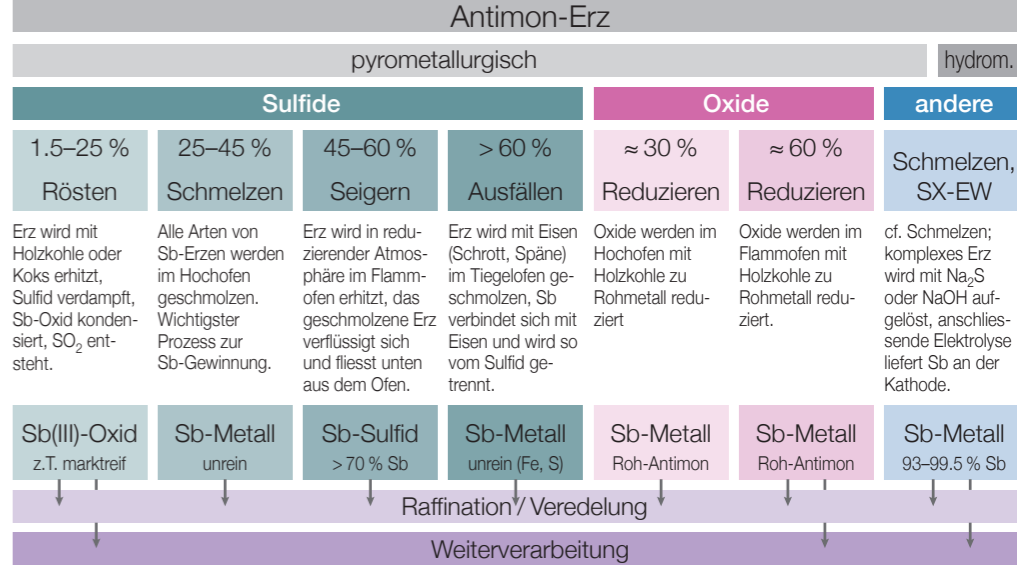


Abb. 6 Verfahren zur Antimon-Gewinnung aus Erz (11). Welcher pyrometallurgische Weg verwendet wird, hängt stark von der Art des Erzes und der Antimon-Konzentration im Erz ab. Hydrometallurgische Verfahren werden v.a. bei komplexeren Erzen verwendet. SX-EW: solvent extraction and electro-winning, zu deutsch: Lösungs-extraktion und Gewinnung durch Elektrolyse; SX-EW ist das einzige hydrometallurgische Verfahren in dieser Darstellung. «Andere» Erze umfassen v.a. Mischerze (aus Sulfiden und Oxiden) und komplexe Erze. Gewinnung von Antimon als Nebenprodukt der Gewinnung anderer Metalle (Pb, Cu) ist hier nicht berücksichtigt.

tieren Schmelzverfahren, mit welchen sich unter anderem Antimon aus Elektro- und Elektronikschrott wiedergewinnen liesse.²⁴

Entscheidend für den Antimonbedarf der Zukunft wird dessen Verwendung als Flammhemmer für Kunststoffe sein. Vorerst dürfte der Bedarf noch steigen, da die Subs-

titution von Antimon zur Zeit noch zu teuer ist. Der Bedarf an Antimon für Hartblei (Bleiakumulatoren) dürfte in den nächsten Jahren sinken, während seine Anwendung in Zukunftstechnologien steigen dürfte (Halbleiter, liquid crystal displays, Photovoltaik).^{11,16}

6. Ökonomie

Die Kritikalität von Antimon entsteht durch eine Kombination von Faktoren: 2012 stammten 83 % des primär geförderten Antimons aus China, die nächsten wichtigen Förderländer waren Kanada und Russland mit je 4 %.⁴⁷ Weiter wird Antimon weltweit in nur neun Ländern gefördert,⁴⁷ folglich sind die meisten Nationen komplett auf den Import von Antimon, bzw. die Minenproduktion und die Handelsbereitschaft dieser Länder angewiesen. Zudem muss der Grossteil der Nachfrage durch primäres Antimon gedeckt werden, da es aus vielen seiner Anwendungen nicht mehr zurückgewonnen werden kann (vgl. Kap. 1).¹⁶

Die Weltmarktpreise für Antimon lagen in den frühen 70er-Jahren schon einmal über \$ 18 000 / t um dann bis ins Jahr 2000 auf rund \$ 2 000 abzusinken (Abb. 7).⁴⁷ Nach einem neuerlichen Peak von rund \$ 14 000 liegt der Preis bei aktuell ca. \$ 9 500 / t.⁴⁷

Die Mengendurchflüsse von Antimon in den Zürcher KVA liegen insgesamt bei rund 71 t pro Jahr (s. Beilage).³⁵ Die Konzentration in der Schlacke liegt bei rund 0.016 %, was eine ökonomische Gewinnung bisher nicht ermöglichte. Die Konzentration in der Elektrofilterasche liegt mit 0.24 % mehr

als 10 Mal höher. Zunächst wäre also wohl hier anzusetzen. Aufgrund der geringen Konzentration (bauwürdige Erze enthalten mehrere Prozent Antimon) ist aber auch hier nicht mit einer rentablen Rückgewinnung zu rechnen.

Bestrebungen zur Gewinnung von sekundärem Antimon rechtfertigen sich primär aus der ökologischen Problemstellung

der Anreicherung in den Deponielagern und der einseitigen Importabhängigkeit. Da die Lager in den Kugelfängen schweizerischer Schiessanlagen mit 1175 t als relativ hoch angesehen werden und zudem eine Konzentration von maximal 3670 mg / kg aufweisen, könnte die Rückgewinnung bei der Sanierung dieser Anlagen geprüft werden.

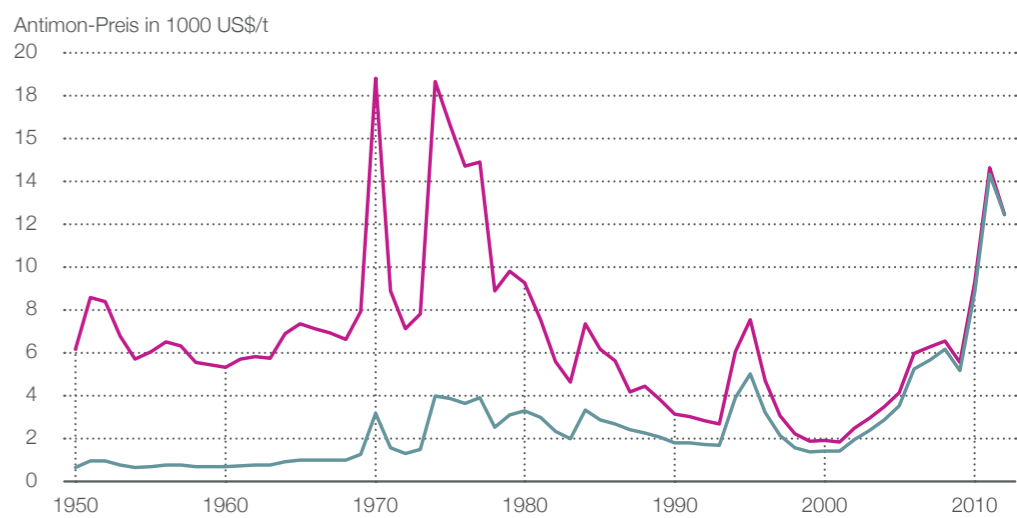


Abb. 7 Antimon-Preisentwicklung von 1950 bis 2012 (47). Preise in 1000 US\$/t. Die rosarote Kurve ist inflationsbereinigt (Referenzjahr 2012), die grüngraue nicht.

7. Gesellschaft

Der gesellschaftliche Impact von Antimon dürfte generell klein sein. Nur in Ländern, die primäres Antimon fördern, sind Arbeitsplätze allein vom Antimon bzw. dessen Markt abhängig. Abgesehen davon weist die gesellschaftliche Relevanz von Antimon zweierlei Hintergründe auf: Einerseits seine drohende Verknappung (Kritikalität) und andererseits seine Toxizität bzw. sein Eintrag in die Umwelt. Die beiden Merkmale sind nur beschränkt miteinander verknüpft. Gesellschaftlich interessant ist die Frage, wie wir mit einem Stoff umgehen sollen, dessen genaue Umweltwirkung und Toxizität nicht abschliessend geklärt ist, bzw. wie aussagekräftig seine Grenzwerte sind. Dass wir Schweizerinnen und Schweizer durch das Antimon in unserer Umwelt beeinträchtigt oder gar gefährdet sein könnten, wird selten thematisiert. Eine Ausnahme hierzu sind PET-Flaschen, die aufgrund ihres Herstellungsprozesses Antimon enthalten und dieses mit der Zeit an die darin enthaltene Flüssigkeit abgeben können. Die gemessene Durchschnittskonzentration von Antimon im Mineralwasser in PET-Flaschen beträgt jedoch nur 0.43 µg/L und liegt somit eine Grössenordnung unter dem Grenzwert (Tab. 1).⁵

Antimon-Vergiftungen werden entweder durch Belastung am Arbeitsplatz oder durch Therapie mit antimonhaltigen Medikamenten verursacht.⁴⁵ Reizung der Atemwege, Staublunge, gastrointestinale Symptome und Antimon-Flecken auf der Haut sind Leiden, die durch Exposition am Arbeitsplatz hervorgerufen werden können.⁴⁵ In der Stadt Guiyu in der chinesischen Provinz Guangdong beispielsweise sind die Antimon-Konzentrationen am Arbeitsplatz zwei bis drei Grössenordnungen höher als die natürliche Hintergrundbelastung;⁹ dort sichern sich über 100 000 Menschen ein Überleben mit

ungeregeltem «Recycling» von Elektronikschrott.³² Mehr als 100 000 t Material werden jährlich rezykliert, ein Grossteil davon stammt aus legalen und illegalen Importen aus der westlichen Welt.^{32,42}

Therapeutisch wird Antimon bei parasitären Infektionskrankheiten eingesetzt (Leishmaniose, Schistosomiasis) und kann eine kardiotoxische Wirkung haben oder zur Entzündung der Bauchspeicheldrüse führen.⁴⁵ Eine karzinogene Wirkung des Sb(III)-Oxid wurde bei Ratten beobachtet; für den Menschen sind die Daten nicht beweiskräftig.²⁷

Tab. 1 Auswahl an Höchstwerten für Antimon (Sb), Arsen (As) und Blei (Pb). Ähnliche Höchstwerte für Sb und As gehen auf ihr ähnliches chemisches Verhalten zurück.

	Sb	As	Pb
Höchstkonzentration im Trinkwasser ¹	mg/kg 0.005	0.05	0.01
Parameterwert, Trinkwasser ²	µg/L 5	10	10
Geringfügigkeitsschwellenwert für Grundwasser ³	µg/L 5	10	7
Konzentrationswerte Eluat für die Beurteilung der Einwirkungen von belasteten Standorten auf die Gewässer ⁴	mg/L 0.01	0.05	0.05
Konzentrationswerte Böden für die Beurteilung der Sanierungsbedürftigkeit von Böden bei Haus und Familiengärten, Kinderspielplätzen und Anlagen, auf denen Kinder regelmässig spielen ⁴	mg/kg 50	50	1000
Anforderungen an die Wasserqualität von Fließgewässern ⁵	mg/L -	-	0.01 (gesamt) 0.001 (gelöst)
Grenzwert im trockenen Abfall für Inertstoffdeponie ⁶	mg/kg 30	30	500
Grenzwert im trockenen Abfall für Reaktordeponie ⁶	mg/kg 50	50	2000

¹20, ²15, ³31, ⁴1, ⁵23, ⁶46.

8. Ressourcenmanagement: Das Ganze im Überblick

Antimon gilt als problematisch aufgrund seiner Toxizität, die aber nicht abschliessend geklärt ist. Antimon wird als kritisch beurteilt, weil der Grossteil der Primärproduktion in China erfolgt (83 %) und weitere je 4 % aus Kanada und Russland stammen. Bestrebungen zur Gewinnung von sekundärem Antimon rechtfertigen sich primär aus der Anreicherung in den Deponielagern. Massnahmen zur Rückgewinnung könnten bei den Kugelfängen in Schiessanlagen ansetzen. Im Auge zu behalten sind auch die Antimon-Mengen in den Elektrofilteraschen der KVA. Die Konzentration liegt hier mit 0.24 % wesentlich über derjenigen in der Schlacke. Die öffentliche Hand sollte primär aus ökologischen Gründen in die Rückgewinnung von Antimon aus Elektrofilterasche und aus dem Altlastenmaterial der Kugelfänge in Schiessanlagen investieren. Die entsprechenden Entwicklungsarbeiten sind auf gesamtschweizerischer Ebene anzugehen.

Die extrahierbaren Mengen bringen vermutlich keine spürbare Entlastung bei den Antimon-Importen bzw. nur kurzfristige.

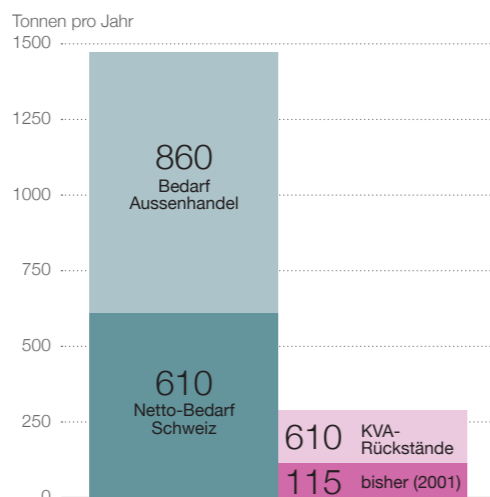


Abb. 8 Gegenüberstellung des jährlichen Antimon-Bedarfs der Schweiz (graugrün) und des jährlichen Recycling-Potentials (pink) (33). Die 1175 t Antimon in Schweizer Kugelfängen sind nicht berücksichtigt.

Offene Fragen

1. Die Toxizität von Antimon in verschiedenen Umweltmedien ist abzuklären;
2. Die Rückgewinnung von Antimon aus der Filterasche ist nicht entwickelt.

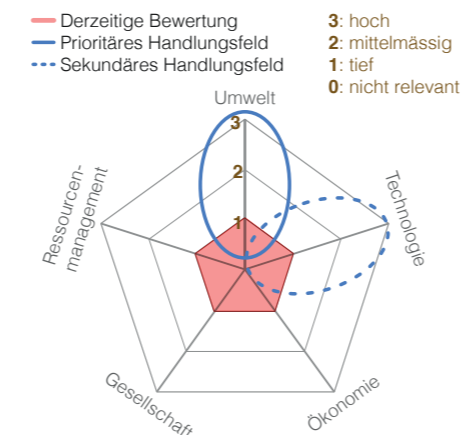


Abb. 9 Beurteilung des Recyclingpotentials von Antimon aufgrund qualitativer Experteneinschätzung. Kriterien: Umwelt: Senkenproblematik, kein Wissen vorhanden; Technologie: keine Technik zur Rückgewinnung aus Filterstaub; Ökonomie: kein Wissen zur Wirtschaftlichkeit von Recycling; Gesellschaft: schlechte Arbeitsbedingungen Primärproduktion; Ressourcenmanagement: Versorgungskritikalität, keine Vorgaben für Rückgewinnung

1. Bedeutung von Antimon

Antimon ist ein sehr sprödes, weiches, bläulich-weisses Halbmetall, das elektrischen Strom nur schlecht leitet.^{22,41} Es ist ein seltenes Element (< 1 mg Sb/kg Erdkruste⁴⁰) und kommt in der Natur nur selten in elementarer Form vor. Die wichtigsten Erzminerale sind Stibnit (auch Antimonit, Sb₂S₃) und Tetradrit (auch Antimon-Fahlerz, (Cu,Fe,Ag,Zn)₁₂Sb₄S₁₃).³⁹ In der Erdkruste kann Antimon aus Magma oder aus feinkörnigen, tonreichen Sedimenten in Thermalwässern ge-

löst, so näher zur Erdoberfläche transportiert und durch Abkühlen des Wassers ausgefällt werden.³⁹ Ausgebeutete Lagerstätten weisen Erzgehalte von über 3 % (30 g Sb/kg Gestein, > 30 000-fache Anreicherung) auf.³⁹ China ist der wichtigste Antimon-Produzent (87 % der Weltjahresproduktion 2011), weitere wichtige Förderländer sind Tadschikistan, Bolivien, Russland und Südafrika.⁸ Gebraucht wird Antimon fast ausschliesslich für industrielle Anwendungen, z.B. zur Herstellung von flammgeschütztem Kunststoff und zum

Härten von Blei (Abb. 1).^{22,33,41} Antimon gilt als biologisch nicht-essentiell; seine Toxizität ist mit jener von Arsen vergleichbar.^{22,41}

Antimon wird zu den kritischen Rohstoffen gezählt, weil (1) viele Länder vollständig auf Importe angewiesen sind, (2) sich der Grossteil der Produktion auf ein Land konzentriert, (3) wenig Antimon rezykliert wird (global: 11 %¹⁶) und (4) es sich nur schwer durch andere Elemente ersetzen lässt.^{7,16} Zudem zeichnet sich ein Produktionsdefizit ab (Abb. 2).¹³

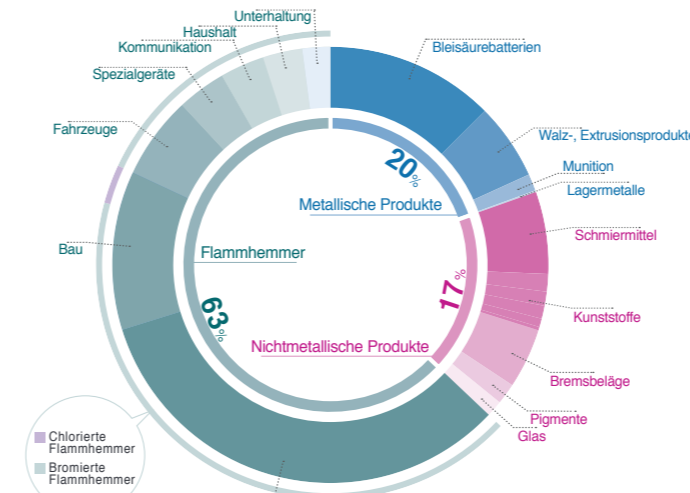


Abb. 1 Verwendung von Antimon in der Schweiz, 2001 (33).

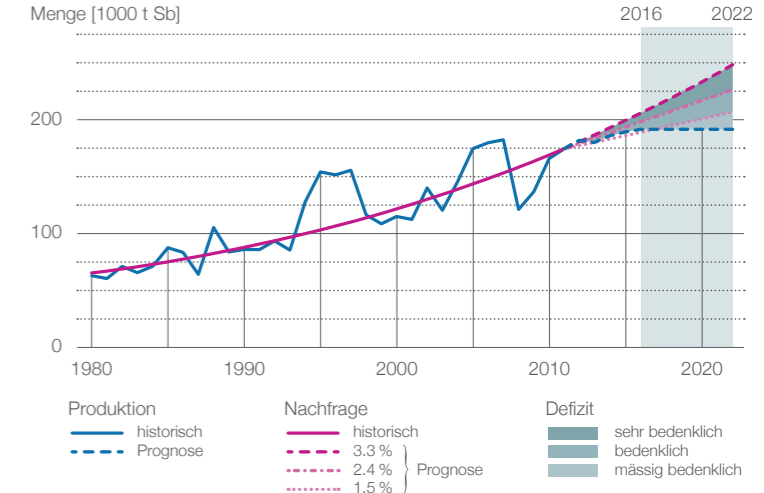


Abb. 2 Weltjahresproduktion und -nachfrage für Antimon 1980–2011. Die Prognose 2011–2022 beruht auf dem Nachfragewachstum von 3.3% von 1980 bis 2011 (13).

2. Systemverständnis

Der Antimonbedarf der Schweiz wird vollständig durch Importe gedeckt,³³ zum Grossteil in Form von Antimontrioxid.¹⁷ Im Jahr 2001 wurden 1470 t Antimon importiert.³³ 90 % davon verliessen die Schweiz wieder, entweder in Produkten oder Abfällen und Schrott; die restlichen 10 % wurden dem schweizerischen Antimonlager zugeführt (Abb. 3).³³ Dieses enthielt im Jahr 2001 total 12 705 t Antimon und kann in drei grössere Teillager unterteilt werden: Industrie und Produkte (10 000 t, 79 %), Abfallwirtschaft (1530 t, 12 %) und Umwelt (1175 t, 9 %).³³ Rund die Hälfte des im Jahr 2001 in der Schweiz anfallenden Alt-Antimons (308 t) wird exportiert, 35 % werden in der Schweiz erneut dem Produktionsprozess zugeführt, während die restlichen 16 % der Kehrlichtverbrennung und schliesslich einer Deponie zugeführt werden.³³ Deponien sind das am schnellsten anwachsende Antimon-Lager der Schweiz.³³ 2001 wurden ungefähr 91 % (125 t) des in der Schweiz verbleibenden Antimons deponiert; weitere 15 % (21 t) verblieben in der Umwelt (Pedo-/Lithosphäre); die überschüssigen 6 % (-8 t) wurden vom Lager Konsum abgebaut.³³

Gut 464 t Antimon verliessen die Schweiz 2001 über die Abfallwirtschaft (Abb. 3).³³ Diese Exporte setzen sich aus

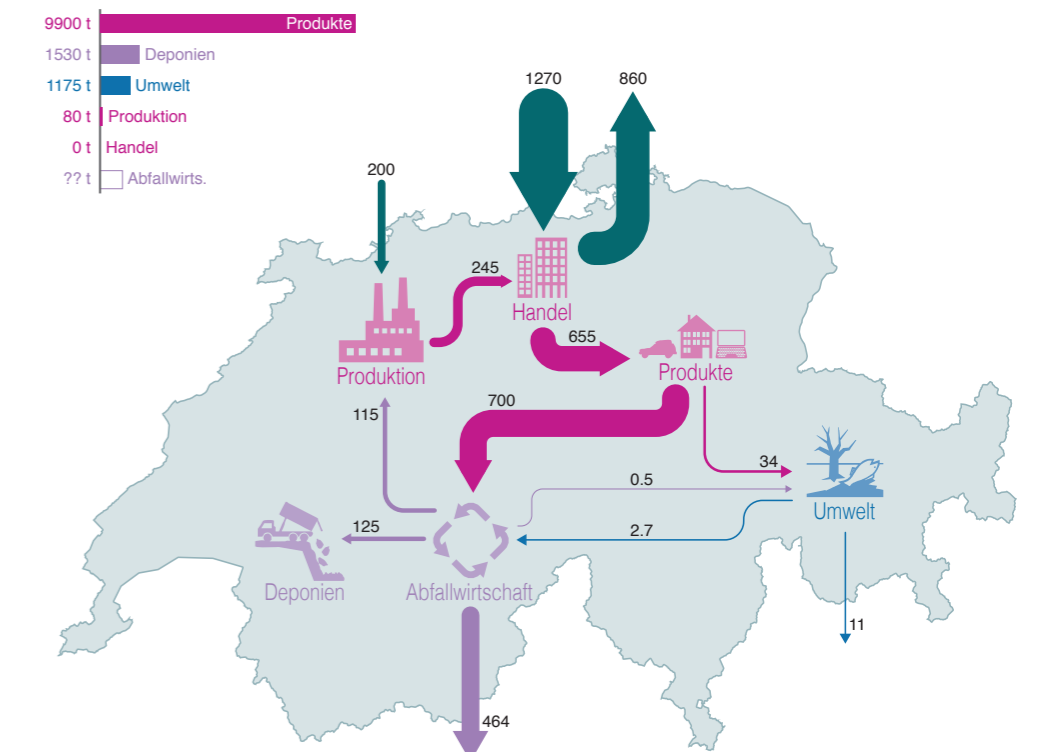


Abb. 3 Antimonflüsse und -lager in der Schweiz im Jahr 2001 (33). Flüsse in t/a, Lager in t. Zur Verdeutlichung der Zahlen im Text: Die Antimonexporte der Abfallwirtschaft (464 t) setzten sich 2001 aus gesammeltem Alt-Antimon (308 t), wieder verwendetem Antimon (100 t) und KVA-Rückständen (56 t) zusammen. In der Umwelt verblieben 21 t (34 t + 0.5 t - 11 t - 2.7 t).

gesammelten Altwaren (408 t, 88 %) und Filterasche aus Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) (56 t, 12 %) zusammen.³³ In der Schweiz anfallende KVA-Schlacke wird hier deponiert, jedoch liegt Antimon speziell

in der Filterasche aus KVAs konzentriert vor (Abb. 4). Filterasche wird z.T. noch exportiert (zu 25 % im Jahr 2006²⁵).

In der Schweiz wird nur Hartblei rezykliert, Antimon in Kunststoffen geht verloren.³³